



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

209 994

(11) (B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 04 11 76
(21) PV 7107-76

(51) Int. Cl.³ C 07 C 53/02

// C 05 D 3/00

// C 05 D 9/02

(40) Zverejnené 30 04 81

(45) Vydané 31 08 82

(75)

Autor vynálezu KOUDELKA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA
STŘEŠINKA JOZEF ing. CSc., PRIEVIDZA
MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY

MAREK JIŘÍ ing., NIŽNÝ HRABOVEC
RIDARSKÝ ANDREJ ing., HUMENNÉ a
BOBOK JÁN ing., NOVÁKY

(54) Spôsob spracovania mravčanov

Vynález rieši spôsob spracovania mravčanov z reakcií formaldehydu s aldehydmi a/alebo ketónmi v alkalickom prostredí.

Príslušný mravčan sa spracuje rozkladom vhodnou anorganickou kyselinou, napr. kyselinou dusičnou, čím sa uvoľní kyselina mravčia a vytvorí sa napr. mravčan vápenatý. Reakčná zmes sa podstatne zahustí a zároveň sa z nej oddestiluje uvoľnená kyselina mravčia. Tento destilát sa ďalej buďto spracuje na koncentrovanú kyselinu mravčiu, alebo sa vedie späť do hlavného procesu k neutralizácii reakčného roztoku z reakcie formaldehydu s vyšším aldehydom alebo ketónom. Zvyškový koncentrát možno s výhodou spracovať pri výrobe kombinovaného hnojiva alebo priamo použiť, napr. v poľnohospodárstve.

Predmetom vynálezu je spôsob spracovania mravčanov z reakcií formaldehydu s aldehydmi a/alebo ketónmi v alkalickom prostredí.

Vyššie alkoholy, napr. pentaerytritol, trimetylolpropán, neopentylglykol a iné, sa bežne vyrábajú reakciou formaldehydu s aldehydmi a/alebo ketónmi, napr. s acet-aldehydom, n-butyraldehydom a inými. Reakcia prebieha vo vodnom alkalickom prostredí, pričom ako alkalická zložka sa najčastejšie používa hydroxid alkalického kovu alebo alkalickéj zeminy, napr. hydroxid sodný alebo vápenatý. S ohľadom na technologické podmienky reakcie sa tejto alkalickéj zložky pridáva do reakčnej zmesi malý prebytok oproti teoreticky potrebnému množstvu, spravidla do 20 %. Tento prebytok je treba po ukončení reakcie neutralizovať vhodnou kyselinou napr. kyselinou sírovou, mravčou, kyslíčnikom uhličitým a pod.

Ako vedľajší produkt prebiehajúcich reakcií vzniká ión kyseliny mravčej, ktorý s prítomnou alkalickou zložkou vytvára príslušný mravčan, napr. sodný alebo vápenatý. Podľa zvoleného technologického postupu sa potom mravčan v priebehu ďalšieho spracovania rozkladá, alebo získava ako vedľajší produkt vo forme tuhej látky, suspenzie, alebo roztoku.

Značný problém predstavuje ekonomické využitie tohto vedľajšieho produktu. Možno ho použiť priamo ako silážne konzervačné činidlo, previesť na hydrosulfit a spracovať pri výrobe papiera alebo použiť ako jednu zo surovín pri výrobe kyseliny mravčej. Pritom je však značným problémom spracovanie reakčnej zmesi vzniklej pôsobením silnej kyseliny na mravčan.

Ak sa podľa bežne používaného postupu užije pre rozklad kyselina sírová, získava sa po oddelení vody a kyseliny mravčej značný objem síranu, napr. vápenatého, ktorý nenachádza využitie a predstavuje obtiažny odpad. Ak podľa čs. autorského osvedčenia č. 161 163 rozkladáme mravčan pôsobením kyseliny dusičnej, fosforečnej alebo ich zmesi s cieľom získať ako vedľajší produkt príslušný dusičnan alebo fosforečnan vo forme tuhej fázy, narážame na značné manipulačné potiaže, vyžadujúce veľký počet operácií a relatívne zložitú zariadenie (filtrácia alebo odstreďovanie, sušenie, doprava tuhých látok, atď.).

