



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

209362

(11)

(B1)

(22) Prihlásené 11 12 79

(21) (PV 8636-79)

(40) Zverejnené 27 02 81

(45) Vydané 01 07 83

(51) Int. Cl.³
C 07 C 31/18

(75)

Autor vynálezu

KOMORA LADISLAV ing. CSc. a ŽIAK JOZEF ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob izolácie pentaerytritolu alebo mravčanu alkalických kovov alebo zemín z roztokov

Vynález rieši technicky a ekonomicky nenáročný spôsob zvýšenia izolácie pentaerytritolu z roztokov.

Priemyselná výroba pentaerytritolu je založená na kondenzácii formaldehydu s acetaldehydom v alkalickom prostredí. Ako katalyzátory a kondenzačné činidlá sa najčastejšie používajú hydroxid sodný, alebo hydroxid vápenatý. Nakoľko pri kondenzácii vzniká okrem žiadaného produktu pentaerytritolu tiež kyselina mravčia, ktorá reaguje s alkalickým katalyzátorom na príslušný mravčan a iné kondenzačné produkty, tieto je potrebné po ukončení reakcie od seba oddeliť [E. Berlow, R. H. Barth, J. E. Snow: The Pentaerytritsols, Reinhold Publ. Corp., New York (1958)].

Deliacich postupov je veľa a sú väčšinou založené na rôznej rozpustnosti pentaerytritolu a mravčanu vo vode za tepla i studena. Takto sa postupne po zakoncentrovaní reakčných roztokov získava mravčan vápenatý, pentaerytritol, resp. mravčan sodný. Podiely iných nežiadúcich kondenzačných reakcií, tzv. sirupy, sú väčšinou veľmi dobre vo vode rozpustné a preto zostávajú ako rozpustný podiel v matečných lúhoch. Matečné lúhy sa dajú opäť zakoncentrovať, pričom jednotlivé produkty je možné získať buď frakčnou kryštalizáciou, alebo ako zmes mravčanu a pentaerytritolu, ktorá sa recykluje späť do reakčného roztoku ako pevný

podiel tzv. zmesné soli a matečný lúh so sirupmi sa odvádzajú z výroby [čs. autorské osvedčenie 151303], prípadne ďalej spracovávajú [čs. autor. osvedčenie 197891]. V matečných lúhoch po niekoľkých dňoch dochádza k tvorbe ďalšej suspenzie, ktoré jednak sťažuje manipuláciu s matečnými lúhmi pri ich ďalšom použití, jednak predstavuje straty na hlavnom produkte a mravčane. Tieto straty je možné znížiť až odstrániť použitím spôsobu podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob izolácie pentaerytritolu alebo mravčanu alkalických kovov alebo zemín z roztokov po oddelení prvých podielov pentaerytritolu a mravčanu aspoň po jednodupňovom zahutnení a eventuálnom zriedení na obsah kvapalnej fázy 25 až 50 % hmot., s výhodou od 35 až 40 % hmot., uskutočňuje kryštalizáciou s predsaďenou pevnou fázou pentaerytritolu alebo mravčanu s obsahom predsaďenej pevnej fázy v kryštalizátore 0,5 až 30 % hmot. a dobou pobytu v kryštalizátore výhodne 2 až 8 hodín.

Výhodou spôsobu uvedeného vynálezu je, že sa zvýši množstvo izolovaného žiadaného hlavného produktu pentaerytritolu, pri skrátení potrebnej doby kryštalizácie so znížením požadovaného objemu kryštalizátora, t. j. so zníženými investičnými nákladmi. Okrem toho vedľajší produkt, tzv. pentasirupy, sa zbavia suspenzie tak, že sa zlepši

209362

manipulácia s nimi pri ich skladovaní a odstránení sa prípadne potrebná ďalšia filtrácia produktov.

Matečný lúh po oddelení prvých podielov suspenzie pentaerytritolu alebo mravčanu vápenatého, t. j. po prvom zahusťovaní reakčného roztoku sa znovu zahusťuje kontinuálne alebo diskontinuálne na obsah vody 10 až 50 % hmot. Obsah vody sa volí podľa ďalšej technológie spracovania (čs. autorské osvedčenie č. 197891). V prípade, že sa volí postup s cieľom maximálneho izolovania mravčanov, je výhodnejšie odparovanie na nižší konečný obsah vody do 10 % hmot., i menej s tým, že na oddelenie sirupovitých podielov sa volí tzv. extrakcia s vhodnými rozpúšťadlami, napr. metanolom. Pri tom množstve pridaného extrakčného činidla sa volí také, aby sa dal produkt dobre oddeliť od extrahovania. Podľa prevedených skúšok sa preukázalo, že optimálnym množstvom je také množstvo, kde obsah kvapalnej fázy k suspenzii je 35 ± 3 % hmot. Väčšie množstvo rozpúšťadla zvyšuje straty pentaerytritolu, menšie množstvo zasa sťažuje separáciu suspenzie.

