



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215 217

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 10 75
(21) PV 6853-75

(51) Int. Cl.³ C 07 C 31/24

(40) Zveřejněno 31 01 79
(45) Vydáno 15 10 84

(75)

Autor vynálezu
KUNIAK ĽUDOVÍT ing., CSc.,
FEDORONKO MICHAL ing., CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob komplexne katalyzovanej prípravy polyolov

Vynález sa týká spôsobu komplexne katalyzovanej prípravy polyolov bazicky katalyzovanou aldolovou kondenzáciou karbo-nylových zlúčenín s formaldehydom.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že sa na začiatku reakcie súčasne aplikujú organické alebo anorganické redox-inhibítory v množstve 0,01 až 0,1 % na hmotnosť použitého formaldehydu pri nepratržitom prefukovaní reakčného roztoku vzduchom alebo kyslíkom a katalyzátory urýchľujúce prevod nezreagovaného formaldehydu na metanol a kyselihu mravčiu, s výhodou v množstve 2 % na hmotnosť vstupného formaldehydu, ktoré sa aplikujú, tak, že na začiatku aldolovej kondenzácie sa dávkuje do reaktora 1/3 a zbývajúce 2/3 sa dávkuje po ukončení hlavnej reakcie. Ako redox-inhibítory sa s výhodou používajú metylová modrá, 2-metyl-1, 4-naftochinán, ferikyanid draselný, soli mangánu. Ako katalyzátory urýchľujúce nezreagovaný formaldehyd na metanol a kyselinu mravčiu sa s výhodou použije kovová meď alebo jej zlúčeniny. Vynález má využitie pri výrobe polyolov.

Prihláška vynálezu sa týka nového spôsobu prípravy polyolov aldolovou kondenzáciou karbonylových zlúčenín s formaldehydom v alkalických prostrediach za použitia kombinácie inhibítorov tvorby cukrov a katalyzátorov urýchľujúcich premenu prebytočného formyldehydu na metanol a kyselinu mravčiu.

Hoci o príprave polyolov s aldolovou kondenzáciou formaldehydu s vyššími aldehydmi v alkalickom prostredí existuje rozsiahla odborná a patentová literatúra (H.B.J. Schurink: Pentaerytritol, Org. Syntheses, vol. 1, 2 vyd., 425/1948; E. Berlow, R.H. Barth, J.E. Show: The Pentaerythritols, Reinhold Publ. Co., N.Y. 1958) a že niektoré polyoly patria k základným priemyselným výrobkom aldehydovej chémie, nepodarilo sa pre zložitosť reakcie odstrániť niektoré negatívne prvky v ich technologickom výrobnom procese.

Je všeobecne známe, že početné polyoly sa pripravujú bazicky katalyzovanou skřížovou aldolovou kondenzáciou karbonylových zlúčenín obsahujúcich α -vodíky s formaldehydom a redukcíou vzniklých metyloalkarbonylových zlúčenín formaldehydom v následnej skříženej Cannizzarovej reakcii.

V uvedených reakciách najčastejšie používané karbonylové zlúčeniny sú nižšie alifatické aldehydy ako acetaldehyd, n-butyraldehyd a izobutyraldehyd, pričom ako výsledné produkty vznikajú pentaerytritol, trimetyloletán, trimetylolpropán a dimetylolpropán.

V priebehu uvedených typov aldolových kondenzácií uplatňujú sa vlastné alebo skřížové Cannizzarove reakcie (T.A. Geisman: The Cannizzaro Reaction, Org. Reactions 2, 94 (1946)). Zvláštne postavenie tu zaujíma adičná reakcia formaldehydu samotného za vzniku glykolaldehydu, ktorý iniciuje následnú autokatalytickú aldolovú reakciu za tvorby pestrej zmesi cukrov (T. Mizuno, A.H. Weiss: Synthesis and Utilization of Formose Sugars, Adv. Carbohydr. Chem. 29, 173 (1974)). Cukry v alkalickom prostredí sú veľmi nestále a podliehajú v ďalších reakciách ďalekosiahlym premenám za vzniku farebných produktov.

Pri bežných priemaselných výrobách pentaerytritolu a iných príbuzných polyolov sa v prevážnej miere ako bazické katalyzátory najčastejšie používajú hydroxid sodný alebo hydroxid vápenatý.

Jednou z hlavných neželateľných reakcií, najmä pri použití hydroxidu vápenatého ako katalyzátora, je reakcia formaldehydu samotného za vzniku cukrov. Tvorba cukrov z formaldehydu v procese výroby polyolov má mnoho negatívnych vplyvov, ako je zníženie jeho koncentrácie a tým pokles výťažkov polyolov, ťaženie izolácie požadovaných produktov, tvorba chemicky veľmi heterogenných sirupov, ktoré zásadnou mierou negatívne ovplyvňujú izoláciu hlavných produktov, reakcie v následných izolačných postopoch.

