



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

195415

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 31/24

/22/ Prihlášené 22 12 75
/21/ /PV 8741-75/

(10) Zverejnené 31 05 79

(45) Vydané 15 05 82

(75)

Autor vynálezu

SABADOŠ JULIUS ing., LICHVÁR MILAN ing. a ZLACKÝ ALOIZ ing.,
MICHALOVCE

(54) Spôsob spracovania roztokov obsahujúcich pentaerytritól

1

Vynález popisuje spôsob kontinuálneho spracovania roztokov vzniknutých pri výrobe pentaerytritolu z formaldehydu a acetaldehydu v alkalickom prostredí, ktorý obsahuje hlavne pentaerytritól a mravčan vápenatý. Teoreticky 4 móly formaldehydu, 1 mól acetaldehydu a pol móla hydroxidu vápenatého ho dávajú 1 mól pentaerytritolu a pol mólu mravčanu vápenatého. V reakcii však vznikajú aj vedľajšie produkty polykondenzácie aldehydov, takže skutočný výťažok pentaerytritolu je nižší. Separácia hlavného produktu pentaerytritolu od mravčanu vápenatého je však z reakčného roztoku veľmi náročná, nakoľko obe látky sa svojimi rozpustnosťami, za prevádzkových podmienok, líšia len veľmi málo. Metóda spracovania reakčného roztoku podľa čs. patentu 151 303 využíva tú skutočnosť, že rozpustnosť mravčanu vápenatého v reakčnom roztoku sa zmenou teploty mení len veľmi málo a rozpustnosť pentaerytritolu so stúpajúcou teplotou narastá rýchlejšie a teda po schladení nasýteného roztoku časť pentaerytritolu vypadne, ostávajúce značné množstvo rozpusteného pentaerytritolu v roztoku je však už veľmi ťažko separovateľné a aj s použitím extračného činidla nevedie k uspokojivým výsledkom. Pritom je metóda podľa spomínaného patentu, okrem nízkej účinnosti separovateľnosti, náročná aj na energiu a na pomocné suroviny /extrahovadlo/. Sú známe aj spôsoby spracovania reakčného roztoku, pri ktorom sa podstatná časť vápnikového iónu z reakčného roztoku, ktorý je vo forme vzniknutého mravčanu vápenatého, odstráni prídavkom vhodného množstva kyseliny sírovej a vznikajúci síran vápenatý sa

2

odseparuje. Uvoľnená kyselina mravčia sa buď nezužítkuje alebo sa získava extrakciou roztoku /franc. patent č. 1 243 747/. Nevýhodou tohoto spôsobu je, že vzniknutý síran vápenatý nemá praktické využitie.

Podľa tohoto vynálezu je oddelenie pentaerytritolu a mravčanu vápenatého z roztoku ľahko prevediteľné a s dobrým výťažkom. Objavený spôsob spracovania roztoku pentaerytritolu, získaného reakciou formaldehydu s acetaldehydom v alkalickom prostredí hydroxidu vápenatého sa vyznačuje tým, že pentaerytritól, vzniknutý v reakcii, sa pôsobením formaldehydu čiastočne prevedie na rôzne zlúčeniny /formály pentaerytritolu/, ktoré majú podstatne vyššiu rozpustnosť ako samotný pentaerytritól. Ďalšie spracovanie roztokov až po odstránenie podstatnej časti mravčanu vápenatého je teda prevádzkané za prítomnosti formaldehydu a vzniknutých formálov.

Spracovanie roztoku za prítomnosti voľného formaldehydu a formálov je výhodné z toho dôvodu, že zahustenie roztoku, v ktorom je prítomný pentaerytritól a mravčan vápenatý, je možné previesť s odparením väčšieho množstva vody na podstatne koncentrovanejšie roztoky ako za neprítomnosti formaldehydu bez obáv, že z roztoku vypadne suspenzia pentaerytritolu. Vypadnutá suspenzia mravčanu vápenatého z takto zahusteného roztoku je odseparovaná na vhodnom separačnom zariadení /filter, odstredivka/, a filtrát sa zbaví formaldehydu pri zvýšenej teplote, za súčasného rozpadu zlúčenín formaldehydu s pentaerytritólom a po ochladení filtrátu

na nízku teplotu vypadne z roztoku podstatná časť pentaerytritolu.

Formaldehyd na jednej strane je príčinou zvýšenia rozpustnosti pentaerytritolu a na druhej strane znižuje rozpustnosť mravčanu vápenatého, takže je možné dosiahnuť väčšieho rozdielu v ich rozpustnosti v roztoku, čím sa docielia zvýšenie výťažnosti najmä pentaerytritolu a pri spracovaní roztokov podľa tohoto vynálezu nie je potrebné používať extrakčné činidlá ako je to nutné pri spracovaní reakčných roztokov, v ktorých počas zahusťovania nie je prítomný formaldehyd.

Tento vynález je zvlášť výhodné použiť, keď roztoky, z ktorých sa má získať pentaerytritól, sa pripravujú s prebytkom formaldehydu oproti stechiometrickému pomeru, napríklad 5 až 20 molov formaldehydu na jeden mol acetaldehydu a tento formaldehyd sa neodstraňuje z reakčného roztoku rektifikáciou pred zahusťovaním, ale sa ďalej spracováva za prítomnosti prebytočného formaldehydu.