V prípade, že nie je k dispozícii technologický uzol k spätnému získavaniu rozpúšťadla, je možné pracovať tiež tak, že sa odparí také množstvo vody, aby jej obsah v produkte bol 35 % hmot. Takýto produkt je schopný po ochladení k rozdeleniu pevnej a kvapalnej fázy a tým k získaniu požadovaných produktov. Vyšší obsah vody síce zlepšuje manipuláciu so suspenziou, ale znižuje množstvo žiadaných produktov. Pri tom sa stanovilo, že množstvo zo suspenzie izolovaného produktu nie je len funkciou stupňa zahustenia, ale aj funkciou doby kryštalizácie. K tomu, aby sa získalo približne rovnovážne množstvo suspenzie, t. j. pentaerytritolu a mravčanu sodného alebo vápenatého, je potrebné predĺžiť dobu kryštalizácie na 24 až 48 hodín. Takáto doba kryštalizácie je z priemerného hľadiska neúnosná a preto sa hľadal vhodný spôsob urýchlenia, resp. skrátenia doby kryštalizácie. Pri tom sa stanovilo, že množstvo pedsadeného pentaerytritolu je vhodné voliť tak, aby jeho konečné množstvo v izolovanej suspenzii bolo 20 % hmot. na zahustený produkt. Takýmto opatrením sa skráti doba kryštalizácie potrebná k dosiahnutiu rovnováhy na 4 až 6 h pri dosiahnutí vyššieho množstva izolovaného produktu ako v prípade bez pedsadenia za 24 h. Z takto izolovaných matečných lúhov ani v priebehu 1 týždňa nevypadávala ďalšia suspenzia, zatiaľ čo z produktu bez pedsadenia suspenzie vypadávalo okolo 5 % hmot. suspenzie. V priebehu ďalších dní po oddelení primárneho produktu. Nie je nutné suspenziu pridávať zvlášť do kryštalizátora pri kontinuálnom spôsobe. V tomto prípade je vhodné pracovať takým spôsobom, že sa v kryštalizátore vytvorí delenie fáz. Pri odoberaní kvapalnej fázy na začiatku je možné zvýšiť týmto obsah pevnej fázy na žiadané množstvo a toto i v ďalšom priebehu udržiavať.

Teplota kryštalizácie sa volí čo najnižšia, v praxi 20 až 25 °C. Izolované zmesné soli sa môžu na

separačnom zariadení premývať, aby sa v čo najväčšej miere zbavili prípadných nečistôt v dôsledku prítomnosti zvyškov matečných lúhov.

Uvedený spôsob je možné používať s rovnakými výsledkami tiež pri každom ďalšom zahutnení matečných lúhov a izolácii produktov z výroby pentaerytritolu.

Ďalšie výhody postupu, ako i spôsob použitia, ktoré však nevyčerpávajú všetky možné kombinácie, sú dokumentované príkladmi.

Príklad 1

Zahusťovaniu sa podrobí matečný lúh I. z výroby pentaerytritolu, po prvom oddelení pentaerytritolu a mravčanu vápenatého.

Matečný lúh I. má nasledovné zloženie:

obsah monopentaerytritolu	6,66 % hmot.,
obsah dipentaerytritolu	1,19 % hmot.,
obsah mravčanu vápenatého	9,71 % hmot.,
špecifická hmotnosť	1,2043 kg.m ⁻³ ,
obsah vody	70 % hmot.

Matečné lúhy sa zahusťujú tak, aby výsledný produkt mal obsah vody 35 až 45 % hmot. Do práce sa zoberie 400 g matečných lúhov I.

Výsledky sú zaradené do tabuľky 1.

Tabuľka 1. Vplyv stupňa zahustenia na množstvo vyizolovaných zmesných solí po 6 h kryštalizácie a 24 h kryštalizácie pri teplote 25 °C

Stupeň zahustenia Obsah vody v produkte [% hmot.]	Množstvo získaných zmesných solí		Koncentrácia pentaerytritolu v matečných lúhoch II. [% hmot.]
	po 6 h [g]	po 24 h [g]	
35	63,0	0,0	8,24
35	62,0	0,0	8,15
40	36,0	5,0	8,54
40	37,0	4,0	8,00
45	21,0	10,0	9,90
45	20,0	11,0	9,60

Zahusťovanie matečného roztoku sa robí pri teplote 80 °C za zníženého tlaku. Po ochladení roztoku na teplotu 25 °C sa produkt nechá za miešania kryštalizovať 6 h bez prídavku pentaerytritolu alebo mravčanu vápenatého. Po 6 h sa zmesné soli filtrujú prvýkrát a po ďalších 24 h druhýkrát.

