



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

196111

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 31/24

/22/ Prihlášené 31 10 77
/21/ /Př 7060-77/

(40) Zverejnené 29 06 79

(45) Vydané 15 06 82

(75)

Autor vynálezu

LICHVÁR MILAN ing., SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc. a ZLACKÝ ALOJZ ing.,
MICHALOVCE

(54) Spôsob prípravy reakčného roztoku pentaerytritolu

1

Vynález rieši spôsob prípravy pentaerytritolu z formaldehydu a acetaldehydu v alkalickom prostredí, vyznačujúci sa ekonomickejšou prípravou reakčného roztoku a ekonomickejšim spôsobom jeho spracovania.

Dosiahnutie vysokých výťažností pentaerytritolu, ktorý vzniká reakciou formaldehydu s acetaldehydom v alkalickom prostredí, je podmienené v rozhodujúcej miere použitím vysokého molárneho pomeru formaldehydu k acetaldehydu. Zvyšovanie uvedeného molárneho pomeru má za následok zvýšenie počiatočnej koncentrácie formaldehydu a sumárnej koncentrácie aldehydov. Nárast sumárnej koncentrácie aldehydov nad určitú požadovanú hodnotu je spojený so znížením výťažnosti mono-pentaerytritolu a zvýšením hmotného pomeru di- resp. polypentaerytritolu k mono-pentaerytritolu.

Optimálny molárny pomer formaldehydu k acetaldehydu a optimálne sumárna koncentrácia oboch aldehydov sú dané celkovou ekonomickou bilanciou procesu, ktorá je limitovaná požadovanou kvalitou produktu /franc. patent č. 1 349 534/.

Optimálna sumárna koncentrácia aldehydov je dosahovaná riedením počiatočnej reakčnej zmesi vodou, tzv. zriedňovanou vodou. Na zriedňovanie sa najčastejšie používa voda technologická, zriedkavejšie kondenzát z výroby. Jediný známy prípad čiastočného nahradenia zriedňovacej vody spätným prúdom zo separačného procesu je využívaný v jap. patente /71-18008/, kde časť matečného lúhu zo surovej kryštalizácie pentaerytritolu je používaná na zriedenie reakčnej zmesi. Zvyšok prúdu zo surovej kryštalizácie je odvádzaný,

2

aby nedochádzalo k akumulácii nežiadúcich nečistôt.

Podstatou tohoto vynálezu je spôsob prípravy pentaerytritolu z formaldehydu a acetaldehydu v alkalickom prostredí, vyznačujúci sa tým, že dosiahnutie optimálnej sumárnej koncentrácie oboch aldehydov sa dosiahne pridávaním vodných roztokov pentaerytritolu, vznikajúcich pri dielčích operáciách separačného procesu výroby pentaerytritolu do reakčného systému. Tým sa dosiahne zníženie spotreby upravovanej technologickkej vody a zníženie energetickej náročnosti výroby pentaerytritolu, nakoľko celé množstvo prídavnej zriedňovacej vody je nutné počas izolácie pentaerytritolu odpariť. Navrhnuté riešenie podľa tohto vynálezu odstraňuje potrebu odparovania zriedňovacej vody, ktorá je požadovaná v reakčnom systéme a nahrádza ju vodným roztokom pentaerytritolu, ktorý je do reakčnej časti vracaný ako cirkulujúci roztok bez zmeny a bez nárokov na zahusťovanie.

Na zriedňovanie aldehydov môže byť napríklad použitý matečný lúh z čistej kryštalizácie, ktorý obsahuje minimálny obsah nečistôt, premývacie vody surového, resp. čistého pentaerytritolu, premývacie vody aktívneho uhlia, vody z desorpcie pentaerytritolu získaného z katívneho uhlia používaného na rafináciu znečisteného pentaerytritolu, ktoré je možné použiť buď priamo alebo po ich úprave. Úprava vodných roztokov pentaerytritolu je zameraná na odstránenie katalyzátorov autokondenzačnej reakcie formaldehydu - karbonylových zlúče-

nín, ktoré vznikli v reakčnom procese a sprevádzajú celú separáciu pentaerytritolu. Odstránenie katalyzátorov vnútornej kondenzácie formaldehydu je uskutočňované ich prevedením na neaktívnu formu cestou oxidácie na príslušnú karboxylovú kyselinu, napr. peroxidom vodíka, soľami mangánu v prítomnosti kyslíka, redukciou vodíkom za prítomnosti Pt, Pd alebo Ni katalyzátor atď.

Karboxylové kyseliny prítomné v prídavnom vodnom roztoku pentaerytritolu sú v reakčnej zmesi neutralizované použitou alkáliou. Navrhovaný spôsob je zvlášť výhodný pri procesoch prípravy pentaerytritolu, používajúcich v reakčnej časti oxido-redukčný inhibítor vnútornej kondenzácie formaldehydu, ktorý je privádzaný v niektorom z materiálových prúdov vstupujúcich do reakcie. Uvedený vodný roztok pentaerytritolu môže byť použitý na prípravu zriedeného roztoku alkálie používanej v reakcii.