Podľa tohto vynálezu sa spôsob spracovania mravčanov, vzniknutých z reakcií formaldehydu s aldehydmi a/alebo ketónmi s 2 až 5 atómami uhlíka v alkalickom prostredí, tvoriacimi vodorozpustné vápenaté soli uskutočňuje tak, že reakčná zmes sa zahustí odparením vody a kyseliny mravčej na obsah anorganických solí 40 až 98 % hmot. a na obsah kyseliny mravčej v kvapalnej fáze 1 až 48 % hmot., s výhodou 1 až 10 % hmot. vzniknutý koncentrát sa pridáva k reakčnej zmesi pre prípravu zmesi dusičnanu amónneho s dusičnanom vápenatým a/alebo kombinovaného hnojiva tak, že pomer sušiny koncentráta k sušine reakčnej zmesi je 0,01 až 0,1 pred zahustením a/alebo granuláciou reakčnej zmesi, alebo sa spracuje známym spôsobom, s výhodou na kvapalné hnojivo, a časť alebo celé množstvo destilátu, s výhodou po ďalšom zakonzentrovaní

209 994

najmenej na 60 % hmot. kyseliny mravčej, sa vedie na neutralizáciu reakčnej zmesi z reakcie formaldehydu s aldehydmi a/alebo ketónmi v takom množstve, aké odpovedá 0,8 až 1,2 - násobku stechiometrického pomeru neutralizačnej reakcie kyseliny mravčej a alkálie prítomnej v reakčnej zmesi pred jej neutralizáciou, alebo sa spracuje známym spôsobom, napríklad na koncentrovanú kyselinu mravčiu.

Takýto postup má oproti doterajším rad podstatných výhod. Tým, že sa proces zahusťovania nevedie až do štádia oddeleného získavania vedľajšieho produktu vo forme tuhej fázy, sa technologický postup, značne zjednoduší, a to bez újmy na kvalite produktu. Naopak, po zahutnení reakčnej zmesi až do takej hĺbky, že obsahuje anorganické soli ešte sčasti alebo celkom rozpustené sa jednak vyhneme obtiažným dopravným a dešiacim procesom, jednak ponechávame v roztoku alebo suspenzii ešte určitý podiel kyseliny mravčej, ktorý pri použití v poľnohospodárstve má ďalšie priaznivé účinky. Prísada kyseliny mravčej výrazne zlepšuje konzervačné a dezinfekčné vlastnosti vedľajšieho produktu, napr. pri jeho použití ako hnojiva, prísady do hnojiva alebo pre iný poľnohospodársky účel.

Vhodnou voľbou obsahu kyseliny mravčej v násade môžeme pritom určovať koncentráciu získanej kyseliny v širokom rozmedzí, od veľmi zriedenej až po koncentráciu, odpovedajúcu azeotropickej zmesi. V prípade potreby je možné zaradiť ďalší technologický stupeň a získať kyselinu mravčiu o prakticky ľubovoľnej koncentrácii.

Takto získaná kyselina mravčia sa pritom môže použiť buď priamo ako neutralizačné činidlo pre ukončenie reakcie pri výrobe vyššieho alkoholu, alebo sa ďalej spracuje na iné účely.

Takýmto spôsobom sa potrebná neutralizačná kyselina získa spracovaním vlastného medziproduktu, do reakčnej zmesi sa nezavádza cudzia látka (ako napr. pri použití kyseliny sírovej) a technicko - ekonomické parametre takéhoto postupu sú oveľa priaznivejšie s ohľadom na lepšie využitie surovín a energií v porovnaní so známymi postupmi.

