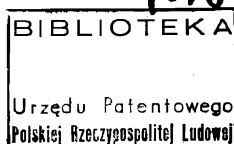


Opublikowano dnia 2 czerwca 1960 r.

COAC 31/178



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43353

Kl. 12 o, 5/03

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób oczyszczania trójmetylopropanu

Patent trwa od dnia 24 lutego 1959 r.

Pierwszeństwo: 21 listopada 1958 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Trójmetylopropan nabiera coraz większego znaczenia w przemyśle lakierniczym i tworzy sztucznych, ponieważ w połączeniu z wielowartościowymi kwasami karboksylowymi tworzy poliestry, które ze względu na ich właściwości wykazują wysokie zalety gospodarcze i techniczne.

W wielu przypadkach stopień czystości trójmetylopropanu jest przy tym decydujący dla jakości produktów wytwarzanych z niego. Tak np. przy zastosowaniu do wytwarzania klejów do metali, które są coraz szerzej stosowane, warunkiem jest wysoki stopień czystości trójmetylopropanu.

Wiadomo, że przy działaniu formaldehydu na aldehyd masłowy w wodnym roztworze w obecności wodorotlenku metalu ziem alkalicznych albo alkaliów powstają wodne roztwory trójmetylopropanu. Z roztworów tych przez odparowanie i po usunięciu mrówczanów metali alkalicznych albo ziem alkalicznych powstałych w czasie reak-

cji, które przy zagęszczaniu w większej części wydzielają się, otrzymuje się mniej lub więcej ciemno zabarwiony syrop. Produkt ten składa się z około 80% trójmetylopropanu, oprócz tego zawiera także mieszaninę estrów, metali, związków karbonylowych, aldoli i związków podobnych do żywic termicznie niestabilnych, łatwo ulegających zżyzwieniu, jak też resztki mrówczanów metali ziem alkalicznych albo alkalicznych, przez co jego zastosowanie jest bardzo ograniczone.

Proponowano już oczyszczać otrzymany w ten sposób trójmetylopropan w taki sposób, że syropowaty produkt surowy albo wodny roztwór otrzymywany przy wytwarzaniu poddaje się destylacji z parą wodną pod różnymi ciśnieniami, albo zanieczyszczony trójmetylopropan albo jego wodny roztwór ogrzewa się pod zwiększonym albo zmniejszonym ciśnieniem w celu osiągnięcia rozkładu i zgazowania produktów ubocznych.

Następnie próbowano usunąć produkty uboczne przez traktowanie surowego trójmetylopropanu albo jego wodnych roztworów niskowrzącymi alkoholami w podwyższonych temperaturach przez przeestryfikowanie i przez przeacetaliżowanie i następującą po tym destylację. Według innych sposobów próbowano oczyścić trójmetylopropan przez ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi np. alkoholami. Znane jest również polepszanie czystości trójmetylopropanu przez destylację w próżni z dodatkiem substancji reagujących kwaśno.

W niektórych z tych sposobów otrzymuje się wprawdzie trójmetylopropan o większej czystości jednakże z powodu rozkładu występują znaczne straty trójmetylopropanu.

Jakkolwiek sposoby te pozwalają na otrzymanie trójmetylopropanu z dobrą wydajnością, to jednak otrzymuje się niezbyt czysty trójmetylopropan.

Stwierdzono, że otrzymuje się trójmetylopropan o nadzwyczajnej czystości i z dobrą wydajnością, jeżeli wodny roztwór surowego trójmetylopropanu otrzymany przez przereagowanie aldehydu masłowego z formaldehydem w obecności wodorotlenków alkalicznych albo ziem alkalicznych podda się katalitycznemu uwodornieniu w obecności znanych katalizatorów uwodorniających, a uwodorniony produkt po usunięciu wody i mrówczanów podda się destylacji frakcjonowanej w próżni.

Można także wodny roztwór surowego trójmetylopropanu otrzymany przez przereagowanie najpierw odwoćnić a otrzymany przy tym, po usunięciu mrówczanów, syropowaty surowy trójmetylopropan uwodornić katalitycznie w warunkach wyżej opisanych, a następnie uwodorniony produkt poddać frakcjonowanej destylacji.

Katalityczne uwodornianie przeprowadza się w temperaturach 20 — 200°C, korzystnie 100 — 150°C i pod ciśnieniem 1 — 250 atmosfer, przy czym ciśnienie i temperatura zależne są od rodzaju zastosowanego katalizatora.

Jako katalizatory można stosować zwykle znane katalizatory uwodorniające np. nikiel Raney'a, katalizator mieszany z tlenków niklu i cynku, miedź — tlenek cynku, siarczki metali C grupy układu periodycznego, np. siarczki niklu i molibdenu itp.

Nadszpiewanie stwierdzono, że przez uwodornianie związki karbonylowe i inne substancje termicznie niestabilne, które powodują rozkład i żywienie surowego trójmetylopropanu, a tym samym przeszkadzają frakcjonowaniu,

zostają przeprowadzone w związki zachowując przy tym grupy alkoholowe, które bez trudności można oddzielić przez destylację od trójmetylopropanu.

