



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

218053

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlášené 16 07 79

(21) (PV 4951-79)

(40) Zverejnené 28 05 82

(45) Vydané 15 06 84

(51) Int. Cl.³

C 07 C 31/18,

C 07 C 47/04

(75)

Autor vynálezu

KOMORA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA, MACHO VENDELÍN ing.
DrSc., BOBOK JÁN ing., NOVÁKY

(54) Spôsob inhibície a/alebo retardácie autokondenzačných reakcií form-
aldehydu

Spôsob inhibície alebo retardácie autokon-
denzačných reakcií formaldehydu, zvlášť dô-
ležité pri výrobe diolov až polyolov (penta-
erytritol, trimetylolpropán, neopentylglykol
ap.) kondenzáciou formaldehydu s aldehydmi
 C_2 až C_{20} a/alebo ketónmi C_3 až C_{20} pri teplo-
tách 0 až 150 °C (30 až 60 °C) sa uskutočňuje
kyslík obsahujúcim plynom (samotný kyslík,
vzduch, ozón ap.) a/alebo povrchovoaktívnych
látok, najmä s odpeňovacím účinkom, prípad-
ne tiež za spolupôsobenia už známych inhi-
bitorov autokondenzačných reakcií formalde-
hydu. Dostatočný inhibičný účinok možno za
spolupôsobenia kyslíka dosiahnuť aj so zná-
mymi inhibítormi pri podstatne nižších ($5 \cdot 10^{-4}$ až $5 \cdot 10^{-2}$ % hmot.), než známych kon-
centráciách.

Vynález rieši spôsob inhibície a/alebo retardácie autokondenzačných reakcií formaldehydu v zásaditom prostredí, najmä pri výrobe diolov až polyolov, kondenzáciou s inými aldehydmi a/alebo ketónmi.

Je známe, že v zásaditom prostredí pri reakciách samotného formaldehydu alebo jeho zmesi s inými aldehydmi a/alebo ketónmi, dochádza okrem žiadaných reakcií (a to buď kondenzácií s inými aldehydmi a/alebo ketónmi, resp. ku Cannizzarovej reakcii na metanol a kyselinu mravčiu, resp. ku skríženej Cannizzarovej reakcii) i k tvorbe kondenzátov zo samotného formaldehydu, tzv. sirupov – formóz, najmä pentóz a hexóz [J. F. Walker: Formaldehyde, Reinhold Publishing Corp., New York (1964); E. Pfeil, Schroth G.: Ber. 85, 293 (1952)]. Pri príprave di- až polyolov je tvorba „sirupov“ nežiadúca, nakoľko jednak reakciou formaldehydu na „sirupy“ sa znižuje výťažok hlavného produktu a jednak vzniknuté „sirupy“ zhoršujú kvalitu finálneho produktu a spôsobujú ťažkosti pri jeho izolácii z reakčného roztoku.

K takým nežiadúcim reakciám dochádza najmä za použitia hydroxidov kovov alkalických zemin ako kondenzačných katalyzátorov.

Nedostatky tohto postupu odstraňuje potlačenie nežiadúcich reakcií formaldehydu ich inhibíciou, resp. retardáciou, najmä za prítomnosti zlúčenín bóru a prechodných kovov, a to najmä podskupín cínu, arzenu, mangánu a železa Mendelejevovej periodickej sústavy prvkov (Čs. autorské osvedčenie 169 105, 177 651, 182 576). Uvedené látky vďaka svojim účinkom, a to či už oxidačným (prechodné kovy, ktoré môžu byť v rôznych oxidačných stupňoch, sprostredkujú prenos kyslíka, a tým oxidujú glykolaldehyd, ktorý pôsobí ako katalyzátor autokondenzácie formaldehydu), alebo v dôsledku vytvárania viac-menej stabilných zlúčenín bóru s glykolaldehydom, resp. inými aldehydoalkoholmi alebo ketoalkoholmi, teda ich chemickou premenou sa ruší ich autokatalytický účinok. Tento spôsob inhibície je veľmi účinný, vnáša však do prostredia rôzne prvky, resp. zlúčeniny, ktoré môžu ovplyvňovať použitie „matečných lúhov“ po oddelení žiadaného produktu. Okrem toho je ich potrebné do prostredia pridávať či už vo forme pevnej, alebo vo forme roztokov, čo spôsobuje určité technologické nevýhody spojené s prípravou roztokov, presným dávkovaním, analytickou kontrolou a pod. Okrem toho v niektorých prípadoch, najmä kde chladenie roztokov sa uskutočňuje cirkuláciou reakčného roztoku cez výmenníky tepla, môže dochádzať k peneniu roztokov, čím sa zhoršuje styk roztokov so vzdušným kyslíkom. V týchto prípadoch je nutné roztoky prefukovať kyslíkom alebo plynom obsahujúcim kyslík, čo však ďalej zväčšuje penenie roztokov, a tým dochádza k výronom pien z reaktora a zamorovaniu pracovného prostredia reagujúcimi aldehydmi, najmä formaldehydom.

