



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

267 084

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 31/24

(21) PV 2332-87.S

(22) Prihlášené 02 04 87

(40) Zverejnené 12 05 89

(45) Vydané 14 12 90

(75)
Autor vynálezu

KOMORA LADISLAV ing. CSc., VANKO MILAN ing. CSc.,
KOMOROVÁ EVA ing., PRIEVIDZA, ŽEDENYI MIKULÁŠ ing.,
LICHVÁR MILAN ing., MICHALOVCE, PAĽO ONDREJ ing.,
ČORNÝ JOZEF, HUMENNÉ

(54)

Spôsob výroby pentaerytritolu so žiadaným obsahom
monopentaerytritolu

(57) Podstatou riešenia je regulácia obsahu dipentaerytritolu v technickom produkte, pri nezmenených teplotných, tlakových podmienkach, pričom sa získa produkt so žiadaným obsahom dipentaerytritolu, resp. monopentaerytritolu. Obsah dipentaerytritolu sa reguluje podľa obsahu formaldehydu v roztoku reakčnej časti výroby pred jeho oddelením, resp. odstránením z roztoku. Pri dosiahnutí požadovanej koncentrácie dipentaerytritolu sa množstvo formaldehydu v roztoku udržiava na konštantnej hladine, pričom obsah kondenzátov samotného formaldehydu musí byť menej ako 6 g.dm^{-3} , výhodne menej ako 2 g.dm^{-3} a obsah alkalického katalyzátora pred neutralizáciou reakčného roztoku musí byť vyšší ako $0,3 \text{ g.dm}^{-3}$, s výhodou 2 až 3 g.dm^{-3} .

Vynález sa zaoberá spôsobom výroby pentaerytritolu so žiadaným obsahom monopentaerytritolu a dipentaerytritolu najmä kontinuálnym postupom.

Pri výrobe pentaerytritolu je možné použiť rôzne alkalické kondenzačné činidlá, no v stávajúcich výrobnách sa temer výlučne používa hydroxid sodný alebo hydroxid vápenatý. V poslednej dobe sa vyskytujú ojedinelé zmienky o snahe používať anionové meniče iónov (E. Berlow, R. H. Barth, J. E. Snow: The Pentaerythritols Reinhold Publ. Corp. New York 1958, S. Trybula, K. Terelak, G. Kesicka, J. Jurkiewicz: Przemysł Chemiczny 61, 309 /1982/). Vzhľadom k použitiu pentaerytritolu ako i požadovaným vlastnostiam finálnych produktov sa vyrábajú rôzne druhy pentaerytritolu líšiac sa od seba teplotou topenia, resp. obsahom -OH skupín, t. j. rôznym obsahom monopentaerytritolu a dipentaerytritolu.

Získavanie finálneho pentaerytritolu s rôznym obsahom dipentaerytritolu, resp. tripen-
taerytritolu sa robí najčastejšie rekryštalizáciou technického pentaerytritolu na základe
rôznej rozpustnosti mono- a diderivátov vo vode. Iným spôsobom je separácia mono- a dideri-
vátov sitovaním produktu na základe veľkosti kryštálov, pričom jemný podiel je obohatený
o dipentaerytritól. Okrem fyzikálnych metód delenia technického pentaerytritolu sú známe
metódy, ktoré vedú k obohateniu technického produktu o monopentaerytritól.

