



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

208 628

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 17 12 79

(21) PV 8848-79

(51) Int. Cl.³ C 02 F 1/56

// C 07 C 29/74

(40) Zverejnené 31 10 80

(45) Vydané 01 12 83

(75)

Autor vynálezu KOMORA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA

(54) Spôsob odstraňovania formaldehydu z vodných roztokov

Vynález sa dotýka odboru organickej chémie, najmä odstraňovania exhalátov z chemických výrobní, na zlepšenie ekológie. Rieši odstraňovanie formaldehydu najmä z odpadných vôd chemických výrob, predovšetkým z výrobní močovinoformaldehydových živíc, fenolformaldehydových živíc ako aj pentaerytritolu.

Podstatou vynálezu je používanie solí alkalických kovov a solí kovov alkalických zemín ako katalyzátorov rozkladu formaldehydu.

Vynález rieši spôsob odstraňovania formaldehydu z vodných roztokov, najmä odpadných vôd z výrobní močovinoformaldehydových a fenolformaldehydových živíc, ako aj pentaerytritolu.

V rôznych organických výrobách, v ktorých sa ako jedna zo surovín používa formaldehyd, dochádza k problémom odstraňovať formaldehyd najmä z odpadných vôd, ale aj z vedľajších produktov výroby. V prípade, že koncentrácia formaldehydu je v odpadných vodách nízka, pod 1 % hmot. a odpadné vody obsahujú aj iné prímеси, je získavanie formaldehydu z uvedených vôd neekonomické a ani prostá recirkulácia neprichádza do úvahy. Formaldehydové vody predstavujú odpad. V takomto prípade je potrebné formaldehyd odstraňovať z odpadných vôd, nakoľko jednak vo vodách spotrebúva kyslík, jednak je pre živý organizmus jedovatý. Najvyššia prípustná koncentrácia v pracovnom ovzduší je $2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ /Hommel: Handbuch der gefährlichen Güter I, II. Verlag Springer, Berlín /1973, 1974//.

Odstraňovanie formaldehydu chemickými reakciami a to či už reakciou s amoniakom na urotropin, Cannizzarovou reakciou v alkaliokom prostredí na kyselinu mravčiu, resp. mravčan alkalického činidla a metanol atď. sú reakcie známe, no vyžadujú stechiometrické množstvá látok, čím prakticky zvyšujú množstvá organických a anorganických látok v odpadných vodách, ako aj vykazujú ďalšie znehodnotenie chemických látok /J. F. Walker: Formaldehyde, Am. Chem. Soc. Monograph Series, New York (1953)//. Formaldehyd je tiež možné likvidovať termicky pri teplotách nad 300°C /F. F. Snowden, D. W. G. Style: Trans. Faraday Soc., 35, 426 (1939)//. Rozklad prebieha na vodík a kysličník uhoľnatý. Pri 510 až 607°C okrem vodíka a kysličníka uhoľnatého vznikajú tiež produkty kondenzačných reakcií. /C. J. M. Fletcher: Proc. Roy. Soc. (London) A 129, 284 (1930)//. Rozklad sa dá urýchliť katalytickým vplyvom jemne mletej platiny, pričom prebieha už pri teplote 150°C , alebo medi pri teplote 500°C .

Uvedené nevýhody, t. j. použitie stechiometrických množstiev chemických činidiel, resp. katalyzátorov na báze ušľachtilých vzácnych kovov, resp. použitie vysokých teplôt, odstraňuje spôsob podľa tohto vynálezu, pri ktorom sa odstraňovanie formaldehydu z vodných roztokov, najmä odpadných vôd z výrobní močovinoformaldehydových a fenolformaldehydových živíc, ako aj z výrobní diolov až polyolov, uskutočňuje tak, že sa na roztoky formaldehydu pôsobí zlúčeninami alkalických kovov a/alebo zemín v množstvách 0,1 až 20 % hmot. pri teplote 100 až 250°C , s výhodou 140 až 180°C .

