



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

211643

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 31/24

/22/ Prihlášené 02 01 80
/21/ /PV 66-80/

(40) Zverejnené 31 07 81

(45) Vydané 15 04 83

(75)

Autor vynálezu

LIČHVAR MILAN ing., ZLACKÝ ALOIS ing., SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc.,
MICHALOVCE

(54) Spôsob spracovania zmesných solí pozostávajúcich z pentaerytritolu, mravčanu vápenatého a látok cukornatého charakteru

1

Vynález rieši spôsob spracovania zmesných solí pozostávajúcich z pentaerytritolu, mravčanu vápenatého a látok cukornatého charakteru, ktoré sa získajú z matečných lúhov po oddelení vykryštalizovaného surového pentaerytritolu.

Pentaerytritol a mravčan vápenatý sa z reakčných roztokov pripravených z formaldehydu, acetaldehydu a hydroxidu vápenatého získajú frakčnou kryštalizáciou, z ktorej oddelené matečné lúhy, obsahujú pentaerytritol, mravčan vápenatý a zlúčeniny cukornatého charakteru, tzv. sirupy. Využitie matečných lúhov odpadajúcich pri výrobe pentaerytritolu do značnej miery však ovplyvňuje ekonomiku procesu: po oddelení hlavného podielu pentaerytritolu a mravčanu vápenatého sú matečné lúhy z kryštalizácie surového pentaerytritolu spracovávané bez, alebo s použitím extrahovadiel. Pri spracovaní matečných lúhov frakčnou kryštalizáciou je ako prvý horúcou filtráciou získaný mravčan vápenatý. Z filtrátu vykryštalizovaním získaný pentaerytritol sa znovu rozpustí a roztok sa rafinuje pôsobením aktívneho uhlia. Po odfiltrovaní aktívneho uhlia je roztok recyklovaný do odparovacieho stupňa /NSR pat. 1 299 467/. Matečné lúhy zo sádrovej technológie sú spracované opakovaným zakoncentrovaním a kryštalizáciou. Zvýšenie produkcie pentaerytritolu je možné tiež dosiahnuť rozkladom mravčanu vápenatého v sirupoch na uhličitán vápenatý pri teplotách 220 až 250 °C, tlaku 1,5 až 5 MPa za katalýzy zmesi kyslíčnikov Co, Cd, Mg a Zn a následným spracovaním roztoku, ktorý sa získa filtráciou vzniknutého uhličitánu vápenatého /US pat. 2 749 370, Brit. pat. 705 625/. Známe je hydrogenačné spracovanie matečných lúhov na kyslíčnikovom katalyzátore /Cu²⁺, Cr²⁺, Ca²⁺/ pri zvýšenej teplote a tlaku vodíka 22 až 25 MPa /Čs. pat. 146 333/. Využíva sa tiež možnosť recyklovania častí matečných lúhov zriedených, alebo koncentrovaných /Brit. pat. 927 826/. Zakoncentrované matečné lúhy môžu byť spracované za vyšších teplôt a tlakov, pričom uhlík vzniknutý rozkladom sirupov je odfiltrovaný a roztok je pridávaný do extrakčného, resp. kryštalizačného stupňa separácie pentaerytritolu /US pat. 2 790 011, Fr. pat. 1 107 899, Brit. pat. 918 403, Fr. pat.

211643

1 189 698, US pat. 3 096 377, US pat. 3 163 680/. Matečné lúhy s obsahom acetálov /formálov/ pentaerytritolu a sirupov sa za tepla hydrolyzujú na silnom kalexe /NSR pat. 1 034 811/, resp. v kyslom prostredí /Austr. pat. 224 475, Brit. pat. 824 422, Austr. pat. 280 559/ a sú recyklované späť do deliaceho procesu. Známa je extrakčná separácia PE z matečných lúhov formaldehydom, pri ktorej sa lúhy v prítomnosti formaldehydu koncentrujú, oddeli sa mravčan vápenatý, formaldehyd sa oddestiluje a kryštalizáciou sa získa pentaerytritol /Fr. pat. 1 391 277, NSR pat. 1 220 842, NSR pat. 1 153 007, US pat. 2 780 655/. V extrakčnom spracovaní pri takmer do sucha odparených matečných lúhov sú používané ako extrahovadla alkoholy, napr. metanol, etanol, propanol, butanol /US pat. 2 441 602, US pat. 2 629 746, Brit. pat. 844 829, ZSSR pat. 396 995/, sekundárne a terciárne alifatické alkoholy C_4-C_6 a niektoré alicyklické alkoholy /US pat. 2 533 737/. Pentaerytritol sa získa z odpadov výroby pentaerytritolu zmesou lineárnych, alebo cyklických jednosýtnych alkoholov C_5-C_{10} /, zmesou dvoj, alebo trojsýtnych alkoholov C_2-C_8 /, alebo zmesou lineárnych uhľovodíkov C_5-C_8 /, cyklických uhľovodíkov C_6-C_8 /, alebo ketónov C_5-C_8 /, alebo éterov C_2-C_5 v prítomnosti takého množstva vody, aby boli alkalické mravčany rozpúšťané pri teplote 0 až 30 °C /Jap. pat. 67 - 255 10/. Modifikáciou uvedeného postupu je spôsob spracovania matečných lúhov zmesou metanolu, etanolu, butanolu, izobutanolu a sekundárneho butanolu /Jap. pat. 69 - 30 485/. Ťažko izolovateľný pentaerytritol prítomný v matečnom lúhu vo forme formálov pentaerytritolu je možné získať extrakciou izobutanolom /Jap. pat. 69 - 38 383/, zmesou terc. butanolu a vody /US pat. 3 766 277/. Známe je tiež spracovanie matečných lúhov extrakciou vo vode nerozpúšťanými aldehydmi, alebo ketónmi, napr. cyklohexanónom /NSR pat. 1 166 169/. Pri výrobe pentaerytritolu sú tiež známe postupy, pri ktorých sa ochladením zahustených matečných lúhov získa zmes pentaerytritolu a mravčanu vápenatého, ktoré je možné od sirupovitých látok oddeliť priamo filtráciou, alebo extrakciou sirupovitých látok do metanolu a následnou filtráciou pentaerytritolu a mravčanu vápenatého. Filtráciou získaná zmes sa rozpúšťa vo vode, alebo v reakčnom roztoku a recykluje do odparovacieho stupňa procesu výroby pentaerytritolu /Čs. AO 151 303/.

