

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

63850

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 o, 5/03

Zgłoszono: 24.X.1966 (P 117 046)

Pierwszeństwo: 19.XI.1965 Czechosłowacja

MKP C 07 c, 31/24

Opublikowano: 4.XI.1971

UKD

Współtwórcy wynalazku: Milan Adámek, Frantisek Gregor, Pavol Klucovsky,
Vladimir Pátek

Właściciel patentu: Výskumný ústav pro petrochémiu, Nováky (Czechosłowacja)

Sposób wytwarzania pentaerytrytu i/lub dwupentaerytrytu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pentaerytrytu i/lub dwupentaerytrytu z aldehydu mrówkowego i aldehydu octowego z wysoką wydajnością produktu głównego.

Znane sposoby wytwarzania pentaerytrytu i/lub dwupentaerytrytu nie umożliwiają osiągania zadawalającej wydajności głównego produktu i ograniczania równoczesnego powstawania produktów ubocznych. Wzrost ilości ubocznych produktów reakcji powoduje oczywiście zwiększone zużycie materiału wyjściowego, utrudnia wyodrębnianie głównego produktu i wpływa ujemnie na stopień jego czystości. Usiłowania usunięcia tych wad znanych sposobów wytwarzania pentaerytrytu i/lub dwupentaerytrytu przez odpowiedni dobór środka kondensacyjnego, czy przez zmianę technologii, na przykład przez stosowanie kaskadowego dodawania aldehydu mrówkowego, czy wreszcie przez zmianę temperatury reakcji lub inne zabiegi, nie dają zadowalających wyników.

Główną przyczyną niepożądanego przebiegu reakcji przy stosowaniu znanych sposobów jest to, że nie znaleziono odpowiedniej metody stwierdzania zakończenia reakcji głównej, po której powinno nastąpić zobojętnienie środka kondensacyjnego. Z powodu braku takiej metody stosuje się przeto subiektywną ocenę przebiegu reakcji na podstawie zmiany barwy mieszaniny reakcyjnej lub przybliżone oznaczanie zawartości wolnych aldehydów, na przykład oznaczanie zawartości aldehydu mrówkowego na podstawie intensywności jego zapachu lub też na podstawie barwnych reakcji zachodzących pod

2

wpływem ciepła. Z obiektywnych metod oznaczania przebiegu reakcji znana jest jedynie metoda konduktometryczna, oparta na mierzeniu zmian przewodnictwa mieszaniny reakcyjnej pomiędzy elektrodami umieszczonymi w stałej odległości.

Wadą tej metody jest to, że przewodnictwo mieszaniny reakcyjnej ulega zmianie nie tylko w miarę postępowania głównej reakcji, ale również na skutek obecności innych jonów, to jest pod wpływem reakcji ubocznych. Na podstawie pomiaru przewodnictwa mieszaniny reakcyjnej nie można przeto ustalić dokładnie końca reakcji kondensacji.

Stwierdzono, że przebieg procesu wytwarzania pentaerytrytu i/lub dwupentaerytrytu na drodze reakcji aldehydu octowego z aldehydem mrówkowym, będącej reakcją utleniania i redukcji, można dokładnie obserwować, mierząc potencjał redoksy mieszaniny reakcyjnej. Potencjał ten jest charakterystyczny dla głównej reakcji tego procesu i ewentualne reakcje uboczne nie mają nań wpływu.

Sposobem według wynalazku pentaerytryt i/lub dwupentaerytryt wytwarza się przez kondensację aldehydu octowego z nadmiarem aldehydu mrówkowego w obecności środka kondensacyjnego i ewentualnie z dodatkiem środka hamującego reakcje uboczne, przy czym przebieg reakcji kontroluje się mierząc potencjał redoksy mieszaniny reakcyjnej. Proces prowadzi się w temperaturze do 70°C w środowisku wodnym w ten sposób, że środek kondensacyjny zobojętnia się w przedziałach od 25 mV przed punktem zmiany potencjału

redoksy do 10 mV za tym punktem, a korzystnie między punktem zmiany potencjału redoksy i 5 mV za tym punktem, przy czym pomiar potencjału prowadzi się za pomocą dwóch elektrod, z których co najmniej jedna jest metalowa.