Sú známe spôsoby používania roznych inhibítorov proti tvorbe sacharidických sirupov pri výrobe pentaerytritolu prípadne iných polyolov. Niektoré sú založené na tom, že vznikajúci glykoaldehyd viažu do komplexu (US pat. 2.501.865 (1950)), čím sa obmedzí jeho autokatalytický účinok pri tvorbe cukrov z formaldehydu. Výsledkom je znížený obsah sacharidových sirupov v reakčnom roztoku, ale nie jeho zamedzenie.

Absolútne účinným inhibítorom tvorby sacharidových sirupov je použitie vhodného redox-systému podľa č. AO 173988 pri aldolových kondenzáciách. Je založený na tom, že použitý redox systém umožňuje veľmi rýchly prechod vzniklého glykolaldehydu

až na kyselinu glykolevu, čím spoľahlivo chráni prítomný formaldehyd pred nežiaducími reakciami smerom na cukry.

Je taktiež všeobecne známe, že pri príprave polyolov aldolovou kondenzáciou formaldehydu s vyšším alifatickým aldehydom používa sa molárny pomer formaldehydu ke druhému aldehydu vyšší ako je stechiometrický. Dôvodom je, že pri použití nadbytku formaldehydu sa zvyšuje výťažok hlavného produktu počítaný na druhý aldehyd, ako i lepšia kvalita získaného produktu.

Tak napr. pri výrobe pentaerytritolu sa používa molárny pomer formaldehydu ku acetaldehydu vyšší ako 4. Obyčajne sa pracuje s 4,5-5 molmi formaldehydu na 1 mol acetaldehydu. Po ukončení reakcie sa nezreagovaný formaldehyd odstráni najjednoduchšie autokatalytickou cestou provedením na cukry alebo sa vlastnou Cannizzarovou reakciou katalyticky prevedie na metanol a kyselinu mravčiu. (US pat. 2, 206, 397, (1940));

Sú známe i postupy, kde sa prebytočný formaldehyd odstraňuje tlakovou destiláciou, čo je investične pomerne nákladné (Brit. pat. 757, 564 (1956)). Tento spôsob sa uplatňuje výlučne v postupoch, kde sa pracuje s vysokými prebytkami formaldehydu (10-15 molov).

Pri postupoch pracujúcich s prebytkom do 1 mólu formaldehydu je účelné odstraňovať formaldehyd katalyzovanou Cannizzarovou reakciou. Pri aplikácii inhibítorov viažúcich vznikajúci glykolaldehyd do komplexu (napr. kyselina boritá) sa v dôsledku nedostatočnej inhibície prebytočný formaldehyd prv autokatalyticky prevedie na cukry, než sa stačí Cannizzarovou reakciou preniesť na metanol a kyselinu mravčiu.

Uvedené nedostatky rieši nový, navrhovaný postup výroby polyolov, aldolovou kondenzáciou zvolených karbonylových zlúčenín, ktorý spoľahlivo bráni vzniku cukrov a prevádza nezreagovaný formaldehyd katalyzovanou Cannizzarovou reakciou na metanol a kyselinu mravčiu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že súčasne aplikuje inhibítory s prednosťou známych redox-systémov chrániacich formaldehyd pred autokatalytickou reakciou na cukry a katalyzátory s prednosťou kovovej medi a jej zlúčenín urýchľujúce prevod nezreagovaného formaldehydu na metanol a kyselinu mravčiu.

Je však potrebné podrobnejšie sa zmieniť voľbe a funkcii kovových katalyzátorov používaných na urýchľovanie Cannizzarovej reakcie, ktorou sa odstraňuje z reakčného roztoku prebytočný formaldehyd.

Podrobnejším štúdiom rýchlostí Cannizzarovej reakcie formaldehydu v reakčných roztokoch po príprave polyolov sme zistili, že na rýchlosť Cannizzarovej reakcie vplyvávajú predovšetkým zloženie reakčného roztoku a tiež forma kovového katalyzátora. Ukázalo sa, že reakčné roztoky s rovnakým obsahom prebytočného formaldehydu sa uvedenou reakciou odstránia s rovnakým obsahom prebytočného formaldehydu sa uvedenou reakciou odstránia s rovnakým katalyzátorom za veľmi rozdielnu dobu. To nasvedčuje tomu, že reakčný roztok napr. po príprave pentaerytritolu neobsahuje vždy rovnaké množstvo nežiaducích produktov, ktoré znižujú aktivitu katalyzátora.

