



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

252869
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 31/24

(22) Prihlášené 17 12 84
(21) (PV 9826-84)

(40) Zverejnené 12 02 87

(45) Vydané 15 10 88

(75)

Autor vynálezu

LICHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE, OLEJNÍK VINCENT ing.,
STRÁŽSKE, BINDAS JÁN, VRANOV nad Topľou, ČORNÝ JOZEF,
HUMENNÉ, AMBROŽ FRANTIŠEK ing., CHOCHOLÁČEK LUDOVÍT ing.,
ŽEDÉNYI MIKULÁŠ ing., MICHALOVCE, KOLESÁR JÁN ing., STRÁŽSKE

(54) Spôsob prípravy roztokov spracovávaných na technický pentaerytritol
a mravčan vápenatý

1

2

Účelom spôsobu je ekonomicky výhodné spracovanie celého množstva odpadných vôd s obsahom kyseliny mravčej a octovej odpadajúcich v procese separácie vedľajších produktov oxidácie cyklohexanu pri výrobe cyklohexanonu a ďalšie zvýšenie výroby mravčanu vápenatého. Uvedeného účelu sa dosiahne tým, že suspenzia hydroxidu vápenatého sa v procese prípravy roztokov z formaldehydu, acetaldehydu a hydroxidu vápenatého, pred ich spracovaním na technický pentaerytritol a mravčan vápenatý, dávkuje nielen do prvých reakčných stupňov, ale spolu s vodným roztokom zmesi kyseliny mravčej a octovej z výroby cyklohexanonu aj do stupňa ukončovania reakcie a tiež do reakčných roztokov po odrekifikovaní formaldehydu v množstve odpovedajúcom požadovanej hodnote pH roztokov spracovávaných na technický pentaerytritol a mravčan vápenatý, pričom časť odpadného roztoku kyselín možno použiť na prípravu suspenzie hydroxidu vápenatého.

Vynález rieši spôsob prípravy roztokov z formaldehydu, acetaldehydu a hydroxidu vápenatého v reakčnom stupni výroby pentaerytritolu pred ich spracovaním na technický pentaerytritol a mravčan vápenatý.

Z rôznych postupov úpravy roztokov z reakčných stupňov výrob pentaerytritolu s obsahom nezreagovaných hydroxidov alkalických kovov a/alebo zemín na roztoky vhodné pre ich spracovanie na mravčan alkalických kovov a/alebo zemín a pentaerytritol frakčnou kryštalizáciou, sú najčastejšie používané postupy, kde sa ako neutralizačné činidlo používa kyselina mravčia.

V takzvanej sódovej technológii výroby pentaerytritolu sa ako neutralizačný reagent používa uhličitan sodný, pričom proces sa uskutočňuje tak, že v stupni neutralizácie súčasne dochádza k úplnej výmene vápnikového kationu v mravčane za sodíkový (US patent číslo 2 612 526, ger. pat. číslo 1 065 399). Modifikáciou uvedeného postupu je spôsob, podľa ktorého následne po aplikácii uhličitanu sodného a filtrácii nerozpustného uhličitanu vápenatého je zrušenie alkality reakčného prostredia uskutočňované kyselinou mravčou. Známe je tiež ukončovanie reakcie formaldehydu s acetaldehydom a hydroxidom vápenatým, jeho inaktiváciou na uhličitan vápenatý pôsobením oxidu uhličitého (švaj. pat. číslo 2 186 638, US pat. č. 2 407 290, čs. AO číslo 127 899, čs. AO č. 159 303, čs. AO číslo 189 969, ger. pat. č. 1 065 399).

Využívaný je spôsob odstránenia nezreagovaného hydroxidu vápenatého dvojestupňovou neutralizáciou, v prvom stupni pôsobením oxidom uhličitým na sústavu nerozpustného uhličitanu vápenatého a rozpustného hydrogénuhličitanu vápenatého, v druhom stupni po oddelení uhličitanu vápenatého je hydrogénuhličitan z reakčného roztoku odstránený kyselinou tvoriacou s vápnikovým kationom dobre rozpustné soli s výhodou pôsobením kyselinou mravčou alebo octovou (čs. AO č. 187 997).