Zwykle materiały wyjściowe, a przynajmniej aldehyd octowy, chłodzi się przed procesem kondensacji. Aldehyd mrówkowy stosuje się w postaci roztworu wodnego, korzystnie o wysokim stężeniu, aby ilość wody do odparowania przy wyodrębnieniu produktu końcowego była możliwie najmniejsza. Można także stosować roztwór aldehydu mrówkowego zawierający metanol, którego stężenie ze względów technologicznych nie powinno jednak przekraczać 5%, a korzystnie wynosi mniej niż 1%. Zamiast aldehydu mrówkowego można też stosować paraformaldehyd lub ewentualnie mieszaninę formaldehydu i paraformaldehydu.

Stosunek molowy aldehydu octowego i aldehydu mrówkowego może być różny, należy jednak stosować co najmniej teoretyczną ilość aldehydu mrówkowego, a korzystnie jego nadmiar, przy czym stosunek molowy aldehydu octowego do aldehydu mrówkowego nie powinien przekraczać 1:7. Należy przy tym zaznaczyć, że podany stosunek molowy odnosi się do całkowitej ilości użytych substratów, a w poszczególnych fazach reakcji stosunek ten może nie być utrzymany i na przykład przy zapoczątkowaniu reakcji może być nawet niższy.

Jako środek kondensacyjny w sposobie według wynalazku stosuje się związki metali alkalicznych i ziem alkalicznych, głównie w postaci wodorotlenków lub węglanów. Poza tym jednak można stosować również pierwiastki amfoteryczne, a przede wszystkim glin, związane z silnie zasadowym kationem. Kombinacje tych związków są korzystne dla zachowania określonej stałej wartości pH i przez swe działanie buforujące zapobiegają powstawaniu ubocznych produktów reakcji. Z kwaśnych substancji wchodzi tu w rachubę wyłącznie kwas borowy. Jako środek kondensacyjny można też stosować jeden z wyżej wymienionych odczynników lub też ich mieszaninę. Korzystnie jest stosować związki kompleksowe tych substancji ze związkami, które przyspieszają przebieg reakcji głównej, jak na przykład różne organiczne nadtlenki, nitryle i dwuketony. Już minimalna ilość środka kondensacyjnego pokrywa zapotrzebowanie stechiometryczne przy zobojętnianiu powstającego kwasu mrówkowego i dla osiągnięcia wartości pH potrzebnej dla przebiegu reakcji.

Różnicę potencjałów elektrod, to jest potencjał redoksy można mierzyć bezpośrednio albo za pomocą znanych przyrządów o dużej czułości, na przykład różnych przyrządów do mierzenia wartości pH. Skale można wycechować stosownie do różnic potencjałów w mV albo w wartościach pH.

Elektrody należy tak dobierać, aby można było osiągnąć duże różnice potencjału, w celu możliwie jak najdokładniejszego stwierdzenia punktu równowagowego potencjału. Korzystnie stosuje się platynową elektrodę pomiarową i zwykłą elektrodę kalomelową. Przez punkt zmiany potencjału redoksy w sposobie według wynalazku rozumie się ten punkt, od którego począwszy na wykresie mierzonej różnicy potencjałów charakterystyka krzywej zmienia się trwale na przeciwną. Określanie bezwzględnej wartości potencjałów jest zbędne, gdyż

chodzi tylko o ustalenie momentu, w którym wspomniana wyżej zmiana następuje.

Przebieg reakcji w zależności od temperatury, jak również stosowane środki zobojętniające stosowane według wynalazku nie różnią się od przebiegu i od środków zobojętniających stosowanych w dotychczasowych znanych metodach, jednak najkorzystniejsze jest stosowanie jako środka zobojętniającego dwutlenku węgla albo kwasu siarkowego. Środek zobojętniający dodaje się natychmiast po stwierdzeniu osiągnięcia punktu zmiany potencjału, co powinno nastąpić korzystnie po upływie 5–15 minut od chwili dodania środka kondensacyjnego.

Pomimo swej prostoty, dzięki unikaniu reakcji ubocznych, sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie produktu z wydajnością wynoszącą przeważnie 85–90% wydajności teoretycznej, to jest wyższą o około 20% od wydajności uzyskiwanych przy stosowaniu znanych sposobów.

