



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

214 561

(11) 84

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlásené 11 06 80
(21) PV 4117-80

(51) Int. Cl.³ C 07 C 31/18

(40) Zverejnené 30 04 81
(45) Vydané 28 02 84

(75)

Autor vynálezu KOMORA LADISLAV ing.CSc., PRIEVIDZA

(54) Spôsob kontinuálnej výroby di- až polyolov

Vynález rieši spôsob kontinuálnej výroby di- až polyolov, kondenzáciou formaldehydu s iným aldehydom a/alebo ketónom v zásaditom prostredí.

Podstatou vynálezu je kontrola priebehu tvorby sirupov z formaldehydu v priebehu výroby a regulácie ich obsahu na hodnotách nižších ako 1 % hmot., s výhodou pod 0,2 % hmot.

Vynález sa môže uplatniť pri všetkých výrobných postupoch používajúcich formaldehyd v alkalickom prostredí, najmä pri príprave di- až polyolov.

Vynález rieši spôsob kontinuálnej výroby di- až polyolov, kondenzáciou formaldehydu s iným aldehydom a/alebo ketónom v zásaditom prostredí, najmä za použitia zásad alkalických zemín.

Pri výrobe di- až polyolov kondenzáciou formaldehydu s iným aldehydom a/alebo ketónom v alkalickom prostredí prevznik optimálneho množstva žiadaného produktu je potrebné v čo najväčšej miere potlačiť vedľajšie reakcie [E. Berlow, R.H.Barth, J.E.Snow: The Pentaerythritols, Reinhold P.C. New York (1958)]. K tomu sa prispôsobujú technologické podmienky, a to najmä reakčná teplota, koncentrácia surovín, druh zásaditého činidla a u kontinuálnych výrob tiež usporiadanie a druh reaktorov. Tak niektoré firmy predpisujú pre výrobu polyolov používanie piestových reaktorov (NSR pat. 1 910 057), iní autori doporučujú miešané reaktory (Čs.autorské osvedčenie 170 615) najmä s použitím inhibitorov a retardérov vnútornej kondenzačnej reakcie formaldehydu na formózy (Čs.azorské osvedčenia 177 651 a 182 576).

Na získanie optimálneho množstva di- až polyolu je dôležité, aby po ukončení hlavnej reakcie sa z reakčnej zmesi oddelil formaldehyd, nakoľko tento zvyšuje rozpustnosť vytvorených polyolov vo vode v dôsledku tvorby labilných až stabilných zlúčenín - poloformálov až formálov.

V prípade, že sa formaldehyd odstraňuje kondenzačnou reakciou na formózy, riadi sa jeho koncentrácia na výstupe z reakčného systému na hodnote 0,01 až 0,05 % hmot. napr. zmenou objemového prietoku t.j. predĺžením alebo skrátením reakčnej doby (Čs.autorské osvedčenie 172 637). V prípade, že sa používajú vyššie molárne pomery formaldehydu k acetaldehydu a nezreagovaný formaldehyd sa z reakčného prostredia oddeľuje rektifikáciou, udržiava sa množstvo zbytkového formaldehydu v produkte tiež pod 0,1 % hmot. (Čs.autorské osvedčenie 186 549).

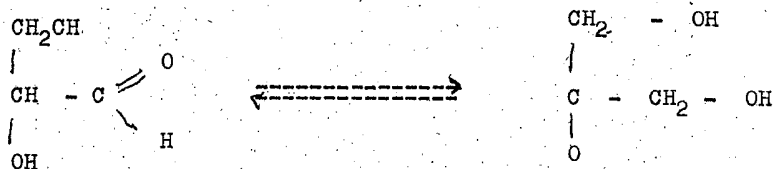
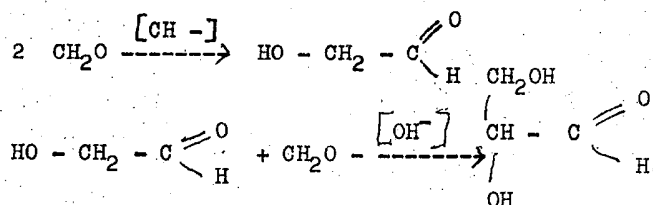
I napriek uvedenej kontrole a regulácii procesu vyskytli sa určité problémy v kolísaní výťažkov požadovaného di- až polyolu. V niektorých odbočiach poklesol výťažok o 5 až 10 % napriek tomu, že sa dodržiavali všetky technologické parametre. Uvedené výkyvy v kolísaní výťažkov požadovaných di- až polyolov je možné odstrániť ak sa pracuje podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob kontinuálnej výroby di- až polyolov, kondenzáciou formaldehydu s iným aldehydom a/alebo ketónom v zásaditom prostredí, najmä za použitia zásad alkalických zemín sa uskutočňuje tak, že v reakčnom systéme tvorby di- až polyolov sa koncentrácia kondenzátov samotného formaldehydu v reakčnej zmesi udržiava na hodnote 0,01 až 1 % hmot., s výhodou 0,1 až 0,2 % hmot. reguláciou technologických parametrov, s výhodou na základe stanovenia ako vičinálnych dihydroxyzlúčenín, s výhodou na základe zmeny objemového prietoku, pričom pri nezmenenom množstve prítokajúceho roztoku do reakčného systému sa so stúpajúcou hodnotou koncentrácie kondenzátov samotného formaldehydu množstvo vytekajúceho roztoku zvyšuje.