Je známe, že pri nízkych molárnych pomeroch formaldehydu a acetaldehydu (3) produkt
obsahuje maximálne množstvo dipentaerytritolu, zatiaľ čo použitím molárnych pomerov 5
až 10 sa získa produkt obsahujúci 98 až 99 % monopentaerytritolu (E. Berlow, R. H. Barth,
J. E. Snow: The Pentaerythritols, Reinhold P. Corp. New York 1958). Tiež bolo publikované
(D. I. Belkin: Ž. Prikl. chimii 52, 237 /1979/, M. Lichvár, J. Sabadoš, L. Komora, V. Macho:
Chem. průmysl 34, 305 /1984/; 36, 57 /1986/), že pri rovnakých molárnych pomeroch formalde-
hyd-acetaldehyd je možné znížením reakčnej teploty zo 70 na 10 °C znížiť obsah dipentaerytri-
tolu v produkte z 11 % na 1,8 %. Ďalej je známe, že použitím slabšej zásady (hydroxidu
vápenatého) a pri rovnakých technologických podmienkach vzniká menej dipentaerytritolu,
vzťahnuté na monopentaerytritól. V moderných technológiach pracujúcich v kontinuálnych
postupoch nie len v izolačnej, ale i reakčnej časti je problém dosahovania rovnakého zlože-
nia finálneho produktu a v technickom pentaerytritole obsah dipentaerytritolu kolíše v roz-
sahu 8 až 15 % hmot. V dôsledku toho je potrebné buď vo výrobní umiestniť homogenizátor
finálneho produktu, alebo meniť receptúry u spracovateľa pentaerytritolu. Situáciu komplikuje
tá skutočnosť, že pri práci s vyššími molárnymi pomermi formaldehydu ku acetaldehydu sa
formaldehyd získava z reakčného roztoku tlakovou rektifikáciou a po oddelení nižšie vrúcich
produktov sa tento recykluje znovu do výrobní. V dôsledku rôznej koncentrácie formaldehydu
v reakčnom roztoku sa menia technologické podmienky, a tým i zloženie produktu. Pre zacho-
vanie rovnakých technologických podmienok je potom nevyhnutné analyzovať zloženie regenerova-
ného formaldehydu a na základe zloženia korigovať koncentráciu a množstvo čerstvého formalde-
hydu. Takýmto postupom je možné vyrábať pentaerytritól s nízkym obsahom dipentaerytritolu.

Pri výrobe technického pentaerytritolu s obsahom 12 ± 3 % dipentaerytritolu sa obyčajne
postupuje tak, že sa v kontinuálnych i diskontinuálnych postupoch napr. s použitím hydroxidu
vápenatého ako kondenzačného činidla postup uskutočňuje pri teplotách do 40 °C, respektíve
s prídavkami inhibítorov vlastnej kondenzácie formaldehydu (čs. AO 170 614, AO 170 615 a AO
177 651), pričom po zreagovaní acetaldehydu sa tepelne zlikviduje formaldehyd vyhriatím
reakčného roztoku na teplotu 50 až 60 °C v zásaditom prostredí. Tým z formaldehydu vznikajú
glykolaldehyd, tetrózy, pentózy až hexózy.

Pri diskontinuálnych postupoch reakčnej syntézy je možné veľkosťami skladových zásobní-
kov vratného produktu tieto výkyvy potlačiť. V prípade kontinuálnej výroby je možné konštant-
né podmienky dosiahnuť riadiacim počítačom.

Aby nebolo nutné izolovať dipentaerytritól z technického produktu fyzikálnym postupom
a tým vyrobiť produkt s vysokým obsahom monopentaerytritolu na tom istom zariadení, našli
sme jednoduchý postup, ktorým je možné pri nezmenených teplotných, tlakových podmienkach

vyrábať produkt so žiadaným obsahom dipentaerytritolu, resp. monopentaerytritolu v rozsahu 80 až 99 % hmot. bez znižovania výrobnosti zariadenia.

Podstatou spôsobu výroby pentaerytritolu so žiadaným obsahom monopentaerytritolu najmä kontinuálnym postupom reakciou čerstvého a regenerovaného formaldehydu s acetaldehydom v alkalickom prostredí podľa vynálezu je, že obsah dipentaerytritolu v produkte sa reguluje podľa obsahu formaldehydu v reakčnom roztoku pred jeho oddeľovaním z roztoku, výhodne zmenou množstva čerstvého formaldehydu pri nezmenenom dávkovaní regenerovaného formaldehydu, pričom pred regeneráciou formaldehydu z reakčného roztoku je obsah kondenzátov samotného formaldehydu v roztoku nižší ako 6 g.dm^{-3} , s výhodou nižší ako 2 g.dm^{-3} , a obsah alkalického katalyzátora pred neutralizáciou reakčného roztoku vyšší ako $0,3 \text{ g.dm}^{-3}$, s výhodou 2 až 3 g.dm^{-3} .

Výhodou postupu podľa vynálezu je, že je možné na stávajúcich zariadeniach bez akýchkoľvek doplnkov vyrábať vhodný produkt pentaerytritol s rôznym obsahom dipentaerytritolu podľa požiadaviek odberateľa a spôsobu jeho použitia. Pri tom napríklad, keď sa pracuje v technológii s oddeľovaním formaldehydu destiláciou, nie je potrebné regulovať obsah a koncentráciu vratného formalínu za predpokladu kontinuálnej cirkulácie bez medzizádrže jeho celého oddeleného množstva späť do reakcie. Žiadanú koncentráciu na výstupe roztoku z reakčnej sústavy je možné regulovať množstvom prívodu čerstvého formaldehydu.

