



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

207 177

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 16 01 80

(21) PV 317-80

(51) Int. Cl.³ C 02 F 1/58

// C 07 C 51/42

(40) Zverejnené 15 09 80

(45) Vydané 01 11 83

(75)

Autor vynálezu KOMORA LADISLAV ing. CSc. a KOMOROVÁ EVA, PRIEVIDZA

(54) Spôsob odstraňovania organických kyselín z vodných roztokov

Dotýka sa oboru organickej chémie najmä odstraňovania exhalátov, resp. agresívnych odpadných vôd.

Rieši odstraňovanie organických kyselín najmä kyseliny mravčej resp. zmesi s formaldehydom z odpadných vôd a exhalátov z výrobní.

Podstatou vynálezu je tepelný rozklad kyseliny mravčej za použitia soli alkalických kovov resp. kovov alkalických zemín a formaldehydu.

Dá sa využiť všade tam kde organické kyseliny resp. kyselina mravčia sa má odstraňovať najmä z odpadných vôd.

Vynález rieši odstraňovanie organických kyselín najmä kyseliny mravčej z vodných roztokov najmä z odpadných vôd z organických výrob.

V rôznych organických výrobách napr. pri výrobe pentaerytritolu, kyseliny mravčej a pod. vznikajú počas výroby rôzne podiely a to už či napr. destiláty alebo destilačné zbytky, ktoré obsahujú kyselinu mravčiu resp. iné organické kyseliny v tak nízkych koncentráciách, kde už jej získanie z hľadiska technologického spracovania nie je zaujímavé. Čistenie takýchto vôd, resp. frakcií predpokladá použitie rôznych zložitých technologických postupov a zariadení /V. V. Pakulin, V. A. Il'in, T. A. Azova, P. E. Gulevič, A. A. Kruglikov: Plastičeskije massy No 6, 57 (1978)/, resp. využíva použitie drahých katalyzátorov resp. vysokých reakčných teplôt /T. P. Chochlova, N. P. Kejer, I. S. Sazonova, Ju. M. Ščekočichin: Kinetika i kataliz 2, 789 (1968)/. Tak v posledne citovanej práci sa aplikujú na rozklad kyseliny mravčej kysličníky titanu resp. s prídavkami wolframu a železa. Na uvedených katalyzátoroch sa pri teplotách okolo 335 °C dosahuje výtazok rádovo 10^{-5} móla/l katalyzátora $m^2 \cdot s$.

Pakulin so spolupracovníkmi zasa publikovali odstraňovanie kyseliny mravčej z odpadných vôd na alumine, vanade, medi a chromniklových katalyzátoroch pri teplotách 200 až 220 °C. Zatiaľ čo s prvými dvoma katalyzátormi sa dosahovala 65 až 62 % rozkladu kyseliny mravčej s ďalšími dvoma bol rozklad už 85 a 98,6 %. I keď na chromniklovom katalyzátore sa dosahovala vysoká aktivita katalyzátora, po 203 h klesla aktivita na 78 %. Okrem toho samotná príprava a aktivácia katalyzátora pri uvedených teplotách združuje uvedený proces. Okrem toho i keď uvedený katalyzátor má vysokú aktivitu na rozklad kyseliny mravčej, rozklad formaldehydu dosahoval maximálne 50 % konverziu z pôvodného množstva.

Odstránenie napr. kyseliny mravčej a formaldehydu je problémom napr. pri výrobe pentaerytritolu z formaldehydu a acetaldehydu. Kondenzácia uvedených aldehydov prebieha v zriadených vodných roztokoch pri teplote 30 až 50 °C za prítomnosti alkalických kondenzačných činidiel /E. Berlow, R. H. Barth, J. E. Snow: The Pentaerythritols Reinhold Publishing Corp., New York (1958)/. Pri získaní pentaerytritolu je potrebné vodné roztoky zakonzentrovat', pričom do destilátu sa dostávajú kyselina mravčia a formaldehyd, čo sťažuje použitie, resp. cirkuláciu týchto kondenzátov. Kyselina mravčia vzniká v uzle, tzv. čistá kryštalizácia, kde pri odstraňovaní kationov na katexoch sa uvoľňuje z mravčanov vznikajúcich vo výrobnom uzle ako vedľajší produkt. Nakoľko ekonomické spracovanie takýchto vôd je nevýhodné, hľadali sme vhodný, nenáročný technologický postup.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob odstraňovania organických kyselín, najmä kyseliny mravčej, z vodných roztokov, najmä z odpadných vôd organických výrob uskutočňuje tak, že sa na roztoky kyselín pôsobí formaldehydom a zlúčeninami alkalických kovov a/alebo alkalických zemín v množstve 0,1 až 20 % hmot. pri teplote 100 až 250 °C, s výhodou 140 až 180 °C.

