

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

210 093

(11)

B1

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 21 11 79

(21) PV 7992 - 79

(51) Int. Cl. ³ C 07 C 31/18

(40) Zverejnené 30 04 81

(45) Vydané 30 04 1982

(75)

Autor vynálezu KOMORA LADISLAV ing. CSc.
KUBIŠ ĽUDOVÍT ing. , PRIEVIDZA

(54)

Spôsob čistenia di- až polyolov

Vynález rieši predĺženie životnosti pevných sorbentov, najmä anexov na viazanie sirupovitých podielov z di- až polyolov, ktoré spôsobujú zhoršenie kvalitatívnych vlastností finálnych produktov. Podstata vynálezu spočíva v odstránení, resp. v podstatnom znížení anorganických a organických kyselín a ich soli z di- až polyolov, ktoré sa podrobujú čisteniu na pevných sorbentoch. Dá sa využiť na čistenie di- až polyolov, resp. oddelovanie sirupovitých podielov, cukrov zo zmesí s inými látkami.

Vynález rieši spôsob čistenia di- až polyolov pevnými sorbentami.

Pri výrobe di- až polyhydroxyzlúčenín kondenzáciou formaldehydu s iným aldehydom a/alebo ketónom v zásaditom prostredí vznikajú okrem žiadaných produktov tiež vedľajšie produkty znižujúce kvalitu finálneho produktu. [E. Berlow, R.H. Barth, J.E. Snow: The pentaerytritol, Reinhold Publishing Corp., New York (1958), J.F. Walker Formaldehyde, Reinhold Publishing Corp. London (1964)].

Nežiaduce produkty vznikajú najmä kondenzačnými reakciami samotného formaldehydu, resp. vyšších aldehydov alebo ketónov.

Produkty vnútornej kondenzácie formaldehydu ale i iných karbonylových zlúčenín sú väčšinou málo tepelne stáble, čo do značnej miery ovplyvňuje tepelnú stabilitu finalneho produktu a zhoršuje normovaný farebný APHA test. [Malek, Trnka: Skoušení náterových hmot a náteru, SNTL, Praha (1959), 1970 - Annual Book of ASTM Standards American Society for Testing and Material, str. 550, Printed on Easton USA]. APHA test tzv. surových di- až polyolov býva preto spravidla nad 500. Od komerčných produktov sa vyžaduje, aby z dôvodov nefarebných produktov mali APHA test okolo 100.

Zníženie APHA testu sa robí najčastejšie sorpciou na nepolárnych sorbentoch, najmä na aktívnom uhlí [H. Mouren, P. Chorin, R. Sebourin: Mem poudres 32, 89, (1950)]. Nakoľko uvedený postup je ekonomicky náročný a je spojený s manipulačnými potiažmi, navrhli sa chemické oxidačné i redukčné spôsoby vedúce k zníženiu spotreby aktívneho uhlia (Čs. autorské osvedčenie 184 381), ako i jeho úplné odstránenie PV 5128 - 79, a to použitím anion aktívnych látok, najmä anexov. Pritom sa ale vyskytovali prípady podstatne odlišných výsledkov, kedy 1 kg anexu vyčistilo v jednom cykle v prvom prípade 1 kg surového pentaerytritolu, v druhom 7,0 kg surového pentaerytritolu. Pri štúdiu príčin uvedenej rýchlej "dezaktivácie" anexov a nutnosti ich častej aktivácie sme zistili príčinnú súvislosť medzi obsahom určitých látok v surových di- až polyoloch a čistiacou kapacitou anexu. Zabezpečenia zvýšenia kapacity aniónaktívnych látok, najmä anexov zaručuje použitie spôsobu podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob čistenia di- až polyolov, pripravených najmä kondenzáciou formaldehydu s inými aldehydmi a/alebo ketónmi, pevnými sorbentami, s výhodou ionomeničmi v OH cykle, uskutočňuje tak, že sa z di- až polyolov pred privedením do styku s ionomeničmi zníži obsah anorganických a organických solí a/alebo kyselín, najmä kyseliny mravčej, premývaním vodou a/alebo jej roztokmi alebo premývaním alebo reakciou s organickými rozpúšťadlami, pod 1,0 % hmot., s výhodou pod 0,05 % hmot., počítané na di- až polyol.