Výhodou postupu podľa tohto vynálezu je rovnomernosť tvorby požadovaných di- až polyolov, t.j. pri dodržaní optimálnych technologických podmienok rovnomerná vysoká selektivita tvorby produktov. Nemenej dôležité je tiež zabezpečenie vysokej kvality finálneho produktu, nakoľko pri tlakovej destilácii formaldehydu nedochádza k tmavnutiu roztokov. Pri tom regulácia resp. kontrola dodržiavania obsahu kondenzátov z formaldehydu na minimálnej hodnote nie je náročná ani finančne, ani materiálno. Rýchlosť tvorby kondenzátov z formaldehydu je veľmi malá ak sa kondenzáty, ktoré sú katalyzátorom ďalšej tvorby kondenzátov, udržiavajú na minimálnej hodnote pod 2 mg.cm⁻³.

Reakčný systém prípravy di- až polyolov obyčajne pozostáva z viac za sebou pospájaných reaktorov, do ktorých sa na začiatku dávajú suroviny, buď celé množstvo / formaldehyd/, alebo postupne do ďalších vyšší aldehyd alebo ketón a zásaditý katalyzátor. Po zdávkovaní surovín musí byť k dispozícii ešte dostatočná reakčná doba potrebná k tvorbe požadovaného polyolu. Po dosiahnutí maxima tvorby polyolu sú možné dve alternatívy, alebo sa reakčný roztok zneutralizuje, čím sa zastaví kondenzačná reakcia a formaldehyd sa odstráni rektifikáciou, alebo sa nechá formaldehyd chemicky doreagovať buď tepelne prevedením na formózy, alebo s inými látkami napr. amoniakom na urotropín.

Práve doba dosiahnutia maxima tvorby polyolu pred chemickým alebo fyzikálnym odstraňovaním nezreagovaného prebytočného formaldehydu je vhodná ku kontrole obsahu vnútorných kondenzátov z formaldehydu. Vzorek, najčastejšie z výstupu posledného reaktora tvorby polyolov, t.j. pred tepelných alebo chemickým odstraňovaním formaldehydu sa použije na stanovenie vnútorných kondenzátov formaldehydu. Kondenzáty formaldehydu - formózy obsahujú 1,2 dioly, alebo 1 - hydroxy-2-al, alebo 1-hydroxy-2-on, ktoré sú vhodné na oxidáciu s kyselinou jodistou. [M. Jureček: Organická analýza, II. diel, ČSAV, Praha 281, 282 (1957)].



Pritom nakoľko sa rast molekulovej hmotnosti zastaví pri hexózach, prepočítajú sa výsledky na molekulovú hmotnosť 180, aby sa čo najviac priblížili k skutočnosti. Výhodou stanovenia kondenzátov s kyselinou jodistou je, že kondenzáty vyššieho aldehydu 1,3 dioly tieto reakcie nedávajú, reakcia je teda selektívna na kondenzačné produkty z formaldehydu.

