

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 103701

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 01.12.76 (P. 1941'8)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.10.77

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1979

Int. Cl.² C07C 47/12

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Eugeniusz Sługocki, Krystyna Wójtowicz, Czesław Masal,
Reinhold Szolc, Stefan Nikiel, Henryk Struzik

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe „Kędzierzyn”,
Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób oczyszczania gliksalu

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania gliksalu zawierającego duże ilości takich zanieczyszczeń jak kwasy organiczne, związki barwne i spolimeryzowane, produkty korozji oraz nieprzereagowane reagenty.

W procesie katalitycznego utleniania glikolu etylenowego w temperaturach 300–400°C powstaje złożona mieszanina reagentów o wysokiej reaktywności chemicznej, której wydzielenie z gazów w aspekcie technicznym i ekonomicznym naraża na duże trudności.

Aczkolwiek sposoby wydzielania produktów z gazów poreakcyjnych są znane, to jednak wysoka reaktywność gliksalu zwłaszcza w obecności zanieczyszczeń nawet w temperaturze otoczenia stwarza wiele problemów, których opanowanie uzależnione jest głównie od szybkiego i skutecznego sposobu usunięcia zanieczyszczeń obecnych w wodnym roztworze gliksalu. Ponadto stopień usunięcia zanieczyszczeń ma duży wpływ na jakość produktów uzyskiwanych z gliksalu, na przykład na jakość środków apretarskich dla włókiennictwa lub w przemyśle farmaceutycznym i papierniczym.

Zanieczyszczeniami surowego gliksalu są: niecałkowicie przereagowany gliksal etylenowy $(CH_2CH)_2$, aldehyd mrówkowy $HCHO$, kwas mrówkowy $HCOOH$, kwas glikolowy $CH-CH_2-COOH$, kwas gliksalowy $HOC-COOH$ oraz zanieczyszczenia barwne i produkty korozji. Ponadto gliksal w roztworze wodnym w obecności zanieczyszczeń tworzy czterohydroksyetan oraz nierozpuszczalne polimery, tracąc w ten sposób całkowicie swoje cechy użytkowe.

Mieszanki polimerów reagują z większością produktów tak, jak monomer gliksalu z zanieczyszczeniami o charakterze kwaśnym powodując przemiany roztworów gliksalu podczas przechowywania, co doprowadza również do utraty wartości użytkowych gliksalu.

Usunięcie zanieczyszczeń kwaśnych oraz związków powodujących barwę surowego gliksalu można przeprowadzić różnymi sposobami.

Znane są sposoby oczyszczania wodnych roztworów gliksalu otrzymanych przez utlenienie glikolu etylenowego. W patencie japońskim nr 6325132 opisano sposób usuwania zanieczyszczeń barwnych za pomocą

węgla aktywnego z jednoczesnym oddestylowaniem glioksalu surowego, jednakże otrzymany roztwór glioksalu ma tendencję do zabarwienia się po pewnym czasie. Ponadto tą drogą nie można otrzymać glioksalu wolnego od składników kwaśnych.

Inne sposoby odbarwiania roztworów glioksalu polegają na stosowaniu silnych utleniaczy, jak 30% roztworów nadtlenu wodoru, lodowatego kwasu octowego i nadsiarczanu potasowego oraz ozonu przy czym otrzymany roztwór filtrowany jest przez węgiel aktywny. Oczyszczanie glioksalu poprzez poddanie go redukcji z bisulfitem sodowym, a następnie rozkład otrzymanego połączenia podane zostało w patencie czeskim nr 138358.

Znane są również sposoby oczyszczania glioksalu przy użyciu wymienniczy jonowych. Patent RFN nr 1154081 podaje sposób oczyszczania surowych wodnych roztworów dwualdehydów i dwuketonów, otrzymanych przez utlenienie acetaldehydu wodnym roztworem kwasu azotowego, zawierających 6% kwasów, przez kontaktowanie się tych roztworów z żywicami anionowymiennymi, które zawierają drugo i trzeciorzędowe grupy lub czwartorzędowe grupy amoniowe w postaci soli bikarbonatowej.