V procesoch výroby pentaerytritolu používajúcich ako alkalické reakčné činidlo hydroxid sodný sa v súčasnosti ako neutralizačné činidlo pre tzv. sodíkové technológie výroby pentaerytritolu výhradne používa kyselina mravčia a kyselina octová (brit. pat. č. 757 564, brit. pat. č. 742 159, USA patent 2 951 095, US pat. č. 2 790 836, tal. pat. č. 626 223). Výhodou ich použitia je vznik vo vode rozpustného mravčanu alebo octanu sodného.

Z hľadiska vzniku nežiadúcich odpadných produktov z reakčného stupňa výroby pentaerytritolu a z aspektu vhodnosti spôsobu spracovania reakčných roztokov na dva hlavné produkty reakcie formaldehydu s acetaldehydom a alkalickým reakčným činidlom sa na ukončovanie tejto reakcie v prevažnej miere používa kyselina mravčia. Jej použitie je výhodné zvlášť vtedy, ak sa v reakčných stupňoch výroby pentaerytri-

tolu pracuje s mólovým pomerom formaldehydu k acetaldehydu vyšším ako 5:1, najčastejšie rovným 6:1 a vyšším, ktoré pri úplnej konverzii acetaldehydu zaručujú vysokú selektivitu premeny acetaldehydu a formaldehydu na pentaerytritol (brit. pat. č. 732 015, brit. pat. č. 873 971, US pat. č. 2 790 011, čs. AO č. 186 549).

Na neutralizáciu alkalických reakčných roztokov sa najčastejšie používa kyselina mravčia vyrobená rozkladom mravčanu sodného pripraveného reakciou oxidu uhoľnatého a hydroxidu sodného pôsobením kyseliny sírovej. Odpadným produktom takejto výroby je síran sodný. V niektorých technológiach výroby pentaerytritolu je príprava kyseliny mravčej súčasťou komplexu jeho výroby. Je uskutočňovaná rozkladom v procese separácie pentaerytritolu získaného mravčanu sodného alebo vápenatého pôsobením kyseliny sírovej alebo dusičnej. Z rozkladu príslušného mravčanu je kyselina mravčia najčastejšia ako roztok recyklovateľná do stupňa zrušenia alkality reakčného prostredia, teda do stupňa ukončenia alkality reakcie prípravy pentaerytritolu. Vedľajšími nežiadúcimi produktami uvedeného spôsobu výroby kyseliny mravčej je príslušný síran alebo dusičnan kationu alkalického reakčného činidla.

Pri cca 85- až 90 % účinnosti separácie mravčanu vápenatého z jeho celkového množstva vzniknutého v syntéze pentaerytritolu Cannizarovou reakciou a neutralizáciou nezreagovaného alkalického reakčného činidla a pri cca 80- až 90 % výťažku kyseliny mravčej z rozkladu príslušného mravčanu dochádza k značným stratám vo výrobe mravčanu oproti postupom ukončovania reakcie napríklad pôsobením oxidom uhličitým alebo vodným roztokom kyseliny mravčej a octovej odpadajúcimi pri výrobe cyklohexanónu (čs. AO 249 893).

Ukončenie reakcie formaldehydu s acetaldehydom a hydroxidom vápenatým, odpadným produktom z oxidácie cyklohexanu vzduchom s obsahom kyseliny mravčej a kyseliny octovej je uskutočňované tak, že vodný roztok kyselín sa do stupňa neutralizácie dávkuje v takom množstve, aby sa dosiahlo pH výsledného roztoku 4,5 až 7,5, s výhodou 5,5 až 6,5. Výhodou uvedeného postupu je zvýšenie výroby mravčanu vápenatého a zníženie nákladov na čistenie vôd obsahujúcich tieto kyseliny. Na zrušenie alkality reakčného prostredia vyššie uvedeným postupom sa použije 40 až 60 % z celkového množstva odpadných kyselín. Nadbytok je likvidovaný v biologickej čistiaci odpadových vôd.