Tiež je možné do roztoku pripraveného na zakoncentrovávanie, ktorý neobsahuje voľný formaldehyd, pridať určité množstvo formaldehydu a zahusťovanie prevádzkať za jeho prítomnosti.

Nасыtený vodný roztok mravčanu vápenatého a pentaerytritolu, bez formaldehydu, obsahuje pri teplote 20 °C približne 10 % pentaerytritolu a 10 % mravčanu vápenatého. Vodný roztok, ktorý naproti tomu obsahuje 20 % formaldehydu, môže obsahovať približne 47 % pentaerytritolu, ale iba 5 % mravčanu vápenatého.

Podľa doteraz známych postupov bol prebytočný formaldehyd z reakčného roztoku odstraňovaný rektifikáciou /US patent 2 951 095, brit. patent 742 159, NSR patent 1 190 925/ a oddeľovanie pentaerytritolu od mravčanu bolo prevádzkané za neprítomnosti voľného formaldehydu. Separácia pentaerytritolu a mravčanu z reakčného roztoku bola preto veľmi neuspokojivá.

Podľa tohoto vynálezu roztok obsahujúci pentaerytritól, formály pentaerytritolu, mravčan vápenatý a voľný formaldehyd je zahusťovaný odparovaním za vakuu. Zo zahusťovaného roztoku, v ktorom je pentaerytritól rozpustený /koncentrácia pentaerytritolu sa pohybuje na hranici jeho rozpustnosti/ je odseparovaný vypadnutý mravčan vápenatý a až potom bude filtrát zbavený voľného a rozkladom formálov získaného formaldehydu

a nakoniec je vykryštalizovaný pentaerytritól.

Tento spôsob spracovania roztokov pentaerytritolu je možné použiť aj pri použití iného hydroxidu alkalických kovov, resp. alkalických zemín v reakcii, na oddelenie pentaerytritolu od vzniknutého príslušného mravčanu.

Tiež je ho možné použiť pri oddeľovaní mravčanu vápenatého od iných polyhydroxylových zlúčenín, ktoré vznikajú reakciou formaldehydu s vyššími aldehydmi a/alebo ketónmi v alkalickom prostredí hydroxidu vápenatého, aby sa zabránilo súčasnému vypadávaní hydroxylových zlúčenín a mravčanu vápenatého.

P r í k l a d 1

Reakciou 7 molov zriedeného formaldehydu a jedného molu acetaldehydu a cca 0,6 molov vápna pri teplotách 20 až 40 °C sa získa roztok, ktorý obsahuje 10 % pentaerytritolu, 6,5 % mravčanu vápenatého a 7 % formaldehydu. Tento roztok je za vakuu zahusťovaný na cca 30 % východzieho množstva. Z roztoku vypadne cca 80 % mravčanu vápenatého. Po odstránení formaldehydu z filtrátu /tlakovou destiláciou/ za súčasného rozpadu formálov a po jeho ochladení na teplotu 20 °C, získame cca 77 % celkového množstva pentaerytritolu už po prvom stupni zahusťovania. Kryštalizácia pentaerytritolu bola prevádzkaná v dvoch stupňoch a to pri teplote 60 °C bola oddelená jedna časť vypadnutého suspenzie a filtrát z tohoto roztoku bol ochladený na 20 °C a pri tej teplote bola oddelená druhá časť vypadnutého pentaerytritolu.

P r í k l a d 2

72 dielov matečného lúhu s asi 10 % pentaerytritolu a cca 10 % mravčanu vápenatého, ktorý zostal po technickom procese výroby pentaerytritolu /po oddelení hlavných množstiev pentaerytritolu a mravčanu vápenatého/ je doplnený 12 dielmi 36 % formaldehydu. Tento roztok je za vakuu odparený na približne 25 dielov. Z takto zahusťovaného roztoku je odseparovaná suspenzia mravčanu vápenatého a z filtrátu je po odstránení formaldehydu a po jeho ochladení, vykryštalizovaná podstatná časť pentaerytritolu. Celková účinnosť separácie v reakcii vzniknutého pentaerytritolu, použitím postupov uvedených v príkladoch 1 a 2, je 90 až 95 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob spracovania roztokov obsahujúcich pentaerytritól, vzniknutých reakciou formaldehydu s acetaldehydom v alkalickom prostredí za súčasného vzniku mravčanu alkalického kovu alebo kovu alkalických zemín, vyznačujúci sa tým, že sa odparuje roztok, obsahujúci vedľa pentaerytritolu, mravčanu, vody a vedľajších produktov kondenzácie formaldehydu aj rozpustnosť pentaerytritolu, zvyšujúci voľný formaldehyd koncentrácie 0,01 až 10,0 kmol/m³, s výhodou 5,0 kmol/m³, na 15 až 70 % pôvodného objemu, s výhodou

na 30 % pôvodného objemu, pri teplotách odparovania 30 až 100 °C, s výhodou pri teplote 55 °C, oddeli sa vypadnutý mravčan, filtrát sa zbaví voľného formaldehydu a formaldehydu vzniknutého rozkladom formálov rektifikáciou alebo chemickou cestou a pentaerytritól sa z roztoku vykryštalizuje.

2. Spôsob spracovania roztokov obsahujúcich pentaerytritól podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že kryštalizácia pentaerytritolu je prevádzkaná dvojestupňovo.