Przykład I. 3520 g wodnego roztworu surowego trójmetylopropanu, który otrzymano przez kondensację 650 g aldehydu masłowego z 2700 g 30%-owego roztworu formaldehydu w obecności 330 g wodorotlenku wapniowego, uwodornia się w obecności 100 g siarczowego katalizatora niklowo-molibdenowego, przy ciśnieniu 100 atmosfer. Po 3 godzinnym ogrzewaniu do temperatury 150°C uwodornianie jest ukończone, a ciśnienie wodoru spada do 80 atmosfer. Po rozprężeniu wodoru katalizator oddziela się od roztworu. Roztwór zagęszcza się w próżni, oddziela od wypadającego przy tym mrówczanu i oddestylowuje w próżni trójmetylopropan. Jako główną frakcję otrzymano przy tym 870 g bezbarwnego produktu zestalającego się całkowicie przy ochłodzeniu, o $Kp_{0,5}$ 130 — 145, który zawiera 96,5% trójmetylopropanu (liczba hydroksylowa 1210). Obok tego produktu, który jest wolny od mrówczanów ziem alkalicznych, estrów i związków karbonylowych, otrzymuje się jeszcze 110 g przedgonu o $Kp_{0,5}$ 120 — 130. Ten przedgon składa się w 70% z trójmetylopropanu i oprócz tego zawiera zasadniczo jeszcze tylko estry trójmetylopropanu.

Przykład II. 3900 g wodnego roztworu surowego trójmetylopropanu otrzymanego przez kondensację 720 g aldehydu masłowego z 3000 g 30%-owego roztworu formaldehydu w obecności 370 g wodorotlenku wapniowego uwodornia się w obecności 100 g katalizatora miedź — tlenek cynku, przy ciśnieniu wodoru 10 atmosfer w ciągu 5 godzin w temperaturze 150°C. Po skończonym uwodornieniu katalizator oddziela się od roztworu, roztwór zagęszcza w próżni, a otrzymany przy tym trójmetylopropan uwalnia od wytrąconego mrówczanu wapniowego. Destylacja próżniowa produktu daje jako frakcję główną 910 g bezbarwnego trójmetylopropanu zestalającego się całkowicie przy ochłodzeniu. Kp_1 140 — 150 liczba hydroksylowa 1200; odpowiada 95,7% zawartości trójmetylopropanu, który jest wolny od mrówczanów, estrów i związków karbonylowych. Oprócz tego otrzymuje się jeszcze 130 g przedgonu o Kp_1 120 — 130°, który w 70% składa się z trójmetylopropanu.

Przykład III. 1000 g surowego syropowatego trójmetylopropanu (liczba hydroksylowa 985, odpowiada 78,6% trójmetylopropanu) uwod-

darnia się w obecności około 100 g niklu. Raney'a w autoklawie wstrząsanym o pojemności 2 litrów przy ciśnieniu wodoru 200 atmosfer. Po 5 godzinnym działaniu w temperaturze 20°C uwodornianie jest ukończone a ciśnienie wodoru spada do 180 atmosfer. Po rozprężeniu wodoru katalizator oddziela się, a produkt oddestylowuje w próżni, przy czym jako frakcję główną otrzymuje się 685 g bezbarwnego produktu całkowicie krystalizującego przy ochłodzeniu Kp_1 140 — 150°. Produkt ten zawiera 98,5% trójmetylolopropanu (liczba hydroksylowa 1235) jest wolny od mrówczanów alkalicznych i ziem alkalicznych, estrów i związków karbonylowych. Oprócz tego otrzymuje się jeszcze 100 g przedgonu o Kp_1 130 — 140°, który w 79,5% składa się z trójmetylolopropanu i ponownie może być zastosowany.

Przykład IV. 500 g surowego syropowatego trójmetylolopropanu wprowadza się na godzinę do wysokociśnieniowego pieca kontaktowego o pojemności 2 litrów, który wypełniony jest pastylkami katalizatora niklowo-cynkowego, znajdującego się pod ciśnieniem wodoru przy 250 atmosferach. W piecu kontaktowym utrzymuje się temperaturę 130 — 140°C. Równocześnie do pieca wprowadza się pod ciśnieniem 0,1 Nm³/godzinę wodoru. Na godzinę otrzymuje się 480 g uwodornionego trójmetylolopropanu. 1000 g tego produktu daje przy destylacji próżniowej jako frakcję główną 695 g bezbarwnego dobrze krystalizującego produktu o Kp_1 140 — 150°. Produkt ten składa się w 97,3% z trójmetylolopropanu (liczba hydroksylowa 1220) i nie zawiera popio-

łu, estrów i związków karboksylowych. Oprócz tego otrzymuje się jeszcze 150 g przedgonu o Kp_1 130 — 140°, który zawiera około 75% trójmetylolopropanu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania trójmetylolopropanu, otrzymanego przez przereagowanie aldehydu masłowego z formaldehydem w obecności wodorotlenków alkalicznych albo ziem alkalicznych, znamienny tym, że wodny roztwór surowego trójmetylolopropanu otrzymany w czasie reakcji uwodornia się w znany sposób, a uwodorniony produkt po usunięciu wody i oddzieleniu mrówczanów poddaje destylacji frakcjonowanej w próżni.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że roztwór surowego trójmetylolopropanu najpierw odwadnia się, wypadające przy tym mrówczany oddziela się, a otrzymany syropowaty surowy trójmetylolopropan katalitycznie uwodornia w znany sposób, a uwodorniony produkt poddaje destylacji frakcjonowanej w próżni.
3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że katalityczne uwodornienie przeprowadza się w temperaturach 20 — 200°C, korzystnie 100 — 250°C i pod ciśnieniem 1 — 250 atmosfer, korzystnie 100 — 200 atmosfer.

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy