

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(18)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

252393
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 07 C 31/24

[22] Prihlášené 05 12 85
[21] [PV 8894-85]

[40] Zverejnené 18 12 86

[45] Vydané 15 10 88

[75]

Autor vynálezu

LICHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE, OLEJNÍK VINCENT ing.,
STRÁŽSKE, BINDAS JÁN, VRANOV, ČORNÝ JOZEF, HUMENNÉ,
KOMORA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA

[54] Spôsob zníženia obsahu alebo odstránenia vápnika z roztokov
pentaerytritolu

1

2

Rieši sa spôsob zníženia obsahu alebo odstránenia vápnika z roztokov pentaerytritolu.

Na roztok surového pentaerytritolu sa pôsobí zmesou oxidu uhličitého a amoniaku alebo jeho vodným roztokom, prípadne uhličitanom alebo hydrogénuhličitanom amonným. Prevedením vápnika do vodonerozpustnej soli sa najčastejšie robí po predchádzajúcom odstránení farebných zlúčenín z roztoku surového pentaerytritolu pevnými adsorbentami, napríklad aktívnym uhlím. Suspenzia adsorbenta a uhličitanu vápenatého sa oddelí najvýhodnejšie filtráciou.

Vynález rieši spôsob zníženia obsahu alebo odstránenie vápnikového iónu z roztokov tzv. surového pentaerytritolu, spracovaných v procese jeho rekryštalizácie.

Surový pentaerytritol, ktorý sa získa frakčnou kryštalizáciou roztokov vyrobených v reakčnom stupni výroby pentaerytritolu, obohatených o pentaerytritol a/alebo mravčan vápenatý recyklovaním zmesných solí alebo vodných roztokov zo stupňa separácie pentaerytritolu a mravčanu vápenatého, obsahuje v závislosti od spôsobu separácie rôzny obsah mravčanu vápenatého. Anorganické nečistoty, v tomto prípade kationy vápnika, majú negatívny vplyv na kvalitu technického pentaerytritolu. Spôsobujú zákal alkydových živíc (Müller H. Fette Seizen — Austrichnutel 58, 174 (1956), Gourley S. Dunlop W., Journal of the oil colour chemists association 40, 40 (1957)). Prítomnosťou mravčanu vápenatého je tiež veľmi negatívne ovplyvnená teplota topenia a stabilita technického pentaerytritolu. Pri jeho spracovaní na laky dochádza pri zvýšených teplotách k jeho rozkladu.

Mravčan vápenatý, ktorý negatívne ovplyvňuje kvalitu technického pentaerytritolu, zostáva v surovom pentaerytritone čiastočne v kryštalickom stave alebo ve vodorozpustnej forme vo vlhkosti koláča.

Najvýznamnejším spôsobom zníženia jeho obsahu v surovom pentaerytritone je jeho rekryštalizácia v deiónovej vode najčastejšie uskutočňovaná rozpúšťaním surového pentaerytritolu v parnom kondenzáte a/alebo v roztoku nenasýtenom na pentaerytritol pri teplotách 80 — 110 °C. Úplné odstránenie vápnikového kationu je možné dosiahnuť na katexoch (čs. pat. č. 100 891).

Známy je spôsob odstraňovania mravčanu alkalického kovu elektrodialýzou (US pat. č. 3 779 883). Využíva sa tiež spôsob zrážania vápnikového kationu do vodnerozpustnej formy pôsobením kyseliny fosforečnej a oxálovej s následnou filtráciou zrazeniny. Zníženie obsahu kryštalického mravčanu vápenatého sa tiež dosiahne premývaním koláča surového pentaerytritolu deiónovou vodou, vodným roztokom obsahujúcim pentaerytritol (matečné lúhy z rekryštalizácie surového pentaerytritolu) alebo znížením koncentrácie kryštalického mravčanu v suspenzii surového pentaerytritolu pridaním vody alebo matečného lúhu z čistej kryštalizácie.

Z uvedených postupov sa priemyselne najčastejšie používa kombinovaný postup zníženia obsahu vápnikového iónu premývaním koláča surového pentaerytritolu parným kondenzátom a/alebo matečným lúhom z rekryštalizácie surového pentaerytritolu a odstraňovania zbytkového vápnika na katexoch, alebo zrážaním kyselinou oxálovou, prípadne fosforečnou s následnou filtráciou oxalátu alebo fosforečnanu vápenatého.

Nevýhodou postupu s katexom je, že pri regenerácii katexu odpadá značné množstvo

kyslých odpadných vôd (najčastejšie sa regenerácie uskutočňuje kyselinou chlorovodíkovou), po neutralizácii ktorých sa zvyšuje soľnosť odpadových vôd z výroby pentaerytritolu. Výhodnejší je postup, keď sa v stupni odstraňovania vápnika použije kyselina oxálová alebo fosforečná, problémy sú s ich zaškoľovaním.