Uvedené nevýhody odstraňuje postup po-

dľa tohto vynálezu, v ktorom sa spôsob inhibície a/alebo retardácie autokondenzačných reakcií formaldehydu, najmä pri výrobe diolov až polyolov kondenzáciou formaldehydu s aldehydmi C_2 až C_{20} a/alebo ketónmi C_3 až C_{20} pri teplotách 0 až 150 °C, prípadne za prítomnosti inhibítorov vlastnej kondenzácie formaldehydu v reakčnom systéme samotných alebo za spolupôsobenia kyslíka uskutočňuje tak, že reakcia prebieha za prítomnosti povrchovoaktívnych látok a/alebo za prítomnosti kyslík obsahujúceho plynu a/alebo 5 · 10⁻⁴ až 5 · 10⁻² % hmot. inhibítorov vlastnej kondenzácie formaldehydu a kyslík obsahujúceho plynu.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je predovšetkým zjednodušenie procesu, zníženie spotreby surovín a pomocných látok, mnohokrát ťažko dostupných, ktoré navyše môžu svojou prítomnosťou ovplyvňovať použitie vedľajších produktov, napr. „matečných lúhov“. Okrem toho v niektorých prípadoch môžu farebnosťou ovplyvňovať analytické metódy používané pri kontrole procesu a v neposlednom rade negatívne ovplyvňovať kvalitu finálneho produktu. Ďalej sa šetrí technologické zariadenie potrebné na prípravu roztokov, resp. dávkovanie do reakčnej zmesi a pod.

Pod pojmom kyslík obsahujúci plyn sa rozumie samotný kyslík, ďalej technický dusík, vzduch, ozón a ďalšie oligoméry kyslíka, a látky generujúce kyslík.

Kyslík obsahujúci plyn sa môže do reaktora privádzať buď priamo vo forme plynu z tlakovej nádoby alebo rozvodu, prípadne v prúde s niektorou surovinou, v ktorej môže byť rozpustený, alebo pomocou látky, ktorá ho môže v procese výroby uvoľňovať (napr. peroxid vodíka, prípadne ozón). Okrem toho kyslík obsahujúci plyn môže aj priamo vzniknúť v reakčnom prostredí, napr. elektrolýzou vody, ktorá sa najčastejšie používa ako rozpúšťadlo. Privod kyslík obsahujúceho plynu a/alebo kyslík uvoľňujúcej a/alebo kyslík obsahujúcej látky môže byť buď kontinuálny, polokontinuálny alebo prerývaný. Toto je možné napr. zaručiť buď prefukovaním roztoku kyslík obsahujúcim plynom a/alebo kyslík obsahujúcou a/alebo uvoľňujúcou látkou za atmosférického tlaku, alebo v uzavretom reaktore aspoň jednorazovým privodom kyslíka alebo kyslík obsahujúceho plynu výhodne za vyššieho tlaku. Kyslík obsahujúci plyn má mať parciálny tlak kyslíka v rozpätí 2 až 500 kPa, pričom pri vyššom tlaku je už nebezpečie tvorby výbušnej zmesi a pri nízkych tlakoch, napr. pod 2 kPa, je zasa nevhodné pracovať z dôvodov nízkej inhibičnej účinnosti kyslíka. Pôsobením kyslíka sa vytvoria podmienky pre „viazanie“ glykolaldehydu, prípadne následných zlúčenín do neúčinnnej formy, ktorá už nespôsobuje autokatalytickú tvorbu „sirupov“.

