



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

197741

(14)

(B1)

(54) Int. Cl.³
C 07 C 31/18

(22) Prihlásené 19 12 77
(21) (PV 8517-77)

(40) Zverejnené 31 08 79

(45) Vydáno 28 02 83

(75)

Autor vynálezu

GUBA GUSTÁV ing., PRIEVIDZA, MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY,
KOUDELKA LADISLAV ing. CSc. a KOMORA LADISLAV ing. CSc.,
PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby dipentaerytritolu s nízkym obsahom vyšších
pentaerytritolov

Vynález rieši vysokoselektívny spôsob výroby dipentaerytritolu na báze petrochemických surovín, s možnosťou diskontinuálnej, polokontinuálnej i kontinuálnej výroby.

Je známe, že kondenzáciou acetaldehydu s formaldehydom za prítomnosti kondenzačných činidiel (hydroxidov alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín) vzniká pestrá zmes pentaerytritolov s variabilným zložením mono-, di-, tri- až polypentaerytritolov. Zastúpenie týchto jednotlivých zložiek v produkte kolíše v závislosti od použitých reakčných podmienok pri kondenzácii, pričom pri bežných procesoch používajúcich molárny pomer reagujúcich aldehydov 4 až 8 mól HCHO /mól CH_3CHO , 10 až 20 % prebytku alkálie nad stechiometrické množstvo (1 ekvivalent alkálie/1 mól CH_3CHO) a reakčnej teploty 20 až 60 °C, sa pohybuje zloženie produktu v rozsahu: 80 až 98 % monopentaerytritolu, 2 až 18 % dipentaerytritolu a do 2 % tri- a polypentaerytritolu a vyšších pentaerytritolov.

Pre ďalšie spracovanie pentaerytritolov, najčastejšie na alkydové náterové látky, je výhodné použiť produkt pokiaľ možno jednotný, či už monopentaerytritol s minimálnym obsahom vyšších pentaerytritolov alebo naopak. Dipentaerytritol a vyššie pentaerytrityly sú cenné najmä vtedy, ak sa od alkydov (s masťnými kyselinami) vyžaduje zvýšená tvrdosť, chemická odolnosť a rýchle schnutie. V tomto prípade alkydy pri-

pravené s použitím vyšších pentaerytritolov predčia alkydy z monopentaerytritolu. Dipentaerytritol nachádza uplatnenie tiež vo forme esterov ako zmäkčovadiel plastických hmôt alebo ako súčasť syntetických mazadiel pre použitie za vysokých teplôt, ako medziprodukt pre organické syntézy, prísada do prostredia polymerizácie apod.

Doteraz známe postupy, ktorými možno získať technický dipentaerytritol alebo aspoň jeho zmes s vyššími pentaerytritolmi, možno v zásade rozdeliť do troch skupín.

Do prvej skupiny patria postupy, v ktorých možno dipentaerytritol získať zo zakonzentrovanej nečistoty pri procesoch, ktorých cieľom je vyrábať čistý monopentaerytritol kondenzáciou acetaldehydu s formaldehydom v alkalickom prostredí. Tu sa využívajú odlišnosti vo fyzikálno-chemických vlastnostiach monopentaerytritolu na strane jednej a di- i vyšších pentaerytritolov na strane druhej (USA pat. 2 270 839; 2 448 566; NSR pat. 706 617; švajč. pat. 176 918 a brit. pat. 772 574). Týmito postupmi sa však nezískajú vysoké výťažky dipentaerytritolu a polypentaerytritolov vzhľadom na použité aldehydy, pretože sú koncipované snahou vyrábať hlavne maximálne čistý monopentaerytritol.

Do druhej skupiny patria postupy vychádzajúce z alkalickéj kondenzácie acetaldehydu a formaldehydu, pri ktorých sa už zámerne upravujú

reakčné podmienky tak, aby vznikol produkt reakcie obohatený o dipentaerytritol a vyššie pentaerytritoly. Tieto postupy využívajú jednotlivito alebo i spoločne niektoré z týchto všeobecne známych poznatkov, ktorými sa preferuje tvorba di- a vyšších pentaerytritolov, ako je použitie hydroxidov alkalických kovov ako kondenzačných činidiel a katalyzátorov, nízkeho prebytku formaldehydu k acetaldehydu, použitie koncentrovanejších východiskových surovín, vyšších reakčných teplôt, dávkovanie pentaerytritolu spolu s východiskovými surovinami apod. Tak napr., nízky molárny pomer formaldehydu k acetaldehydu 3 : 1 využíva spôsob podľa USA pat. 2 325 589, použitie bezvodého acetaldehydu USA pat. 2 490 567 a predsádzanie monopentaerytritolu do reakčného prostredia USA pat. 2 441 597 a 2 441 944. Nízky molárny pomer, ako aj predsádzanie monopentaerytritolu i vyššie teploty v rôznych štádiách procesu je predmetom jap. patentu 21 358 (1963).