Toto množstvo je tiež pre žiadaný druh produktu pri práci na rovnakom technologickom zariadení, ako i rovnakých technologických podmienkach rovnaké.

V postupoch s diskontinuálnou reakčnou časťou pri danom teplotnom a časovom režime je možné taktiež využívať uvedený postup za predpokladu analýzy reakčného roztoku po ustálení poklesu koncentrácií formaldehydu za časovú jednotku pred jeho odstránením fyzikálnym, resp. chemickým postupom z reakčného roztoku. Stanovenie sa robí výhodne odobratím vzorky do predsadennej kyseliny tak, aby výsledný produkt mal pH pod 7. Takúto vzorku možno analyzovať rôznym postupom, či už plynovou, alebo výhodne kvapalinovou chromatografiou, polarografickou metódou alebo odmernými metódami, napr. fluorglucínovou, resp. vážkovými metódami (dimedonom).

Pri tom je vhodné použiť selektívnu metódu na formaldehyd, aby prípadné nezreagované medziprodukty neovplyvnili stanovenie. Na druhej strane dá sa regulácia uskutočniť i na základe relatívnej hodnoty obsahu formaldehydu a stanoveného pomeru pentaerytritolu, resp. dipentaerytritolu v tom istom roztoku, resp. produkte výhodne kvapalinovou chromatografiou. V kontinuálnom postupe syntézy sú rôzne varianty usporiadania reakčného systému. Jedná sa buď o prietochný reakčný systém s piestovým tokom, systém s miešanými reaktormi, no nie sú zriedkavé ani systémy, kde prívod surovín je robený do miešacej zóny reaktora a doreagovanie sa robí v prietochnom piestovom reaktore, resp. sústave viacerých reaktorov. S prekvapením sme našli, že je možné regulovať zloženie produktu vo všetkých uvedených systémoch, bez ohľadu na použitie katalyzátora, to znamená hydroxidu sodného, resp. hydroxidu vápenatého za predpokladu, že koncentrácia zásaditého katalyzátora v uvedenom mieste odberu, t. j. po ukončení reakcií, ale pred odstraňovaním formaldehydu a neutralizáciou roztoku je vyššia ako $0,3 \text{ g.dm}^{-3}$, optimálne 2 až 3 g.dm^{-3} .

Takáto koncentrácia zásaditého katalyzátora je totiž nutná k tomu, aby mohla reakcia tvorby pentaerytritolu prebiehať. Pod uvedenou koncentráciou už nezávisí zloženie pentaerytritolu od obsahu formaldehydu.

Vyššie, ako optimálne množstvá tiež zaručujú dosiahnutie žiadaného efektu, ale nie sú výhodné, nakoľko zvyšujú spotrebu kyseliny používanej na neutralizáciu reakčného roztoku pred jeho zahusťovaním, resp. odstraňovaním nezreagovaného formaldehydu.

Analyzovať reakčné roztoky je potrebné pred odstraňovaním formaldehydu z roztoku najvýhodnejšie podľa postupu spracovania. Pri postupe s tepelným spracovaním roztokov, vo vzorkách pred prívodom roztoku do uzla tepelného odstraňovania formaldehydu, to znamená keď je v roztoku koncentrácia produktov kondenzácie samotného formaldehydu (stanovené napr. iodistanovou metódou pre vicinálne hydroxylové skupiny) do $6 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Stanovenie formaldehydu vo vzorkách je možné robiť v celom reakčnom systéme v zmesi počnúc od nadávkovania formaldehydu, resp. nadávkovanie acetaldehydu, za predpokladu, že sa odber robí na tom istom mieste, resp. v tom istom časovom úseku počnúc od nadávkovania formaldehydu. Nakoľko však v týchto prípadoch je ešte úbytok formaldehydu za časovú jednotku veľmi veľký tak, že by počas odberu vzoriek a neutralizáciou mohol dôjsť z dôvodu nezachovania časových úsekov k značným rozdielom, je výhodnejšie odoberanie vzoriek robiť v dobe, keď je ukončená tvorba pentaerytritolu.

