



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

205 668

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 15 01 79

(21) PV 298-79

(51) Int. Cl.³ C 07 C 47/058

(40) Zverejnené 29 08 80

(45) Vydané 01 09 83

(75)

Autor vynálezu KOMORA LADISLAV ing. CSo., PRIEVIDZA

BOBOK JÁN ing. a

MACHO VENDELÍN ing. DrSo., NOVÁKY

(54)

Spôsob stabilizácie formaldehydu v roztokoch

Vynález rieši spôsob stabilizácie formaldehydu v roztokoch pri teplotách nad 100 °C, najmä pri tlakovom oddestilovaní, alebo rektifikácii formaldehydu z roztokov z výroby diolov až polyolov.

Stabilizácia formaldehydu sa uskutočňuje tak, že sa na roztok formaldehydu pri teplotách 100 až 300 °C pôsobí aspoň jednorázove kyslíkom alebo ozónom, pričom sa tento privádza čistý alebo v zmesi s inertným plynom v množstve aspoň 1 dm³ na 1 kg formaldehydu.

Vynález rieši spôsob stabilizácie formaldehydu v roztokoch pri teplotách nad 100 °C, najmä pri tlakovom oddestilovaní, alebo rektifikácii formaldehydu z roztokov z výroby diolov až polyolov.

Pri tepelnom namáhaní roztokov formaldehydu pri teplotách nad 100 °C, ktoré prihádzajú do úvahy najmä pri reakciách formaldehydu za zvýšenej teploty nad 100 °C a to napr. pri výrobe akroleínu z acetaldehydu a formaldehydu, prípadne pri jeho tlakovej rektifikácii z vodných roztokov za účelom zakonzentrovania formaldehydu, prípadne za účelom jeho odstránenia z vodných roztokov za účelom izolácie hlavného produktu a to napr. pri výrobe di- až polyolov, dochádza k stratám formaldehydu tvorbou kondenzátov z formaldehydu formóz.

Nakoľko z priemyselného hľadiska najčastejšie dochádza k oddeľovaniu formaldehydu z reakčných roztokov polyolov, podrobnejšie sa rozoberá tento prípad.

Di- až polyoly sa priemyselne výhodne pripravujú kondenzáciou formaldehydu s iným aldehydom a/alebo ketónom v zásaditom prostredí. Reakcia je všeobecná v tom zmysle, že takýmto spôsobom je možné kondenzovať všetky aldehydy alebo ketóny, ktoré majú aspoň jeden vodík na α -uhlíku, vzhľadom ku karbonylovej skupine.

Vodíky sa postupne nahrádzajú metylovou skupinou z formaldehydu, pričom po úplnej substitúcii vodíkov sa reakcia ukončuje redukciou karboxylovej skupiny zmiešanou Cannizzarovou reakciou, za súčasnej oxidácie formaldehydu na kyselinu mravčiu. Týmto spôsobom sa z formaldehydu a z acetaldehydu pripravuje pentaerytritol, z propionaldehydu 1,1,1-trimetyloletán, z izobutyraldehydu - neopentylglykol, z cyklohexanómu 2,2,6,6-tetrametylcyklohexanol a pod. /E. Berlou, R. H. Barth, J. E. Snow: The Pentaerythritols, Reinhold Publ. Co., New York 1958; J. F. Wallker: Formaldehyde, Am. Chem. Soc. Monograph Series, New York 1953/. Za účelom dosiahnutia čo najvyššieho výťažku žiadaného produktu je výhodné pracovať s prebytkom formaldehydu. Prebytok býva 30 až 250%, vzhľadom k teoretickému množstvu. Pri týchto vysokých molárnych prebytkoch formaldehydu bolo by neekonomické nadbytočný formaldehyd chemicky alebo tepelne odstraňovať, a preto sa tento z reakčných roztokov po neutralizácii získava spravidla tlakovou destiláciou /Brit. pat. 757 564/. Tlaková destilácia, t.j. destilácia nad teplotou 100 °C je nutná z dôvodov rovnováhy formaldehyd - metylénglykol - voda, v dôsledku ktorej sa do 100 °C destilát neobohacuje formaldehydom, ale vodou.

Pri zvýšených teplotách ovšem dochádza v kyslom prostredí, najmä pri pH menšom ako 4, k reakcii formaldehydu s alkoholmi, a v zásaditom prostredí zasa ku konverzii formaldehydu na sirupy. Zatiaľ čo potlačenie tvorby formálov z di- až polyolov odstraňuje spôsob podľa čs. A0 č. 193 858, potlačenie tvorby sirupov z formaldehydu pri zvýšených teplotách nad 100 °C zatiaľ nebol popísaný. Z uvedených dôvodov sa oddeľovanie formaldehydu riešilo kompromisom a to používali sa čo možno najnižšie teploty, resp. veľmi krátke doby pobytu v kolóne. Uvedené opatrenia však kladú zvýšené nároky na konštrukciu rektifikačnej kolóny a nepriaznivo ovplyvňujú deliacu účinnosť rektifikačnej kolóny.