V prípade, že sa pri privádzaní plynu do roztoku tvoria peny, tieto je vhodné odstraňovať prídavkami povrchovoaktívnych látok

s odpeňovacím účinkom. Odpeňovacie účinky majú najmä vo vode nerozpustné alebo s vodou nemiešateľné organické kyseliny. Takéto látky sú napr. silikónový olej, rôzne estery a étery, resp. zmesi a kombinácie esterov a éterov, ako vyššie mastné alkoholy, najmä však etoxylovaný alebo propoxylovaný talový olej, zmesný polyéter alebo polyéterpolyol, pripravený adíciou, resp. homopolyadíciou alebo kopolyadíciou z propylénoxidu a etylénoxidu a pod.

Pri takejto kombinácii je vhodné potlačanie tvorby „sirupov“ z formaldehydu robiť buď samotným kyslíkom alebo kyslík obsahujúcim plynom, napr. vzduchom, ďalej spolu s inhibítormi, prenášačmi kyslíka v množstvách aj pod $5 \cdot 10^{-2} \%$ hmot. v reakčnom prostredí, kde sa najlepšie osvedčili zlúčeniny mangánu. Za použitia látok s odpeňovacím účinkom je navyše zaručený dokonalý styk reagujúceho roztoku so vzdušným kyslíkom (solubilizácia), prípadne za súčasného pôsobenia všetkých troch zložiek, t. j. kyslíka, oxidačného katalyzátora (inhibítora autokondenzačných reakcií formaldehydu) a odpeňovača. V takom prípade stačí použitie minimálneho množstva oxidačného katalyzátora, resp. inhibítora autokondenzácie formaldehydu, kyslíka i odpeňovača pre zaručené potlačenie tvorby formóz-cŕkov z formaldehydu.

V prípade, že sa pracuje v uzatvorenom reaktore pri zvýšenom parciálnom tlaku kyslíka, odpeňovač nie je potrebný. Použitie toho-ktorého inhibičného systému je závislé tiež od reakčnej teploty. Tak pri teplote do 40°C stačí použitie samotného kyslíka, resp. vzduchu na úplné potlačenie tvorby „sirupov“, prípadne za použitia odpeňovača. Pri vyšších teplotách je vhodné použiť zvýšený parciálny tlak kyslíka, prípadne aj oxidačný katalyzátor na prenos kyslíka. Pritom v závislosti od teploty je vhodné na úplné potlačenie tvorby „sirupov“ tiež použiť menšie alebo väčšie množstvo katalyzátora. Tak zatiaľ, čo napr. za použitia síranu manganatého pri teplote 60°C je potrebné použitie $2 \cdot 10^{-3} \%$ hmot. mangánu, počítané na reakčný roztok, pri 70°C je to $5 \cdot 10^{-3} \%$ hmot. a pri 90°C už $1 \cdot 10^{-2} \%$ hmot. mangánu.

Pri zvýšenom parciálnom tlaku kyslíka sa však potrebné množstvo katalyzátora znižuje. Pri tlaku kyslíka 200 kPa a teplote 90°C na potlačenie tvorby „sirupov“ stačí $5 \cdot 10^{-3} \%$ hmot. mangánu.

Použitie odpeňovača nielenže potláča penenie reaktorov pri syntéze samotného di- až polyolu, ale zabraňuje peneniu i v ostatných prevádzkových aparátoch, napr. v rektifikačnej kolóne, v odparkách a kryštalizátoroch pracujúcich pri normálnom, zníženom alebo zvýšenom tlaku, čím sa podstatne znižujú straty finálneho produktu a zabraňuje sa zamoreniu prevádzky exhalátmi. Reakciu možno výhodne v niektorých prípá-

doch viesť i tak, že sa zámerne umožní vznik formóz z formaldehydu (napr. zvýšenie teploty nad 50°C za prítomnosti kyslík obsahujúceho plynu a/alebo kyslík uvoľňujúcej látky), pričom vznikajúce „sirupy“ — formózy zostávajú v podstate bezfarebné tak, že zafarbením sa prakticky neovplyvní kvalita finálneho produktu.

Uvedený spôsob v podstate neovplyvňuje strojnú a aparátúrne zariadenie, takže ho možno aplikovať i v stávajúcich procesoch, ďalej je možné využiť všetky kombinácie usporiadania a typov reaktorov, ako i technologické usporiadanie počas zakoncentrovania a izolácie hlavného i vedľajších produktov.