Napr. v kontinuálnom reakčnom systéme s kaskádou miešaných reaktorov s použitím hydroxidu vápenatého ako katalyzátora, pri vstupnej koncentrácii acetaldehydu na roztok okolo $3,3 \text{ \%}$ hmot., pred prevedením formaldehydu na sirupy, je potrebné pre dosiahnutie technického produktu s obsahom $85 \pm 2 \text{ \%}$ monopentaerytritolu a $12 \pm 3 \text{ \%}$ dipentaerytritolu pracovať s obsahom formaldehydu na konci reakčnej sústavy 9 až $12 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Na tom istom systéme, keď sme chceli dosiahnuť obsah monopentaerytritolu nad $96 \text{ \%}$ hmot. s obsahom 2 až $3 \text{ \%}$ hmot. dipentaerytritolu je potrebné udržiavať obsah formaldehydu pred neutralizáciou roztoku na hodnote viac ako $4,6 \text{ \%}$ hmot., pri obsahu hydroxidu vápenatého nad $0,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ a obsahu kondenzátov formaldehydu stanovených iodistanovou metódou 1,0 až $3 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Pri tomto postupe je vhodnejšie formaldehyd z roztoku odstraňovať destiláciou, resp. rektifikáciou a nie ho tepelne likvidovať - kondenzovať v alkalickom prostredí na tetrózy až hexózy.

Výhodou uvedeného postupu je, že pri rovnakej technológii výroby pentaerytritolu napr. so zaradenou tlakovou rektifikačnou kolonou je možné vyrábať produkt s rôznym zložením bez toho, že by sa museli meniť tepelné pomery v reakčnej, resp. izolačnej časti bez ďalších prídavných zariadení.

Dôležité je, že sa pri takomto usporiadaní znižujú tiež spotrebné normy surovín najmä formaldehydu pri zrovnaní s postupom s tepelným odstraňovaním formaldehydu, odstraňania sa časové straty spôsobené prechodom z tepelnej likvidácie formaldehydu na tlakovú rektifikáciu, nutné na odstránenie kondenzátov samotného formaldehydu na hodnotu pod $3 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Príklady prevedenia dopĺňujúce výklad o prevedení reakcií podľa požiadaviek odberateľa sú uvedené ďalej.

P r í k l a d 1

V kaskáde miešaných reaktorov pozostávajúcich zo 6 reaktorov o obsahu 1 dm^3 sa do prvého reaktora pri teplote 35°C dávkoval formaldehyd, $50 \text{ \%}$ acetaldehydu z celého množstva, vodná suspenzia hydroxidu vápenatého a vodný roztok tetraboritanu sodného tak, že vypočítaná koncentrácia formaldehydu pred reakciou v prvom reaktore bola $9,2 \text{ \%}$ hmot. a prietok roztoku $15 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Do druhého reaktora sa dávkovalo $30 \text{ \%}$ acetaldehydu, do 3 a 4 reaktora po $10 \text{ \%}$ acetaldehydu z celého množstva. Obsah formaldehydu v roztoku po výstupe z reakčnej kaskády bol $4,6 \text{ \%}$ hmot., obsah sirupov $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, obsah hydroxidu vápenatého 1,0 až $3,0 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, obsah pentaerytritolu $3,9 \text{ \%}$ hmot., obsah dipentaerytritolu $0,09 \text{ \%}$ hmot., obsah bispentaerytritolmonoformálu $0,16 \text{ \%}$ hmot. dosiahnutá selektivita acetaldehydu na technický pentaerytritol $93,4 \text{ \%}$.

V prípade, že sme celkový nástrek acetaldehydu zvýšili so zachovaním rozdelenia do jednotlivých členov tak, že obsah formaldehydu po výstupe z kaskády bol 2,8 % hmot. obsah monopentaerytritolu stúpol na 6,0 % hmot., obsah dipentaerytritolu na 0,42 % hmot., obsah bispentaerytritol monoformálu 0,21 % hmot.

Pri ďalšom zvýšení sumárneho množstva acetaldehydu poklesol obsah formaldehydu na výstupe z kaskády na 0,9 % hmot., obsah monopentaerytritolu stúpol na 6,3 % hmot., obsah dipentaerytritolu na 1,0 % hmot., obsah bispentaerytritolmonoformálu bol 0,25 % hmot. V prvom prípade po vyizolovaní pentaerytritolu produkt obsahoval 96,5 % monopentaerytritolu a 1,7 % dipentaerytritolu, v druhom prípade 92 % monopentaerytritolu a 6 % dipentaerytritolu a v treťom prípade 85 % monopentaerytritolu a 12 % dipentaerytritolu pri spracovaní roztoku rovnakým postupom.

