



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

207 820

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 28 12 77

(21) PV 8881-77

(51) Int. Cl. ³ C 07 C 31/24

(40) Zverejnené 29 06 79

(45) Vydané 01 12 83

(75)

Autor vynálezu SABADOŠ JÚLIUS ing., CSo.,

ZLACKÝ ALOJZ ing. a

LIHVÁR MILAN ing., MICHALOVCE

(54) Spôsob získavania pentaerytritolu a mravčanu alkalického kovu a/alebo zeminy

1

Tento vynález popisuje spôsob získavania pentaerytritolu a mravčanu alkalického kovu a/alebo zeminy z matečného lúhu získaného pri spracovaní reakčného roztoku pentaerytritolu, pripraveného kondenzáciou formaldehydu s acetaldehydom v prítomnosti hydroxidov alkalických kovov a/alebo zemín.

Pentaerytritol a mravčan alkalického kovu, ktoré vznikajú podľa rovníc:



sú z vodného roztoku pripraveného v reakcii, oddeľované zakoncentrovávaním a frakčnou kryštalizáciou. Po separácii mravčanu alkalického kovu a pentaerytritolu však tieto hlavné produkty reakcie zostávajú aj v matečnom lúhu a ich množstvo zodpovedá rozpustnosti uvedených produktov pri teplote kryštalizácie. Na ich separáciu z matečného lúhu je používaných viacero technologických postupov.

Podstatou jap. patentu 67 - 025510 je spracovanie matečného lúhu so zmesou lineárnych alebo cyklických jednomočných alkoholov, lineárnych alebo cyklických uhľovodíkov alebo so zmesou ketónov a/alebo éterov v prítomnosti takého množstva vody, aby sa mravčan alkalického kovu rozpustil na nasýtený roztok pri 0 až 30 °C, z ktorého sa vypadnu-

207 820

tý pentaerytritól oddelí. Separáciu mravčanu z matečného lúhu je možné previesť podľa jap. pat. 69 - 30485 pomocou jednomocných alkoholov alebo zmesou jednomocných alkoholov pri 0 až 30 °C v prítomnosti dostatočného množstva vody, potrebného na rozpustenie pentaerytritolu. Pôsobením zmesi acetónu - alkanolu, s výhodou použitia metanolu alebo etanolu (NSR pat. 2204146) alebo samotného metanolu (Brit. pat. 848632) na matečný lúh, s obsahom pentaerytritolu, mravčanu sodného alebo vápenatého a 50 až 80 % vody, dochádza k vypadávaniu mravčanu sodného alebo vápenatého, ktorý po odfiltrovaní, premytí a vysušení je používaný ako konečný produkt. Oddestilovaním metanolu, resp. zmesi acetónu a alkanolu z filtrátu sa získa vodný roztok, z ktorého je možné pentaerytritól získať kryštalizáciou, alebo ako vodný roztok sa vracia späť do procesu separácie. Aby nedochádzalo v procese separácie ku kumulácii nečistôt, časť vodného roztoku pentaerytritolu sa kanalizuje.

Znáмым postupom získavania pentaerytritolu (skrátene PE) z vodných roztokov obsahujúcich 3 až 15 % PE a 1,5 až 35 % soli hydroxidov alkalických kovov a/alebo zemín a karboxylových kyselín ($C_1 - C_6$) podľa pat. US 3,766,277 je ich kontinuálne spracovanie pôsobením azeotropickej zmesi terebutanolu a vody, ktoré je založené na vytvorení vodného rafinátu a vodno-alkanolového extraktu, z ktorého sa PE získa pridaním vody a oddestilovaním azeotropickej zmesi terebutanol-voda. Spoločným znakom spracovania matečných lúhov podľa pat. US 2,533,737, a čs. AO 151303 je ich odparenie do sucha, poprípade podľa čs. AO na minimálne možný obsah vody. Uvedené postupy sa líšia ako v používaní rôznych extrahovadiel, pomocou ktorých sa od PE, mravčanu vápenatého alebo sodného oddelia sirupovité látky tak, aj ďalším spracovaním získanej zmesi. Známe sú aj postupy, kde matečný lúh obsahujúci PE, $Ca(HCOO)_2$ a sirupovité látky je spracovávaný zahusťovaním na 30 až 45 % obsah vody a po ochladení zakonzentrovaného lúhu na 20 až 25 °C je vykryštalizovaná zmes PE a $Ca(HCOO)_2$ odfiltrovaná a recyklovaná do separačného procesu. Spracovanie matečného lúhu s vyšším obsahom formálov PE je predmetom AUST. pat. 224475, podľa ktorého je matečný lúh najskôr zakonzentrovaný v prítomnosti minerálnych kyselín pri teplote blízkej teplote varu a koncentrát je neutralizovaný a sa horúca zbavený nerozpustných podielov. Ochladením roztoku vypadne kryštalický PE, ktorý sa z roztoku oddeľuje filtráciou. Filtrát je odparovaný do sucha a pentaerytritól monoformál sa z neho získa destiláciou alebo extrakciou.