Množstvo použitého kyslík obsahujúceho plynu a/alebo kyslík uvoľňujúcej látky stačí také, aby bol zaručený dostatočný styk reakčného roztoku s kyslíkom, a jeho spotreba je minimálna.

Spôsob inhibície alebo retardácie autokondenzačných reakcií formaldehydu ozrejmujú príklady použitia, ktoré však nevyčerpávajú všetky eventuality.

Príklad 1

Do sulfonačnej banky o objeme 6 dm^3 opatrenej miešadlom, teplomerom, spätným chladičom a dávkovacím lievikom sa naváži 2020 g vodného roztoku formaldehydu o koncentrácii 35,65 % hmot. (24 mólov) a 185 g oxidu vápenatého o koncentrácii 91 % hmot. haseného zvlášť v 1969 g vody.

Do uvedenej zmesi temperovanej na teplotu 40°C sa počas 40 min privádza 375 g acetaldehydu o koncentrácii 47 % hmot. Po ukončení privádzania acetaldehydu sa reakčné podmienky držia ešte 30 min.

Postup sa ďalej modifikuje tak, že sa počas celej prípravy b) — do zmesi fúka vzduch, c) — do zmesi fúka kyslík, d) — fúka vzduch za prídavku $0,245 \text{ g MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, e) — do zmesi fúka kyslík za prídavku odpeňovača $0,1 \text{ cm}^3$ zmesného polykondenzátu propylénoxidu o priemernej molekulovej hmotnosti 1800.

Výsledky analýz reakčného roztoku sú zhrnuté v tabuľke 1. Z výsledkov zhrnutých v tabuľke 1 vidieť, že roztok bez prídavkov neobsahuje formaldehyd, a celý formaldehyd zreaguje na „sirupy“ v priebehu pokusu, čo sa prejaví aj na zafarbení reakčného roztoku a na poklese výťažku pentaerytritolu (67,3 % MPE; 1,0 % DPE; 4,8 % BPE), v porovnaní s pokusmi buď so vzduchom (75,3 % MPE; 4,1 % DPE; 5,7 % BPE), prípadne s inými kombináciami (78,5 % MPE; 3,8 % DPE a 5,8 % BPE). Za prítomnosti vzduchu sa tvorba „sirupov“ značne spomalí a za prítomnosti kyslíka „sirupy“ prakticky nevznikajú. Hodnota do 2 mg/ml „sirupov“ je v hraniciach presnosti analytickej metódy.

Tab. 1 Vplyv spôsobov prípravy pentaerytritolu na zloženie reakčného roztoku.

Násada: 24 mólov formaldehydu, 4 móly acetaldehydu, 3 móly oxidu vápenatého v 4550 g zmesi, teplota $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pred analýzou boli roztoky neutralizované 250 g kyseliny mravčej o koncentrácii 40 % hmot.

Postup prípravy	Zloženie roztoku [mg/cm ³]						Hustota [kg/m ³]	Farba roztoku
	Fd	Si	Ca	MPE	DPE	BPE		
a) bez prídavkov	0,1	65	30,0	8,4	0,12	0,60	1101	hnedý
b) vzduch	26,0	17,0	31,2	9,4	0,51	0,71	1103	bezfarebný
c) kyslík	46,0	2,2	30,4	9,86	0,45	0,76	1103	bezfarebný
d) kyslík MnSO ₄	42,0	1,4	30,4	9,75	0,50	0,70	1100	bezfarebný
e) kyslík odpeňovač	46,0	2,0	30,5	9,80	0,47	0,75	1105	bezfarebný
f) MNSO ₄ odpeňovač	44,0	1,5	30,2	9,78	0,44	0,70	105	bezfarebný

Fd – formaldehyd

Si – „sirupy“

Ca – vápnik

MPE – monopentaerytritol

DPE – dipentaerytritol

BPE – bispentaerytritolmonoformiát

Príklad 2

Na odskúšanie vplyvu jednotlivých prídavkov sa roztoky pripravené v príklade 1 tepelne namáhajú rôznymi postupmi.

