



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(22) Prihlášené 14 08 81
(21) (PV 6099-81)

(40) Zverejnené 30 04 82

(45) Vydané 15 02 86

220256
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 31/18

(75)

Autor vynálezu ŽIAK JOZEF, ing., PRIEVIDZA

[54] Spôsob kontinuálnej kryštalizácie a separácie pentaerytritolu

1

2

Vynález sa týka spôsobu izolácie pentaerytritolu z vodných roztokov vznikajúcich kondenzáciou formaldehydu a acetaldehydu v alkalickom prostredí. Izolácia sa robí kontinuálnou kryštalizáciou s deleným odberom suspenzie kryštálov zo zón, pričom preces kryštalizácie sa uskutočňuje v dvoch stupňoch pracujúcich s následne klesajúcou teplotou v rozmedzí 90 až 15 °C.

Vynález sa týka technicky a ekonomicky nenáročného spôsobu kontinuálnej kryštalizácie pentaerytritolu, ktorý zabezpečuje zrovnomenenie kvality finálneho produktu a dlhodobú prevádzkovateľnosť technologickeho zariadenia.

Je známe, že priemyselná výroba pentaerytritolu je založená na kondenzácii formaldehydu a acetaldehydu. Reakcia sa uskutočňuje za katalytického pôsobenia alkalických katalyzátorov, najčastejšie hydroxidu vápenatého alebo hydroxidu sodného. Kondenzácia formaldehydu a acetaldehydu však neprebíha iba v smere tvorby hlavných produktov, t. j. pentaerytritolu a mravčanu iónu kovu použitej alkálie, ale vzniká celý rad vedľajších produktov (Berlov E., Berth R. H., Schow J. E., *The Pentaerytritol*, Reinhold Publ. Corp., New York 1958). Vznikajúce vedľajšie produkty podstatne vplývajú na izolovateľnosť a kvalitu získavaného pentaerytritolu.

Izolácia hlavných produktov z reakčných roztokov sa najčastejšie uskutočňuje kryštalizáciou, pričom sa využíva rozdielna rozpustnosť jednotlivých zložiek, vznikajúcich v reakčnom procese vo vode. Pri použití hydroxidu vápenatého ako katalyzátora kondenzácie sa oddelenie vzniknutého mravčanu vápenatého robí frakčnou kryštalizáciou pri zvýšenej teplote a po oddelení kryštalického mravčanu vápenatého sa z filtrátu po ochladení získa pentaerytritol. Vedľajšie produkty rozpustné vo vode odchádzajú vo forme matečných lúhov (čs. autorské osv. 172 637). Týmto postupom sa získa tzv. surový pentaerytritol, ktorý sa čistí rafináciou a rekryštalizáciou. Finálny produkt obsahuje okrem monoderivátu, t. j. monopentaerytritolu ešte i vyššie deriváty pentaerytritolu, najmä dipentaerytritol a tripentaerytritol, prípadne i malé množstvo kondenzačných produktov formaldehydu a pentaerytritolu. Obsah dipentaerytritolu, resp. ďalších zložiek, vo finálnom produkte závisí najmä na podmienkach reakcie a na druhu použitého katalyzátora.

Vyššie deriváty pentaerytritolu, i niektoré kondenzačné produkty formaldehydu a pentaerytritolu sú málo rozpustné vo vode v dôsledku čoho vypadávajú v priebehu kryštalizácie z roztoku spoločne s monopentaerytritolom. Takto získaný produkt je finálnym výrobkom a je označovaný ako tzv. technický alebo čistý pentaerytritol.

Okrem rozdielných chemických vlastností horeuvedených produktov majú tieto i značne rozdielne mechanické vlastnosti. Veľký rozdiel je najmä vo veľkosti kryštálov jednotlivých zložiek získavaného produktu. Táto skutočnosť sa využíva na vzájomné oddeľovanie monoderivátu pentaerytritolu od vyšších derivátov (Nem. pat. 706 617).

