



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

237838
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 29/14

(22) Prihlášené 18 07 83
(21) (PV 5370-83)

(40) Zverejnené 14 05 84

(45) Vydané 15 03 87

(75)

Autor vynálezu

LICHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE, KOMORA LADISLAV ing. CSc.,
PRIEVIDZA, MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., NOVÁKY,
SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc., MICHALOVCE

(54) Spôsob prípravy pentaerytritolu

1

Spôsob prípravy pentaerytritolu v reakčnom stupni podľa vynálezu umožňuje energeticky výhodný spôsob izolácie pentaerytritolu v separačnom stupni tejto výroby. Pentaerytritol v reakčnom stupni sa pripravuje pri koncentráciach formaldehydu v reakčnej násade vyšších ako 15 % hmotnostných, s výhodou nad 20 % hmotnostných, pri mólových pomeroch formaldehydu k acetaldehydu vyšších ako 5 : 1, s výhodou nad 7,25 : 1 a pri mólovom pomere do reakčného stupňa recyklovaného najviac 0,29 mólu pentaerytritolu na mól acetaldehydu. Recyklovaný prúd pentaerytritolu sa s výhodou používa na úpravu koncentrácie formaldehydu v reakčnej násade a/alebo na prípravu alkalického reakčného činidla.

2

Vynález rieši spôsob prípravy pentaerytritolu reakciou formaldehydu s acetaldehydom v prostredí alkalického reakčného činidla.

Reakčný stupeň výroby pentaerytritolu je najčastejšie charakterizovaný selektivitou acetaldehydu na pentaerytritol a základnými technologickými parametrami, z ktorých významné sú počiatočná koncentrácia formaldehydu a/alebo acetaldehydu, mólový pomer formaldehydu k acetaldehydu, mólový pomer alkalického reakčného činidla k acetaldehydu a reakčná teplota.

Selektivitu acetaldehydu na monopentaerytritol a jeho deriváty a zloženie reakčného produktu ovplyvňujú nielen uvedené reakčné parametre, ale v niektorých procesoch, zvlášť v kontinuálnych (NSR pat. 2 529 788) tiež mólový pomer recyklovaného pentaerytritolu k acetaldehydu.

Technologické parametre reakčného stupňa výroby pentaerytritolu rozhodujúcim spôsobom ovplyvňuje spôsob odstraňovania v reakcii nezreagovaného formaldehydu, množstvo ktorého sa v jednotlivých technológiach používa v prebytku 10 až 300 perc. nad teoretické množstvo. Podmienkou dosiahnutia vyšších selektívít acetaldehydu ako 75 %, na pentaerytritol v procesoch pracujúcich v reakčnom stupni s mólovým pomerom formaldehydu k acetaldehydu rovným 5 : 1 alebo nižším, je použitie nižších vstupných koncentrácií formaldehydu a/alebo acetaldehydu v reakčnej zmesi a prísne dodržiavanie priebehu reakčnej teploty. Pri uvedených mólových pomeroch aldehydov sa ako najvýhodnejšie uvádzajú koncentrácie formaldehydu 6 až 10 % na hmotnosť reakčnej zmesi (USA patent 2 152 371, USA pat. 2 486 774, Brit. patent 712 159). Takéto zriedené roztoky sa používajú pri príprave pentaerytritolu za prítomnosti zásad slabších ako hydroxid sodný, najmä za prítomnosti hydroxidov alkalických zemín.

Aj napriek dosahovaniu dobrých výťažkov, závažnou nevýhodou postupu prípravy pentaerytritolu za použitia nízkych koncentrácií formaldehydu v reakčnom stupni výroby pentaerytritolu je vysoká energetická náročnosť získavania pentaerytritolu v separačných stupňoch procesu, hlavne v stupni zahusťovania zriedených reakčných roztokov na roztoky nasýtené na pentaerytritol pri teplotách 80 až 105 °C. Z tohoto dôvodu technológie výroby pentaerytritolu, ktoré v reakčnom stupni procesu pracujú pri mólových pomeroch aldehydov 5 : 1 a nižších používajú aj napriek miernemu poklesu selektivity acetaldehydu na monopentaerytritol a jeho deriváty vyššie vstupné koncentrácie formaldehydu v reakčnej zmesi (až 15 % hmot.), zvlášť ak sa v reakčnom stupni na potlačenie priebehu formozáčnej reakcie používajú inhibítory, respektíve retardéry autokondenzačných reakcií formaldehydu (USA pat. 2 501 865) ale

bo akcelerátory Cannizzarovej reakcie (USA pat. 2 950 327).