Príklad 1

K suspenzii 50 dielov mravčanu vápenatého, získaného ako vedľajší produkt pri výrobe pentaerytritolu, 50 dielov vody a 2 dielov močoviny pridávanej pre potlačenie oxidačného pôsobenia kyseliny dusičnej sa za miešania a chladenia pridáva postupne 53,5 dielu 65 %-nej kyseliny dusičnej. Reakčná zmes sa odparením zahusť tak, že sa získa 63 dielov destilátu o koncentrácii HCOOH 35 % hmot. a 109 dielov zvyšku, ktorý obsahuje 55 % hmot. dusičnanu vápenatého a 7,3 % kyseliny mravčej. Destilát sa pridáva k reakčnej zmesi z reakcie formaldehydu s acetaldehydom vo vodnom prostredí o koncentrácii Ca(OH)_2 1 % hmot. tak, aby sa zneutralizovalo celé množstvo prítomného Ca(OH)_2 , to znamená v pomere 3,7 dielu destilátu na 100 dielov reakčnej zmesi.

Koncentrát dusičnanu vápenatého sa pridáva k reakčnej zmesi na výrobu liadku C 33 v takom pomere, že celkový obsah dusičnanu vápenatého v hotovom produkte je 6 % hmot.

Príklad 2

K násade 50 dielov mravčanu vápenatého, 50 dielov 35 %-nej kyseliny mravčej a 2 dielov močoviny sa za miešania a chladenia postupne privádza 53,5 dielu 65 %-nej kyseliny dusičnej. Reakčná zmes sa zahustí pri tlaku 50 kPa na 65 dielov destilátu o koncentrácii HCOOH 58 % hmot. a 100 dielov koncentráta s obsahom 60 % dusičnanu vápenatého a 9,5 % HCOOH . Destilát sa ďalej použije pre výrobu koncentrovanej kyseliny mravčej, koncentrát sa spracuje ako kvapalné hnojivo.

Príklad 3

Mravčan vápenatý, získaný ako vedľajší produkt pri výrobe pentaerytritolu, sa spracuje rovnako ako v príklade 1. Destilát sa zakoncentruje na obsah kyseliny mravčej 60 až 65 % hmot. a pridáva sa k reakčnej zmesi pri výrobe pentaerytritolu tak, aby sa dosiahlo výsledné pH zmesi v rozmedzí 5,0 až 6,0. Koncentrát dusičnanu vápenatého sa pridáva k reakčnej zmesi na výrobu kombinovaného hnojiva v takom množstve, aby celkový obsah dusíka v zmesi bol 10 až 13 % hmot.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob spracovania mravčanov, vzniknutých z reakcií formaldehydu s aldehydmi a/alebo ketónmi s 2 až 5 atómami uhlíka v alkalickom prostredí, tvoriacimi vodorozpusťné vápenaté soli, vyznačujúci sa tým, že reakčná zmes sa zahustí odparením vody a kyseliny mravčej na obsah anorganických solí 40 až 98 % hmot. a na obsah kyseliny mravčej v kvapalnej fáze 1 až 48 % hmot., s výhodou 1 až 10 % hmot., vzniknutý koncentrát sa pridáva k reakčnej zmesi pre prípravu zmesi dusičnanu amónneho a dusičnanom vápenatým a/alebo kombinovaného hnojiva tak, že pomer sušiny koncentráta k sušine reakčnej zmesi je 0,01 až 0,1, pred zahustením a/alebo granuláciou reakčnej zmesi, alebo sa spracuje známym spôsobom, s výhodou na kvapalné hnojivo, a časť alebo celé množstvo destilátu, s výhodou po ďalšom zakoncentrovaní najmenej na 60 % hmot. kyseliny mravčej, sa vedie na neutralizáciu reakčnej zmesi z reakcie formaldehydu s aldehydmi a/alebo ketónmi v takom množstve, aké odpovedá 0,8 až 1,2 -násobku stechiometrického pomeru neutralizačnej reakcie kyseliny mravčej a alkálie prítomnej v reakčnej zmesi pred jej neutralizáciou, alebo sa spracuje známym spôsobom, napríklad na koncentrovanú kyselinu mravčiu.