Tepelné namáhanie roztokov sa robí v banke o objeme 250 cm³, opatrenej miešadlom, spätným chladičom a teplomerom. Prívod plynu do roztoku sa robí polyetylénovou ha-

dičkou cez spätný chladič. Banka sa temperuje na požadovanú teplotu vodným kúpeľom. Do banky sa preniesie hydroxid vápenatý vzniknutý hasením 3 g oxidu vápenatého 6 g vody a po vytemperovaní na požadovanú teplotu sa pridá 100 g reakčného roztoku. Podmienky pokusov a výsledky sú zhrnuté v tabuľke 2. Uvádzané hodnoty sú priemerné z dvoch paralelných pokusov.

Tab. 2 Vplyv podmienok tepelného namáhania reakčných roztokov pentaerytritolu na tvorbu kondenzátov z formaldehydu.

Násada: 100 g reakčného roztoku z príkladu 1, 3 g CaO + 6 g H₂O. Analýza po „zahasení“ reakcie 3,5 g kyseliny mravčej.

Podmienky pokusu	Farebná zmena roztoku	Analýza produktu [mg/cm ³]					Priepustnosť [%]	Farba
		Fd	Si	PE	DPE	BPE		
Násada 1 b, 50 °C, bez miešania	6	0,12	30,3	—	—	—	5,5	žltohnedé
Násada 1 b, 50 °C, kyslík	300	0,10	20,2	—	—	—	98	bezfarebné
Násada 1 b, 60 °C, kyslík	60	0,10	26,0	—	—	—	97	bezfarebné
Násada 1 b, 40 °C, vzduch	18	0,12	29,0	—	—	—	7,6	žlté
Násada 1 c, 60 °C, vzduch, 2.10 ⁻³ % hmot. Mn	11	0,12	30,5	8,5	0,3	0,65	4,0	žlté
Násada 1 c, 50 °C, vzduch, 2.10 ⁻³ % hmot. Mn	45	0,12	20,0	8,8	0,4	0,60	74,5	bledožlté
Násada 1 c, 50 °C, kyslík, 2.10 ⁻³ % hmot. Mn	60	21,5	3,2	9,0	0,4	0,60	97,5	bezfarebné
Násada 1 c, 60 °C, kyslík, 2.10 ⁻³ % hmot. Mn	34	0,13	21,5	8,8	0,4	0,59	75,0	nažltlé
Násada 1 c, 60 °C, kyslík, 5.10 ⁻³ % hmot. Mn	60	15,6	1,5	9,0	0,4	0,6	99,0	bezfarebné
Násada 1 c, 70 °C, kyslík, 5.10 ⁻³ % hmot. Mn	60	11,2	2,0	8,9	0,4	0,6	98,5	bezfarebné
Násada 1 c, 80 °C, kyslík, 5.10 ⁻³ % hmot. Mn	8	0,5	16,1	8,8	0,3	0,6	1,0	hnedé
Násada 1 c, 80 °C, ozón, 5.10 ⁻³ % hmot. Mn	60	2,8	2,0	9,2	0,4	0,7	97,0	bezfarebné
Násada 1 c, 80 °C, kyslík, 1.10 ⁻² % hmot. Mn	60	9,1	1,4	9,3	0,4	0,7	98,0	bezfarebné
Násada 1 c, 80 °C, vzduch, 1.10 ⁻² % hmot. Mn	4	0,1	28,0	8,7	0,5	0,6	9,2	hnedé
Násada 1 c, 80 °C, ozón, vzduch, 1.10 ⁻² % hmot. Mn	10	0,1	17,0	8,9	0,5	0,6	34,0	žlté
Násada 1 c, 80 °C, kyslík, 1.10 ⁻² % hmot. Mn	60	5,0	1,4	9,4	0,6	0,7	98,0	bezfarebné
Násada 1 c, 60 °C, vzduch, 1.10 ⁻² % hmot. Mn	60	14,5	1,4	9,0	0,5	0,6	98,0	bezfarebné
Násada 1 c, 90 °C, kyslík, 1.10 ⁻² % hmot. Mn	60	2,2	2,3	9,5	0,6	0,7	99,0	bezfarebné
Násada 1 c, 100 °C, kyslík, 1.10 ⁻² % hmot. Mn	4	0,1	16,0	8,9	0,5	0,6	8	hnedé

Symbody ako v tab. 1. Priepustnosť sa robí v porovnaní s destilovanou vodou 100 %.