Przykład I. Z 20 g tlenku wapnia i 30 ml wody przygotowuje się mleko wapienne i po napęcznieniu wapna dodaje jeszcze 120 ml wody. Otrzymane mleko wapienne wprowadza się do kolby zaopatrzonej w mieszadło i dodaje 200 ml 37% aldehydu mrówkowego, zawierającego 1% metanolu. Roztwór oziębia się do temperatury 20°C, po czym pod powierzchnię cieczy wlewa się 61 g 36% aldehydu octowego i chłodzi mieszaninę do temperatury 18°C. Następnie, stale mieszając, mierzy się różnicę potencjałów pomiędzy elektrodą kalomelową i elektrodą platynową, to jest potencjał redoksy układu i temperaturę, nanosząc zmierzone wielkości na wykres, jak to uwidacznia fig. 1 rysunku.

Podczas pierwszych 8 minut czasu trwania reakcji potencjał wzrasta szybko, a następnie wolniej. W czasie reakcji temperatura mieszaniny wzrasta do 47°C. Po upływie 45 minut od rozpoczęcia reakcji potencjał redoksy osiąga maksimum wynoszące 1080 mV i zaczyna powoli opadać. Wówczas przerywa się reakcję wprowadzając do mieszaniny reakcyjnej gazowy dwutlenek węgla w nadmiarze, w celu związania nadmiaru wodorotlenku wapniowego w postaci węglanu wapniowego. Po wytrąceniu węglanu wapniowego przez mieszaninę przepuszcza się w ciągu 15 minut powietrze, aby łatwiej rozpuszczalny wodorowęglan wapniowy przeprowadzić w trudniej rozpuszczalny obojętny węglan wapniowy, po czym odsąca się osad i przesącz odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem do 1/3 pierwotnej objętości.

Wykryształizowany mono- i dwupentaerytryt odsąca się i suszy, otrzymując 57,7 g produktu o czystości 95%, co stanowi 80% wydajności teoretycznej czystej substancji w przeliczeniu na aldehyd octowy. Po przekryształizowaniu otrzymuje się 54,0 g czystego produktu o zawartości popiołu 0,1% wagowych.

Przykład II. Z 10 g tlenku wapnia i 30 ml wody przygotowuje się mleko wapienne, rozpieńcza je 150 ml wody i dodaje 28% wodny roztwór wodorotlenku sodowego, otrzymany przez rozpuszczenie 14,9 g NaOH w odpowiedniej ilości wody. Do roztworu dodaje się następnie mieszając 205 ml 37% aldehydu mrówkowego i chłodzi do temperatury 17°C, po czym pod powierzchnię cieczy wprowadza się 36% wodny roztwór aldehydu octowego w ilości 27 g. Postępuje się dalej w sposób opisany w przykładzie I i gdy potencjał osiągnie maxi-

mum, wynoszące 1190 mV, przerywa się reakcję, wprowadzając dwutlenek węgla. Po zakończeniu reakcji potencjał wynosi 880 mV. Po odsączeniu węglanu wapniowego i odparowaniu przesącza do $\frac{1}{4}$ objętości otrzymuje się 62,6 g pentaerytrytu o czystości 88%. Wydajność produktu jest stosunkowo niska, czego powodem jest użycie wodorotlenku sodowego jako środka kondensacyjnego.

Przykład III. Roztwór mleka wapiennego i aldehydu mrówkowego przygotowuje się w sposób opisany w przykładzie I, lecz dodaje się również 0,5 g 2,2'-azo-dwu-izobutylnitrylu. Proces prowadzi się dalej w sposób podany w przykładzie I, ale po upływie 5 minut od dodania acetaldehydu dodaje się ponownie 0,5 g 2,2'-azo-dwu-izobutylnitrylu. Maksimum potencjału redoksy jest mniejsze dzięki stosowaniu środka opóźniającego i wynosi tylko 880 mV, a temperatura mieszaniny wzrasta tylko do 45°C. Wydajność przekrystalizowanego pentaerytrytu wynosi 87% w przeliczeniu na aldehyd octowy.