P r í k l a d 2

Do kaskády reaktorov sa dávkovala zmes formaldehydu, hydroxidu vápenatého, vody, boraxu a acetaldehydu, pričom acetaldehyd sa dávkoval do prvých troch reaktorov, ostatné komponenty do prvého reaktora. Množstvo reakčnej zmesi bolo $15 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, veľkosť reaktorov 2 dm^3 prvé štyri reaktory, piaty 6 dm^3 . Teplota v reaktoroch sa držala na hodnote $40 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Prvé štyri reaktory boli miešané s vonkajším chladením cez výmenník tepla s cirkuláciou, piaty reaktor bol piestový s pomerom prímeru ku výške 1:10, prietok suspenzií v reaktore zo spodu hore. Po piatom reaktore sa viedol reakčný roztok do neutralizátora, kde sa pH regulovalo prídavkom kyseliny mravčej na pH 5,5 až 6,0. Pri koncentrácii formaldehydu 12,5 % hmot. (počítané na nástrek do prvého reaktora), a výstupnej koncentrácii formaldehydu z neutralizátora $33,6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$, sirupov $2,08 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ hydroxidu vápenatého $2,1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ pred neutralizátorom bola koncentrácia monopentaerytritolu $6,5 \text{ g} \cdot 100 \text{ ml}^{-1}$, dipentaerytritolu $0,3 \text{ g} \cdot 100 \text{ ml}^{-1}$ a bispentaerytritol monoformálu $0,4 \text{ g} \cdot 100 \text{ ml}^{-1}$. Po izolácii pentaerytritolu obsahoval produkt 95 % hmot. monopentaerytritolu a 4 % hmot. dipentaerytritolu.

Po zvýšení koncentrácii formaldehydu v neutralizátore na $56 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ stúpol obsah monopentaerytritolu v produkte nad 97 % hmot., obsah dipentaerytritolu bol 1,1 % hmot. Po znížení obsahu formaldehydu v neutralizátore na $26 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ klesol obsah monopentaerytritolu na 90 % hmot. a obsah dipentaerytritolu stúpol na 9 % hmot. Po ďalšom znížení obsahu formaldehydu na $13 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ obsah monopentaerytritolu klesol na 85 % a obsah dipentaerytritolu stúpol na 12,5 %.

Regulácia obsahu formaldehydu v neutralizátore sa robila na základe jeho analýzy zvyšovaním resp. znižovaním nástreku čerstvého formaldehydu do prvého reaktora a dávkovaním celého množstva formaldehydu získaného rektifikáciou pri $155 \text{ }^\circ\text{C}$ a odpovedajúcim tlaku zo zneutralizovaného roztoku po oddestilovaní metanolu.

V prípade, že sme zamenili kondenzačné činidlo hydroxid vápenatý za hydroxid sodný pre dosiahnutie rovnakého obsahu monopentaerytritolu v produkte bolo potrebné pracovať s koncentráciami formaldehydu na výstupe o 25 až $30 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ vyššími.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby pentaerytritolu so žiadaným obsahom monopentaerytritolu najmä kontinuálnym postupom reakciou čerstvého a regenerovaného formaldehydu s acetaldehydom v alkalickom prostredí, vyznačujúci sa tým, že obsah dipentaerytritolu v produkte sa reguluje podľa obsahu formaldehydu v reakčnom roztoku pred jeho oddeľovaním z roztoku, výhodne zmenou množstva čerstvého formaldehydu pri nezmenenom dávkovaní regenerovaného formaldehydu, pričom pred regeneráciou formaldehydu z reakčného roztoku je obsah kondenzátov samotného formaldehydu v roztoku nižší ako $6 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, s výhodou nižší ako $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, a obsah alkalického

katalyzátora pred neutralizáciou reakčného roztoku vyšší ako $0,3 \text{ g.dm}^{-3}$, s výhodou 2 až 3 g.dm^{-3} .

2. Spôsob výroby pentaerytritolu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že v prípade, že obsah kondenzátov stúpne nad 2 g.dm^{-3} , sa reakčná teplota znižuje, výhodne zvýšeným prívodom chladiacej vody alebo zvýšeným dávkovaním inhibítorov tvorby kondenzátov samotného formaldehydu.

3. Spôsob výroby pentaerytritolu podľa bodov 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že pri poklese koncentrácie alkalického katalyzátora pod $0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ sa zvyšuje jeho dávkovanie do reakčnej časti výroby pentaerytritolu.