V súčasnom období sa izolácia čistého pentaerytritolu, ktorý, ako sme už uviedli, je zmesou monopentaerytritolu, dipentaery-

tritolu, tripentaerytritolu a malého množstva formálov, uskutočňuje diskontinuálne kryštalizáciou z vodných roztokov nasýtených pentaerytritolom pri teplotách nad 70 °C. Spôsob izolácie produktu diskontinuálnou kryštalizáciou negatívne vplyva na rovnomernosť kvalitatívnych parametrov výsledného produktu i na ekonomické parametre izolačného postupu. Používaný spôsob kryštalizácie prakticky neumožňuje kontinuálnu kryštalizáciu procesu, pretože pri kontinuálnom prevádzkovaní dochádza už po krátkom čase k postupnému zhoršovaniu granulometrického zloženia kryštálov až do tej miery, že sa prakticky znemožní správna funkcia ďalších jednotkových operácií, najmä odstreďovania alebo filtrácie kryštalického produktu, ale aj sušenia finálneho produktu.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob kontinuálnej kryštalizácie a separácie pentaerytritolu, spravidla z vodných roztokov, obsahujúcich produkty vzniknuté kondenzáciou formaldehydu a acetaldehydu v alkalickom prostredí podľa vynálezu, ktorý sa uskutočňuje tak, že kryštalizácia prebieha najmenej v dvoch stupňoch pracujúcich s 90 až 15 °C, pričom z jednotlivých kryštalín následne klesajúcou teplotou v intervale začných stupňov, s výhodou z kryštalizačných stupňov pracujúcich pri teplote nižšej ako 45 °C, sa uskutočňuje kontinuálny deleny odber suspenzie kryštálov zo zón, kde jednou zónou je spodná tretina kryštalizačnej sústavy a druhou zónou je horná polovica kryštalizačnej, s výhodou jej horná tretina.

Zistili sme, že v jednotlivých zónach miešanej kryštalizačnej sústavy sa podstatne mení obsah dipentaerytritolu a tripentaerytritolu. Kryštalický produkt vyizolovaný zo spodnej tretiny kryštalizačnej sústavy obsahoval 7,6 % hmot. dipentaerytritolu a 1,3 % hmot. tripentaerytritolu. Produkt z hornej tretiny kryštalizačnej sústavy obsahoval 23,9 % hmot. dipentaerytritolu a 2,6 % hmot. tripentaerytritolu.

Obsah ďalších vedľajších produktov bol v oboch prípadoch prakticky rovnaký. Pri súčasnom spôsobe odberu suspenzie kryštálov z kryštalizačnej sústavy iba zo spodnej zóny sústavy, sa dipentaerytritol postupne hromadí v kryštalizačnej sústave a spôsobuje postupné zhoršovanie granulometrického zloženia kryštalickej suspenzie.

Zrovnomenenie granulometrického zloženia výsledného produktu, jeho kvalitatívnych parametrov a tým i zrovnomenenie celého procesu izolácie pentaerytritolu sa dosiahne kontinuálnou kryštalizáciou s delným odberom suspenzie kryštálov z kryštalizačnej sústavy spôsobom podľa predkladaného vynálezu. Odber suspenzie kryštálov z kryštalizačnej sústavy sa uskutočňuje najmenej v dvoch zónach, pričom aspoň jedna odberová zóna je v hornej polovici, s

výhodou v hornej tretine kryštalizačnej sústavy.

Kontinuálna kryštalizácia spôsobom podľa predkladaného vynálezu sa uskutočňuje viacstupňovo, pričom jednotlivé stupne kryštalizačnej sústavy pracujú s postupne klesajúcou teplotou v intervale 90 až 15 °C. Delený odber suspenzie kryštálov sa spravidla uskutočňuje iba v tých kryštalizačných stupňoch, ktorých pracovná teplota je nižšia ako 50 °C. Deleným odberom suspenzie kryštálov sa zabezpečí plynulý odber jemných kryštalických podielov obsahujúcich väčšie množstvo dipentaerytritolu z kryštalizačnej sústavy, čím sa zabráni ich hromadeniu v kryštalizačnej sústave. Pre dosiahnutie optimálnych výsledkov sa z hornej zóny kryštalizačnej sústavy odoberá 2 až 40 % hmot., s výhodou 5 až 15 % hmot. suspenzie kryštálov z množstva celkovo odoberaného z príslušného kryštalizačného stupňa.