Ako vidieť z výsledkov pokusov, za prítomnosti kyslíka v pokuse 2, 3 pri teplote 50 až 60 °C, prítomné „sirupy“ sú bezfarebné.

Príklad 3

Tepelnému namáhaniu sa podrobí roztok podľa postupu 1 c s tým, že sa neutralizuje hneď po zdávkovaní acetaldehydu, v ampul-

kách z nehrdzavejúcej ocele obsahu 250 cm³. Násadu tvorí 100 g roztoku z príkladu 1 c, 3 g CaO a 6 g H₂O. Ampulky sa dotlačia do 250 kPa kyslíkom.

Ampulky sa ponoria do glykolového kúpeľa vyhriateho na požadovanú teplotu a uchytia na osku kolmú na os skúmaviek, kde po-

mocou motora rotujú. Výsledky pokusov s rôznym množstvom kyslíka (zmenšované množstvo kvapalinovej náplne pri zachovaní pomeru roztok, voda, vápno) sú zhrnuté v tabuľke 3.

Výsledky sú priemery dvoch paralelných pokusov.

Tab. 3 Tepelné namáhanie roztoku pentaerytritolu v uzavretých ampulkách.

Násada: Roztok z príkladu 1 c nedoreagovaný, 91,7 % hmot. reakčný roztok, 2,8 % hmot. oxid vápenatý, 5,5 % hmot. voda, 250 kPa kyslíka počiatočný tlak (pri 25 °C). Reakčná doba 60 min.

Násada [g]	Reakčná teplota [°C]	Zloženie roztoku [g/g]					Priepustnosť [%]
		Fd	Si	PE	DPE	BPE	
Zloženie násady		53,7	0,5	7,81	0,12	0,55	99
109	80	0,3	24,1	7,93	0,30	0,57	18,3
54,5	80	0,2	22,8	8,1	0,37	0,58	26,0
27,2	80	0,3	19,9	8,4	0,36	0,62	46,0
13,6	80	0,3	23,0	8,3	0,36	0,61	40,0
109	60	0,1	26,0	8,7	0,35	0,64	48,0
54,5	60	0,1	23,0	8,8	0,35	0,63	64,6
27,2	60	0,1	22,0	8,7	0,37	0,63	85,0
13,6	60	0,1	25,0	8,4	0,33	0,57	89,0
109	50	0,24	33,0	8,4	0,36	0,68	80,0
54,5	50	5,6	30,0	8,5	0,35	0,62	94,5
27,2	50	11,7	8,6	9,0	0,40	0,67	98,1
13,6	50	12,2	12,0	9,2	0,38	0,62	98,8

Ako vidieť z výsledkov pokusov zahrnutých v tabuľke 3, pri teplote 60 °C s použitím kyslíka za tlaku vznikajú bezfarebné „sirupy“ (priepustnosť 100 % – destilovaná voda). Pri tomto i týmto spôsobom dochádza k doreagovaniu prechodných produktov na pentaerytritol. Výťažok produktu sa doreagovaním zvýši až o 15 % pri teplote 50 °C, o 13 % pri 60 °C a o 6 % pri teplote 80 °C.

Pri teplote 50 °C za zvýšeného tlaku kyslíka sa tvorba „sirupov“ značne zníži (posledné dva pokusy), čo sa prejaví i na maximálnom výťažku pentaerytritolu.

Príklad 4

V tlakových ampulkách charakterizovaných v príklade 3 sa robí časová závislosť vzniku „sirupov“, resp. zániku formaldehydu pri teplote 80 °C, za prítomnosti 5.10⁻³ % hmot. mangánu, použitého vo forme síranu mangnatého.

Výsledky kinetického pokusu sú zhrnuté do tabuľky 4. Ako vidieť z výsledkov v tabuľke 4, pri teplote 80 °C za prídavku 5.10⁻³ % hmot. soli mangánu a za tlaku kyslíka 250 kPa „sirupy“ z formaldehydu prakticky nevznikajú. Produkt je bezfarebný.

Týmto spôsobom je možné robiť prípravu di- až polyolov z východiskových surovín z acetaldehydu a formaldehydu i pri teplote 80 °C aj za účinku hydroxidov zásaditých zemín bez obáv, že by vznikli „sirupy“ z formaldehydu.