Predmetom tohoto vynálezu je zjednodušený spôsob získavania pentaerytritolu a mravčanu alkalického kovu a/alebo zeminy z matečného lúhu, získaného pri spracovaní reakčného roztoku pentaerytritolu, pripraveného reakciou formaldehydu s acetaldehydom a hydroxidom alkalického kovu a/alebo zeminy, vyznačujúci sa recyklovaním časti matečného lúhu zo surovej kryštalizácie do reakčného roztoku a odvádzaním ostávajúcej časti matečného lúhu z procesu výroby pre iné použitie. Recyklovaná časť matečného lúhu je privádzaná do reakčného systému ako vstupujúca surovina, alebo je zmiešavaná s reakčným roztokom, vystupujúcim z reakčného systému, alebo je spracovávaná kombináciou týchto dvoch postupov. Schémy prípravy roztokov a možný postup ich spracovania sú znázornené

né na obr. 1 a 2.

Recyklovaný prúd sa spracuje spolu s reakčným roztokom, pričom ako prvý sa z roztoku získa mravčan príslušného alkalického kovu. Prúd recyklovaný za reakčný systém sa môže pridávať do roztoku medzi reakčný a kryštalizačný stupeň procesu. Miesto, kde je ho výhodné pridávať, závisí od spôsobu spracovania. V prípade odstraňovania v reakcii, nezreagovaného formaldehydu pred zahusťovaním roztoku (obr. 1) je výhodné recyklovaný prúd pridávať do roztoku medzi stupeň, v ktorom sa odstraňuje formaldehyd a stupeň, v ktorom sa roztok koncentruje. Mravčan alkalického kovu sa získa horúcou filtráciou zakonzentrovaného na PE nasýteného roztoku. Ak sa zakonzentrovanie roztoku prevádza v prítomnosti formaldehydu, je výhodné recyklovaný prúd pridávať k roztoku po neutralizácii kondenzačného činidla, prípadne po odstránení nerozpustných podielov z roztoku. Mravčan alkalického kovu sa získa zo zahusteného roztoku obsahujúceho formaldehyd, ktorý sa v nasledujúcom stupni procesu z roztoku odstráni napr. rektifikáciou. (Obr. 2). Pentaerytritol sa v oboch prípadoch získa zo suspenzie vzniknutej v kryštalizačnom stupni procesu. Aby nedochádzalo ku kumulácii nečistôt (cukornaté produkty reakcie), časť matečného lúhu sa z procesu odvádza, alebo je separátne spracovaná niektorým zo známych postupov. V celkovej schéme postupu podľa tohoto vynálezu je na obr. 1 a 2 plnými čiarami vyznačený najvýhodnejší postup, prerušovanými čiarami sú naznačené alternatívne možnosti separácie hlavných produktov reakcie.

Postupom podľa tohto vynálezu sa dosiahne značné zjednodušenie procesu, vylúčenie používania a regenerácie extrahovadiel pri nižších stratách oboch produktov. Ďalšou výhodou je zníženie spotreby technologickej vody a významné šetrenie energie.

