



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

206 271

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 14 03 79

(21) PV 1676-79

(51) Int. Cl. ³C 07 C 31/24

(40) Zverejnené 30 05 80

(45) Vydané 01 10 83

(75)

Autor vynálezu SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc.

AMBROŽ FRANTIŠEK ing.

LICHVÁR MILAN ing.

ZLACKÝ ALOJZ ing., MICHALOVCE

(54) Spôsob spracovania surového pentaerytritolu

1

Vynález rieši spôsob spracovania surového pentaerytritolu, ktorý sa získa z roztokov pripravených reakciou formaldehydu s acetaldehydom v prostredí hydroxidov alkalických kovov a/alebo zemín.

Kryštalizáciou roztokov nasýtených na pentaerytritol alebo mravčan alkalického kovu a oddelením vypadnutej suspenzie pentaerytritolu alebo príslušného mravčanu sa získa surový pentaerytritol a technický mravčan alkalického kovu. Kým mravčan alkalického kovu je vo väčšine prípadov po sušení a dosiahnutí požadovanej vlhkosti vhodný ako konečný technický produkt, ktorý sa používa napr. na výrobu kyseliny mravej alebo ako komponent konzervačných prípravkov pre zelené rastlinné hmoty, surový pentaerytritol obsahuje nežiaduce prímеси, zvlášť kondenzáty z formaldehydu a mravčan alkalického kovu, formály pentaerytritolu a polypentaerytritolu, ktoré nepriaznivo ovplyvňujú kvalitu technického pentaerytritolu. Kondenzáty z formaldehydu, nazývané tiež sirupy, negatívne vplyvajú na farebný test, obsah hydroxylových skupín a bod topenia technického pentaerytritolu. Mravčan alkalického kovu znižuje tepelnú stabilitu pentaerytritolu pri jeho spracovaní na alkydové živice a neumožňuje dosiahnuť transparentnosť vyrábaných syntetických lakov. Formály pentaerytritolu znižujú bod topenia technického pentaerytritolu.

208 271

Uvedené prímеси zo surového pentaerytritolu je nutné odstrániť, ak sa má dosiahnuť požadovaná kvalita technického pentaerytritolu. Zlepšenie kvality pentaerytritolu sa niektorí autori pokúšali dosiahnuť už čistením roztokov pentaerytritolu pred ich nasýtením resp. pred ich kryštalizáciou pôsobením siričitanu dvojsodného, aktívneho uhlia, zinkového práchu (US pat. 2806 069), peroxidom vodíka, pôsobením ozónu, filtráciou nerozpustných organických látok (Švajč. pat. 218 638, NSR pat. 948 658, Brit. pat. 732 015, Švajč. pat. 223 701), ožiarení roztokov pentaerytritolu infračervenými lúčmi, ultrafialovými a Röntgenovými lúčmi (NSR pat. 922 771) a rafináciou roztokov na Amberlite XA - D (Can. pat. 955 603).

Okrem špeciálnych postupov odstránenia nečistôt zo surového pentaerytritolu napr. jeho rekryštalizáciou z alkoholu (NSR pat. 922 771, Jap. pat. 63 - 20557), z dimetylformamidu (Fr. pat. 1255 983), čistením technického pentaerytritolu na špeciálne účely sublimáciou (US pat. 2 358 697), konverziou pentaerytritolu na acetály a ketály, ich rekryštalizáciou a kydrolýzou, je až na uvedené výnimky takmer výlučne používaný postup čistenia surového pentaerytritolu jeho rekryštalizáciou pri teplote 80 - 100 °C. Na jej priebeh mimo režimu a spôsobu kryštalizácie má veľký vplyv čistota kryštalizovaného roztoku.

Kationy mravčanov alkalických kovov sú z nasýtených roztokov najčastejšie odstraňované na katexoch (Čs. pat. 100 891) zriedkavo elektrodialýzou (US pat. 3 779 883).

Zlepšenia kryštalizačného procesu, zníženia retardácie, zlepšenia granulometrického zloženia, čistoty produktu a zvlášť zníženia hodnoty farebného testu sa dosiahne rafináciou organických vedľajších produktov, ktoré vznikli vnútornou kondenzáciou formaldehydu a reakciou formaldehydu s acetaldehydom v reakčnej časti prípravy pentaerytritolu. Najčastejšie sa používajú rôzne druhy aktívneho uhlia, zriedkavejšie polymerné živice napr. Wofatit S - BW, aktívna beliača linka, pemza, molekulová síta, koks.

