



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

256742
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 31/24

(22) Prihlášené 30 12 85
(21) [PV 10114-85]

(40) Zverejnené 17 09 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

KOMORA LADISLAV ing. CSc., VANKO MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA,
PALO ONDREJ ing., HUMENNÉ, KOVÁČ JOZEF ing., MICHALOVCE

(54) Spôsob regenerácie formaldehydu z reakčného roztoku pri výrobe pentaerytritolu

1

Rieši sa novým spôsobom regenerácia ne-
zreagovaného formaldehydu z reakčného
roztoku pri výrobe pentaerytritolu, zneutra-
lizovaného organickou kyselinou, najmä ky-
selinou mravčou za vzniku mravčanu vápe-
natého.

Pri tomto spôsobe sa pH reakčného roz-
toku udržiava na konštantnej hodnote v roz-
medzí 3,5 až 7,0 a potom sa po predohriatí
na teplotu 60 až 140 °C, s výhodou na 80 až
95 °C, privádza na rektifikáciu, kde pri tla-
ku 0,3 až 0,6 MPa a pri tlakovom spáde 0,01
až 0,08 MPa sa získa destilát obsahujúci 10
až 16 % hmot. formaldehydu a 2,0 až 4,0 %
hmot. metylalkoholu, ktorý sa po oddelení
metylalkoholu v ďalšej rektifikácii za zní-
ženého alebo atmosférického tlaku vracia
ako regenerovaný vodný roztok formalde-
hydu na opätovné použitie v reakčnej sústa-
ve na výrobu pentaerytritolu.

2

Vynález sa týka nového spôsobu regenerácie nezreagovaného formaldehydu z reakčného roztoku pri výrobe pentaerytritolu, spočívajúceho v rektifikácii reakčného roztoku za zvýšeného tlaku a v nasledujúcom rektifikačnom oddelení metanolu z destilátu, čím sa získa vodný roztok formaldehydu vyhovujúcich vlastností.

Prakticky nejestvuje vhodnejšia cesta na získavanie formaldehydu z reakčného roztoku ako je oddelenie nezreagovaného formaldehydu z reakčného roztoku pomocou rektifikácie. Rektifikácia formaldehydu z jeho vodných roztokov je však veľmi ťažká, a to nielen v dôsledku vzniku nepravých azeotropov o zložení veľmi závislom od pracovného tlaku a iných technologických podmienok rektifikácie, ale aj v dôsledku negatívneho pôsobenia reakčných splodín, najmä pri vyšších teplotách, ktoré si rektifikačné oddelenie formaldehydu vyžaduje.

Problémy súvisiace s vytváraním nepravých azeotropov sú známe, lebo sú obsiahnuté v monografii Walkera J. F.: „Formaldehyde“, II. vyd., New York 1953 v kapitole o rektifikácii roztokov formaldehydu. Rovnováha kvapalina-para zmesi formaldehyd-voda pri zvýšenom tlaku je spracovaná v článku v Žurn. Prikl. Chim. 50 (1), 39, 1977.

Druhá oblasť problémov, sťažujúcich rektifikačné oddelenie formaldehydu z reakčných roztokov z výroby pentaerytritolu, vyplýva z toho, že reakčný roztok sa nesmie dlho vystavovať pôsobeniu vysokých teplôt pri tlakovej rektifikácii formaldehydu. Negatívny vplyv expozície vysokej teploty na reakčný roztok pri výrobe pentaerytritolu sa mnoho razy prejaví aj napriek predchádzajúcej neutralizácii vo zvýšenej tvorbe sirupovitých látok z formaldehydu, čím sa prirodzene zníži výťažnosť regenerácie. Tieto problémy sú akútne hlavne v technológii používajúcej vápenné mlieko na dosiahnutie požadovaného alkalického prostredia v reakcii.

Spôsob oddelenia a regenerácie formaldehydu z reakčného roztoku pri kontinuálnej výrobe pentaerytritolu znesnadňuje aj veľmi prísna požiadavka na obsah formaldehydu v roztoku, odchádzajúcom zospodu rektifikačnej kolóny na ďalšie spracovanie. Tak napr. obsah formaldehydu v tomto roztoku pri výrobe pentaerytritolu nemá presahovať 0,1 % hmot., a preto sa rektifikácia musí uskutočniť tak, aby sa vylúčila možnosť prieniku formaldehydu dospodu rektifikačnej kolóny a tým do odchádzajúceho reakčného roztoku. Vyšší obsah formaldehydu má veľmi nepriaznivý účinok na kryštalizáciu pentaerytritolu, lebo zvyšuje jeho rozpustnosť vo vode. Tým sa nielen znižujú výťažky pentaerytritolu, ale sa zvyšujú aj náklady na čistenie odpadových vôd.