Výhodou postupu podľa tohto vynálezu je, že na reakciu sa pridáva len katalytické množstvo látok, látky dostupné, mnohokrát sú priamo prítomné v roztokoch, z ktorých sa má formaldehyd odstraňovať, použijú sa relatívne nízke reakčné teploty a odstraňovanie formaldehydu je kvantitatívne, reakciou vznikajúci metanol je možné poprípade jednoducho z roztoku získať vyvarením, vzhľadom k rozdielnym teplotám varu s vodou.

Ako katalyzátoru je možné použiť rôzne zlúčeniny alkalických kovov a/alebo alkalických zemín. Z dôvodov dostupnosti je najvhodnejšie použitie zlúčenín sodíka a vápnika.

Je možné použiť napr. ioh mravčany, kysličníky alebo hydroxidy, sírany, fosforečnany,

oetany atď. Kyseliny je výhodné použiť také, ktoré majú pKa aspoň do jedného stupňa pri 25 °C väčšie ako 3 a i tieto menej kyslé vodíky sú nahradené kovom.

Tak napr. zatiaľ čo dihydrofosforečnan sodný má minimálne katalytické vlastnosti, hydrofosforečnan dvojsodný má silnejšie a fosforečnan trojsodný najsilnejší katalytický účinok.

Zvlášť vhodné je použitie zlúčenín kyseliny mravčej, ktoré v mnohých prípadoch vznikajú priamo pri reakciách formaldehydu. Tak napr. pri syntéze polyolov z formaldehydu a vyšších aldehydov a/alebo ketónov okrem žiadaného produktu polyolu vzniká Cannizzarovou reakciou tiež mravčan sodný alebo vápenatý, podľa druhu použitého alkaliokého činidla.

Z tohoto dôvodu je ako katalyzátor možno použiť na odstraňovanie formaldehydu tiež hydroxid sodný, resp. vápenatý. So stechiometrickým množstvom zásady prebieha pri teplotách 20 až 50 °C známa Cannizzarova oxidačno-redukčná reakcia, pričom na reakciu na 1 mól formaldehydu sa spotrebovávajú 0,5 mól ekvivalentu zásady. V prípade použitia malých množstiev zásady, sa pri vyhrievaní zásada spotrebuje na vytvorenie mravčanu, pričom vytvorený mravčan prejavuje pri vyšších teplotách nad 100 °C katalytický účinok na premenu formaldehydu.

Zatiaľ čo pri teplotách od 100 °C ani za 8 hodín nie je spotreba formaldehydu za prítomnosti mravčanu pozorovateľná, pri vyšších teplotách okolo 140 až 180 °C je už reakcia veľmi rýchla tak, že sa dá použiť i v priemyselnom meradle.

Použitie uvedenej metódy je vhodné na odstraňovanie formaldehydu zo zvyškov po oddelení žiadaného produktu, napr. z pentaerytritolu, matečných lúhov alebo sirupov, ale i z vodných roztokov vzniklých pri zahusťovaní roztokov obsahujúcich formaldehyd, ako i zo všetkých roztokov, ktoré obsahujú formaldehyd.

Ďalšie výhody postupu, ako aj konkrétne prevedenie je možné vidieť z príkladov, ktoré však nevyčerpávajú všetky kombinácie použitia.

Príklad 1

V 1,5 l autokláve sa tepelne namáhal roztok formaldehydu pri teplote 160 °C. Vodný roztok obsahuje 7,6 % hm. pentaerytritolu a 15,0 % hm. formaldehydu.

Konverziu formaldehydu v závislosti od prítomnosti mravčanu vápenatého sme zhrnuli do tabuľky 1.

Tabuľka 1. Vplyv reakčnej doby a obsahu mravčanu vápenatého na konverziu formaldehydu pri teplote 160 °C, obsah pentaerytritolu 7,6 % hmot., obsah formaldehydu 15,0 % hmot.

Obsah mravčanu vápenatého	Reakčná doba	Konverzia formaldehydu
/ % hmot. /	/ min /	/ % /
0,0	140	16
3,0	140	100
5,0	75	100
10,0	50	100
15,0	45	100

Produkt okrem katalyzátora obsahuje 6,5 % hmot. metanolu a 0,1 % hmot. kyseliny mravčej a 2 % sirupov z formaldehydu. V prípade, že sa reakcia vedie za prítomnosti 1 atp vzduchu produkt neobsahuje sirupy z formaldehydu, je číry ale reakčná doba s 5 % hmot. mravčanu vápenatého sa predĺži na 6 h pri 100 % konverzii formaldehydu.