Pentaerytritol je z nasýtených roztokov (pri 80 - 110 °C), vyčistených rafináciou nežiadúcich prímies, filtráciou pevných adsorbentov a vo vode nerozpustných podielov, po odstránení kationov, v niektorých prípadoch po kydrolýze formálov, získaný kryštalizáciou a filtráciou vypadnutej suspenzie. Matečné lúhy z rekryštalizácie surového pentaerytritolu sú vo väčšine výroby pentaerytritolu recyklované do odparovacieho stupňa procesu, respektíve časť týchto lúhov je používaná na rozpúšťanie a/alebo premývanie surového pentaerytritolu v procese jeho separácie a/alebo rekryštalizácie. Zvyšovanie množstva matečných lúhov používaných na rozpúšťanie surového pentaerytritolu negatívne ovplyvňuje kvalitu technického pentaerytritolu. Zvyšovanie množstva matečných lúhov odťahovaných z procesu výroby pentaerytritolu nepriaznivo ovplyvňuje množstvo zabaleného technického produktu a energetickú náročnosť v odparovacom stupni procesu. Pomer množstva používaného na rekryštalizáciu surového pentaerytritolu a množstva odťahovaného do odparovacieho stupňa je určovaný požadovanou kvalitou a kvalitou zabaleného technického produktu.

Vo väčšine výrobní pentaerytritolu sa surový pentaerytritol rekryštalizuje z roztokov nasýtených pri teplote 80°C pred procesom rafinácie sirupov a katiónov vyhriatych na teplotu $90 - 105^{\circ}\text{C}$. V týchto procesoch dochádza k čiastočnému schladeniu roztokov a vypadávaníu kryštalického pentaerytritolu, ktorý je potom nenávratne spolu s pevným adsorbentom filtráciou odstránený z procesu výroby, čím dochádza k stratám na zabalenom produkte. Veľmi nežiadacím a nepriaznivým javom v procese rekryštalizácie surového pentaerytritolu je vznik inkrustov v úzkych profiloch súboru kryštalizačného zariadenia. Sedimentácia a kryštalizácia na vzniknutých inkrustoch je príčinou upchávania rekryštalizačného okruhu procesu výroby pentaerytritolu, nerovnomernosti uvedeného procesu a hlavne strát roztokov nasýtených na pentaerytritol. Rekryštalizácia surového pentaerytritolu z roztokov nasýtených pri vyšších teplotách ($85 - 110^{\circ}\text{C}$), je tak technicky obtiažná, že sa z predtým uvádzaných dôvodov takmer nepoužíva.

Predmetom tohoto vynálezu je spôsob spracovania surového pentaerytritolu, získaného z roztokov pripravených reakciou formaldehydu s acetaldehydom v prostredí hydroxidov alkalických kovov a/alebo zemín, ktorého podstatou je päťstupňový proces získania technického pentaerytritolu zo surového pentaerytritolu.

Prvým stupňom procesu je príprava roztokov nasýtených na pentaerytritol pri teplotách $50 - 80^{\circ}\text{C}$, s výhodou pri teplotách $75 - 80^{\circ}\text{C}$, rozpúšťaním surového pentaerytritolu v deioniovej vode (kondenzáte) alebo v roztoku, ktorý pozostáva z časti alebo celého množstva matečných lúhov z rekryštalizácie surového pentaerytritolu a z takého množstva deioniovej vody, aby sa získal roztok nasýtený na pentaerytritol pri uvedenej teplote.

V druhom stupni sa absorpciou na pevných adsorbentoch, s výhodou na aktívnom uhlí, pri teplotách $65 - 100^{\circ}\text{C}$, s výhodou pri teplotách $75 - 95^{\circ}\text{C}$ odstraňuje nežiadúce vedľajšie produkty vnútornej kondenzácie formaldehydu, acetaldehydu a nežiadúce produkty ich vzájomnej reakcie. V prípade použitia kvalitného surového pentaerytritolu, ktorý obsahuje zanedbateľné množstva mravčanu alkalického kovu a kondenzátov z formaldehydu, je možné druhý stupeň z procesu spracovania vypustiť.