Výhodou postupu podľa uvedeného vynálezu je, že z procesu rafinácie surových di- až polyolov sa odstráni nutnosť používania aktívneho uhlia, ktoré je značne ekonomicky nevýhodné, kde je sťažená manipulácia i ťažká regenerácia, ktorú môže s výhodou robiť výroba aktívneho uhlia a nie výroba di- až polyolov. Uvedeným znížením množstva solí v surovom produkte sa podstatne predĺži pracovný cyklus anexov i katexov, čím klesnú

spotrebné normy na kyseliny i zásady nutné na ich regeneráciu, ako i klesne s tým spojená frekvencia manipulačných operácií.

Pod anionaktívnymi látkami rozumieme látky schopné zachytávať, resp. viazať z prostredia aniony. Môžu to byť rôzne zásadité látky a to napr. alumína, hydroxid vápenatý, ale najmä anexy, ktoré zachytávajú z roztoku látky kyslej povahy. Výhodou anexov pri tom je, že sa dajú ľahko regenerovať, tak že pri naplnení vo vežiach môžu dlho plniť svoju funkciu bez priamej manipulácie, pričom stačí pracovný cyklus nastaviť tak, aby bola k dispozícii aspoň dvojica veží, z ktorých jedna je v pracovnom cykle, zatiaľ čo druhá sa regeneruje.

Pri sledovaní užitočnej kapacity anionaktívnych látok, najmä anexov na zachytávanie organických prímiesí spôsobujúcich zvyšovanie APHA testu, resp. znižujúcich tepelnú stabilitu finálnych di- až polyolov sme zistili, že i pri rovnakom obsahu látok s vicinálnymi hydroxylovými skupinami, ktoré v hlavnej miere spôsobujú farebné zmeny pri tepelnej expozícii, je kapacita látok rôzna a že závisí od obsahu solí najčastejšie mravčanov, ktoré sa vždy nachádzajú v surovom produkte.

Čistenie di- až polyolov sa obyčajne robí po ich izolácii z reakčného roztoku a to po odparení vody a odstránení hlavných podielov mravčanu vápenatého, resp. sodného. V prípade, že produkt je vo vode obmedzene rozpustný, ako napr. v prípade pentaerytritolu, izolácia sa robí po odparení vody pri zvýšenej teplote 80 až 100 °C, v množstve na dosiahnutie nasýteného roztoku na pentaerytritól, pričom po oddelení suspenzie mravčanu vápenatého sa roztok ochladí, pentaerytritól vykryštalizuje, zatiaľ čo zvyšok mravčanu ostane v roztoku. (Rozpustnosť mravčanu sa s teplotou prakticky nemení).

Vykryštalizovaný tzv. surový pentaerytritól sa oddelí napr. filtráciou prípadne na odstredivke. Pri postupe podľa tohoto vynálezu je dôležité dostatočné odstránenie solí organických a anorganických kyselín zo surového produktu pred finálnym dočisťovaním na ionomeničoch anexoch.

Obsah vápnika, prípadne sodíka má byť nižšia ako 0,5 % hmot. na hmotnosť surového pentaerytritolu, s výhodou nižšia ako 0,05 % hmot. Pritom odstraňovanie iónov nemôže sa robiť katexami, nakoľko práve na katexoch uvoľnená kyselina mravčia, prípadne iná kyselina zo solí podstatne ovplyvňuje kapacitu anexov pre čistiacu účinnosť na APHA test finálneho produktu.