Analýzou uvedeného postupu sa zistilo, že na prípravu roztokov z reakčného stupňa výroby pentaerytritolu vhodných na spracovanie frakčnou kryštalizáciou na mravčan vápenatý a pentaerytritol je možné veľmi výhodne využiť celé množstvo odpadné-

ho produktu z oxidácie cyklohexánu vzduchom z procesu výroby cyklohexanonu.

Podstatou tohto vynálezu je spôsob prípravy roztokov reakciou formaldehydu s acetaldehydom a hydroxidom vápenatým na technický pentaerytritol a mravčan vápenatý, pričom ukončovanie reakcie sa uskutočňuje pôsobením vodného roztoku kyseliny mravčej a octovej odpadajúcich pri výrobe cyklohexanonu, ktorý je charakterizovaný tým, že suspenzia hydroxidu vápenatého sa do reakčného systému pridáva v dvoch častiach, pričom prvá časť suspenzie hydroxidu vápenatého sa v kontinuálnom reakčnom systéme pridáva k roztoku formaldehydu, acetaldehydu a ich reakčným produktom v množstve zodpovedajúcom mólovému pomeru hydroxidu vápenatého k acetaldehydu 0,50 až 0,8 ku 1,0, druhá časť suspenzie hydroxidu vápenatého a roztok zmesi kyseliny mravčej a octovej vznikajúcich pri výrobe cyklohexanonu v procese oxidácie cyklohexánu vzduchom sa dávkuje do stupňa ukončovania reakcie v množstvách zodpovedajúcich vzniku pH roztoku pred jeho spracovaním na mravčan vápenatý a pentaerytritol 4,5 až 7,5. Vzhľadom na tvorbu formálov pentaerytritolu pri nižších hodnotách pH, alebo na možný priebeh formozačnej reakcie formaldehydu na látky cukornatého charakteru v zásaditom prostredí, najvýhodnejšie je v stupni ukončovania reakcie získať roztoky o hodnote pH 5,5 až 6,5.

Celé množstvo suspenzie hydroxidu vápenatého je možno tiež pridávať v kontinuálnom reakčnom systéme k roztoku formaldehydu, acetaldehydu a ich reakčným produktom do prvého alebo viacerých stupňov systému, napríklad do prvých dvoch alebo prvých troch stupňov. Do stupňa ukončovania reakcie je potom pridávaný iba roztok zmesi kyseliny mravčej a kyseliny octovej z výroby cyklohexanonu v takom množstve, aby vznikol výsledný roztok o pH 4,5 až 7,5. Pri tomto spôsobe prípravy roztokov pentaerytritolu a mravčanu vápenatého k formaldehydu oproti mólovému pomeru týchto reaktantov pri postupe prípravy roztokov s pridávaním suspenzie hydroxidu vápenatého v dvoch prúdoch (druhý prúd do ukončovania reakcie) vytvorené lepšie podmienky na priebeh Cannizzarovej a formozačnej reakcie samotného formaldehydu, ako aj iných nežiadúcich reakcií.

Časť roztoku kyseliny mravčej a octovej z výroby cyklohexanonu (20 až 80 % hmot. z celkového množstva) je tiež možné použiť na prípravu suspenzie hydroxidu vápenatého. Kyseliny sú konvertované na mravčan a octan vápenatý, ktoré sú spolu so suspenziou hydroxidu vápenatého dávkované do roztoku formaldehydu alebo do roztoku formaldehydu, acetaldehydu a ich reakčných produktov. Druhá časť roztoku kyselín je dávkováaná do stupňa ukončovania reakcie

v takom množstve, aby vznikol výsledný roztok o hodnote pH 4,5 až 7,5.