Naznačené problémy nielenže sťažujú rektifikáciu formaldehydu z reakčných roztokov vo výrobe pentaerytritolu, ale za istých

okolností môžu viesť aj k úplnému zlyhaniu rektifikácie a k dlhodobému odstaveniu tohto výrobného uzla v dôsledku znečistenia etáží rektifikačnej kolóny.

Ukázalo sa však, že vhodnou kombináciou technologických podmienok procesu a dodržaním vzájomných relácií sa uvedené ťažkosti odstránia. Prevádzka rektifikácie formaldehydu z reakčných roztokov vo výrobe pentaerytritolu je pri takýchto technologických podmienkach spoľahlivá, a to nielen za ustálených podmienok vo výrobe, ale aj pri krátkodobých bežných prevádzkových poruchách a výkyvoch v chode predchádzajúcich výrobných zariadení reakčnej sústavy a prípravy a nástreku surovín do reakčnej sústavy. Týmto spôsobom sa súčasne zabezpečuje požadovaný ekonomický efekt z prevádzkovania tohto výrobného uzla.

Pri novom spôsobe regenerácie formaldehydu z reakčného roztoku pri výrobe pentaerytritolu, zneutralizovaného organickou kyselinou, najmä kyselinou mravčou, za vzniku mravčanu vápenatého sa pH reakčného roztoku udržiava na konštantnej hodnote v rozmedzí 3,5 až 7,0, s výhodou 5,0 až 6,0 a potom sa po predohriatí na teplotu v rozmedzí 60 až 140 °C, s výhodou 80 až 95 °C, privádza na rektifikáciu, kde pri tlaku 0,3 až 0,6 MPa a pri tlakovom spáde v rozmedzí 0,01 až 0,08 MPa sa získa destilát, obsahujúci 10 až 16 % hmot. formaldehydu a 2,0 až 4,0 % hmot. metylalkoholu, ktorý sa po oddelení metylalkoholu v ďalšej rektifikácii za zníženého alebo atmosférického tlaku vracia ako regenerovaný vodný roztok formaldehydu na opätovné použitie v reakčnej sústave na výrobu pentaerytritolu.

Nový spôsob regenerácie formaldehydu je výhodný najmä pri výrobe pentaerytritolu kondenzáciou formaldehydu s acetaldehydom vo vodnom alkalickom prostredí, lebo najpriaznivejšie výťažky sa dosahujú pri veľkom molárnom prebytku formaldehydu voči acetaldehydu oproti stechiometrickému množstvu formaldehydu. Takýto spôsob výroby pentaerytritolu je však ekonomicky efektívny len vtedy, keď sa nezreagovaný formaldehyd regeneruje s minimálnymi stratami a v kvalite vyhovujúcej pre jeho opätovné použitie v kondenzačnej reakcii.

Pri tomto spôsobe regenerácie formaldehydu sa naspodu kolóny získajú číre vodné roztoky pentaerytritolu a mravčanu vápenatého, obsahujúce maximálne 0,1 % hmot. formaldehydu, takže ďalšie spracovanie roztokov, napr. kryštalizáciou pentaerytritolu, prebieha bez ťažkostí. Obsah sirupovitých látok je nízky a pri rektifikácii sa nezvyšuje, čo je dôležité pre spoľahlivosť a ekonomickú efektívnosť procesu. Tento pozitívny jav môže do istej miery súvisieť s minimalizáciou expozície vysokej teploty na reakčný roztok s vysokým obsahom formaldehydu a so stripovacím účinkom vodných pár zospodu kolóny na studenší nástrek na nástrekovej e-

táži. Vysvetlenie však nie je jednoznačné, lebo zlepšenie rektifikácie je výsledkom komplexného vplyvu optimálnej kombinácie viacerých technologických parametrov vzájomne od seba závislých. Dôležitým prínosom je, že pri týchto technologických podmienkach sa súčasne zabezpečuje aj vyššia prevádzková stabilita rektifikačných operácií, pričom sa všetky nežiadúce látky odstránia z regenerovaného formaldehydu na takú mieru, že nedochádza k ich akumulácii ani v priebehu dlhodobej kontinuálnej prevádzky.