V prípade, že sa ako katalyzátor použije 8 % hmot. octanu vápenatého, konverzia za 6 h je 43 % hmot. Za prítomnosti 8 % hmot. propionanu sodného konverzia za 6 h je 27,8 % hmot.. Za prítomnosti chloridu sodného a vápenatého konverzia formaldehydu je 14 až 16 %. Za prítomnosti fosforečnanu trojsodného za 6 h je konverzia 96 %, s hydrofosforečnanom dvojsodným 86 % a s dihydrofosforečnanom sodným 15 %.

Príklad 2

V 1,5 l nerezovom autokláve sa pri teplote 140 °C namáha počas 6 h 250 g vodného roztoku formaldehydu. Roztok o obsahu 15 % hmot. formaldehydu sa sleduje za prítomnosti rôznych množstiev mravčanu sodného a vápenatého. Výsledky sú zhrnuté v tabuľke 2.

Tabuľka 2. Vplyv množstva katalyzátora pri teplote 140 °C na konverziu formaldehydu. Naf - mravčan sodný

Caf - mravčan vápenatý

Obsah mravčanu	Reakčná doba	Konverzia formaldehydu
/ % hmot. /	/ h /	/ % /
0,0	6,0	12,0
5,0 Naf	6,0	60,0
10,0 Naf	1,2	100,0
15,0 Naf	1,0	100,0
3,0 Caf	6,0	50,0
15,0 Caf	3,0	100,0

Produkt obsahuje okrem katalyzátora 6 % hmot. metanolu a 0,2 % kyseliny mravčej a 2 % hmot. sirupov z formaldehydu.

Príklad 3

Tepelnému namáhaniu pri teplote 150°C sa vystavia odpadné lúhy z výroby pentaerytritolu. Odpadné lúhy obsahujú 0,8 % hmot. formaldehydu, 7,0 % hmot. pentaerytritolu, 10 % hmot. mravčanu vápenatého a 20 % hmot. sirupov z formaldehydu.

Po prevedení cez parného hada so zdržnou dobou 1 h, konverzia formaldehydu je prakticky 100 % hmot. a obsah formaldehydu je nižší ako 0,05 % hmot. /citlivost' analytickej metódy/.

Príklad 4

Zbytky tlakovej rektifikačnej kolóny po oddelovaní formaldehydu z reakčného roztoku z výroby pentaerytritolu obsahujú 13 % hmot. pentaerytritolu, 0,8 % hmot. formaldehydu a 5 % hmot. mravčanu vápenatého. Po 1 h namáhaní pri teplote 180°C , za prítomnosti kyslíka, poklesne obsah formaldehydu pod 0,05 % hmot. Kondenzát po zahustení roztoku na 25 % hmot. pentaerytritolu pri teplote 90°C obsahuje menej ako 0,05 % hmot. formaldehydu, zatiaľ čo pri zahustení bez tepelného namáhania 0,65 % hmot.

Príklad 5

Odpadné vody z výroby močovinoformaldehydových lepidiel obsahujú 3,2 % formaldehydu. Po tepelnom namáhaní za prítomnosti 1,5 % hmot. fosforečnanu draselného, pri teplote 180°C , v priebehu 70 minút, poklesne obsah formaldehydu pod 0,1 % hmot. Roztok po odstránení formaldehydu sa využíva na prípravu kvapalných hnojív pre poľnohospodárstvo.

P R E D M E T V Ý N Á L E Z U

Spôsob odstraňovania formaldehydu z vodných roztokov najmä odpadných vôd z výroby močovinoformaldehydových a fenolformaldehydových živíc, ako aj z výroby diolov až polyolov, vyznačujúci sa tým, že sa na roztoky formaldehydu pôsobí zlúčeninami alkalických kovov a/alebo alkalických zemín v množstvách 0,1 až 20 % hmot. pri teplote 100 až 250°C , s výhodou 140 až 180°C .