Rovnako sme jednoznačne experimentálne potvrdili, že rýchlosť Cannizzarovej reakcie formaldehydu v reakčnom roztoku je tiež závislá na type anionu soli v ktorej sa katalyzátor pridáva. Ak napr. použijeme ako katalyzátor rozličné soli dvojmočnej medi, tak pri rovna-

kých koncentráciách Cu^{2+} najviac urýchľuje Cannizzarovu reakciu formaldehydu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, potom oxalát mednatý CuO a CoSO_4 . Možno použiť aj práškovú kovovú meď no s podstatne menšou účinnosťou katalýzy.

Podstatné je tiež zistenie, že katalyzátory urýchľujúce Cannizzarovu reakciu formaldehydu je účelné pridávať hneď na začiatok aldolovej kondenzácie. Získajú sa tým reakčné roztoky z ktorých sa podstatne rýchlejšie katalyticky odstraňuje formaldehyd, ako keď sa dávkuje katalyzátor až po ukončení reakcií tvorby polyolov.

Pochopiteľne závisí od reakčných podmienok a rýchlosti pridávania acetaldehydu koľko Cu -katalyzátora resp. jeho slúčeniny sa môže aplikovať už od začiatku aldolovej kondenzácie. Optimálne množstvo sa ukázalo okolo 0,2-1,0 g na liter reakčného roztoku. Väčšie dávky sú nežiaduce preto, že by mohlo dôjsť ku poklesu formaldehydu. Ďalšie množstvo katalyzátora je účelné pridať až po ukončení hlavných reakcií, keď v reakčnom roztoku okrem konečných produktov reakcie je už v podstate len nezreagovaný formaldehyd. Vo všeobecnosti je účelné pridať do reaktora na začiatku 1/3 a po ukončení hlavných reakcií 2/3 celkového množstva katalyzátora.

Katalyzátor po ukončení reakcie sa môže opäť vracieť znovu do prvého stupňa aldolovej kondenzácie.

Hlavné výhody navrhovaného postupu prípravy polyolov sú v tom, že:

- umožňuje uskutočňovať všetky typy skrížených aldolových kondenzácií formaldehydu katalyzovaných zásadami tak, že je vylúčený vznik cukrov,
- sirupovité zbytky po izolácii hlavných produktov sú z chemického hľadiska omnoho homogennejšie a preto i ľahšie použiteľné pre ďalšie spracovanie,
- kombináciou inhibítora a Cu -katalyzátormi zlepšuje sa efektívnosť hlavnej reakcie o 5-7 %,
- v dôsledku ľahšej izolácie hlavných produktov zvažujú sa ich praktické výťažky o 10-15 %.

Ilustratívne ukážky aplikácie inhibítora a Cu -katalyzátorov pri príprave polyolov sú uvedené v nasledujúcich prípadoch, ktoré nie sú vyčerpávajúce a poskytujú len základné informácie o reakčných parametroch a vlastnostiach získaných produktov.

Príklad 1

Do 20 l reaktora sa nadáva 1,5 kg formaldehydu a 0,65 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vo forme vápenatého mlieka s potrebným množstvom vody tak, aby celkový objem reakčného roztoku formaldehydu a vápenatého mlieka bol 7,5 l. Do uvedenej suspenzie sa za permanentného prefukovania vzduchom pridá 0,5 g metylénovej modrej a 5 g CuNO_3 rozpustné v malých množstvách vody. Po pridaní oboch činidiel sa začne pridávať zo zásobníku acetaldehyd v množstve 0,44 kg zriedený vodou na celkový objem 7,5 l. Dávkovanie trvá 30 min. takým spôsobom, že za prvých 10 minút sa pridá 40 l, za druhých 10 minút 2,5 l a za posledných 10 minút 1,0 l acetaldehydu. Reakčná teplota pri začiatku pridávania acetaldehydu je 35 až 37°C a postupne stúpa na 40-45°C pri ktorej teplote sa udržiava reakčná zmes chladením. Po ukončení pridávania acetaldehydu nechá sa reakčná zmes doreagovať 10 minút, nato sa pridá ešte 25 g CuNO_3 a reakčná teplota sa zvýši na 50°C pri

ktorej teplote sa reakčná zmes udržiava tak dlho, pokiaľ sa nezreagovaný formaldehyd kvantitatívne neprevedie na metanol a kys. mravčiu. Trvá to ešte 30-35 minút, na čo sa reakcia preruší neutralizáciou prítomného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s kyselinou mravčou. Cu-katalyzátor sa odfiltruje alebo odstredí a vráti po prípadnej regenerácii do nového pokusu. Je možné tiež jedným z uvedených spôsobov oddeliť Cu-katalyzátor spolu s nadbytočným, nezreagovaným hydroxidom vápenatým a po rozdelení zmesi v pomere 1:2 vrátiť do nového procesu v hore opísanom spôsobe. Filtrát sa spracuje niektorým zo známych postupov na izoláciu pentaerytritolu, pričom sa získajú výťažky okolo 1,22 kg penta- a dipentaerytritolu t.j. 90%-ný výťažok na acetaldehyd. Surový produkt obsahoval z toho 5,5% dipentaerytritolu.