Tab. 4 Vplyv reakčnej doby na vznik „sirupov“ z formaldehydu za prítomnosti mangánu. Násada: 50 g roztoku pentaerytritolu pripraveného podľa postupu 1 c nedoreagovaného, t. j. zastavené hneď po nadávkovaní acetaldehydu, 1,5 g oxidu vápenatého, 3,0 g vody, 5.10⁻³ % hmot. Mn²⁺, tlak kyslíka 250 kPa. Reakčná teplota 80 °C.

Reakčná doba [min]	Zloženie produktu [mg/cm ³]					Priepustnosť [%]
	Fd	Si	PE	DPE	BPE	
0,0	53,7	0,5	7,8	0,1	0,5	99,0
5,0	18,9	2,9	8,4	0,3	0,6	99,0
10,0	13,2	2,7	8,6	0,3	0,6	98,0
15,0	10,1	2,6	9,3	0,4	0,6	98,7
20,0	7,9	2,6	9,1	0,4	0,6	98,3
30,0	5,3	2,3	8,7	0,4	0,6	98,8
40,0	4,2	2,0	8,9	0,4	0,7	98,1
60,0	2,6	2,3	8,8	0,4	0,6	98,0
120	1,2	3,7	8,8	0,4	0,6	98,0

Príklad 5

Podľa príkladu 1 sa pripraví neopentylglykol z izobutylaldehydu a formaldehydu pri teplote 40 °C. Za 60 min reakcie pri prefu-kovaní roztoku kyslíkom za prítomnosti odpeňovačov nevznikajú „sirupy“ z formaldehydu.

Podobne sa pripraví trimetylolpropán z n-butylaldehydu a formaldehydu, resp. tetrametylolcyklohexanol z cyklohexanónu a formaldehydu. Za uvedených reakčných podmie-

nek nevznikajú „sirupy“ z formaldehydu. Výťažky polyolov sú 85 až 93 %, počítané na vyšší aldehyd, resp. ketón, pri použití 30 % nadbytku formaldehydu.

Príklad 6

Podľa príkladu 5 sa pripraví neopentylglykol z formaldehydu a izobutyraldehydu pri teplote 40 °C. Kondenzácia sa robí za prítomnosti povrchovoaktívnej látky na báze polyetoxylovaného talového oleja (13 mólov etylénoxidu na mól talového oleja) a $5 \cdot 10^{-2}$ % hmot. mravčanu manganatého v reakčnej zmesi. Za intenzívneho miešania turbínovým miešadlom, ktoré sprostredkuje styk so vzduchom, počas 60 min „sirupy“ z formaldehydu nevznikajú.

Príklad 7

Do skleného tlakového autoklávu o objeme 2500 cm³, opatreného miešadlom a chladiacim hadom, sa dá 673 g vodného roztoku formaldehydu o koncentrácii 35,65 % hmot., 2 g povrchovoaktívnej látky a 61,6 g oxidu vápenatého o čistote 91 % hmot. haseného zvlášť v 656 g vody. Po uzatvorení autoklávu sa pridá pretlak kyslíka na hodnotu 350 kPa. Potom za neustáleho miešania obsahu autoklávu sa vyhreje na teplotu 40 °C a počas 45 min sa do prostredia načerpá 125 g acetaldehydu o koncentrácii 47 % hmot. Potom sa ešte ďalších 30 min udržiava teplota 40 °C za neustáleho miešania. V reakčnom produkte prakticky nie sú „sirupy“, resp. ich množstvo je pod 2 mg/cm³.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob inhibície a/alebo retardácie autokondenzačných reakcií formaldehydu, najmä pri výrobe diolov až polyolov kondenzáciou formaldehydu s aldehydmi C₂ až C₂₀ a/alebo ketónmi C₃ až C₂₀ pri teplotách 0 až 150 °C, prípadne za prítomnosti inhibítorov vlastnej kondenzácie formaldehydu v reakčnom sys-

téme samotných alebo za spolupôsobenia kyslíka, vyznačujúci sa tým, že reakcia sa uskutočňuje za prítomnosti povrchovoaktívnych látok a/alebo za prítomnosti kyslík obsahujúceho plynu a/alebo $5 \cdot 10^{-4}$ až $5 \cdot 10^{-2}$ % hmot. inhibítorov vlastnej kondenzácie formaldehydu a kyslík obsahujúceho plynu.