Z uvedených dôvodov sa najjednoduchšie javí premývanie surového koláča, ktorý obsahuje 1 až 3 % hmot. solí, vodou prípadne vodnými roztokmi napr. nasýtenými na di- až polyol napr. matečnými lúhmi z uzla čistej kryštalizácie. Tieto roztoky nerozpúšťajú žiadny polyol, no nakoľko neobsahujú soli, ani sirupovité podiely sú ideálne na ich odstránenie zo surového produktu. Množstvo použitého rozpúšťadla sa riadi podľa obsahu kationov v surovom produkte.

Po podstatnom odstránení solí vápnika, resp. sodíka, prípadne zníženie obsahu pod 0,05 % je surový produkt po rozpustení vhodný na dočisťovanie na anexoch, resp. v kom-

binácii s katexami pre ďalšie zníženie popola vo finálnom produkte.

Di- až polyol sa z roztoku získa kryštalizáciou, pričom časť matečného lúhu je vhodné použiť na premývanie surového polyolu.

V prípade, že sa jedná o di- až polyoly vo vode veľmi rozpustné ako napr. trimetylolpropán, neopentylglykol, tetrametylolcyklohexanol pripravené z formaldehydu a n-izobutyraldehydu resp. cyklohexanolu, vodný roztok sa odparí do sucha, a vhodným rozpúšťadlom napr. alkoholmi, dichlóretanom, acetónom a pod. sa rozpustí di- až polyol spolu s ďalšími organickými podielmi a časťou soli kondenzačného katalyzátora, zatiaľ čo podstatná časť soli zostane rozpustená. Ďalší podiel soli je vhodné pred spracovaním oddeliť a to napr. pomocou katexových veží, tu sa zachytia kationy resp. za tepla sa uvoľnená kyselina esterifikuje prítomným rozpúšťadlom metanolom. Takto upravený roztok sa privádza na anex na odstránenie sirupovitých podielov.

Vplyv množstva soli v surovom di- až polyole na životnosť anexov v jednom pracovnom cykle, ako i spôsob prevedenia je zrejmý z príkladov, ktoré však nevyčerpávajú všetky možnosti a spôsoby zníženia soli a kyselín vo finálnom cykle čistenia di- až polyolov. Uvedený spôsob sa dá využiť tiež pre oddeľovanie sirupovitých podielov zásaditého charakteru z iných látok.

Príklad 1

Testovanie vplyvu obsahu mravčanu vápenatého v surovom pentaerytritole na kapacitu anexov sa robí v troch 10 ml vežičkách temperovaných pomocou plášt'a termostatom. Priemer kolonky 1,5 cm, výška 7 cm.

Pripraví sa 30 % hmot. roztok surového pentaerytritolu rozpustením v 80 °C teplej vode. Roztok sa prepúšťa z temperovaného deliaceho lievika rýchlosťou 100 ml/h. Aktivácia anexov sa robí 30 ml 4 % roztoku. Je použitý anex - Ostion SC. Analýza surového pentaerytritolu (F) [% hmot.]

Obsah popola - 1,73 % hm.

Obsah vápnika - 0,61 % hmot.

Obsah sirupov - 0,31 % hmot.

Obsah pentaerytritolu benzaldehydová metóda - 73,6 % hmot.

Obsah vody - 18,0 % hmot.

Po pretečení roztoku anexovou vežičkou sa roztok ochladí, vykryštalizovaný pentaerytritól odfiltruje a vysuší.

Objem	I.	II.	III.
roztoku [ml]	APHA	APHA	APHA
50	300	300	350
100	>500	>500	>500

V prípade, že sme z roztoku pred privedením na anexovú vežičku odstránili vápnik

vyzrážením s kyselinou fosforečnou APHA sa nezlepší a kapacita zostala veľmi nízka.