Patent brytyjski nr 1272592 dotyczy katalitycznego procesu utlenienia w fazie parowej związków hydroksylowych do odpowiednich związków karbonylowych, przeprowadzenia produktów utleniania w wodny roztwór glioksalu oraz oczyszczenia otrzymanych wodnych roztworów glioksalu. Surowy wodny roztwór glioksalu zawiera 41% glioksalu, poniżej 1% kwasów organicznych, około 3% formaldehydu i mniej niż 0,8% glikolu etylenowego. Z roztworu glioksalu, formaldehyd usuwa się przez przedmuchiwanie w przeciwnym kierunku gazem w temperaturze od 90–140°C. Zanieczyszczenia kwasów organicznych usuwa się przez kontakt roztworu glioksalu z anionitem słabo zasadowym. Stosuje się wymienniczy Amborlite IRA-93. Oczyszczony roztwór glioksalu zawiera poniżej 0,1% formaldehydu, poniżej 0,2% kwasów organicznych i poniżej 0,8% glikolu etylenowego.

Opisane sposoby oczyszczania glioksalu dotyczą roztworów glioksalu zawierających małe ilości zanieczyszczeń. Ponadto stosowanie normalnych złóż stałych regenerowanych współprądowo podwyższa koszty inwestycyjne i eksploatacyjne instalacji oczyszczania glioksalu.

Istotą wynalazku jest sposób oczyszczania glioksalu, zwłaszcza glioksalu otrzymanego w procesie katalitycznego utlenienia glikolu etylenowego, zawierającego duże ilości związków kwaśnych, barwnych, nieprzereagowanego glikolu etylenowego lub związków ich wzajemnej przemiany. Wysoka reaktywność chemiczna zarówno glioksalu jak zanieczyszczeń powoduje, że nawet w temperaturze pokojowej zachodzą reakcje, w wyniku których spada zawartość glioksalu w roztworze wodnym, co znacznie podraża koszty jego wytwarzania. Tym niekorzystnym zjawiskom skutecznie zapobiega niniejszy wynalazek, który polega na tym, że ogranicza się dalszy stopień przemiany glioksalu z zanieczyszczeniami poprzez usunięcie związków kwaśnych na wymienniczych jonowych typu silnie zasadowych anionitów na bazie kopolimeru styren-dwuwinylbenzen zawierających jako czynne grupy, czwartorzędowe grupy amoniowe, oraz typu słabo zasadowych anionitów na bazie kopolimeru styren-dwuwinylbenzen zawierających trzeciorzędowe grupy aminowe w ten sposób, że w procesie periodycznym stosuje się mieszaninę anionitów, a w procesie ciągłym stosuje się złożę wielowarstwowe słabo i silnie zasadowych anionitów, a stopień przemiany glioksalu z zanieczyszczeniami ogranicza się tak, że reakcję odkwaszania zatrzymuje się przed osiągnięciem w mieszaninie reakcyjnej wartości pH poniżej 5,0, najlepiej 4±0,5.

W procesie periodycznym stosuje się mieszaninę silnie i słabo zasadowych anionitów w stosunku 1 : 2–20, a w procesie ciągłym stosuje się złożę wielowarstwowe silnie i słabo zasadowych anionitów użytych w stosunku 1 : 2–20.

Dalsza istota sposobu polega na tym, że kolejno lub jednocześnie przeprowadza się operacje odgazowania, odkwaszania i odbarwiania bądź w sposób periodyczny, przy czym stosunek glioksalu do mieszaniny wymienniczy jonowych oraz węgla aktywnego wynosi odpowiednio 1 : 0,1–1 : 0,005–0,2 najlepiej 1 : 0,4 : 0,02, bądź w sposób ciągły charakteryzujący się obecnością złóż wielowarstwowych słabo, średnio lub silnie zasadowych anionitów, przy czym regenerację prowadzi się najlepiej w przeciwnym kierunku. Stwarza to elastycznie pracujący układ, gdyż w zależności od charakteru, rodzaju oraz ilości zanieczyszczeń można zmieniać bądź rodzaj i typ wymienniczy jonowego, bądź ich wzajemne stosunki w mieszaninie lub w warstwie złoża. Ponadto technologię złoża wielowarstwowego złożonego z anionitu silnie zasadowego na bazie kopolimeru styren-dwuwinylbenzen zawierającego czwartorzędowe grupy amoniowe oraz anionitu słabozasadowego zawierającego trzeciorzędowe grupy aminowe regenerowanego przeciwnie do przepływu w porównaniu z normalnymi złożami stałymi cechują takie zalety jak oszczędność aparatury, zmniejszenie wymogów przestrzennych, oszczędność substancji regenerujących, wzrost zdolności wymiennej oraz zmniejszenie ilości ścieków.