Výhodou tohoto vynálezu je ekonomickejšia výroba pentaerytritolu, nakoľko v procese separácie krystalického produktu je potrebné podstatne menej vody /zriedovacej/ odpariť ako pri doteraz známych postupoch. Pre lepšie znázornenie podstaty a výhod tohoto vynálezu uvažujeme nasledujúce príklady, pričom príklad č. 1 je porovnávací.

Pr í k l a d 1 - porovnávací

Do reakčného systému pozostávajúceho zo šiestich reaktorov sa dávkuje do prvého reaktora 34,5 dielov 36%ného formalínu, 3,96 dielov 50%ného acetaldehydu, 52,6 dielov 8%ného $\text{Ca}/\text{OH}/_2$ a 48 dielov vody. Zostávajúca časť acetaldehydu sa v množstve 2,37 dielov 50%ného acetaldehydu dávkuje do druhého reaktora a 1,58 dielov 50%ného acetaldehydu do tretieho reaktora tak, aby súmárny molárny pomer zložiek reakčnej zmesi $\text{Fd}:\text{Ac}:\text{Ca}/\text{OH}/_2:\text{voda}$ bol 4,6:1:0,6:75,6. Reakčná zmes vystupujúca z posledného reaktora obsahuje 7,18 % pentaerytritolu a 4,22 mravčanu vápenatého. Po zmiešaní s 30 dielmi matečného lúhu z čistej kryštalizácie

/obsah pentaerytritolu 9 %/ je vzniknutá zmes s obsahom pentaerytritolu 7,50 % a mravčanu 3,44 % spracovaná odparovaním a frakčnou kryštalizáciou. Množstvo vody, ktoré je potrebné odpariť k získaniu nasýteného roztoku pentaerytritolu je 117,3 dielov.

Pr í k l a d 2

Reakčná zmes je pripravená ako v príklade 1, s tým rozdielom, že vyžadovaný súmárny molárny pomer $\text{Ac}:\text{voda}$ sa dosiahne tak, že 27,3 dielov z vyžadovaných 48 dielov zriedovacej vody je nahradené vodou prítomnou v prídavnom matečnom lúhu z čistej kryštalizácie.

Reakčná zmes opušťajúca posledný reaktor obsahuje 8,91 % pentaerytritolu a 4,17 % mravčanu a je spracovaná odparovaním a frakčnou kryštalizáciou. K získaniu nasýteného roztoku pentaerytritolu je potrebné odpariť 90 dielov vody. Výhodou tohoto postupu je oproti postupu uvedenom v príklade 1 skutočnosť, že na dosiahnutie nasýteného roztoku pentaerytritolu je potrebné odpariť o 27,3 dielov vody menej.

Pr í k l a d 3

Reakčná zmes je pripravená ako v príklade 2, s tým rozdielom, že na úpravu molárneho pomeru $\text{Ac}:\text{voda}$ sa použilo 40 dielov zmesi premývacích vôd zo separačnej časti a matečného lúhu z čistej kryštalizácie /obsah pentaerytritolu 7,9 %/ obsahujúcich 0,2 mg/g sirupov prepočítaných na glukózu. Nepriaznivý vplyv sirupov na priebeh reakcie vzniku pentaerytritolu je odstránený ich oxidáciou síranom mangánatým v množstve 0,3 mg/g v prítomnosti vzduchu. Výsledná reakčná zmes obsahuje 9,19 % pentaerytritolu a 4,08 % mravčanu vápenatého a spracuje sa tým istým postupom ako v príklade 1 a 2. K získaniu nasýteného roztoku pentaerytritolu je potrebné odpariť 88,8 dielov vody, čo je o 36,8 dielov vody menej ako postupom uvedeným v príklade 1.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy pentaerytritolu z formaldehydu a acetaldehydu v alkalickom prostredí, vyznačujúci sa tým, že optimálny molárny pomer acetaldehyd:voda = 1:40 až 80 v počiatočnej reakčnej zmesi sa dosiahne prídávaním vody vo forme vodného roztoku pentaerytritolu, s výhodou použitia matečného lúhu z čistej kryštalizácie pentaerytritolu, v takom množstve, aby hmotový pomer pentaerytritolu pridaného vo forme riedeného roztoku k vzniknutému pentaerytritolu v reakcii bol v rozsahu 0,01 až 0,5.

2. Spôsob prípravy podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že vodný roztok pentaerytritolu potrebný na úpravu molárneho pomeru form-

aldehyd: acetaldehyd je pred zavedením do reakcie použitý na prípravu vodnoalkalického kondenzačného činidla a spolu s alkáliou je potom nastrekovaný do reakčného roztoku namiesto zriedovacej vody.

3. Spôsob prípravy podľa bodov 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že látky cukornatého charakteru, katalyzujúce vnútornú kondenzáciu formaldehydu, ktoré sú prítomné vo vodnom roztoku pentaerytritolu sú pred jeho prídáním do reakcie prevedené na inaktívnu formu, s výhodou oxido-redukčným procesom, napríklad pôsobením soli mangánu v prítomnosti kyslíka, alebo peroxidu vodíka.