Przykład IV. Z 20 g CaO i 30 ml wody wytwarza się mleko wapienne i w celu pełnego uwodnienia dodaje 120 ml wody, po czym w szklanym naczyniu z mieszadłem dodaje się 200 ml 37% aldehydu mrówkowego, zawierającego 10% metanolu. Roztwór chłodzi się do temperatury 20°C i pod powierzchnią cieczy dodaje stopniowo 61 g 30% aldehydu octowego. Stale mieszając mierzy się potencjał elektrody kalomelowej i elektrody platynowej. Różnicę potencjałów przedstawia wykres na fig. 2 rysunku. W ciągu 36 minut różnica wzrasta dość wolno, a po dalszych 3 minutach wzrasta szybko o 300 mV, a w ciągu następnych 7 minut tylko o 30 mV. Maksimum wynoszące 1080 mV osiąga się po upływie 45 minut od rozpoczęcia reakcji i po upływie dalszych 2 minut różnica potencjałów spada o 5 mV.

Wówczas rozpoczyna się wprowadzanie dwutlenku węgla w celu związania nadmiaru wodorotlenku wapniowego, co powoduje zakończenie reakcji. W ciągu 2 minut różnica potencjałów spada do 725 mV, a wartość pH mieszaniny zmniejsza się z 12,5 do 6,0. Po wytrąceniu węglanu wapniowego do mieszaniny wprowadza się w ciągu 15 minut powietrze i następnie odsącza węglan wapniowy. Podczas trwania reakcji temperatura mieszaniny wzrasta do 98°C i utrzymuje się na tej wysokości aż do chwili przerwania reakcji. Przesącz po oddzieleniu węglanu wapniowego steża się pod zmniejszonym ciśnieniem do $\frac{1}{3}$ pierwotnej objętości i pozostawia do krystalizacji. Otrzymuje się 59,2 g suchego produktu surowego, zawierającego 95% mieszaniny mono- i dwupentaerytrytu, co stanowi 82,6% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na aldehyd octowy. Po przekrystalizowaniu otrzymuje się 55,5 g czystego produktu, w którym zawartość popiołu wynosi 0,1% wagowo.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pentaerytrytu i/lub dwupentaerytrytu przez kondensację aldehydu octowego z nadmiarem aldehydu mrówkowego w obecności środka kondensacyjnego, ewentualnie z dodatkiem substancji opóźniających reakcje uboczne, w temperaturze do 70°C, w środowisku wodnym i przez zubożanie środka kondensacyjnego, **znamienny tym**, że przebieg reakcji kontroluje się, mierząc potencjał redoksy mieszaniny i środek kondensacyjny zubożają, gdy zmierzony potencjał mieszaniny znajduje się 25 mV przed punktem zmiany potencjału redoksy do 10 mV za tym punktem, a korzystnie pomiędzy punktem zmiany do 5 mV za tym punktem.