Na ilustráciu uvedieme nasledujúce príklady:

Príklad 1: K reakčnému roztoku v množstve 126 kg/h pripravenému reakciou formaldehydu, acetaldehydu a hydroxidu vápenatého (molárny pomer 6:1:0,6), ktorý obsahuje 8,5 % pentaerytritolu, 5,4 % mravčanu vápenatého a 4,28 % formaldehydu, po odstránení formaldehydu tlakovou rektifikáciou (získa sa 26 kg/h 20 % formaldehydu) sa pridá 35 kg/h matečného lúhu s obsahom 9,2 % pentaerytritolu a 11,7 % mravčanu vápenatého. Zahusťovaním takto pripraveného roztoku sa získa roztok nasýtený na pentaerytritol pri 80 °C, pričom vypadnutý mravčan vápenatý v množstve 5,6 kg/h sa oddelí horúcou filtráciou. Schladením filtrátu vykryštalizuje pentaerytritol, ktorý sa ako surový produkt v množstve 10,2 kg/h (93 % obsah pentaerytritolu) oddelí filtráciou. Z celkového množstva 45 kg/h filtrátu, t.j. matečného lúhu zo surovej kryštalizácie je 35 kg/h recyklované a 10 kg/h je odvádzané aby sa zabránilo kumulácii nečistôt. Uvedeným postupom sa dosiahne 88,6 % účinnosť izolácie pentaerytritolu.

Príklad 2: Reakčný roztok v množstve 127,5 kg/h pripravený z formaldehydu, acetaldehydu, hydroxidu vápenatého a časti matečného lúhu zo surovej kryštalizácie v množstve 10 kg/h, ktorý obsahuje 9,03 % pentaerytritolu, 6,25 % mravčanu vápenatého a 4,08 % formaldehydu, sa zmieša s druhou časťou matečného lúhu v množstve 25 kg/h a takto

získaný roztok sa za vákua zahusťuje. Odparením 63,4 kg/h vody, filtráciou 5,5 kg/h vypadnutého mravčanu vápenatého a odstránením formaldehydu tlakovou rektifikáciou (destilátom je 28,5 kg/h, 17,2 % formaldehydu) sa získa roztok, ktorého ochladením vykryštalizuje pentaerytritol. Filtráciou suspenzie dostaneme 10,8 kg/h surového pentaerytritolu (88 % pentaerytritolu), čo predstavuje 90 % účinnosť izolácie. Z matečného lúhu po surovej kryštalizácii je 9,2 kg/h odvádzané, aby sa nekumulovali nečistoty a 35 kg/h je recyklované do reakčnej a separačnej časti.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob získavania pentaerytritolu a mravčanu alkalického kovu a/alebo zeminy z matečného lúhu, získaného pri spracovaní reakčného roztoku pentaerytritolu pripraveného reakciou formaldehydu, acetaldehydu a hydroxidu alkalického kovu a/alebo zeminy, vyznačujúci sa tým, že mravčan alkalického kovu a pentaerytritol sa získava zahusťovaním a frakčnou kryštalizáciou roztoku pripraveného tak, že z celkového množstva matečného lúhu zo surovej kryštalizácie pentaerytritolu obsahujúceho 8 až 45 % mravčanu alkalického kovu a/alebo zeminy a 6 až 15 % pentaerytritolu rozdeleného na dva alebo tri prúdy, je prvý prúd v množstve 0 až 90 % privádzaný do roztoku medzi reakčný a kryštalizačný stupeň procesu výroby, s výhodou jeho pridávanie pred koncentrovaním roztoku, druhý prúd v množstve 0 až 90 % je recyklovaný do reakčného systému v niektorom zo surovinových prúdov alebo samostatne, tretí prúd v množstve 10 až 80 % je odvádzaný z procesu výroby.
2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že pri zahusťovaní roztoku pentaerytritolu a mravčanu v prítomnosti formaldehydu, je prvý prúd s výhodou pridávaný pred zahusťovaním a odstraňovaním formaldehydu z roztoku.
3. Spôsob podľa bodov 1 alebo 2, vyznačujúci sa tým, že z prúdu odvádzaného z procesu výroby sa známymi postupmi získa kryštalický pentaerytritol alebo zmes kryštálov, pentaerytritolu a mravčanu alkalického kovu a/alebo zemín a získané produkty sa pridávajú do roztoku pred surovú alebo čistú kryštalizáciu pentaerytritolu, alebo sú použité mimo výrobný proces pentaerytritolu.