Podstatou tohoto vynálezu je spôsob spracovania zmesných solí, pozostávajúcich z 30 až 70 % hmotových pentaerytritolu, 35 až 70 % hmotových mravčanu vápenatého a 0,5 až 15 % hmotových látok cukornatého charakteru, tzv. sirupov, získaných zahusťovaním matečných lúhov z kryštalizácie surového pentaerytritolu, kryštalizáciou a filtráciou vypadnutej suspenzie vyznačujúci sa tým, že zmesné soli sú recyklované do separačného stupňa, s výhodou do odparovacieho, alebo filtračného stupňa procesu výroby pentaerytritolu vo forme roztoku mravčanu vápenatého a pentaerytritolu, alebo suspenzie pentaerytritolu a/alebo mravčanu vápenatého, pripravených z prúdu zmesných solí a z prúdu matečných lúhov z rekryštalizácie surového pentaerytritolu s obsahom 5 až 20 % hmotových pentaerytritolu pri teplotách 20 až 95 °C. Množstvo jednotlivých prúdov, z ktorých je možné roztok alebo suspenziu pripraviť, je určené množstvom vyrobeného pentaerytritolu a mravčanu vápenatého v reakčnej časti výroby, teplotou frakčnej kryštalizácie zahusteného reakčného roztoku a teplotou rekryštalizácie surového pentaerytritolu.

Stanovením pomeru množstva matečného lúhu z rekryštalizácie pentaerytritolu ku množstvu zmesných solí je určené aj najvýhodnejšie miesto napojenia recyklovaného prúdu. Ak sa spojením oboch vyššie uvedených prúdov získa roztok, alebo suspenzia pentaerytritolu a mravčanu vápenatého, je výhodné výsledný prúd recyklovať do stupňa, v ktorom sa odparuje reakčný roztok. Keď sa však získa suspenzia mravčanu vápenatého v roztoku nasýtenom na pentaerytritol pri teplote 70 až 90 °C /teplota horúcej filtrácie mravčanu vápenatého/ je výhodné výsledný prúd recyklovať do stupňa horúcej filtrácie mravčanu vápenatého.

Postup spracovania zmesných solí podľa tohoto vynálezu je zvlášť výhodné použiť pri ukončení pracovného cyklu výroby pentaerytritolu, keď na spracovanie zmesných solí nie je k dispozícii reakčný roztok. Výsledkom spracovania zmesných solí prúdom vody je značné množstvo roztoku, alebo suspenzie oboch látok, ktoré je potrebné medzi jednotlivými pracovnými cyklami výroby skladovať. Pri skladovaní roztoku, alebo suspenzie oboch predmetných látok dochádza nielen k manipulačným stratám roztoku, alebo suspenzie, ale hlavne ku kvalitatívnym zmenám skladovaného roztoku, alebo suspenzie, čo negatívne vplyva na jeho následné spracovanie.

najmä v odparovacom stupni procesu výroby pentaerytritolu. Postupom podľa tohoto vynálezu je možné odstrániť, alebo minimalizovať množstvo roztokov, ktoré je potrebné skladovať v aparátoch výrobného zariadenia medzi jednotlivými výrobnými cyklami a tým zabrániť manipulačným stratám, zníženiu produkcie pentaerytritolu z dôvodov kvalitatívnych zmien skladovaných roztokov a zhoršeniu kvalitatívnych parametrov technického pentaerytritolu. Ďalšou výhodou postupu spracovania zmesných solí podľa tohoto vynálezu je zníženie spotreby elektrickej a tepelnej energie.