Avšak v žiadnom prípade sa nedosahuje vyššia selektivita ako 55 % na dipentaerytritol a navyše celý proces je technicky zložitý i energeticky náročný a vzniká značné množstvo vedľajších, technicky a ekonomicky málo hodnotných produktov.

V tretej skupine sú procesy, pri ktorých sa pri výrobe dipentaerytritolu a vyšších pentaerytritolov nevychádza z acetaldehydu, ako suroviny, ale z iných látok. Tak podľa USA pat. 3 069 475 sa dá veľmi čistý dipentaerytritol získať kontinuálnym procesom z pentaerytritolu a acetanhydridu účinkom alkánsulfónovej kyseliny refluxovaním pri 140 °C počas 2 hodín a izoláciou jednotlivých zložiek aj týmto spôsobom výroby. Avšak dipentaerytritolu sa dosahuje len nízka účinnosť, resp. selektivita, na usadený monopentaerytritol a navyše je veľmi pracný s množstvom operácií za použitia vysokých teplôt.

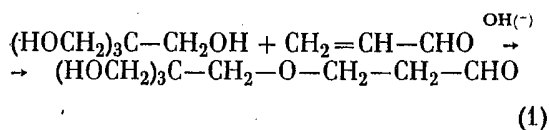
Pomerne najdokonalejší postup prípravy dipentaerytritolu a tripentaerytritolu vzhľadom na východiskový aldehyd — akroleín je predmetom autorského osvedčenia ZSSR 387 959. Podľa tohoto sa príprava uskutočňuje kondenzáciou akroleínu s formaldehydom za prítomnosti hydroxidu alkalického kovu alebo kovu alkalického zeminy ako katalyzátorom, s nasledovnou izoláciou cieľových produktov známymi spôsobmi. Vyznačuje sa tým, že s cieľom zvýšenia výťažku di- a tripentaerytritolov sa proces vedie pri pomere akroleínu, formaldehydu a hydroxidu kovu rovnom 1 : 3 až 7 : 0,25 až 2 pri teplote 50 až 90 °C a v prítomnosti monopentaerytritolu v množstve od 0,1 do 2 mólov na 1 mól akroleínu. Tieto podmienky dovoľujú výťažky zmesi di- a tripentaerytritolov na použitý akroleín 75 až 93 %, pričom hmotnostný pomer dipentaerytritolu k tripentaerytritolu v získaných produktoch je približne 1 : 1.

Nevýhodou je však nízka selektivita na dipentaerytritol a pri použití hydroxidu vápenatého ako alkalického činidla a katalyzátora, najmä pri uskutočňovaní výroby kontinuálnym spôsobom vôbec nízka tvorba dipentaerytritolu i tripentaerytritolu ako dôsledok paralelných autokondenzačných reakcií formaldehydu.

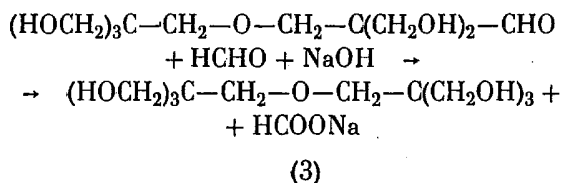
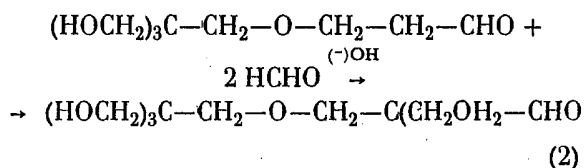
Problém uvedených postupov rieši spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby dipentaerytritolu s nízkym obsahom vyšších pentaerytritolov kondenzačnými reakciami aldehydov za pôsobenia alkalických činidiel, s výhodou hydroxidov alkalických kovov a/alebo zemín uskutočňuje tak, že sa nechá reagovať vo vodnom prostredí formaldehyd s akroleínom, za prítomnosti jednorázove alebo postupne pridaného monopentaerytritolu v celkovom molárnom pomere 0,2 až 3 móly, s výhodou 0,8 až 1,2 mólu na mól akroleínu a prebytku alkalického činidla nad stechiometrické množstvo, pričom sa reakcia uskutočňuje s molárnym pomerom formaldehydu k akroleínu 1 až 10, s výhodou 3 až 6, pri teplote 0 až 50 °C, s výhodou 10 až 40 °C, za prítomnosti inhibítorov nežiadúcich vlastných reakcií formaldehydu, pričom vytvorený dipentaerytritol sa spravidla zo surového reakčného produktu oddelí, s výhodou po neutralizácii nezreagovaného alkalického činidla.