Výhodou navrhovaného spôsobu kontinuálnej kryštalizácie pentaerytritolu je tá skutočnosť, že dochádza ku zrovnomeniu chodu celého procesu izolácie, teda nielen samotnej kryštalizácie, ale aj následných jednotkových operácií, najmä filtrácie, resp. odstraňovania a sušenia produktu. Nie zanedbateľný vplyv má kontinuáli-

Doba kryštalizácie (h)	24	40	64	90
Obsah monopentaerytritolu (% hmot.)	91,02	90,59	88,53	86,6
Obsah dipentaerytritolu (% hmot.)	5,96	6,73	8,97	11,6

Po ukončení kontinuálnej kryštalizácie sa stanoví obsah dipentaerytritolu v kryštáloch vyizolovaných zo suspenzie druhého kryštalizačného stupňa. Obsah dipentaerytritolu vo vyizolovaných kryštáloch je 21,13 % hmot.

Príklad 2

Roztok rovnakého zloženia a za rovnakých

Doba kryštalizácie (h)	24	40	64	90
Obsah monopentaerytritolu (% hmot.)	85,93	86,60	87,00	86,77
Obsah dipentaerytritolu (% hmot.)	10,78	11,60	11,53	11,23

Po ukončení kryštalizácie sa stanoví obsah dipentaerytritolu v produkte vyizolovaného z druhého kryštalizačného stupňa.

zácia kryštalizácie pentaerytritolu i na kvalitatívne parametre a granulometrické zloženie finálneho produktu. Realizáciou postupu podľa predkladaného vynálezu sa prakticky úplne odstránia výkyvy v kvalite produktu spôsobené rozvrstvením kryštálov v procese izolácie. Ďalšie výhody navrhovaného spôsobu kontinuálnej kryštalizácie pentaerytritolu sú zrejmé z nasledujúcich príkladov.

Príklad 1

Vodný roztok s obsahom 27,3 % hmot. monopentaerytritolu, 2,8 % hmot. dipentaerytritolu a 0,2 % hmot. vedľajších produktov, najmä tripentaerytritolu pri teplote 90 °C sa privádza kontinuálne do sústavy dvoch kryštalizátorov. Prvý kryštalizačný stupeň pracuje pri teplote 55 °C a vzniknutá suspenzia sa kontinuálne odvádza do druhého kryštalizačného stupňa pracujúceho pri teplote 25 °C.

Odber suspenzie kryštálov z oboch kryštalizačných stupňov sa robí kontinuálne z jednej zóny umiestnenej v dolnej tretine kryštalizátorov. Po filtrácii a vysušení produktu sa v závislosti na dobe prevádzkovania získa produkt nasledovného zloženia:

podmienok ako v príklade 1 sa kontinuálne privádza do sústavy dvoch kryštalizátorov, z ktorých sa u druhého kryštalizačného stupňa robí delený odber suspenzie kryštálov zo zón, pričom pomer množstva suspenzie odoberanej zo spodnej a hornej tretiny kryštalizátora je 9 : 1. Za týchto podmienok sa v závislosti od doby kryštalizácie získa produkt nasledovného zloženia:

Získa sa hodnota 11,23 % hmot. dipentaerytritolu.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob kontinuálnej kryštalizácie a separácie pentaerytritolu, spravidla z vodných roztokov obsahujúcich produkty vzniknuté kondenzáciou formaldehydu a acetaldehydu v alkalickom prostredí, vyznačujúci sa tým, že kryštalizácia sa uskutočňuje najmenej v dvoch stupňoch pracujúcich s následne klesajúcou teplotou v intervale 90 až 15 °C, pričom z jednotlivých kryštalizačných stupňov, s výhodou z kryštalizačných stupňov pracujúcich pri teplote nižšej ako 45 °C, sa uskutočňuje kontinuálny delený

odber suspenzie kryštálov zo zón, kde jednou zónou je spodná tretina kryštalizačnej sústavy a druhou zónou je horná polovica kryštalizačnej sústavy, s výhodou jej horná tretina.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že z hornej zóny kryštalizačnej sústavy sa kontinuálne odoberá 2 až 40 % hmot., s výhodou 5 až 15 % hmot., suspenzie kryštálov z množstva celkove odoberaného z príslušného kryštalizačného stupňa.