Uvedené nevýhody odstraňuje použitie spôsobu podľa tohoto vynálezu, pri ktorom sa uskutočňuje spôsob stabilizácie formaldehydu v roztokoch pri teplotách nad 100 °C, najmä pri tlakovom oddestilovaní, alebo rektifikácii formaldehydu z roztokov z výroby diolov až polyolov tak, že sa na roztok formaldehydu pri teplotách 100 až 300 °C pôsobí aspoň jednorázove kyslíkom alebo ozónom, pričom sa tento privádza čistý alebo v zmesi s inertným plynom alebo kvapalinou v množstve aspoň 1 dm³ na 1 kg formaldehydu, s výhodou vo forme vzduchu a/alebo zlúčenín, z ktorých sa kyslík pri zvýšenej teplote uvoľňuje.

Výhodou postupu podľa tohto vynálezu je, že prítomnosť kyslíka počas destilácie, rektifikácie, prípadne počas tepelného namáhania roztoku inhibuje resp. retarduje tvorbu kondenzátov z formaldehydu. Tým v porovnaní s predchádzajúcim stavom sa môže pracovať pri vyšších teplotách, resp. dlhšiu dobu, čo je z hľadiska oddeľovania formaldehydu výhodné a nakoniec znamená nižšie straty získaného formaldehydu, respektíve jeho vyššie výťažky. Prítomnosť kyslíka teda jednak zabezpečí vyššie výťažky formaldehydu, jednak nakoľko zabráňuje tvorbe sirupov z formaldehydu, umožňuje získať produkt o vyšších kvalitatívnych ukazateľoch, resp. vo väčšom množstve z dôvodov zníženia strát počas čistenia surového produktu. Pritom je postup pomerne jednoduchý, pretože nepotrebuje prídavky iných látok, ktoré môžu jednak ovplyvniť vlastnosti produktu a zvyšovať náklady na ich zakúpenie.

Roztok formaldehydu, ktorý sa má podrobiť spracovaniu pri zvýšenej teplote môže byť slabý kyslý až neutrálny, najlepšie s pH 4 až 7.

V prípade, že sa tepelné namáhanie robí v autokláve, na zamedzenie tvorby sirupov stačí po nadávkovaní roztoku formaldehydu natlačiť vzduch, a to tak, aby bol jeho tlak vyšší ako 100 kPa. Zvlášť výrazne sa tvorby sirupov pripravuje za prítomnosti solí slabých kyselín, ako je to pri výrobe polyolov. Pritom zrejme okrem tlaku bude záležať tiež od molárneho pomeru formaldehydu ku kyslíku. Pokusy sa robili v 1,5 l autokláve z nerez, pričom ako násady sa používalo 200 ml roztoku formaldehydu z výroby polyolov. V tomto prípade stačilo dotlačiť autokláv na 303 kPa vzduchom a v priebehu 24 hodín pri teplote 150 °C nevznikali sirupy z formaldehydu a produkt bol vodojasný. V prípade, keď sa pri uvedenej teplote pracovalo len pri atmosférickom tlaku vzduchu na začiatku vyhrievania autoklávu v priebehu 3 hodín vznikli z formaldehydu sirupy a roztok bol tmavohnedý so sirupovitým karamelovým zápachom.

V prípade, že sa použil čistý kyslík, stačilo na dosiahnutie rovnakého efektu tlak 100 kPa. Zníženie tlaku umožnila tiež prítomnosť omónu alebo peroxidov.

V prípade, že sa tepelné namáhanie roztoku formaldehydu robilo pri jeho rektifikácii na rektifikačnej kolóne, vovádzal sa do varáka vzduch v množstve 1 l/h pri nástreku 300 ml roztoku/h pri rektifikácii pri tlaku 500 kPa.

Pri uvedenom spôsobe sa rektifikáciou získalo 95 až 98 % z nastrekaného formaldehydu, pričom roztok z varáka bol číry, vodojasný, prípadne len slabý žltkavý.

Uvedený spôsob zaručuje stabilitu formaldehydu bez ohľadu na použité teploty a dobu tepelného namáhania, čím sa podstatne znížia spotrebné normy formaldehydu na tonu produk-

tu.

Hoci v príkladoch sa uvádza len spôsob stabilizácie formaldehydu v roztokoch polyolov, je zrejmé, že uvedený spôsob sa bude dať aplikovať v rôznych roztokoch formaldehydu, ktoré sú vystavené tepelnému namáhaniu, pri teplotách nad 100 °C.

Príklad 1

Meranie tepelnej stability formaldehydu sa robí v 1,5 l nerezovom autokláve. Autokláv je opatrený magnetickým kotvovým miešadlom, teplomerom, manometrom a dvoma ventilmi na vzorkovanie kvapalnej a plynnej fázy.

Otáčky miešadla sa regulujú stabilizátorom otáčok.