Przykład 1. Oczyszczanie glioksalu o zawartości części kwaśnych w przeliczeniu na kwas szczawiowy powyżej % wagowych, przeprowadza się sposobem periodycznym przedstawionym bliżej na schemacie (fig. 1).

Surowy gliksal o zawartości 4,72% wagowych kwasów w przeliczeniu na kwas szczawiowy, pH wynoszącym 1,4 i barwie 2350 APHA wprowadza się przewodem 5 do mieszalnika 1, zaopatrzonego w mieszałło 2, barbotkę 3 i węzownicę wodno parową 4. Pierwszą operacją oczyszczania jest odgazowanie azotem, który doprowadzony jest przewodem 6 w temperaturze 20–40°C. Następną operacją jest jednocześnie usuwanie zanieczyszczeń kwaśnych oraz barwnych przy użyciu wymienniczy jonowych na przykład anionitów słabozasadowych zawierających trzeciorzędowe grupy aminowe. Po osiągnięciu pH 3,3 zawartość mieszalnika szybko spuszcza się przewodem 8 na wirówkę 9. Odkwaszony gliksal zawierający 0,31% części kwaśnych w przeliczeniu na kwas szczawiowy o barwie 650 APHA kieruje się przewodem 11 do operacji końcowego odbarwiania w mieszalniku 12 o analogicznej konstrukcji jak mieszalnik 1. Po wprowadzeniu węgla aktywnego przez właz 13 prowadzi się odbarwienie w temperaturze 30–50°C w czasie 30–60 minut. Po tym czasie zawartość mieszalnika kieruje się przewodem 14 na wirówkę 15, skąd gotowy gliksal przewodem 16 spływa do zbiornika utylizacyjnego 17. Gotowy gliksal posiada 0,30% wagowych części kwaśnych w przeliczeniu na kwas szczawiowy, barwę 70 APHA, pH 3,5.

Anionit po wirówce 9 kieruje się przewodem 10 do kolumny 18, w której wymywa się resztki gliksalu przy użyciu wody doprowadzonej przewodem 19. Zawiesinę anionitu w wodzie przetłacza się przewodem 19 do typowej kolumny regeneracyjnej 20, gdzie prowadzi się regenerację współprądową przy pomocy 2% roztworu wodorotlenku sodu doprowadzonego przewodem 21. Dawka regeneracyjna wynosi 120 gram 100% wodorotlenku sodowego na litr anionitu. Następnie nadmiar środka regenerującego wypłukuje się wodą w ilości około 11 litrów na litr wymiennicza.

Przykład II. Surowy gliksal zawierający 4,72% wagowych części kwaśnych w przeliczeniu na kwas szczawiowy, o pH wynoszącym 1,4 i barwie 2350 APHA oczyszcza się identycznie jak w przykładzie I tylko stosuje się mieszaninę anionitów słabo zasadowego zawierającego trzeciorzędowe grupy aminowe oraz typu adsorpcyjnego zawierającego czwartorzędowe grupy amoniowe w stosunku 1,5 : 0,5 przy czym regenerację anionitów prowadzi się w warunkach przeciwpłdowych. Stosuje się następujące parametry regeneracji: 2% roztwór wodorotlenku sodowego, dawka 70 gram 100% wodorotlenku sodowego na litr anionitów, a do płukania zużywa się 8,5 litrów wody na litr wymiennicza. Gliksal po oczyszczeniu charakteryzuje się następującymi parametrami: zawartość części kwaśnych 0,30% wagowych, pH 3,5, barwa 50 APHA.

Przykład III. Oczyszczanie gliksalu o zawartości części kwaśnych poniżej 2% wagowych przeprowadza się w sposób ciągły przedstawiony na schemacie (fig. 2). Surowy gliksal zawierający 1,2% części kwaśnych, pH wynoszącym 1,4 i barwie 450 APHA podaje się przewodem 1 do mieszalnika 2, gdzie przy użyciu gazu na przykład powietrza doprowadzonego przewodem 3, usuwa się składniki lotne. Gliksal po operacji odgazowania kieruje się przewodem 4 do kolumny jonowymiennej 5, zawierającej anionit słabozasadowy posiadający trzeciorzędowe grupy aminowe, gdzie następuje usunięcie związków kwaśnych oraz barwnych. Stopień odkwaszania reguluje się szybkością przepływu roztworu gliksalu przez złożę jonitu tak, aby pH roztworu wynosiło najlepiej 4,0–4,5. Oczyszczony roztwór gliksalu o zawartości 0,2% wagowych części kwaśnych pH 4,0 i barwie 220 APHA, kieruje się w sposób ciągły przewodem 6 do mieszalnika 7 zaopatrzonego w mieszałło 8 i węzownicę wodno-parową, gdzie przy użyciu węgla aktywnego doprowadzonego przez właz 10, następuje końcowe odbarwienie tego roztworu. Odbarwiony gliksal z węglem aktywnym odprowadzany jest w sposób ciągły przewodem 11 do prasy filtracyjnej 12. Gliksal oczyszczony posiada 0,2% części kwaśnych, pH 4,1 barwę 80 APHA.