1,5 g surového pentaerytritolu na 1 ml anexu. Podobne pôsobenie 0,5 % hmot. KMnO_4 na surový pentaerytritol, ani pôsobenie 0,5 % hmot. siričitanu sodného nemá vplyv na APHA. Tento postup je ako referenčný. V prípade, že sme surový pentaerytritol ^{premyli} na filtri vodou, za účelom zníženia podielov mravčanu vápenatého, zloženie produktu je nasledovné:

zloženie koláča (% hmot.)			
surový pentaerytritol (F)	H_2O	sirupy	Ca^{2++}
nepremytý	18,0	0,31	0,61
I. premytý 66 % hmot. vody	25,0	0,19	0,25
II. premytý 132 % hmot. vody	25,6	0,14	0,065
III. premytý 198 % hmot. vody	25,0	0,14	0,028

Na úpravu APHA testu sa použijú tri paralelne 10 ml anexové kolonky, rýchlosť prietoku 30 % hmot. roztoku 200 ml/h. Na testovanie použitý pentaerytritol III. premytý 198 % hmot. vody.

Kolonka	I.	II.	III.
Množstvo roztoku	APHA		
100 ml	200	250	250
200 ml	300	300	300

Ako z výsledkov vidieť, znížením obsahu vápnika z 0,61 % hmot. na 0,028 % hmot. sa kapacita anexov zvýši ako 4 násobne, t.j. na viac ako 6 g surového pentaerytritolu na 1 g anexu.

Príklad 2

Surový pentaerytritol (G) o obsahu 0,25 % hmot. vápnika a 0,64 % hmot. sirupov sa premyje na frite nasýteným roztokom pentaerytritolu získaného po oddelení čistého pentaerytritolu z príkladu 1, 450 g/450 g surového pentaerytritolu. Obsah vápnika v produkte je 0,026 % hmot., obsah sirupov 0,15 % hmot.

Testovanie kapacity anexu sa robí na kolonke s obsahom 40 ml anexu Ostion SC (výška kolonky 10 cm, priemer 4,0 cm). Kolonka je vyhrievaná na teplotu 85 °C glykolom. Rýchlosť prietoku roztoku pentaerytritolu 500 ml/h. Výsledky APHA testou z pentaerytritolu vykryštalizovaného z roztokov po pretečení cez kolonku anexu sú zoradené v tabuľke. Vzorky sa odoberajú približne po každých 200 g roztoku.

Vzorka č. pôvodný roztok	Hmotnosť frakcie (g)	APHA > 500
1	143	150
2	194	200
3	192	175
4	193	200
5	193	200
6	194	175
7	193	200
8	197	200
9	193	200
10	197	175
11	185	200
12	204	200

Ako z výsledkov vidieť 40 ml anexu Ostion SC pri obsahu vápnika v surovom pentaerytritole G 0,026 % hmot. vyčistí 2 400 g 30 % hmot. roztoku t.j. 720 g surového pentaerytritolu tzn. 1 ml anexu vyčistí 18 g pentaerytritolu. V prípade, že surový pentaerytritol G obsahuje 0,077 % hmot. vápnika, po prečistení 1 950 g roztoku t.j. 585 g je APHA 300 t.j. kapacita 14,6 g/ml. V prípade, že surový pentaerytritol G obsahuje 0,128 % hmot. vápnika v surovom pentaerytritole už po 1 200 g roztoku je APHA 300 a po 1 708 g viac ako 500.

Kapacita anexu sa zníži na 9 g surového pentaerytritolu na ml anexu. V prípade, že surový pentaerytritol G vo forme 30 % hmot. roztoku sa prečisťuje premývaním cez katexovú vežu a roztok obsahuje 0,008 % hmot. vápnika a 0,090 % hmot. voľnej kyseliny mravčej, anex vyčistí 1 000 ml 30 % roztoku pentaerytritolu t.j. kapacita sa zníži na 7,5 g surového pentaerytritolu/ml anexu.

Príklad 3

Sleduje sa vplyv množstva matečného lúhu z čistej kryštalizácie pentaerytritolu na obsah vápnika v surovom pentaerytritole F a kapacitu anexu Ostion SC pri spracovaní 30 % hmot. pentaerytritolu daného zloženia. Použité 40 ml anexu. Výsledky sme zhrnuli v tabuľke.