V prípade, že stanovený obsah hexózy v reakčnom produkte pred odstraňovaním formaldehydu je do 0,2 % hmot., to znamená, že neprešlo vo väčšej miere k zníženiu koncentrácií formaldehydu, t.j., že tohoto bolo dostatočné množstvo na reakciu s vyšším aldehydom alebo katónom. Je známe, že od molárneho pomeru formaldehyd iný aldehyd resp. ketón závisí selektivita tvorby požadovaných di- až polyolov. Keď je teda formó, hexóz viac ako 0,5 hmot., svedčí to o tvorbe kondenzátov z formaldehydu toto množstvo už katalyticky ovplyvňuje tvorbu ďalších kondenzátov. Vtedy je potrebné urobiť zásah v reakčnej časti. Buď neúmerne vzrástla reakčná teplota v reaktoroch, alebo došlo k poruchám v dávkovaní surovín, alebo inhibítora tvorby formóz. Preto je potrebné znížiť reakčnú teplotu /v kontinuálnych systémoch už 1 °C ovplyvňuje obsah kondenzátov/, alebo zvýšiť množstvo inhibítora tvorby formálov, prípadne je možné skrátiť reakčnú dobu zvýšením prietoku, alebo zvýšeným množstvom zriedovacej vody spomaliť nežiaducu reakciu. Najviac sa osvedčila regulácia obsahu kondenzátov reakčnou teplotou.

Nakoľko sa kondenzáty formaldehydu formózy tvoria najmä pri používaní hydroxidov alkalických zemín, je vhodné spôsob podľa tohto vynálezu aplikovať najmä v týchto prípadoch. V prípade, že sa formaldehyd z reakčného prostredia odstraňuje leštiláciou, alebo reakciou s amoniakom, vzniklé formózy v dôsledku zníženej tepelnej stability ovplyvňujú i kvalitu finálneho produktu, nakoľko sa tepelne degradujú tmavnú. V tomto prípade je vhodné takto regulovať i diskontinuálnu reakciu.

Spôsob podľa vynálezu sa môže uplatniť vo všetkých prípadoch, kde sa jedná o reakcie za prítomnosti formaldehydu v alkalickom prostredí.

Ďalšie výhody spôsobu podľa tohto vynálezu, ako i spôsob provedenia vidieť z príkladov, ktoré však nevyčerpávajú všetky možnosti použitia.

P r í k l a d 1

V kontinuálnej aparatúre pozostávajúcej zo 6 reaktorov / 1, 2, 3 a 5 miešanj a 4 a 6 piestový reaktor / o objeme a 1 dm^3 sa pripraví 2, 2-dihydroxymetyl-1, 3-propándiol. Do prvého reaktora sa privádza formaldehyd, hydroxid vápenatý, polovica acetaldehydu a $1,0 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ boraxu na násadu. Ďalšie rovnaké množstvá acetaldehydu sa pridávajú do 2 a 3 reaktora. Reakčné teplo sa odvádza vonkajšou cirkuláciou cez výmenník tepla. Mólarný pomer surovín formaldehyd:hydroxid vápenatý:acetaldehyd:voda = 5 : 0, 6 : 1 : 40. Teploty v reaktoroch sa udržiavajú na hodnotách 25, 30, 33, 35, 45 °C. Zatiaľ čo prvé štyri reaktory sa chladia, piaty sa vyhrieva.

Po štvrtom reaktore sa stanoví obsah vnútorných kondenzátov z formaldehydu / formóz / jodistanovou metódou, po čiestom reaktore sa stanoví obsah formaldehydu kolorimetricky, fluoroglucínovou metódou.

V uvedenej usporiadani v reakčnom produkte sa stanoví po neutralizácii konverzia acetaldehydu 75,0 % na pentaerytritol, 7 % na dipentaerytritol a 6 % na bispentaerytritolmonofórmát, v prípade, že sa udržiava obsah kondenzátov na hodnote $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ a obsah formaldehydu na konci na hodnote do $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$. v prípade, že obsah kondenzátov stúpne po štvrtom reaktore na hodnotu $10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ poklesne selektivita na monopentaerytritol o 5 % a na bispentaerytritol o 8 % hoci obsah koncového formaldehydu sa drží na hodnote do $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$. Regulácia obsahu kondenzátov sarobí znižovaním teploty v prvom reaktore.

P r í k l a d 2

V štyroch reaktoroch zariadenia podľa príkladu 1 sa syntetizuje trimetylolpropán z n . butyraldehydu a formaldehydu za použitia hydroxidu vápenatého ako kondenzačného činidla a síranu mangánatého ako inhibítora vnútornej kondenzácie formaldehydu. Mólarný pomer surovín formaldehyd, vápno, butyraldehyd, voda je 5 : 0, 6 : 1 : 40 .