Ióny, s výhodou katióny mravčanu alkalického kovu, ktorý je prítomný v surovom pentaerytritole a teda aj v roztoku nasýtenom na pentaerytritol sa z roztokov pripravených v prvom a druhom stupni odstránia kontaktovaním týchto roztokov pri teplotách $65 - 100^{\circ}\text{C}$, s výhodou pri teplotách $75 - 95^{\circ}\text{C}$ s ionexami, s výhodou s katexami, alebo zrážaním katiónov alkalických kovov do formy vo vode nerozpustných zlúčenín a ich odfiltrovaním.

Druhý a tretí stupeň procesu môžu pracovať v obrátenom poradí, čím sa dosiahne možnosti odstránenia organických nečistôt, vznikajúcich kyslou hydrolýzou nasýteného roztoku pentaerytritolu na katexoch a naslednými reakciami hydrolyzačných produktov, z ktorých zvlášť významná je vnútorná kondenzácia formaldehydu, uvoľneného kyslou hydrolýzou.

Štvrtým stupňom procesu spracovania surového pentaerytritolu je príprava roztoku nasýteného na pentaerytritol pri teplotách 85 - 110 °C, s výhodou pri teplote 95 °C z roztoku pripraveného postupom podľa prvého, druhého a tretieho stupňa procesu t.j. roztoku, ktorý bol kontaktovaný s pevným adsorbentom a ionexom, s výhodou s katexom.

Posledným, piatym stupňom procesu je kryštalizácia takto pripraveného roztoku nasýteného na pentaerytritol pri danej teplote, na výslednú teplotu kryštalizácie 10 - 40 °C, s výhodou na teplotu 20 - 25 °C a filtrácia vypadnutej suspenzie.

Oproti doteraz známym postupom spracovania surového pentaerytritolu je spôsob spracovania surového pentaerytritolu podľa tohoto vynálezu charakterizovaný týmito výhodami.

- 1/ Umožňuje pripraviť roztoky pred ich kontaktovaním s pevnými adsorbentami a ionexami pri nižšej hodnote nasýtení a na pentaerytritol, čím sa zabráni zvýšeným stratám pentaerytritolu na pevnom adsorbente, ionexe a manipulačným stratám v dôsledku obmedzenia tvorby sedimentov a úzkych profiloch rekryštalizačného zariadenia a v miestach tepelne neizolovaných resp. s porušenou tepelnou izoláciou alebo v miestach nedostatočne miešaných.
- 2/ Zvýšená tvorba sedimentov spôsobuje upchávanie rekryštalizačného okruhu a je príčinou jeho častého vyradenia z činnosti. Výsledkom tvorby sedimentov je teda zníženie fondu prac. doby a potreba mechanického čistenia zariadenia, čo sa celkove prejavuje v znížení výrobnnej kapacity.
- 3/ Postup podľa tohoto vynálezu umožňuje pripraviť roztoky nasýtené na pentaerytritol pri zvýšených teplotách (ako výhodnou teplotou z aspektu dopravy vykryštalizovanej oca 40%-nej suspenzie sa javí teplota 95 °C) z nenасыtených roztokov vhodných na kontaktovanie s pevnými adsorbentami a ionexami. Výsledkom kryštalizácie roztokov nasýtených na pentaerytritol pri vyšších teplotách je zníženie množstva matečných lúhov t.j. zvýšenie hodinovej produkcie čistého, technického pentaerytritolu a zlepšenie jeho kvality.

Na ilustráciu uvedieme nasledujúce prípady:

Príklad č. 1 (porovnávací)

1000 kg/h surového pentaerytritolu rozpustíme v 2381 kg/h horúcej deňonovej vody, čím získame vodný roztok pentaerytritolu nasýtený pri teplote 80 °C. Pripravený roztok zahrejeme na teplotu 95 °C, a nežiadúce nečistoty zhoršujúce kvalitatívne parametre technického pentaerytritolu odstránime kontaktovaním s aktívnym uhlím a katexom pri teplotách 95 °C. Po schladení takto upraveného roztoku na 25 °C sa filtráciou vypadnutej suspenzie získa 771 kg/h produktu. Matečné lúhy po kryštalizácii v množstve 2524 kg/h sa vracajú späť do procesu, kde odparovaním, kryštalizáciou a filtráciou sa z nich získava ďalší podiel pentaerytritolu. Celkove sa týmto postupom získa 942 kg/h

technického pentaerytritolu s farebným testom APHA 150 a bodom topenia 239 °C.