Vplyv množstva premývacej vody na zloženie pentaerytritolu F a kapacitu anexu/40ml anexu/

Množstvo premývacej vody	Obsah vápnika (mg/g)	Obsah sirupov (mg/g)	Množstvo vyčisteného roztoku (g)	Kapacita anexu (g/ml)
g/500 g				
0	8,10	3,7	160	1,2
200	1,81	2,50	400	3,0
300	1,41	2,17	630	4,7
400	0,78	2,07	869	6,51

500	0,50	1,76	1 253	9,40
600	0,28	1,66	1 671	12,53

Premytím 500 g surového pentaerytritolu F 600 ml matečného roztoku z čistej kryštali-
zácie sa zvýši kapacita anexu 10 násobne. Podobne pre závislosť obsahu vápnika a siru-
pov pri premývaní surového pentaerytritolu G sme namerali takúto závislosť obsahu vá-
pnika, sirupov a APHA finálneho produktu.

Vplyv množstva premývacej vody na zloženie pentaerytritolu G a kapacitu anexu
(20,5 ml anexu) do APHA $\leq$ 300.

Množstvo premývacej vody (g/500g)	Obsah vápnika (mg/g)	Obsah sirupov (mg/g)	Množstvo vyčiste- ného roztoku (g)	Kapacita anexu (g/ml)
0	2,10	2,80	878	14,1
100	0,46	1,41	1 145	18,4
200	0,25	1,34	1 905	30,7
300	0,13	1,02	2 498	40,2
400	0,085	0,80	-	-
500	0,081	0,76	-	-

Na rovnaké vyčistenie surového pentaerytritolu "F" a "G" by sme potrebovali viac
ako 3 % hmot. aktívneho uhlia u vzorky F a viac ako 5 % hmot. aktívneho uhlia u vzor-
ky G, ako vidieť z výsledkov čistenia pentaerytritolu aktívnym uhlím.

aktívne uhlie (% hmot.)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0
APHA vzorka F	> 500	> 500	> 500	500	350	250	200	175
APHA vzorka G	> 500	> 500	> 500	400	400	350	300	200

Príklad 4

Na odstránenie sirupov z trimetylolpropánu pripraveného kondenzáciou formaldehydu
s n-butyraldehydom pri teplote 40 °C, za prítomnosti hydroxidu sodného ako kondenzačného
katalyzátora a redukčného činidla, sa roztok po syntéze odparil do sucha, na vákuovej
rotačnej odparke pri teplote do 80 °C. Destilačný zbytok sa rozpúšťa v bezvodom me-
tanole, nerozpustný mravčan sodný sa oddelí na filtri a roztok trimetylolpropánu so
sirupmi sa prepúšťa cez anex Wofatit SBW v OH cykle. V prípade, že obsah mravčanu sod-
ného v produkte je 0,1 % hmot. Wofatit SBW zachytí z 0,8 g sirupov s 20 ml anexu. V prí-
pade, že sa roztok prepustil cez katex Ostion KS v H⁺ cykle a obsah vodíka poklesol na
0,005 % hmot. s tým, že kyselina mravčia sa s prebytkom metanolu esterifikuje, rovnaké
množstvo anexu Wofatit SBW zachytí 3,2 g sirupu, t.j. kapacita sa zvýšila štvornásobne.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob čistenia di- až polyolov, pripravených najmä kondenzáciou formaldehydu s inými aldehydmi a/alebo ketónmi, pevnými sorbentami, s výhodou ionomeničmi v OH cykle, vyznačujúci sa tým, že sa z di- až polyolov pred privedením do styku s ionomeničmi zníži obsah anorganických a organických solí a/alebo kyselín, najmä kyseliny mravčej, premývaním vodou a/alebo jej roztokmi alebo premývaním alebo reakciou s organickými rozpúšťadlami, pod 1,0 % hmot., s výhodou pod 0,05 % hmot., počítané na di- až polyol.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako roztoky vody sa použijú roztoky nasýtené na di- až polyol, s výhodou matečné lúhy z čistej kryštalizácie.

3. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že na reakciu s kyselinou mravčou sa ako organické rozpúšťadlá použijú nižšie alkoholy.