Ak sa v reakčnom stupni výroby pentaerytritolu použije mólový pomer formaldehydu k acetaldehydu vyšší ako 5:1 (najčastejšie 6 až 7,5:1), potom po ukončení reakcie zrušením alkality prostredia je nezreagovaný formaldehyd z roztoku oddeľovaný rektifikačne. Destilátom je zriedený roztok formaldehydu (10 až 10 %-ný) s obsahom metanolu, zvyškom je roztok mravčanu vápenatého, pentaerytritolu a vedľajších produktov reakcie s obsahom formaldehydu, s výhodou pod 0,1 % hmot. V prípade vyššej koncentrácie mravčanu vápenatého v roztoku pred oddeľovaním formaldehydu a hlbšieho zahustenia rektifikovaného roztoku môže dôjsť k vypadávaní mravčanu vápenatého na etážach kolóny. Tejto situácii je možné predísť, ak sa suspenzia hydroxidu vápenatého a roztoku kyselín dávkuje v dvoch prúdoch. Prvý prúd hydroxidu vápenatého sa dávkuje do reakčného stupňa v množstve zodpovedajúcom mólovému pomeru hydroxidu vápenatého k acetaldehydu 0,5 až 0,8:1. Prvý prúd roztoku kyselín sa pridáva do stupňa ukončenia reakcie v množstve pre dosiahnutie pH výsledného roztoku 4,5 až 7,5, s výhodou 5,5 až 6,5. Druhý prúd suspenzie hydroxidu vápenatého a druhý prúd roztoku kyselín sa pridávajú do roztoku po rektifikačnom oddelení formaldehydu v takých množstvách, aby vznikol výsledný roztok o hodnote pH 4,5 až 7,5. Z takto pripraveného roztoku sa mravčan vápenatý a pentaerytritol získajú frakčnou kryštalizáciou.

Použitie postupu prípravy roztokov pentaerytritolu a mravčanu vápenatého podľa vynálezu má viacero výhod. Jednou z nich je využitie technologického zariadenia výroby pentaerytritolu na výrobu mravčanu vápenatého kyslých vôd odpadajúcich z výroby cyklohexanonu. Teda pre komplexné využitie kyslých odpadných vôd na výrobu mravčanu vápenatého nie je potrebné zrealizovať jednoúčelové zariadenie, ktoré by pozostávalo zo stupňov neutralizácie, odparovania, filtrácie a sušenia produktu. Takto sa postupom podľa vynálezu zvýši produkcia mravčanu vápenatého aj oproti AO č. 249 893.

Využitím postupu podľa vynálezu sa zvýši obsah mravčanu vápenatého a celkové množstvo vápenatých solí organických kyselín v roztokoch spracovávaných na mravčan vápenatý a pentaerytritol.

Vyšší obsah zlúčenín alkalických kovov s organickými kyselinami zvyšuje podľa čs. AO č. 193 858, stabilitu di- až polyolov (a teda aj pentaerytritolu) v prítomnosti formaldehydu počas jeho oddeľovania v reakčnej zmesi tlakovou rektifikáciou pri teplotách 100 až 250 °C, s výhodou pri teplotách 120 až 160 °C tým, že uvedenou zlúčeninou sú schopné udržiavať pH na hodnotách 3 až 9 s výhodou 5 až 7. Znižovanie hodnoty pH

podporuje tvorbu nežiadúcich formálov pentaerytritolu, zvyšovanie hodnoty pH pri týchto vysokých teplotách vytvára podmienky pre vzájomnú kondenzačnú reakciu formaldehydu. Koncentrácie mravčanu a octanu vápenatého, ktoré sa dosiahnú postupom podľa tohto vynálezu majú teda v zmysle uvedeného vyšší stabilizačný účinok na reakčné a spracovávané roztoky, pričom zvýšený mólový pomer hydroxidu vápenatého a acetaldehydu negatívne neovplyvní reakčný stupeň výroby pentaerytritolu.

Nie menej významné je zníženie nákladov na výrobu pentaerytritolu (od búranie výroby alebo dovozu kyseliny mravčej).