Výhodou uvedeného spôsobu je, že je ekonomicky nenáročný, že nevyžaduje drahé katalyzátory, resp. vysoké teploty nad 250 °C. Použité látky napr. mravčan sodný, resp. mrav-

207 177

čan vápenatý ako i formaldehyd vznikajú priamo vo výrobe, napr. polyolov, konkrétne pentaerytritolu tak, že je ich možné hneď na mieste aplikovať. Účinok katalyzátora je veľmi vysoký.

Ako vodné roztoky kyselín sa myslia rôzne frakcie odpadajúce pri organických výrobach napr. kyseliny octovej, pentaerytritolu, trimetylolpropánu a ostatných polyolov vznikajúcich najmä kondenzáciou formaldehydu s inými aldehydmi a/alebo ketómi.

Najmä pri výrobe a izolácii polyolov vznikajú frakcie (kondenzáty) s obsahom 1 až 3 % hmot. kyseliny mravčej s prímiesou do 1 % hmot. formaldehydu. Okrem toho z výroby polyolov napr. pentaerytritolu zostávajú matečné lúhy, ktoré tiež obsahujú 1 až 2,2 % hmot. kyseliny mravčej a do 1 % formaldehydu. Uvedené lúhy obsahujú tiež okrem kondenzačných produktov t.j. cca 7 % hmot. pentaerytritolu a 9 až 12 % mravčanu vápenatého resp. do 25 % mravčanu sodného tiež vedľajšie medziprodukty, sirupovité látky a okolo 60 % hmot. vody. Uvedené lúhy tzv. pentasirupy, nakoľko by mohli pri aplikácii napr. v poľnohospodárstve spôsobovať ťažkosti pri skrmovaní bez úprav, je vhodné pred aplikáciou upraviť a to vyhriatím na teplotu 140 až 180 °C najvhodnejšie v tlakovej nádobe pri odpovedajúcom tlaku vodných pár, t.j. 408 až 920 kPa (4 až 8 ata). Za uvedených podmienok kyselina mravčia sa rozloží na vodík a kyslíčnik uhlíčitý, pričom vodíkom sa zhydrogenuje formaldehyd na metanol. Tým z hľadiska skrmovania sa potenciálne škodliviny odstránia z krmiva. Po reakčnej dobe 0,1 h až 6 h v závislosti od reakčnej teploty je premena kyseliny mravčej a formaldehyd viac ako 95 %. Ostatné látky z hľadiska účinnosti nestrácajú svoje vlastnosti a dajú sa bez zmeny aplikovať.

V prípade, že sa jedná o kondenzát, ktorý odchádza z výroby tento v prípade, že obsahuje nežiadúce kyseliny, sa upraví prídavkom formaldehydu (ak ho už pred tým neobsahuje) a soľami alkalických kovov alebo zemín napr. mravčanom sodným alebo vápenatým a vyhreje sa na teplotu 140 až 180 °C. Pri tom je vhodné použiť molárny pomer formaldehydu ku kyseline minimálne 1. Pri nižšom molárnom pomere, ako sme zistili, nerozloží sa celé množstvo kyseliny, čiže je znížená konverzia. Prebytok formaldehydu nie je na závädu, nakoľko nezreagovaný formaldehyd za prítomnosti soli alkalických kovov a/alebo alkalických zemín prejde podľa reakčných podmienok buď na metanol a kyslíčnik uhlíčitý, alebo na metanol a kondenzačné produkty - sirupy formaldehydu. Katalyzátor pritom nie je znehodnotený.

Uvedeným spôsobom nemusí sa upravovať finálny produkt, ale je výhodnejšie upravovať ešte roztok, ktorý sa má zahustiť. V tomto prípade totiž vyhriatím roztokov obsahujúcich organickú kyselinu, formaldehyd a mravčan sa organická kyselina a formaldehyd rozloží už priamo v reakčnom roztoku, tak že destilát už neobsahuje ani kyselinu ani formaldehyd ani príslušný katalyzátor, v dôsledku čoho je takýto kondenzát už priamo použiteľný, napr. na prekryštalizovanie surového pentaerytritolu, alebo v inom technologickom uzle. Pritom nie je potrebné ani upravovaný roztok ochladzovať, nakoľko vyhriatím naakumulované teplo roztoku je možné priamo využiť pri jeho zahutnení na úkor výparného tepla vody.