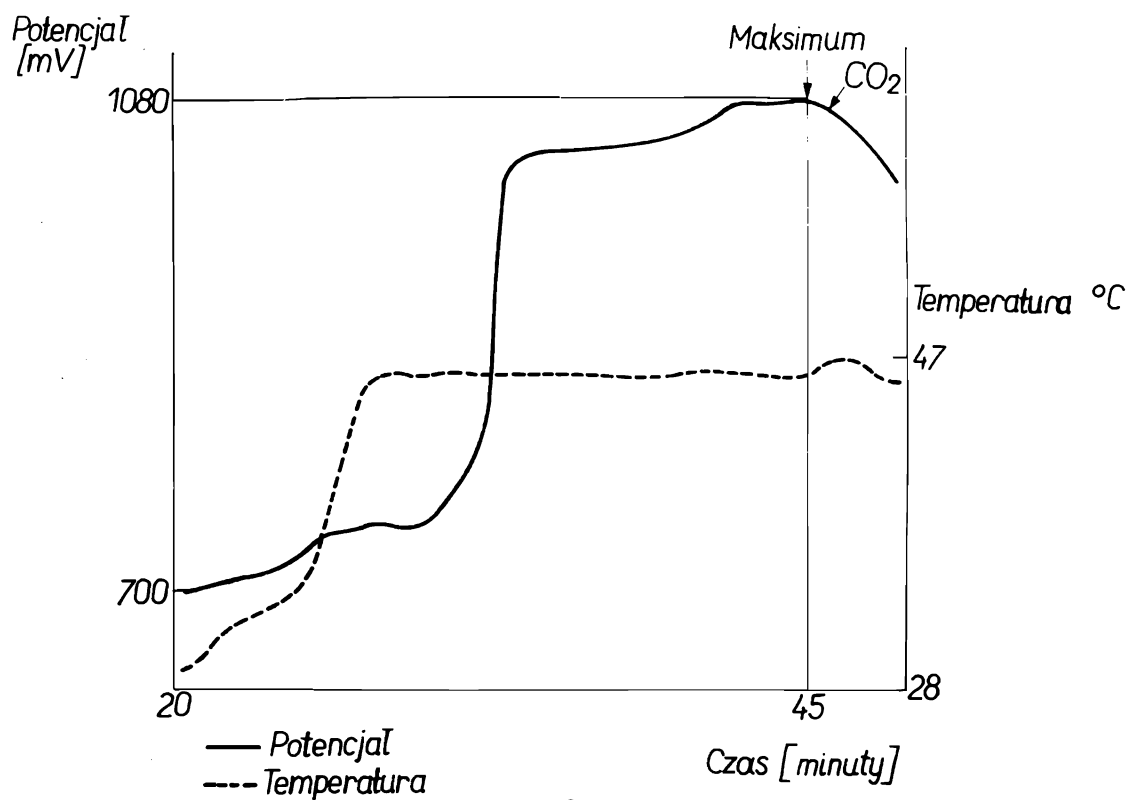


Fig. 1

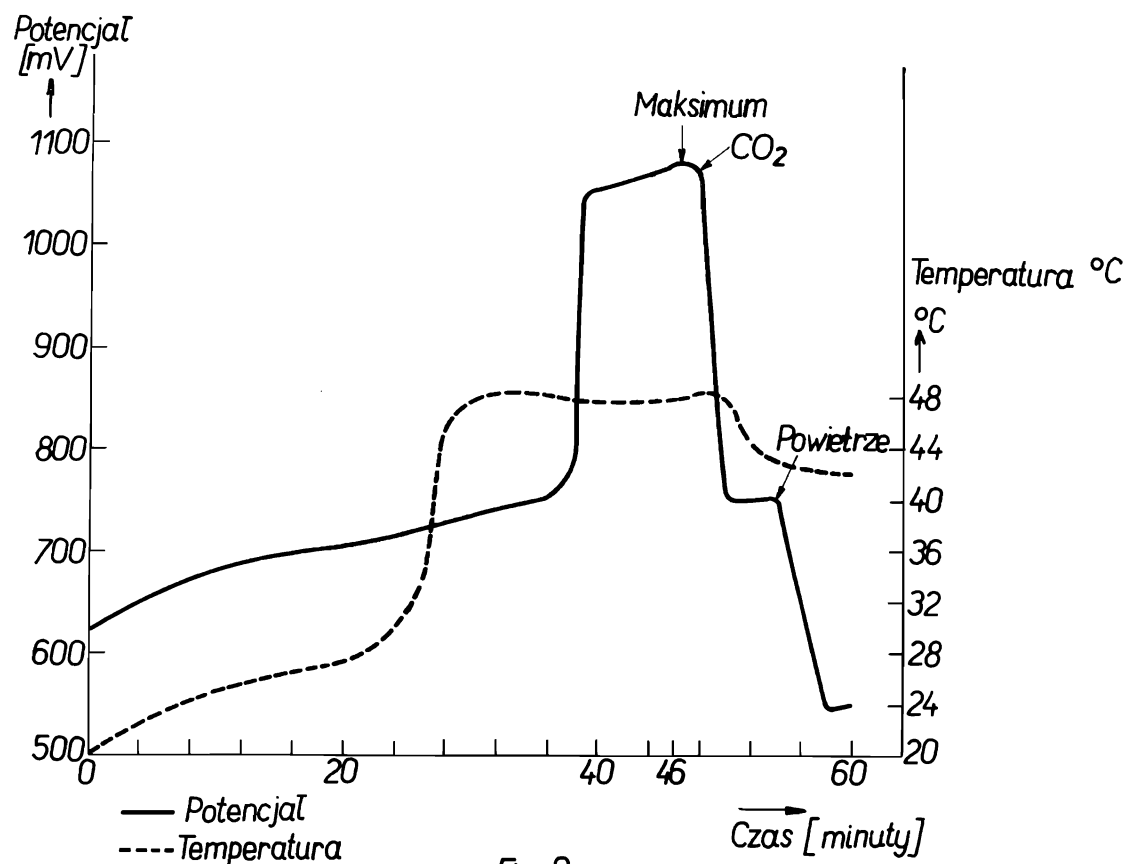


Fig. 2