Výhodnosť použitia postupu podľa vynálezu ilustrujú tiež nasledujúce príklady:

Príklad 1

V procese výroby pentaerytritolu pri molárnom pomere formaldehydu a acetaldehydu 6:1 v prítomnosti hydroxidu vápenatého sa na vzniknutý alkalický reakčný roztok v množstve 15 000 kg/hod., s koncentráciou voľného hydroxidu vápenatého 0,1 mólu/kg roztoku pôsobí vodným roztokom kyselín v množstve 2 950 kg/hod. s obsahom 4,2 % hmot. kyseliny mravčej a 0,9 % hmot. kyseliny octovej, odpadajúcim z procesu separácie vedľajších produktov z reakčnej zmesi po oxidácii cyklohexanu pri výrobe cyklohexanónu. Takto upravený roztok sa vedie na tlakovú rektifikáciu za účelom oddelenia prebytočného formaldehydu. Reakciou prebytočného hydroxidu vápenatého a kyseliny mravčej, prítomnej v použitom vodnom roztoku kyselín vzniká 167 kg/h mravčanu vápenatého. Z mravčanu vápenatého vzniknutého Cannizzarovou reakciou pri syntéze pentaerytritolu a mravčanu vápenatého vzniknutého pri ukončovaní reakcie sa izoluje 571 kg/h s obsahom min. 97 % hmot. mravčanu vápenatého. Separačno-rafinačným procesom sa získa pentaerytritol s obsahom popola max. 0,01 % hmot. a APH testom max. 300. Vzniknutý octan vápenatý odchádza vo vedľajšom produkte výroby tzv. pentasirupoch.

Príklad 2

V procese výroby pentaerytritolu pri molárnom pomere formaldehydu a acetaldehydu 6:1 sa dávkuje do prvého reakčného stupňa hydroxid vápenatý, pričom vzniká 15 000 kg/h alkalického reakčného roztoku s koncentráciou voľného hydroxidu vápenatého 0,1 mólu/kg roztoku. Na tento roztok sa pôsobí 4 500 kg/h vodným roztokom s obsahom 4,2 % hmot. kyseliny mravčej a 0,9 % hmot. kyseliny octovej, odpadajúcim v procese separácie vedľajších produktov z reakčnej zmesi po oxidácii cyklohexanu pri výrobe cyklohexanónu a 61 kg/h hydroxidu vápenatého, pričom vznikne roztok o pH 6,2. Takto upravený reakčný roztok sa ve-

die na tlakovú rektifikáciu na oddelenie prebytočného formaldehydu. Reakciou pri úprave pH reakčného roztoku pridávaného hydroxidu vápenatého a prítomnej kyseliny mravčej v používanom roztoku kyselín vzniká oproti riešeniu podľa príkladu 1 o 74 kg/h viac mravčanu vápenatého, ktorý sa spolu s ostatným mravčanom vápenatým izoluje frakčnou kryštalizáciou s obsahom minimálne 97 % hmot. mravčanu vápenatého. Separačno-rafinačnými procesmi sa získa pentaerytritol s obsahom popola max. 0,01 proc. hmot., s APHA testom max. 300. Vznikajúci octan vápenatý odchádza v tzv. pentasirupoch.

Príklad 3

V procese výroby pentaerytritolu pri molárnom pomere formaldehydu a acetaldehydu 6:1 sa do prvého reakčného stupňa dávkuje vo forme suspenzie 402 kg/h hydroxidu vápenatého, pričom vzniká 15 000 kg/h alkalického roztoku, na ktorý sa pôsobí 4 500 kg/h vodným roztokom s obsahom 4,2 % hmot. kyseliny mravčej a 0,9 % hmot. kyseliny octovej. Získava sa roztok o pH 5,7. Po oddelení prebytočného formaldehydu na tlakovej rektifikačnej kolóne sa izoluje mravčan vápenatý a pentaerytritol analogických a kvalitatívnych parametrov, ako spôsobom prípravy podľa príkladu 2. Octan vápenatý odchádza v tzv. pentasirupoch.