Na ilustráciu postupu podľa tohoto vynálezu uvedieme nasledujúce príklady:

P r í k l a d 1 /porovnávací/

Na spracovanie zmesných solí, získaných z kryštalizácie surového pentaerytritolu sa použije technologická voda, alebo parný kondenzát. 850 kg/h zmesných solí s vlhkosťou 7,2 % hmotových, pozostávajúcich z 359 kg pentaerytritolu, 405 kg mravčanu vápenatého a 25 kg sirupov, ktoré sa získajú zahusťovaním matečného lúhu zo surovej kryštalizácie ochladením zahusťeného lúhu a filtráciou vypadnutej suspenzie na tlakovom filtri vo forme koláča, ktoré sa pri teplote okolia rozpustia v zmiešavacej nádrži na roztok bez, alebo s minimálnym obsahom suspenzie pentaerytritolu a/alebo mravčanu vápenatého. V priebehu spracovania matečného roztoku sa takto pripravený roztok, alebo suspenzia oboch uvedených látok recykluje do trojčlennej vákuovej odparky odparovacieho stupňa procesu výroby, pentaerytritolu. Po úplnom spracovaní reakčného roztoku je konečný stav výrobne z hľadiska rozpracovania charakterizovaný cca 8 000 kg matečného lúhu z rekryštalizácie surového pentaerytritolu a cca 20 000 kg vodného roztoku zmesných solí. Uvedené média sa skladujú v aparátoch výrobného zariadenia až do nábehu výroby.

P r í k l a d 2

Spojením prúdu zmesných solí v rovnakom množstve a toho istého zloženia ako v príklade 1 a prúdom matečných lúhov z rekryštalizácie surového pentaerytritolu v množstve cca 3 000 kg/h a ich intenzívnym miešaním sa získa cca 3 850 kg/h 9,3 % suspenzie pentaerytritolu, ktorá sa recykluje do tretieho člena trojčlennej vákuovej odparky, z ktorej roztok nasýtený na pentaerytritol sa odtahuje na kryštalizáciu surového pentaerytritolu. Po ukončení pracovného cyklu zostáva v aparátoch výrobného zariadenia iba cca 3 000 kg 2-5% suspenzie pentaerytritolu, vytvorenej zo zmesných solí a matečného lúhu z rekryštalizácie surového pentaerytritolu. Podstatné zníženie množstva skladovaných roztokov pentaerytritolu a mravčanu vápenatého umožňuje 10-20% zníženie strát oboch látok prítomných vo výrobnom procese.

P r í k l a d 3

Postupom, ako v príklade 2, s tým rozdielom, že na spracovanie zmesných solí sa použije cca 1 700 kg matečného lúhu z rekryštalizácie surového pentaerytritolu, čím sa pripraví 9,6% suspenzia mravčanu vápenatého v roztoku nasýtenom na pentaerytritol pri teplote 80 °C. Pripravená suspenzia sa recykluje do tretieho člena odparky, s výhodou však do stupňa horúcej filtrácie mravčanu vápenatého, v ktorom sa získa minimálne 97% mravčan vápenatý a roztok nasýtený na pentaerytritol pri teplote 80 °C, ktorý sa odtahuje na kryštalizáciu. Týmto postupom sa vyizoluje maximálne možné množstvo mravčanu vápenatého a pentaerytritolu a ako zádrž v aparátoch výrobného zariadenia zostáva maximálne 2 000 kg roztoku pentaerytritolu a mravčanu vápenatého. Prínosom je zníženie strát vo výrobni o cca 7-20 % pentaerytritolu prítomného v spracovanom roztoku oproti spracovaniu uvedenom v príklade 1.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob spracovania zmesných solí pozostávajúcich z pentaerytritolu, mravčanu vápenatého a látok cukornatého charakteru, získaných z matečných lúhov po oddelení vykryštalizovaného

surového pentaerytritolu vyznačujúci sa tým, že na zmesné soli, s obsahom 10-70 % hmotových pentaerytritolu, 5-70 % hmotových mravčanu vápenatého a 0,5-15 % hmotových látok cukornatého charakteru, sa pri teplotách 20-95 °C s výhodou pri teplote 40 °C, pôsobí matečným lúhom z rekryštalizácie surového pentaerytritolu, s obsahom 3-20 % hmotových pentaerytritolu v takom množstve, aby sa získal roztok pentaerytritolu a mravčanu vápenatého, alebo suspenzia jednej, alebo oboch zlúčenín s výhodou roztok nasýtený na pentaerytritol pri teplotách 30-95 °C, ktorý je recyklovaný do separačného stupňa procesu výroby pentaerytritolu, s výhodou do stupňa filtrácie mravčanu vápenatého.