Spôsob podľa tohto vynálezu využíva skutočnosť, že reakcia akroleínu s monopentaerytritolom a formaldehydom za spolupôsobenia hydroxidov alkalických kovov a zemín vedú k dipentaerytritolu. Nami predpokladaný sled reakcií je taký, že v prvom stupni sa aduje monopentaerytritol na dvojitú väzbu akroleínu za vzniku β-pentaerytritoxypropionaldehydu



ktorý potom v druhom stupni reaguje s formaldehydom v alkalickom prostredí spôsobom aldolovej kondenzácie svojimi α-vodíkmi a nasledujúcou Cannizzarovou reakciou s formaldehydom vzniká dipentaerytritol



Pri vyšších teplotách jednotlivé stupne tejto syntézy prebiehajú v rýchlom slede za sebou, takže reakcia bez prerušenia prebieha až k výslednému produktu. O účinku teploty na aldolovú kondenzáciu a Cannizzarovu reakciu aldehydu bez α-vodíkov s formaldehydom pri reakciách podobného typu, napr. pri tvorbe monopentaerytritolu je známe [M. Salkind, H. F. Ahern, A. A. Albert: Ing. Engng. Chem. 50, 1106 (1958)], že aldolové kondenzácie prebiehajú relatívne rýchlo aj pri nízkych teplotách (20 °C), zatiaľčo

Cannizzarova reakcia je pri týchto značne pomalšia a výraznejšie prebieha až pri teplotách nad 40 °C. Pri štúdiu reakcie akroleínu s monopentaerytritolom sme v našich meraniach zistili, že so zvyšovaním teploty sa rovnováha podľa rovnice (1) posúva doľava, teda k východiskovému reaktantom. Napr. teplote 20 °C odpovedá konverzia na β -pentaerytritoxypropionaldehyd v rovnováhe 64,5 %, zatiaľ čo pri 50 °C 47,5 %.

Využitie týchto poznatkov o vplyve teploty na jednotlivé reakčné stupne dovoľuje viesť proces tak, že bez zníženia celkového výťažku sa podstatne zvýši podiel dipentaerytritolu v produkte reakcie na úkor tripentaerytritolu. Stanovili sme, že keď sa reakcia uskutočňuje od začiatku pri vyšších teplotách, tvorí sa v reakčnom systéme dipentaerytritol pomerne veľmi rýchlo a tento potom môže reagovať s akroleínom podobným spôsobom, ako monopentaerytritol, pričom produktom tohoto sledu reakcií je tripentaerytritol. To vidno i z príkladov autorského osvedčenia ZSSR 387 959. Tieto dva produkty pre veľmi blízke fyzikálnochemické vlastnosti sa dajú od seba oddeliť len značne obtiažne, a preto je výhodné viesť proces prípravy tak, aby s čo najvyššou selektivitou vznikali len dipentaerytritol.