Uvedeným postupom je možné odstraňovať kyseliny, najmä kyselinu mravčiu, z roztokov. Konkrétne prevedenie a výhody spôsobu podľa tohto vynálezu, ktoré však nevyčerpávajú všetky kombinácie sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do nerezového autoklávu o obsahu 1,6 l sa pomocou vákua dopraví 250 g roztoku obsahujúceho 11,7 % hmot. kyseliny mravčej, 10,8 % hmot. formaldehydu a 3 % hmot. mravčanu vápenatého. Autokláv sa vyhrieva na 160 °C a v časových intervaloch stanovujeme obsah kyseliny mravčej a formaldehydu.

Výsledky sme zhrnuli do tabuľky 1.

Tabuľka 1 Vplyv reakčnej doby na rozklad kyseliny mravčej pri teplote 160 °C, za prítomnosti 101 kPa kyslíka

Reakčné podmienky		zloženie produktu (% hmot.)	
Doba (min)	tlak (kPa)	formaldehyd	kys. mravčia
0	101	10,5	11,7
30	292	7,1	6,2
60	404	5,7	5,0
120	545	4,7	3,1
180	616	3,6	2,0
240	616	3,4	1,1
360	650	0,1	0,1

V prípade, že odskúšavame stabilitu kyseliny bez formaldehydu, obsah kyseliny sa za ináč nezmenených podmienok nezmení. Podobne bez mravčanu vápenatého nedôjde k rozkladu kyseliny a tlak vystúpi maximálne na 700 kPa.

Podobný účinok na rozklad kyseliny mravčej preukázal mravčan sodný, hydrofosforečnan dvojdraselný, fosforečnan trojsodný, síran sodný.

Príklad 2

Reakčný roztok z prípravy pentaerytritolu, v ktorom hydroxid vápenatý je po ukončení reakcie neutralizovaný prebytkom kyseliny octovej.

Zloženie roztoku v % hmot. 9,8 % monopentaerytritolu, 0,4 % dipentaerytritolu, 0,8 % bispentaerytritolmonoformálu, 1,94 % Ca^{2+} vo forme mravčanu a octanu vápenatého, 1 % kyseliny octovej. Výsledky tepelného namáhania pri teplote 150 °C v autokláve sme zoradili do tabuľky 2.

207 177

Tabuľka 2 Vplyv reakčnej doby na obsah kyslosti a formaldehydu pri teplote 150 °C, za prítomnosti 204 kPa vzduchu.

Reakčná doba (h)	Reakčný tlak (kPa)	Obsah formaldehydu (% hmot.)	Obsah kyseliny octovej (% hmot.)
0	430	1,8	0,96
1	470	1,4	0,58
2	550	1,2	0,47
3	630	1,1	0,26
4	670	0,8	0,24
5	690	0,5	0,12
6	680	0,03	0,03

V prípade, že sa tepelnému namáhaniu podrobí roztok za rovnakých podmienok, ale bez formaldehydu a/alebo mravčanu, koncentrácia kyseliny octovej v priebehu 6 h sa nezmení. Roztok po 6 h sa zakoncentruje na 50 % hmot. násady. Koncentrácia formaldehydu a kyseliny mravčej v destiláte je 0,1 % hmot. a je ju možné použiť pre prekryštalizovanie pentaerytritolu.

Príklad 3

Matečné lúhy odoberané z prípravy pentaerytritolu na ďalšie spracovanie obsahujú 0,64 % hmot. kyseliny mliečnej, 8 % hmot. mravčanu a mliečnanu vápenatého a 1 % hmot. formaldehydu.

Roztok prepúšťame cez tlakový výmenník tepla pri teplote 180 °C. Pri zdržnej dobe 20 minút má matečný lúh na výstupe z výmenníka obsah formaldehydu pod 0,01 % hmot. a kyseliny mliečnej pod 0,1 % hmot.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob odstraňovania organických kyselín, najmä kyseliny mravčej, z vodných roztokov, najmä z odpadných vôd z organických výrobní, vyznačujúci sa tým, že sa na roztoky kyselín pôsobí formaldehydom a zlúčeninami alkaličných kovov a/alebo alkaličných zemín v množstve 0,1 až 20 % hmot. pri teplote 100 až 250 °C, s výhodou 140 až 180 °C.