Príklad 2

1000 kg/h surového pentaerytritolu sa rozpustí v rovnakom množstve deionovanej vody ako v príklade 1. Po rafinácii roztoku aktívnym uhlím a odstránení v roztoku nežiadúcich katiónov za rovnakých podmienok ako v príklade 1 sa roztok vedie do atmosférickej odparky, kde pri teplotách 105 - 110 °C sa odparí 990 kg/h vody, čím sa získa roztok nasýtený na pentaerytritol pri teplote 95 °C. Ochladením tohoto roztoku na teplotu 25 °C a filtráciou suspenzie získame 1420 kg/h matečných lúhov a technický pentaerytritol. Po oddelení prítomného pentaerytritolu sa uvedeným postupom získa o 26 kg/h technického produktu viac než postupom popísaným v porovnávacom príklade, pričom sa zlepšia aj jeho kvalitatívne parametre (APHA test 100, bod topenia 242 °C).

Príklad 3

1000 kg/h surového pentaerytritolu rozpustíme v 2034 kg/h deionovanej vody a 500 kg/h matečných lúhov, ktoré predstavujú recirkulačný prúd rekryštalizačného procesu, čím získame roztok nasýtený na pentaerytritol pri 80 °C. Rafináciou a katexovaním upravený roztok ochladíme na 25 °C a vypadnutú suspenziu odfiltrujeme. Získame 2668 kg/h matečných lúhov, z ktorých 500 kg/h je recirkulovaných na rozpúšťanie surového pentaerytritolu a zbytok sa vedie na znovuzískanie kryštalického pentaerytritolu späť do procesu. Celkový výťažok technického pentaerytritolu je 962 kg/h jeho kvalita je charakterizovaná APHA testom 200 a bodom topenia 237 °C.

Príklad 4

1000 kg/h surového pentaerytritolu sa spracuje rovnakým postupom ako v príklade 3 iba s tým rozdielom, že z roztoku nasýteného pri teplote 80 °C odparíme za atmosférického tlaku 774 kg/h vody, čím získame roztok nasýtený na pentaerytritol pri 90 °C. Kryštalizáciou a oddelením kryštalického produktu zo suspenzie získame 1777 kg/h matečných lúhov. Po oddelení recyklu 500 kg/h sa z 1277 kg/h matečných lúhov izoluje pentaerytritol postupom použitým v porovnávacom príklade. Výťažok technického produktu je o 9 kg/h vyšší, jeho APHA test je 150 a bod topenia 240 °C.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

- 1/ Spôsob spracovania surového pentaerytritolu, získaného z roztokov pripravených reakciou formaldehydu a acetaldehydu v prostredí hydroxidov alkalických kovov a/alebo zemín vyznačujúci sa tým, že technický pentaerytritol sa získa zo surového pentaerytritolu päťstupňovým procesom, pričom prvým stupňom procesu je príprava

roztoku nasýteného pentaerytritolem pri teplotách 50 - 85 °C, a výhodou pri teplotách 75 - 80 °C, druhým stupňom procesu je odstránenie nežiadúcich nečistôt prítomných v surovom pentaerytritole adsorpciou na pevných adsorbentoch, s výhodou na aktívnom uhlí, pri teplotách 65 - 100 °C, s výhodou pri teplotách 75 - 95 °C, tretím stupňom procesu je odstránenie ionov prítomných v roztoku, s výhodou odstránenia kationov, s výhodou na katexoch, pri teplotách 65 - 100 °C, s výhodou pri teplotách 75 - 95 °C, štvrtým stupňom spracovania surového pentaerytritolu je koncentrovanie takto upraveného roztoku na roztok nasýtený na pentaerytritole pri 85 - 110 °C, s výhodou pri 95 °C a piatym stupňom procesu je kryštalizácia nasýteného roztoku pentaerytritolu a filtrácia vypadnutej suspenzie.

- 2/ Spôsob spracovania surového pentaerytritolu podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že druhý a tretí stupeň procesu sa používajú v obrátenom poradí.
- 3/ Spôsob spracovania surového pentaerytritolu podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že z procesu je vypustený druhý stupeň spracovania surového pentaerytritolu.