Hlavné v prípadoch polokontinuálnej a kontinuálnej výroby dipentaerytritolu za použitia kyslíčnika, resp. hydroxidu vápenatého ako kondenzačného činidla a katalyzátora, je vhodné použiť inhibítory alebo retardéry nežiadúcich auto-kondenzačných reakcií formaldehydu, pretože tieto reakcie výrazne znižujú výťažky dipentaerytritolu tým, že spôsobujú nedostatok formaldehydu pre reakciu s β -pentaerytritoxypropionaldehydom. Takými inhibítormi sú zlúčeniny bóru, ako napr. kyselina boritá, borax, ilmenit apod., ďalej soli prechodných kovov, najmä soli železa a mangánu (ČS AO 169 105, ČS. AO 177 651), pričom ich účinnosť, resp. spotreba sa znižuje oxidáciou (regeneráciou) účinkom kyslíka, vzduchu a iných kyslík obsahujúcich plynov. V prípadoch kontinuálnej a polokontinuálnej výroby je potrebné dbať aj o kontinuálne dávkovanie monopentaerytritolu, lebo hromadenie dipentaerytritolu v reakčnom prostredí by spôsobilo zvýšenie tvorby tripentaerytritolu a polypentaerytritolov.

Alkalické činidlo sa pridáva najčastejšie vo forme hydroxidov, a to buď rozpustené alebo v pevnej, najmä práškovej, forme. Pri pridávaní pevného alkalického činidla pôsobením rôznych vplyvov, najčastejšie pri pridávaní kyslíčnikov alkalických zemín, môže dochádzať k stavu, že v reakčnej sústave sú súčasne prítomné hydroxidy aj kyslíčniky. Pridávanie alkalického činidla sa môže uskutočňovať buď jednorázove, alebo po častiach, čo sa volí najmä vtedy, aby výkyvy pH boli čo najmenšie.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu okrem vysokej selektivity tvorby dipentaerytritolu je ľahká regulácia procesu, surovinová dostupnosť veľkotonážne vyrábaného akroleínu, formaldehydu a lacných kondenzačných činidiel, technicky nenáročná potlačenie nežiadúcich auto-kondenzačných reakcií formaldehydu.

Ďalšie výhody, ako aj podrobnosti spôsobu podľa tohto vynálezu sú zrejme z príkladov.

Príklad 1

Do banky o objeme 2,5 dm³ opatrenej miešadlom, spätným chladičom a teplomerom sa navaží 870 g vody, 48 g hydroxidu sodného (1,2 mólu), 140 g pentaerytritolu (1,03 mólu) a 400 g vodného roztoku formaldehydu koncentrácie 30 % hmot. (4,0 móly). Za neustáleho miešania sa obsah banky vytemperuje na 40 °C a potom počas 15 min sa rovnomerne pridá 186,9 g vodného roztoku akroleínu koncentrácie 30 % hmot. (1,0 mól). Po dodaní celého množstva akroleínu sa reakčná zmes udržiava pri teplote $40 \pm 0,5$ °C ešte 30 min a potom sa do nej pridá kyselina mravčia na dosiahnutie pH 6. Z takto získanej reakčnej zmesi sa destiláciou s vodnou parou odstráni nezreagovaný formaldehyd, zmes sa zahustí za zníženého tlaku pri teplote 30 °C na hmotnosť zvyšku 970 g a počas 1 hod sa ochladí na 15 °C. Pri tejto teplote sa ponechá ešte ďalších 5 hodín. Filtráciou a premytím koláča metanolom (čo najmenšie množstvo metanolu tak, aby bol povrch koláča pod hladinou) na vákuovom filtračnom lieviku a vysušením sa získa 177,1 g kryštalickej fázy, pozostávajúcej zo 45,2 % hmot. monopentaerytritolu, 43,0 % hmot. dipentaerytritolu a 11,8 % hmot. tripentaerytritolu.

Filtrát sa za vákua opäť zahustí na hmotu zvyšku 205 g, ochladí počas 1 hod na teplotu 20 °C a nechá ustáť ďalších 5 hod pri tejto teplote. Filtráciou a premytím koláča malým množstvom metanolu a vysušením sa získa 67 g kryštalikov zloženia 94,8 % hmot. monopentaerytritolu, 3,7 % hmot. dipentaerytritolu a 1,3 % hmot. tripentaerytritolu.

Bilancia produktu:

Vstup	140 g monopentaerytritolu;
Výstup	143,6 g monopentaerytritolu;
	78,6 g dipentaerytritolu a
	21,8 g tripentaerytritolu

Rozdiel, tj. produkt vzniknutý reakciou:

3,6 g monopentaerytritolu,	tj. 0,0264 mólu;
78,6 g dipentaerytritolu,	tj. 0,3091 mólu;
21,8 g tripentaerytritolu,	tj. 0,0585 mólu.