Vyhrievanie autoklávu je cirkuláciou silikónového oleja pomocou termostatu cez plášť autoklávu.

Reakčná zmes sa nasáva do autoklávu za studena pomocou vákua, pričom cirkulácia silikónového oleja započala po jeho vyhriatí na žiadanú teplotu zapnutím cirkulačnej pumpy.

Výsledky pokusov sú zahrnuté v tabuľke 1.

Ako z výsledkov zhrnutých v tabuľke 1 vidno v závislosti od reakčnej teploty vzniká z formaldehydu rôzne množstvo sirupov. Pokusy 1 až 4 sú robené ako štandardné bez prídavkov.

Do druhej skupiny sa zoradili pokusy, kde sa prídavkom kyslíka a to či už vo forme vzduchu, s čistým kyslíkom alebo ozónom, dosiahol vysoký inhibičný a retardačný účinok na tvorbu sirupov z formaldehydu.

Tu so zvyšovaním počiatočného tlaku vzduchu od 2,7 do 300 kPa, klesá množstvo sirupov z formaldehydu, pričom za tlaku viac ako 200 kPa už ani za 7 resp. 12 hodín nevznikajú sirupy.

Rovnakého účinku sa dosiahne za prídavku kyslíka 100 kPa resp. 75 kPa ozónu.

Tabuľka 1

Vplyv reakčnej teploty na tvorbu sirupov z formaldehydu. Ako surovina použitý reakčný roztok z prípravy pentaerytritolu s molárnym pomerom formaldehydu - acetaldehyd 11 : 1 v koncentrácii 15,0 % hmot. formaldehydu, 0,16 % hmot. sirupy, 7,65 % hmot. monopentaerytritolu, 0,08 % dipentaerytritolu a 8,0 % hmot. mravčanu vápenatého. Násada 500 g.

205 888

Číslo pokusu	Reakčná teplota (°C)	Reakčná doba (h)	Prídavok druh	Tlak	Tvorba konden- zátov formal- dehydu (% hmot.)
1	100	6,0	0	0	0
2	120	6,0	0	0	5
3	140	3,0	0	0	50,0
4	160	0,5	0	0	40,0
5	140	3,0	vzduch	2,7 kPa	56,0
6	140	3,5	vzduch	100 kPa	50,0
7	140	4,0	vzduch	200 kPa	42,0
8	140	7,0	vzduch	300 kPa	0,0
9	140	12,0	vzduch	400 kPa	0,0
10	140	10,0	kyslík	100 kPa	0,0
11	140	10,0	ozón	75 kPa	0,0

Príklad 2

Rektifikácia formaldehydu za reakčného roztoku z výrobní pentaerytritólu sa robí na 30 patrovej rashigom plnenej kolóne dĺžky 5 m a priemeru 80 mm, s nástrekom 10 l/h roztoku pri teplote 150 °C. Zatiaľ čo päťový produkt z kolóny bol pri normálnej rektifikácii nahnedlý, za kontinuálneho privádzania vzduchu do varáku kolóny, odt'ah z varáka nezahnedol, je vodojasný a nebol prírastok sirupov medzi nástrekom a odt'ahom produktu. Na kolóne sa rektifikuje rovnakým spôsobom reakčný roztok z prípravy tetrametylolocyklohexanolu. Roztok obsahuje 3 % hmot. formaldehydu. Po rektifikácii na kolóne sa získa hlavný produkt s obsahom 10 % hmot. formaldehydu a päťový produkt s obsahom menej ako 0,1 % hmot. formaldehydu. Produkt za prítomnosti vzduchu je číry bez sirupov z formaldehydu. Zatiaľ, čo za prítomnosti kyslíka nevznikajú sirupy z formaldehydu a produkt je vodojasný, bez prítomnosti kyslíka, produkt je žltý až nahnedlý a obsahuje sirupy z formaldehydu 10 až 15 % hmot. z nadávkovaného množstva formaldehydu.

Príklad 3

Do železného autoklávu sa nadávkuje 250 ml 10 % formaldehydu obsahujúceho 1 % kyseliny mravčej. Tepelným namáhaním roztoku pri teplote 180 °C za 60 minút sa vytvorí 30 % kondenzátov z formaldehydu. V prípade, že sa do autoklávu na začiatku vyhrievania autoklávu privedú 300 kPa vzduchu, sirupy z formaldehydu nevznikajú.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob stabilizácie formaldehydu v roztokoch pri teplotách nad 100 °C, najmä pri tlakovom oddestilovaní, alebo rektifikácii formaldehydu z roztokov z výroby diolov až polyolov, vyznačujúci sa tým, že sa na roztok formaldehydu pri teplotách 100 až 300 °C pôsobí aspoň jednorázove kyslíkom alebo ozónom, pričom sa tento privádza čistý alebo v zmesi s inertným plynom v množstve aspoň 1 dm³ na 1 kg formaldehydu.