Ďalej sú uvedené príklady nového spôsobu regenerácie formaldehydu, ilustrujúce podmienky procesu a dosiahnuté výsledky.

Príklad 1

Formaldehyd sa v tomto príklade regeneruje z reakčného roztoku vo výrobe pentaerytritolu. Tento roztok obsahuje priemerne 5,0 % hmot. nezreagovaného formaldehydu, 7,9 % hmot. pentaerytritolu včítane dipentaerytritolu, 4,55 % hmot. rozpusteného mravčanu vápenatého, 1,56 % hmot. metylalkoholu, 0,3 % hmot. hydroxidu vápenatého a 0,12 % hmot. sirupovitých látok. Zostatok je voda.

Tento roztok po pridaní kyseliny mravčej na $\text{pH} = 5,2$ sa predohrieva najprv v tepelnom výmenníku roztokom odchádzajúcim zospodu kolóny a potom v parnom predohrievači na teplotu 95°C a pri tejto teplote sa privádza do rektifikačnej kolóny. Množstvo nástreku je priemerne $14\,500 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$. Rektifikácia sa uskutočňuje pri tlaku 0,55 MPa a teplote naspodu kolóny 155°C . Teplota na hlave kolóny je 149°C . Tlakový spád v kolóne 0,04 MPa.

Rektifikácia sa pri týchto podmienkach vedie tak, že obsah formaldehydu v destilá-

te je 14,75 % hmot. Pri týchto podmienkach odchádza zospodu rektifikačnej kolóny číry roztok obsahujúci 0,05 % hmot. voľného formaldehydu a 0,17 % hmot. sirupovitých látok. Destilát okrem formaldehydu obsahuje cca 3,3 % hmot. metylalkoholu, ktorý sa oddeľí od voľného roztoku formaldehydu v ďalšej rektifikačnej kolóne, pracujúcej za vakuu i atmosférického tlaku. Týmto spôsobom sa získa vodný roztok formaldehydu, obsahujúci priemerne $650 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ formaldehydu, čo odpovedá 90 %-nej účinnosti regenerácie.

Príklad 2

Rektifikácia sa uskutočňuje za rovnakých podmienok ako v príklade 1 až na to, že predohrievaním sa zvýšila teplota nástreku na 135°C . Pri tejto teplote sa zvýšil obsah sirupov v odchádzajúcom roztoku zospodu kolóny na 0,4 % hmot. a množstvo regenerovaného formaldehydu sa znížilo priemerne na $615 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$.

Príklad 3

Podmienky regenerácie sú rovnaké ako v príklade 1 až na pracovný tlak a teplotu v rektifikačnej kolóne na oddelenie formaldehydu. Tlak je 0,51 MPa, teplota naspodu kolóny je 150°C , na hlave kolóny je 147°C . Tlakový spád v kolóne je 0,03 MPa. Koncentrácia formaldehydu v destiláte sa znížila na 12 % hmot. Množstvo sirupovitých látok v roztoku odchádzajúcom zospodu kolóny je nezmenené, obsah formaldehydu je priemerne 0,07 % hmot. Po rektifikačnom oddelení metanolu z destilátu sa formaldehyd kontinuálne privádza do reakčnej časti výroby.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob regenerácie formaldehydu z reakčného roztoku pri výrobe pentaerytritolu, zneutralizovaného organickou kyselinou, najmä kyselinou mravčou za vzniku mravčanu vápenatého, vyznačujúci sa tým, že pH reakčného roztoku sa udržiava na konštantnej hodnote v rozmedzí 3,5 až 7,0, s výhodou 5,0 až 6,0 a potom sa po predohriatí na teplotu 60 až 140°C , s výhodou 80 až 95°C , privádza na rektifikáciu, kde pri tlaku v

rozmedzí 0,3 až 0,6 MPa a pri tlakovom spáde 0,01 až 0,08 MPa sa získa destilát, obsahujúci s výhodou 10 až 16 % hmot. formaldehydu a 2,0 až 4,0 % hmot. metylalkoholu, ktorý sa po oddelení metylalkoholu v ďalšej rektifikácii za zníženého alebo atmosférického tlaku vracia ako regenerovaný vodný roztok formaldehydu na opätovné použitie v reakčnej sústave na výrobu pentaerytritolu.