Takouto bilanciou sa stanoví, že z nasadeného akroleínu sa získa vo výťažku 82 % produkt tohto zloženia (v % hmot.): 3,5 monopentaerytritolu, 75,6 dipentaerytritolu a 20,9 tripentaerytritolu.

Príklad 2

Do banky špecifikovanej v príklade 1 sa navaží 1050 g vody, 48 g hydroxidu sodného (1,2 mólu), 140 g monopentaerytritolu (1,03 mólu), 400 g vodného roztoku formaldehydu koncentrácie 30 % hmot. (4,0 móly). Za neustáleho

miešania sa obsah banky vyteperuje na teplotu 20 °C, kým sa monopentaerytritol nerozpustí. Potom sa rovnomerne počas 15 min pridá 186,9 g vodného roztoku akroleínu koncentrácie 30 % hmot. (1,0 mól). Reakčná zmes sa pri nezmenenej teplote ponechá ešte 5 h a okyslí kyselinou mravčou na pH 6.

Spracovanie reakčnej zmesi i spôsob bilancii je podobné ako v príklade 1.

Týmto postupom a bilanciami sa získa reakčný produkt vo výťažku 87,6 %, počítané na nasadený akroleín, ktorý neobsahuje prakticky žiadny monopentaerytritol (bilančný výstup je 137 g v porovnaní s predsađenými 140 g), 93,5 % hmot. dipentaerytritolu a 6,5 % hmot. tripentaerytritolu.

Príklad 3

Podobným postupom ako v príklade 2 sa vodný roztok akroleínu pridáva 15 min. do zmesi ostatných reaktantov udržiavaných pri teplote 5 °C. Po jeho úplnom nadávkovaní sa táto teplota udržiava ešte počas 2 h, potom sa reakčná zmes vyhreje na 40 °C a pri tejto teplote sa udržiava počas 30 min., po ktorých sa reakčná zmes zneutralizovala.

Spracovaním a bilancovaním reakčnej zmesi, podobne ako v príklade 1, sa stanoví výťažok reakčného produktu 86,2 %, ktorý neobsahuje novovytvorený monopentaerytritol, ale 96,1 % dipentaerytritolu a 3,9 % tripentaerytritolu.

Príklad 4

Separátne sa „zahasi“ 34 g kusového kyslíčnika vápenatého (0,607 mólu) použitím vody z odmeraného množstva 1 240 g celkovo potrebného pre reakciu. Zvyškom vody sa kašovitý hydroxid vápenatý spláchnie do 2,5 dm³ reakčnej banky špecifikovanej v príklade 1, pričom navyše pod hladinu reakčnej zmesi vedie polyetylénová hadička na prefukovanie vzduchom. K vytvorenému „vápennému mlieku“ sa pridá 400 g vodného roztoku formaldehydu koncentrácie 30 % hmot. (4,0 móly), 140 g monopentaerytritolu (1,03 mólu) a 0,2 g MnSO₄ ako zlúčeniny mangánu, ktorý je inhibítor vlastných kondenzačných reakcií formaldehydu. Teplota zmesi sa za miešania upraví na teplotu 20 °C polyetylénovou hadičkou sa k zmesi fúka vzduch v množstve asi 15 dm³/h a v priebehu 15 min sa k nej rovnomerne pridá 186,9 g vodného roztoku akroleínu koncentrácie 30 % hmot. (1,0 mól). Reakčná zmes sa pri nezmenenej teplote a za stáleho prefukovania vzduchu ponechá ešte počas 5 h a „okyslí“ kyselinou mravčou na pH 6.

