



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENIU

272 982

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁵
C 07 C 31/24

(21) PV 728-88.0
(22) Prihlášené 05 02 88

(40) Zverejnené 12 07 90
(45) Vydané 20 12 91

(75) Autor vynálezu ČERNÝ JOZEF, MICHALOVCE
BINDAS JÁN, VRANOV n. TOPĽOU
ŽEDENYI MIKULÁŠ ing.,
SABADOŠ JÚLIUS ing., CSc.
KONTRA ANDREJ,
LICHVÁR MILAN ing., CSc., MICHALOVCE

(54) Spôsob úpravy reakčných roztokov
pentaerytritolu

(57) Rieši sa spôsob úpravy reakčných roztokov reakciou formaldehydu s acetaldehydom v prítomnosti alkálií, zvlášť v prostredí hydroxidu vápenatého. Spôsob sa vyznačuje tým, že pôsobenie alkálií s výhodou hydroxidom vápenatým sa význačne zníži obsah formaldehydu v roztoku po rektifikačnom oddelení v reakcii nezreagovaného formaldehydu. Hydroxid vápenatý sa z roztoku odstraňuje pôsobením oxidu uhličitého s následnou filtráciou zmesi uhličitanu vápenatého, nerozpustných organických zlúčenín a prímеси z hydroxidu vápenatého. Výsledkom postupu je zníženie strát pentaerytritolu a zlepšenie kvality mravčanu vápenatého a pentaerytritolu.

Vynález rieši spôsob úpravy reakčných roztokov pentaerytritolu získaných z formaldehydu a acetaldehydu v prítomnosti alkalických reakčných činidiel.

Pri výrobe pentaerytritolu z formaldehydu a acetaldehydu v prostredí alkálie napríklad hydroxidu vápenatého sa v reakčnom stupni technológie používa mólový pomer formaldehydu k acetaldehydu v rozsahu 4,2 do 10:1. Použitým molovým pomerom sa určujú technicko-ekonomické parametre procesu, zvlášť zloženie produktu, najmä z hľadiska obsahu mono a dipentaerytritolu a merné spotreby surovín a energii. V reakcii nezreagovaný formaldehyd sa v závislosti od mólového pomeru oboch uvedených aldehydov oddeľuje fyzikálno-chemickými metódami, v priemyslovom merítke takmer výhradne rektifikáciou reakčných roztokov alebo chemickou reakciou, najčastejšie formozačnou reakciou, ktorou sa z formaldehydu tvoria nežiadúce vedľajšie produkty cukornatého charakteru tzv. pentasirupy. Je to zmes C_2 až C_8 hydroxyzlúčenín, najmä hydroxyaldehydov a hydroxyketónov ale i iných reakčných produktov samotného formaldehydu, samotného acetaldehydu ako aj ich vzájomných reakčných produktov.

Moderné technológie výroby pentaerytritolu však z dôvodu potreby získania produktu s obsahom monopentaerytritolu nad 95 % hmot. a z dôvodu dosahovania nízkych merných spotrieb surovín v reakčnom stupni pracujú s molovým pomerom formaldehydu k acetaldehydu nad 5,5 : 1 s následným zrušením alkality reakčného prostredia a rektifikačným oddelením nezreagovaného formaldehydu.

V reakčnom roztoku prítomný formaldehyd zvyšuje rozpustnosť pentaerytritolu cez tvorbu formálov a polofomálov pentaerytritolu, je príčinou zníženia účinnosti separácie pentaerytritolu a negatívne ovplyvňuje kryštalizačný proces mravčanu vápenatého a pentaerytritolu z vodného roztoku. Výsledkom prítomnosti formaldehydu v roztokoch po rektifikácii reakčných roztokov sú straty pentaerytritolu v separačných stupňovch procesu a horšia kvalita finálneho produktu.

Pri rektifikačnom oddeľovaní nezreagovaného formaldehydu sa technologické podmienky volia tak, aby roztok po rektifikácii obsahoval najviac 0,1 % hmot. formaldehydu. Ak sa ako kondenzačné činidlo použije hydroxid vápenatý, potom je udržanie uvedenej koncentrácie formaldehydu bez toho, aby došlo ku priebehu formozačnej reakcie veľmi obtiažné, zvlášť pri hodnotách pH reakčného prostredia vyšších ako 5,5. Pri nižších hodnotách pH ako 5,5 dochádza k zvýšenej tvorbe formálov pentaerytritolu. V priemyselnom meradle je koncentrácia zbytkového formaldehydu v rozsahu 0 až 0,3 % hmot. Tieto hodnoty poukazujú na to, že roztok je alebo prereagovaný a je tmavohnedej farby, alebo pri vyšších koncentráciách formaldehydu je obtiažne spracovateľný.