Sirupový zvyšok o váhe 0,20 kg bol svetlý a neobsahoval žiadne sacharidy ani produkty, ktoré by zo sacharidov mohli vzniknúť bazickou transformáciou.

Príklad 2

Postup odľa príkladu 1 s tým rozdielom, že miesto CuNO_3 ako katalyzátor sa použije oxalát mednatý v množstve 10 g na začiatku reakcie a 20 g po pridaní acetaldehydu.

Výťažok penta- a dipentaerytritolu bol 88% na váhu acetaldehydu.

Reakčná doba na prevod nezreagovaného formaldehydu na metanol a kyselinu mravčiu sa predĺžila z 35 na 50 minút.

Príklad 3

Postup podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že miesto CuNO_3 ako katalyzátora sa použila kovová prášková med. Výťažok penta- a dipentaerytritolu bol 86% no čas na odstraňovanie nezreagovaného formaldehydu sa predĺžil na 70 minút.

Príklad 4

Postup podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že ako katalyzátor sa použije miesto CuNO_3 práškový kysličník mednatý (10+20 g). Výťažok penta- a dipentaerytritolu bol 86% na acetaldehyd a doba potrebná na odstránenie nezreagovaného formaldehydu je 20-25 minút.

Príklad 5

Do 15 l reaktora sa nadväkuje 0,70 kg formaldehydu a doplní sa vápenným mliekom s obsahom 0,47 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a takým množstvom vody, aby celkový reakčný objem bol 9 l. Za stáleho miešania sa pridá 0,5 g metylénovej modrej a 10 g CuNO_3 rozpustná v malom objeme vody. Po pridaní katalyzátorov sa začne pridávať 0,71 kg čerstvo predestilovaného izobutyraldehydu takou rýchlosťou, aby sa pridávanie ukončilo za 30 minút. Teplota reakčnej zmesi samostatne stúpa až na teplotu 45°C pri ktorej teplote sa za chladenia ukončí pridávanie izobutyraldehydu. Potom sa pridá 20 g CuNO_3 a reakčná zmes sa udržiava pri teplote 50°C pokiaľ sa nezreagovaný formaldehyd kvantitatívne neprevedie na metanol a kyselinu mravčiu, čo trvá okolo 30 minút.

Ďalej sa postupuje známym spôsobom izolácie dimetylpropanu ako hlavného produktu známymi spôsobmi.

Výťažok dimetylpropanu bol 101 kg t.j. 97% na izobutyraldehyd. Zbatkový sirup v množstve 2,5 kg neobsahuje žiadne cukry.

Vynález má rozsiahle použitie u všetkých technologických spôsobov výroby polyolov, ktoré sú základom lekárskeho priemyslu resp. prípravy niektorých typov živíc.

U nás sa dá využiť pri výrobe pentaerytritolu v Chemko Strážské n.p.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Sposob komplexne katalyzovanej prípravy polyolov bazičky katalyzovanou aldolovou kondenzáciou karbonylových zlúčenín s formaldehydom vyznačený tým, že sa súčasne na začiatku reakcie aplikujú organické alebo anorganické redox-inhibítory, dostatočne stabilné a mobilné v alkalickom prostredí, chraniace formaldehyd pred autokatalytickou reakciou na cukre v množstve 0,01 až 0,1 % na hodnotu použitého formaldehydu pri nepretržitom prefukovaní reakčného roztoku vzduchom alebo kyslíkom a katalyzátory urýchľujúce prevod nezreagovaného formaldehydu na metanol a kyselinu mravčiu, s výhodou v množstve 2 % na hmotnosť vstupného formaldehydu, ktoré sa aplikujú tak, že na začiatku aldolovej kondenzácie sa dávkuje do reaktora 1/3 a zbývajúce 2/3 sa dávkuje po ukončení hlavnej reakcie.
2. Sposob podľa bodu 1, vyznačený tým, že ako redox-inhibítory sa s prednosťou vyžijú metyllová modrá, 2-metyl-1,4-naftochinon, ferikyanid draselný, soli mangánu.
3. Sposob podľa bodu 1, vyznačený tým, že ako katalyzátory urýchľujúce nezreagovaný formaldehyd na metanol a kyselinu mravčiu sa s prednosťou použije kovová meď alebo jej slúčeniny.