Wymiennicz anionitowy po wyczerpaniu użytkowej zdolności wymiennej wynoszącej 950 mval na litr anionitu poddaje się wypłukaniu od resztek gliksalu przy pomocy uzdatnionej wody doprowadzonej przewodem 15. Pierwszą część wycieku o zawartości gliksalu 20% kieruje się do mieszalnika 7 pozostałą część o zawartości gliksalu poniżej 5% odprowadza się przewodem 16 do dalszej obróbki. Następnie prowadzi się współprądową regenerację anionitu przy pomocy 2% roztworu wodorotlenku sodowego doprowadzonego przewodem 17 w ilości 80 gram 100% wodorotlenku sodowego na litr anionitu, przy czym nadmiar środka regenerującego wypłukuje się wodą w ilości 9,0 litrów na litr anionitu.

Przykład IV. Oczyszczanie gliksalu prowadzi się w sposób identyczny jak w przykładzie III, tylko stosuje się złożę wielowarstwowe na przykład złożę z anionitu słabo zasadowego zawierającego trzeciorzędowe grupy aminowe i anionitu silnie zasadowego zawierającego czwartorzędowe grupy amoniowe, przy czym stosunek anionitu słabozasadowego do anionitu silnie zasadowego wynosi 1,5 : 0,5. Gliksal po oczyszczeniu charakteryzuje się następującymi parametrami: zawartość części kwaśnych 0,20% wagowych, pH 3,5, barwa 50 APHA.

W warunkach stosowania regeneracji współprądowej uzyskuje się użytkową zdolność wymienną wynoszącą 950 mval na litr anionitu.

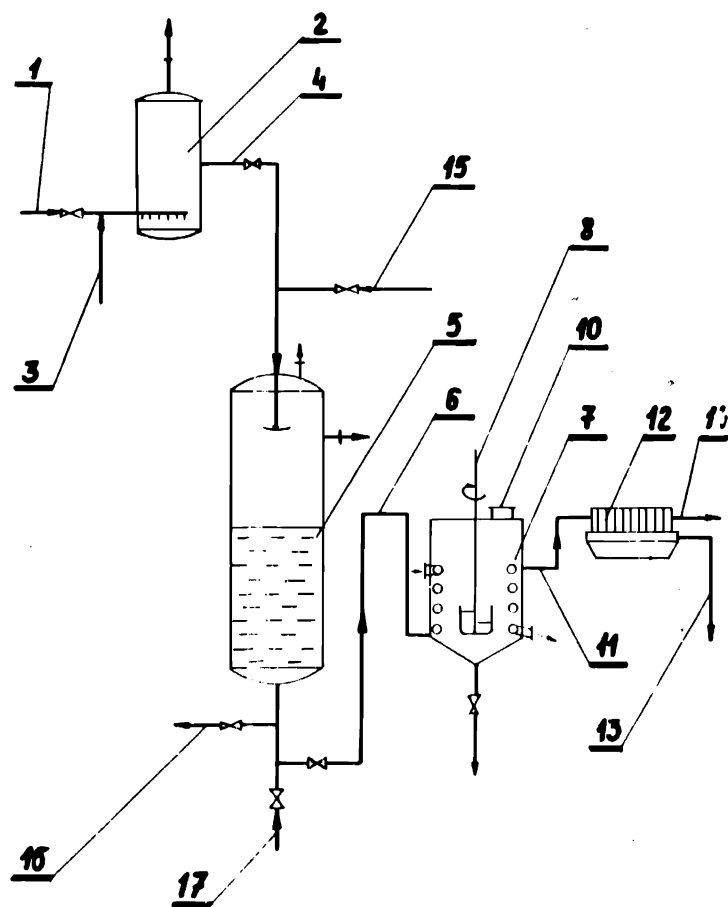


fig 2.