Z uvedeného dôvodu boli navrhnuté rôzne postupy odstraňovania zbytkového formaldehydu z roztoku získaného rektifikáciou reakčného roztoku pentaerytritolu s obsahom viac ako 1 % hmot. formaldehydu. Známy je postup, ktorým sa formaldehyd z roztoku po rektifikácii reakčnej zmesi odstraňuje pôsobením amoniaku, jeho soli a organických zlúčenín (NSR pat. 2 262 154 a 2 262 196, Jap. pat. 73 29672). Na dočistenie roztokov obsahujúcich formaldehyd v nízkych koncentráciách sa tiež používa metóda adsorbacie formaldehydu na ionexe v $SO_3 H$ cykle. Tento postup však nie je dostatočne účinný a vyžaduje si roztoky bez obsahu pevných nečistôt, ktorými sú hlavne nerozpustné polypentaerytrity a nečistoty prítomné v hydráte vápenatom. V priemyselnom meradle, napríklad v technológiach výroby pentaerytritolu využívaných v ZSSR sa na odstraňovanie formaldehydu využíva kontaktovanie reakčného roztoku s vodným roztokom hydrogensiričitanu sodného. (Jap. pat. 74-08466). Celý postup na odstraňovanie formaldehydu využíva jeho reakciu s močovinou v kyslom prostredí (Čs AO 234 590). Tento postup sa však nevyužíva v technológii výroby pentaerytritolu preto, lebo priebeh reakcie je dostatočne rýchly až pri pH prostredia rovnom 4, pričom vzniká nebezpečie tvorby vodorozpustných metylomčovín, ktoré sa dostanú do separačného procesu a môžu spôsobiť zhoršenie farebnosti finálneho produktu.

Dalším závažným problémom spracovania roztoku pentaerytritolu po rektifikačnom oddelení formaldehydu je negatívny vplyv nerozpustných, veľmi jemných častíc na proces separácie pentaerytritolu a mravčanu vápenatého. Ako už bolo uvedené, týmito produktami sú kondenzačné produkty formaldehydu a acetaldehydu hlavne polypentaerytritol a nežiadúce prímеси v alkalickom reakčnom činidle (gélovité kremičitany). Tieto sa do reakčného roztoku po oddestilovaní formaldehydu dostávajú v zmesných soliach, získaných spracovaním matečných luhov z kryštalizácie surového pentaerytritolu. Prítomnosť týchto látok a prímесí zhoršuje kryštalizačný proces pentaerytritolu a mravčanu vápenatého a ich nasýtených roztokov a je príčinou zlej filtrovateľnosti príslušných suspenzií. Výsledkom je zhoršenie kvality pentaerytritolu a mravčanu vápenatého najmä granulometrického zloženia a zhoršenie merných spotrieb formaldehydu, acetaldehydu a hydroxidu vápenatého. Uvedené nevýhody postupov spracovania reakčných roztokov pentaerytritolu odstraňuje postup podľa tohto vynálezu.

Predmetom tohto vynálezu je spôsob úpravy reakčných roztokov pentaerytritolu, ktoré sa získavajú reakciou formaldehydu s acetaldehydom v prítomnosti alkalických reakčných činidiel. Výhodné je, ak je reakčným činidlom hydroxid vápenatý. Postup sa vyznačuje tým, že k reakčnému roztoku, ktorý má hodnotu pH 4 až 7 a z ktorého bol destilačne, najvýhodnejšie rektifikáciou oddelený v reakcii nezreagovaný formaldehyd, sa vo forme suspenzie pridáva hydroxid vápenatý v takom množstve, aby sa dosiahlo pH reakčného roztoku 7,5 až 13 s výhodou 4,5 až 10,5, ktoré je potrebné na priebeh kondenzačnej a/alebo Cannizzarovej reakcie formaldehydu. Po pridaní hydroxidu vápenatého sa reakčná zmes pri teplote 25 až 85 °C, výhodne pri teplote 55 až 65 °C mieša 2 až 50 minút. Reakčný čas je určený požadovanou koncentráciou zbytkového formaldehydu v reakčnom roztoku. Z hľadiska vplyvu formaldehydu na rozpustnosť pentaerytritolu a na priebeh kryštalizačného procesu oboch produktov reakcie formaldehydu a acetaldehydu sa reakčná zmes nechá reagovať až do koncentrácie formaldehydu nižšej ako $3,3 \cdot 10^{-3}$ kmól na 1 m³ roztoku.