V priebehu ďalšieho 1 týždňa z matečných lúhov II. vykryštalizuje suspenzia v množstve 2,5 až 5,0 % hmot.

Priemerné zloženie zmesných solí I. je 42 % hmot. technického pentaerytritolu a 39 % mravčanu vápenatého. Zbytok do 100 % tvoria sirupy, vedľajšie produkty reakcie pentaerytritolu.

V prípade, že sa pri kryštalizácii pridá 2 % hmot. zmesných solí k roztoku obsahujúcemu 35 % hmot. vody, množstvo získaných zmesných solí I. sa zvýši na 68 g. V prípade, že k produktu, zahustenému na 40 % hmot. obsah vody, sa pridá 15 g kryštalickej fázy, obsah produktu I. sa zvýši na 54 g, v prípade

pridania 20 g kryštálov k produktu zahustenému na 45 % hmot. obsah vody, v produkte I. sa získa 38 g zmesných solí.

Uvedené zmesné soli sa získajú za 6 h, t. j. v porovnaní s predchádzajúcimi výsledkami uvedenými v tabuľke 1. sa získajú výťažky vyššie o 5, 17 a 18 g vyššie, t. j. zvýšenie o 8, 47 a 90 % hmot. v zrovnaní s rovnakou dobou kryštalizácie a o 8, 37 a 22 % hmot. v zrovnaní s 24 h kryštalizácie v predchádzajúcom prípade.

Z uvedených matečných lúhov ani za 14 dní nevypadla ďalšia kryštalická fáza.

Príklad 2

Matečné lúhy II. po prvom oddelení kryštálov zmesných solí sa podrobia ďalšiemu zahusteniu a po ochladení kryštalizácii a oddeľovaniu tuhej fázy.

Zloženie matečných lúhov II.:

obsah vody	55,2 % hmot.,
obsah monopentaerytritolu	6,7 % hmot.,
obsah dipentaerytritolu	1,2 % hmot.,
obsah mravčanu vápenatého	9,7 % hmot.,
obsah sirupov	24,8 % hmot.

Výsledky vplyvu predsadeného technického pentaerytritolu, pri zahutnení roztoku na obsah vody 35 % hmot. na množstvo získaných zmesných solí z 500 g matečných lúhov II. po 4 a 24 h sú zoradené v tabuľke 2.

Tabuľka 2. Vplyv množstva predsadeného technického pentaerytritolu na množstvo získaných zmesných solí po 4 a 24 h pri zahutnení 500 g matečných lúhov II. na obsah vody 35 % hmot.

Množstvo predsadeného pentaerytritolu [g]	Množstvo získaných zmesných solí po 4 h [g]	Množstvo získaných zmesných solí po 24 h [g]	Celkové množstvo vykryštalizovaných solí [g]
0	56,6	0,6	57,2
0	54,3	1,3	55,6
0,7	59,3	0,9	59,5
0,7	59,0	1,0	59,7
1,4	60,3	0,7	59,6
1,4	61,3	0,5	60,4
2,2	70,7	0	68,5
2,2	70,8	0	68,5

V prípade, že sa matečné lúhy zahustia viac, to je napr. na obsah vody 25 % hmot. pridá sa k zbytku odpovedajúci obsah vody ako z výsledkov tabuľky vidno, predsadením 2,2 g technického pentaerytritolu sa získa 68,5 g zmesných solí za 4 h, t. j. o 11,3 g viac ako bez predsadenia za 24 h. Zvýšenie výťažku je 19,7 % hmot. Obsah pentaerytritolu v zmesných soliach je 40,5 % hmot., mravčanu vápenatého 35,3 % hmot. a 20 % hmot. sirupov. Obsah pentaerytritolu vo filtráte sa zníži z 8,6 % hmot. na 7,5 % hmot.

Príklad 3

Matečný lúh II. Z izolácie zmesných solí (ako v príklade 2) sa zahutní na obsah vody 40 % hmot.

Výsledky vplyvu predsadeného množstva zmesných solí (použitie zmesné soli z príkladu 2) na množstvo vyizolovaných zmesných solí sú zoradené v tabuľke 3.