Pri štúdiu možnosti odstraňovania vápnika z roztokov surového pentaerytritolu sa zistilo, že na odstránenie vápnika je možné s výhodou použiť odpadné produkty z iných výrob.

Predmetom tohto vynálezu je spôsob zníženia obsahu alebo odstránenie vápnikového iónu z roztokov pentaerytritolu, ktoré sú pripravené rozpúšťaním surového pentaerytritolu v parnom kondenzáte a/alebo v matečnom lúhu z rekryštalizácie surového pentaerytritolu. Vyznačuje sa tým, že roztok surového pentaerytritolu, ktorý je nasýtený na pentaerytritol pri teplotách 70 až 100 °C a obsahuje $7 \cdot 10^{-4}$ až 0,23 mólu mravčanu vápenatého sa pôsobí zmesou oxidu uhličitého a amoniaku v množstve 0,7 až 5 mólov týchto zlúčenín na jeden mól mravčanu vápenatého. Z roztoku je vápnikový ión vyzrážaný na nerozpustný uhličitán vápenatý, ktorý sa následne od roztoku oddelí, najčastejšie filtráciou. V prípade, že do okruhu rekryštalizácie surového pentaerytritolu je zaradený stupeň rafinácie na zníženie alebo odstránenie farebnosti roztoku (odstránenie farebných zlúčenín zo vzájomnej kondenzačnej reakcie samotného formaldehydu) je výhodné najprv v roztoku uskutočniť proces zníženia alebo odstraňovania farebných látok, najčastejšie pevnými adsorbentami, napríklad práškovým aktívnym uhlím. Po odfarbovaní roztoku sa následne zráža vápnikový ión pôsobením zmesi oxidu uhličitého a amoniaku a suspenzia adsorbentu a uhličitánu vápenatého sa od roztoku odseparuje, najčastejšie filtráciou.

V závislosti od množstva, respektíve prebytku zmesi oxidu uhličitého amoniaku k potrebnému stechiometrickému množstvu na vyzrážanie vápnika dochádza k zníženiu obsahu vápnika alebo k jeho úplnému odstráneniu z roztoku surového pentaerytritolu.

Ako zrážacie činidlo je možné namiesto zmesi oxidu uhličitého a amoniaku použiť uhličitán amonný alebo hydrogen uhličitán amonný. Výhodné je na uvedený účel použiť zmes oxidu uhličitého a vodný roztok amoniaku, najčastejšie ako odpadný produkt z vodných vypierok výroby amoniaku. Oproti doteraz používaným postupom znižovania obsahu alebo odstraňovania vápnika z roztokov surového pentaerytritolu je výhodou postupu podľa vynálezu využitie odpadných, lacných produktov z iných technológií, zlepšenie ekologických podmienok (odstránenie regenerácie katexu kyselinami a tým aj kyslého regeneračného odpadného roztoku).

Príklad 1

K 200 g vodného roztoku pentaerytritolu s obsahom vápnika 0,34 % hmot. sa pri laboratornej teplote za atmosférického tlaku pridá 5 g 25% vodného roztoku amoniaku a na zmes sa pôsobí 0,9 g CO_2 po dobu 5 min. Po odfiltrovaní uhličitanu vápenatého sa vo filtráte komplexometrický nedokázala prítomnosť vápnika.

Príklad 2

K 200 g vodného roztoku pentaerytritolu s obsahom vápnika 0,34 % hmot. sa pri laboratornej teplote za atmosférického tlaku a stáleho miešania pridá 1,63 g uhličitanu amonného. Po odfiltrovaní uhličitanu vápenatého sa vo filtráte komplexometricky nedokázala prítomnosť vápnika.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob zníženia obsahu alebo odstránenia vápnika z roztokov pentaerytritolu pripravených rozpúšťaním surového pentaerytritolu v parnom kondenzáte a/alebo v matečnom lúhu z rekryštalizácie surového pentaerytritolu vyznačujúci sa tým, že na vodný roztok surového pentaerytritolu s obsahom $7 \cdot 10^{-4}$ až 0,23 mólu mravčanu vápenatého sa pôsobí oxidom uhličitým a amoniakom,

alebo jeho vodným roztokom, respektíve uhličitanom alebo hydrogenuhličitanom amonným v množstve 0,7 až 5 mólov, s výhodou 0,8 až 1 mólov uvedených zlúčenín na jeden mól mravčanu vápenatého a vzniknutý uhličitan vápenatý sa oddelí filtráciou, s výhodou spolu s adsorbentom cukornatých látok a farebných zlúčenín, prítomných v roztoku surového pentaerytritolu.