Príklad 4

V procese výroby pentaerytritolu pri molárnom pomere formaldehydu a acetaldehydu 6:1 sa na prípravu suspenzie hydroxidu vápenatého (8 % hmot.) použije 1 550 kg/h odpadných vôd z výroby cyklohexanónu s obsahom 4,2 % hmot. kyseliny mravčej a 0,9 % hmot. kyseliny octovej doplnené používanou vodou. Dávkovanie takto pripraveného množstva suspenzie sa upraví tak, aby získaný alkalický reakčný roztok obsahoval 0,1 mólu/kg roztoku nezreagovaného hydroxidu vápenatého. Na úpravu 15 000 kg/h alkalického reakčného roztoku sa použije 2 950 kg/h odpadných vôd s obsahom 4,2 % hmot. kyseliny mravčej a 0,9 % hmot. kyseliny octovej z výroby cyklohexanónu, ktorých časť sa použila na prípravu suspenzie hydroxidu vápenatého. Prebytočný formaldehyd sa z roztoku oddelí tlakovou rektifikáciou. Vznikne podobne ako spôsobom podľa príkladov 2 a 3 o 74 kg/h mravčanu vápenatého viac, pričom jeho kvalitatívne parametre, ako aj vyrobeného pentaerytritolu sú na úrovni hodnôt uvedených v príklade 1. Octan vápenatý odchádza v tzv. pentasirupoch.

Príklad 5

V procese pentaerytritolu pri molárnom pomere formaldehydu a acetaldehydu 6:1

sa do prvého reakčného stupňa dávkuje prvá časť hydroxidu vápenatého tak, aby sa získal alkalický reakčný roztok s koncentráciou prebytočného hydroxidu vápenatého 0,1 mólu/kg roztoku. Tento roztok v množstve 15 000 kg/h sa upraví 2 950 kg/h odpadných vôd s obsahom 4,2 % hmot. kyseliny mravčej a 0,9 % hmot. kyseliny octovej, odpadajúcich pri separácii vedľajších produktov procesu oxidácie cyklohexánu pri výrobe cyklohexanónu, na pH 6. Upravený roztok sa vedie na tlakovú rektifikačnú ko-

lónu, kde sa odstráni prebytočný formaldehyd. K roztoku zbaveného formaldehydu sa pridá zvyšujúce množstvo používaných odpadných vôd, t. j. 1 550 kg/h a 61 kg/h hydroxidu vápenatého, čím sa získa roztok o $\text{pH} = 6,1$. Frakčnou kryštalizáciou sa získa o 71 kg/h mravčanu vápenatého viac, ako spôsobom podľa príkladu 1. Separačno-rafináčnym procesom získaný pentaerytritol obsahuje max. 0,01 % hmot. popola a APHA test je minimálne 300. Vzniknutý octan vápenatý odchádza v pentasirupoch.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy roztokov spracovávaných na technický pentaerytritol a mravčan vápenatý z formaldehydu, acetaldehydu a hydroxidu vápenatého s výhodou v kontinuálnom reakčnom stupni výroby pentaerytritolu, pozostávajúci z jedného a viacerých stupňov pred ich spracovaním na technický pentaerytritol a mravčan vápenatý, s ukončovaním reakcie vodným roztokom zmesi kyseliny mravčej a kyseliny octovej z výroby cyklohexanónu, vyznačený tým, že suspenzia hydroxidu vápenatého sa k ostávajúcím dvom reaktantom a/alebo k reakčnej zmesi dávkuje v dvoch hlavných prúdoch, pričom prvý prúd sa pridáva do reakčného systému s výhodou do prvého alebo do jeho prvých dvoch alebo troch stupňov v množstve, ktoré zodpovedá vstupnému mólové-

mu pomeru hydroxidu vápenatého k acetaldehydu 0,5 až 0,8:1 a druhý prúd do stupňa ukončovania reakcie a/alebo do reakčnej zmesi po odrekifikovaní formaldehydu spolu s vodným roztokom zmesi kyseliny octovej a kyseliny mravčej v množstve odpovedajúcom pH výsledného roztoku 4,7 až 7,5, s výhodou 5,5 až 6,5, pričom pre hmotnostné množstvo oboch prúdov platí: prvý prúd > druhý prúd, kde prvý prúd > 0, druhý prúd $\geq$ 0.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačený tým, že z celkového množstva vodného roztoku zmesi kyseliny mravčej a kyseliny octovej z výroby cyklohexanónu sa 20 až 80 % hmot. použije na prípravu suspenzie hydroxidu vápenatého.