Po znížení koncentrácie formaldehydu na požadovanú hodnotu sa do reakčnej zmesi pridáva oxid uhličitý v takom množstve, aby bol z roztoku odstránený hydroxid vápenatý. Vypadnutý uhličitán vápenatý je spolu s nerozpustnými reakčnými produktami, ktoré sa do roztoku dostávajú v recyklovaných zmesných soliach zo stupňa spracovania matečných luhov z kryštalizácie tzv. surového pentaerytritolu, oddelený filtráciou.

Postupom podľa vynálezu sa získal roztok pentaerytritolu a mravčanu vápenatého, z ktorého boli odstránené nerozpustné gélovité látky a bol znížený obsah formaldehydu. Oba faktory významne ovplyvňujú účinnosť separácie pentaerytritolu a mravčanu vápenatého.

Vyšším účinkom vynálezu oproti doteraz známym postupom úprav reakčných roztokov pentaerytritolu pred ich spracovaním je zlepšenie kryštalizačného procesu pentaerytritolu a mravčanu vápenatého, zníženie rozpustnosti pentaerytritolu a tým zníženie strát pentaerytritolu v matečných luhoch. Sumárnym výsledkom využívania predmetu vynálezu je zvýšenie účinnosti separácie oboch produktov reakcie a zlepšenie kvality pentaerytritolu. Výhody vynálezu ilustrujú nasledujúce príklady:

Príklad 1 (porovnávací)

K reakčnému roztoku po oddestilovaní formaldehydu v množstve 10 000 m³/h s obsahom 0,2 % hmot. formaldehydu sa pridá 1 000 kg tzv. zmesných solí zo spracovania matečných luhov z kryštalizácie surového pentaerytritolu a vzniknutá zmes sa spracuje frakčnou kryštalizáciou na mravčan vápenatý a roztok pentaerytritolu. Rozpustnosť pentaerytritolu v matečnom luhu z kryštalizácie je 9,1 % hmot., získaný mravčan vápenatý obsahuje 4 % hmot. organických zlúčenín oproti požadovaným 3 % hmot.

Príklad 2

K 12 m³/h roztoku pentaerytritolu a mravčanu vápenatého s obsahom 0,25 % hmot. formaldehydu, ktorý sa získal tlakovou rektifikáciou reakčného roztoku sa dávkuje 1 m³/h 8,9 % suspenzie hydroxidu vápenatého. Získaný roztok s hodnotou pH 10,2 sa pri teplote 65 °C mieša 10 minút. Obsah formaldehydu sa zníži z 0,25 % hmot. na 0,08 % hmot. Po znížení obsahu formaldehydu sa roztok neutralizuje 1,6 kmolmi/h oxidu uhličitého. Vypadnutý uhličitan vápenatý sa spolu s nerozpustnými prísadami filtruje na tlakovom filtri FPAKM-25. Získa sa číry roztok, ktorý sa frakčnou krystalizáciou spracuje na pentaerytritol a mravčan vápenatý. Komerčný mravčan vápenatý obsahuje 2,5 % hmot. prísady. Rozpustnosť pentaerytritolu a mravčanu vápenatého v matečnom luhu z kryštalizácie surového pentaerytritolu sa zníži z 9,2 na 7,1 % hmot., čím sa znížia straty o 90 kg/h.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob úpravy reakčných roztokov pentaerytritolu, získaných reakciou formaldehydu s acetaldehydom v prítomnosti alkalických reakčných činidiel, s výhodou v prostredí hydroxidu vápenatého, vyznačujúci sa tým, že do reakčného roztoku s hodnotou pH 4 až 7 po oddelení formaldehydu, s výhodou rektifikáciou sa dávkuje hydroxid vápenatý do hodnoty pH reakčného prostredia 7,5 až 13, s výhodou 9,5 až 10,5, získaná smes sa pri teplote 25 až 85 °C, s výhodou pri teplote 55 až 85 °C, mieša 2 až 50 minút, s výhodou do koncentrácie pod $3,3 \cdot 10^{-3}$ kmolu/m³ formaldehydu, následne sa na reakčnú zmes pôsobí $1,35 \cdot 10^{-3}$ až $5 \cdot 10^{-1}$ molami/m³ roztokom oxidu uhličitého a vyzrážaný uhličitan vápenatý sa od roztoku oddelí s výhodou filtráciou.