Tabuľka 3. Vplyv množstva predsadených zmesných solí na množstvo získaných solí po 4 a 24 h, pri zahutnení matečného lúhu II. na obsah vody 40 % hmot.

Množstvo predsadených zmesných solí [g]	Množstvo získaných zmesných solí za 4 h [g]	Množstvo získaných zmesných solí za 24 h [g]	Celkové množstvo vykryštalizovaných solí [g]
0,0	27,9	11,2	39,1
8,3	58,3	1,1	51,1
15,7	74,0	0,5	58,8
26,8	20,4	0,2	63,8
45,4	107,6	0,0	62,2

Ako z výsledkov vidno množstvo vyizolovaných solí s množstvom predsadených zmesných solí vzrastalo od 39,1 g na 63,8 g, t. j. o 63,22 % hmot. Pritom zloženie produktu bez predsadených zmesných solí bolo: 28,8 % pentaerytritolu, 50,7 % mravčanu vápenatého a 21 % sirupov so 45,4 g predsadených solí, 37 % pentaerytritolu, 37 % mravčanu vápenatého a 22 % sirupov.

Rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcom prípade sa zahutňovali matečné lúhy II. na obsah vody 45 % hmot. Výsledky výťažkov zmesných solí v závislosti s predsadeným rôznym množstvom zmesných solí sú zaradené v tabuľke 4.

Tabuľka 4. Vplyv množstva predsadených zmesných solí na výťažok po 6 h a 24 h, pri zahutnení matečných lúhov na 45 % hmot. vody

Množstvo predsadených zmesných solí [g]	Množstvo získaných zmesných solí 6 h [g]	Množstvo získaných zmesných solí 24 h [g]	Celkové množstvo vykryštalizovaných solí [g]
0,0	20,4	14,6	35,0
6,0	39,6	2,6	36,2
14,1	48,6	1,6	36,1
34,3	74,5	0,2	40,4
42,4	82,3	0,0	39,9

Zloženie zmesných solí v produkte stúplo od 21,5 % pentaerytritolu a 51,8 % mravčanu vápenatého v produkte 1 po 41,4 % pentaerytritolu a 37,2 % mravčanu vápenatého v produkte s predsadením 42,4 g zmesných solí. Množstvo pentaerytritolu kleslo z 9,89 % hmot. v matečných lúhoch

209362

po oddelení pentaerytritolu bez predsadených zmesných solí na 7,51 % hmot. s maximálnym predsadením zmesných solí.

Príklad 4

Matečné lúhy II. sa zahustia kontinuálne na dvojstupňovej odparke pri teplote 80 °C. Odťah z odparky sa reguluje podľa obsahu vody tak, aby tento obsahoval 35 až 38 % hmot. vody.

Produkt z odparky sa ochladí v dvojstupňovom kryštalizátore. V prvom stupni kryštalizátora sa produkt ochladzuje na teplotu 40 °C, v druhom na 25 °C. V prvom sa drží obsah suspenzie na 10 až 12 % hmot., v druhom na 18 až 22 % hmot. Doba

pobytu v kryštalizátoroch je 8 h. Obsah suspenzie v kryštalizátoroch sa drží odťahom kvapalnej fázy. Suspenzia sa oddeľuje na filtroch. Z 1,5 t matečného lúhu II. sa získa 50 kg pentaerytritolu a 90 kg mravčanu vápenatého. Pritom obsah pentaerytritolu vo filtráte po oddelení zmesných solí obsahuje 7,6 % hmot. pentaerytritolu.

Matečné lúhy sa buď expedujú na použitie odberateľom, alebo sa znovu zahusťujú na oddelovanie zmesných solí, z ktorých sa delenie pentaerytritolu od mravčanu robí napr. po ich rozpustení v reakčnom roztoku pred izolovaním pentaerytritolu, resp. mravčanu.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob izolácie pentaerytritolu alebo mravčanu alkalických kovov alebo zemín z roztokov po oddelení prvých podielov pentaerytritolu a mravčanu aspoň po jedноступňovom zahustení a eventuálnom zriedení na obsah kvapalnej fázy 25 až 50 % hmot., s výhodou od 35 až 40 % hmot.,

vyznačujúci sa tým, že kryštalizácia sa uskutočňuje s predsadením pevnej fázy pentaerytritolu alebo mravčanu s obsahom predsadenej pevnej fázy v kryštalizátore 0,5 až 30 % hmot., s výhodou 15 až 20 % hmot., s dobou pobytu v kryštalizátore výhodne 2 až 8 h.