V reaktoroch sa udržiava 35, 37, 39, 39 °C. Na výstupe zo štvrtého reaktora sa stavia kondenzačné produkty. Do piateho reaktora sa pridáva kyselina mravčia potrebná na zneutralizovanie nezreagovaného hydroxidu vápenatého. Po čiestom reaktore sa privádza roztok na rektifikačnú kolónu na oddeľovanie formaldehydu. V prípade, že sa po štvrtom reaktore udržiava obsah kondenzátov-formóz na hodnote do $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ roztoku, po odrektifikovaní nezreagovaného formaldehydu pri 0,3 MPa je produkt z piatej kolóny vodojasný. V prípade, že obsah formóz v produkte stúpne na 1 % hmot., produkt je čierny. Selektivita 2,2-dihydroxymetyl-1-propanolu je v prvom prípade 88, v druhom 85 %. Pri čistení produktu v prvom prípade nie je potrebné použiť aktívne uhlie, v druhom je potrebné použiť na dosiahnutie rovnakej kvality 5 % aktívneho uhlia na produkt. Rozdiel v izolovanom množstve produktu v prvom a druhom prípade je 7 % hmot.

Podobné výsledky sa dosiahnú pri príprave 2,2,6,6-tetrahydroxymetyl-1-cyklohexanolu z cyklohexanolu a formaldehydu, pri použití 8 mólov formaldehydu na 1 mól cyklohexanolu.

P r í k l a d 3

V kontinuálnej aparatúre podľa príkladu 1 sa pripravuje pentaerytritol reakciou formaldehydu, hydroxidu vápenatého, acetaldehydu a vody v mólarnom pomere 8:0,7:1:40 za prítomnosti 0,2 mravčanu maganatého na 1 dm^3 reakčného roztoku. Do prvých štyroch reaktorov sa fúka vzduch, do piateho sa privádza kyselina mravčia. Reakčné teplota v reaktoroch sa drží na teplotách 35, 38, 38 a 38 °C, výška hladín v reaktoroch 80 % celkovej výšky.

Výťažok na acetaldehyd po 4 reaktore, v prípade, že obsah produktov sa drží na hodnote do $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$, je 82 % na monopentaerytritol, 2 % dipentaerytritol, 7 % na bispentaerytritol-

monoformál t.j. na technický pentaerytritol 91 % .

V prípade, že pre poruchu kompresora sa preruší prívod vzduchu do prvých štyroch reaktorov v priebehu 3 hodín, stúpne obsah formóz na 15 mg.cm^{-3} po 6 hodinách na 35 mg.cm^{-3} a klesne výťažok na technický pentaerytritol na 75 % a zmení sa tiež zloženie produktu, obsah monopentaerytritolu je len 64 %, 8 % hmot. dipenterytritolu a 3 % hmot. bispentaerytritol - monoformálu.

Zníženie obsahu formóz sa dosiahne znížením teploty v prvom reaktore o 5°C , prípadne znížením teploty o 2 stupne, ale so súčasným znížením hladín v prvých troch reaktoroch na 15 %, alebo zvýšením množstva inhibítora mravčanu mangatého na 1 g.dm^{-3} roztoku.

Formaldehyd z roztoku po 6 reaktore sa tlakovo odrektifikuje a po zahustení sa oddelí mravčan vápenatý a pentaerytritol.

Zatiaľ čo v prípade, že sa udržiava nízko hladina formóz v roztoku na výstupe zo štvrtého reaktora je pentaerytritol aj bez prekryštalizovania snehobiely, v druhom prípade je špinavo hnedý, takže sa musí prekryštalizovávať s aktívnym uhlím. Taktiež v prvom prípade sa získa rektifikáciou až dvojnásobné množstvo formaldehydu ako v druhom prípade.

P R E D M E T V Ý N Á L E Z U

1. Spôsob kontinuálnej výroby di- až polyolov, kondenzáciou formaldehydu s iným aldehydom a/alebo ketónom v zásaditom prostredí, najmä za použitia zásad alkalických zemín, vyznačujúci sa tým, že v reakčnom systéme tvorby di- až polyolov sa koncentrácia kondenzátov samotného formaldehydu v reakčnej zmesi udržiava na hodnote 0,01 až 1 % hmot., s výhodou 0,1 až 0,2 % hmot. reguláciou technologických parametrov, s výhodou na základe stanovenia akovicinálnych dihydroxyzlučenín, s výhodou na základe zmeny objemového prietoku, pričom pri nezmenenom množstve pritekajúceho roztoku do reakčného systému sa so stúpajúcou hodnotou koncentrácie kondenzátov samotného formaldehydu množstvo vytekajúceho roztoku zvyšuje.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že koncentrácia kondenzátov samotného formaldehydu v reakčnej zmesi na výstupe z reakčného systému sa reguluje zmenou reakčnej teploty a/alebo koncentrácie zložiek v reakčnej zmesi a/alebo množstvom použitého inhibítora.