Zneutralizovaná reakčná zmes sa potom zbaví nezreagovaného formaldehydu ako v príklade 1 a za vákua pri 80 °C sa zahustí na 800 g. Počas 1 h sa zmes ochladí na 15 °C a pri tejto teplote sa nechá stáť ešte 5 h. Filtráciou a premytím koláča metanolom, podobne ako v príklade 1, sa získa 204,1 g kryštalickej fázy tohto zloženia (v % hmot.): 53,85 monopentaerytritolu, 44,05 dipentaerytritolu a 2,1 tripentaerytritolu. K filtrátu sa pridá 277 g kyseliny oxálovej, pripravenej rozpustením 77 g (HCOO)₂ · 2 H₂O v 200 g vody pri 60 °C a vypadnutý oxalát vápenatý sa oddeľ filtráciou. Koláč oxalátu vápenatého sa na filtračnom lieviku premýva po častiach celkovým množstvom 100 g vody, ktorá sa zachytáva do filtrátu. Filtrát sa opäť za zníženého tlaku zahustí pri teplote 80 °C na hmotnosť zvyšku 160 g, potom počas 1 h sa ochladí na 15 °C a pri tejto teplote ponechá ešte 5 h. Filtráciou i premytím metanolom a vysušením sa získa 35,9 g tuhej fázy nasledujúceho zloženia (v % hmot.): 87,45 monopentaerytritolu, 11,15 dipentaerytritolu a 1,4 tripentaerytritolu. Bilanciou získaných produktov podobne ako v príklade 1 sa stanoví celková konverzia akroleínu 78,65 % na produkt tohto zloženia (v % hmot.): 1,3 monopentaerytritolu, 93,9 dipentaerytritolu a 4,8 tripentaerytritolu.

Zneutralizovaná reakčná zmes sa potom zbaví nezreagovaného formaldehydu ako v príklade 1 a za vákua pri 80 °C sa zahustí na 800 g. Počas 1 h sa zmes ochladí na 15 °C a pri tejto teplote sa nechá stáť ešte 5 h. Filtráciou a premytím koláča metanolom, podobne ako v príklade 1, sa získa 204,1 g kryštalickej fázy tohto zloženia (v % hmot.): 53,85 monopentaerytritolu, 44,05 dipentaerytritolu a 2,1 tripentaerytritolu. K filtrátu sa pridá 277 g kyseliny oxálovej, pripravenej rozpustením 77 g (HCOO)₂ · 2 H₂O v 200 g vody pri 60 °C a vypadnutý oxalát vápenatý sa oddeľ filtráciou. Koláč oxalátu vápenatého sa na filtračnom lieviku premýva po častiach celkovým množstvom 100 g vody, ktorá sa zachytáva do filtrátu. Filtrát sa opäť za zníženého tlaku zahustí pri teplote 80 °C na hmotnosť zvyšku 160 g, potom počas 1 h sa ochladí na 15 °C a pri tejto teplote ponechá ešte 5 h. Filtráciou i premytím metanolom a vysušením sa získa 35,9 g tuhej fázy nasledujúceho zloženia (v % hmot.): 87,45 monopentaerytritolu, 11,15 dipentaerytritolu a 1,4 tripentaerytritolu. Bilanciou získaných produktov podobne ako v príklade 1 sa stanoví celková konverzia akroleínu 78,65 % na produkt tohto zloženia (v % hmot.): 1,3 monopentaerytritolu, 93,9 dipentaerytritolu a 4,8 tripentaerytritolu.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby dipentaerytritolu s nízkym obsahom vyšších pentaerytritolov kondenzačnými reakciami aldehydov za pôsobenia alkalických činidiel, s výhodou hydroxidov alkalických kovov a/alebo zemín tak, že sa nechá reagovať vo vodnom prostredí formaldehyd s akroleínom, za prítomnosti jednorázovo alebo postupne pridaného monopentaerytritolu v celkovom molárnom pomere 0,2 až 3 móly, s výhodou 0,8 až 1,2 mólu na mól akroleínu a prebytku alkalického činidla nad stechiometrické množstvo, vyznačujúci sa tým, že sa reakcia uskutočňuje s molárnym pomerom formaldehydu k akroleínu 1 až 10, s výhodou 3 až 6, pri teplote 0 až 50 °C, s výhodou 10 až 40 °C, za prítomnosti inhibítorov nežiadúcich vlastných reakcií formaldehydu, pričom vytvorený dipentaerytritol sa spravidla

zo surového reakčného produktu oddelí, s výhodou po neutralizácii nezreagovaného alkalického činidla.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že aspoň východiskové aldehydy sa do reakčného prostredia dávajú vo forme vodných roztokov a prebytok alkalického činidla alebo činidiel, s výhodou hydroxid sodný a/alebo hydroxid vápenatý, tvorí 3 až 60 %, s výhodou 10 až 20 % nad stechiometrické množstvo, ktorým je i ekvivalent alkalického činidla na 1 mól akroleínu.

3. Spôsob podľa bodu 1 i 2, vyznačujúci sa tým, že pri diskontinuálnej alebo polokontinuálnej výrobe sa akroleín k ostatným reakčným komponentom pridáva ako posledný.