Ďalším faktorom, ktorý určuje hodnotu koncentrácie formaldehydu v reakčných stupňoch procesov výroby pentaerytritolu pracujúcich pri vyššie uvádzaných mólových pomeroch oboch aldehydov je požadovaný, alebo prípustný obsah dipentaerytritolu v technickom pentaerytritole, tvorba ktorého so zvyšovaním koncentrácie formaldehydu v reakčnej zmesi stúpa (Peters M. Si. Quinn J. A.: Ind Engng. Chem. 47, 1710, (1955), USA patent 2 325 589).

Podstatný rast selektivity acetaldehydu na monopentaerytritol a jeho deriváty nastáva pri zmene mólového pomeru formaldehydu k acetaldehydu nad hodnotu 5,5 : 1. So stúpajúcim mólovým pomerom aldehydov sa horná hranica koncentrácie formaldehydu posúva pri zachovaní vysokej selektivity acetaldehydu na pentaerytritol k vyšším hodnotám. Ako optimálna sa uvádza koncentrácia 12 až 20 % hmot. formaldehydu v reakčnej násade (USA pat. 2 401 749), pričom však so zvyšovaním koncentrácie dochádza k zmene zloženia žiadaného produktu, zvlášť k zvýšenej tvorbe dipentaerytritolu.

Použitie koncentrácií formaldehydu 15 až 33 % hmot. s výhodou 15 až 25 % hmotnostných vo vstupnej reakčnej zmesi umožňuje spôsob výroby pentaerytritolu z formaldehydu a acetaldehydu v prostredí vytvorenom zásadami slabšími ako hydroxid sodný, predovšetkým v prostredí hydroxidov alkalických zemín a za nevyhnutnej prítomnosti inhibítorov, resp. retardérov autokondenzačných reakcií formaldehydu (čs. AO 188 622). Podľa uvedeného spôsobu sa v reakčnom stupni pracuje s 25 až 300 % prebytkom formaldehydu oproti teoretickému množstvu. Pre dosiahnutie vysokej selektivity acetaldehydu na pentaerytritol je postačujúci prebytok formaldehydu 50 až 100 %.

Okrem použitia vyšších koncentrácií formaldehydu, vyšších mólových pomero aldehydov a použitia inhibítorov kondenzácie formaldehydu v reakčnom stupni, zníženie energetickej náročnosti procesu výroby pentaerytritolu je možno dosiahnuť využitím roztokov pentaerytritolu a príslušného mravčanu zo separačných uzlov procesu výroby. Napríklad je možné použiť filtrát z kryštalizácie tzv. surového pentaerytritolu po jeho úprave (po rozklade formálov pentaerytritolu a/alebo izolácii podstatnej časti vo filtráte prítomného mravčanu) na prípravu alkalického reakčného činidla. Reakčný stupeň pracuje s koncentraciou formaldehydu do 15 % hmot. (NSR pat. 2 592 788, JA 74-11336). Na prípravu alkalického reaktantu hydroxidu vápenatého pre reakciu formaldehydu s acetaldehydom sa podľa čs. AO 196 111 používajú vodné roztoky pentaerytritolu, napríklad roztoky z rekryštalizácie surového pentaerytritolu,

z ktorých boli odstránené katalyzátory autokondenzačných reakcií formaldehydu.

Nevýhodou doteraz známych spôsobov prípravy pentaerytritolu je nevyužívanie zriadených vodných roztokov pentaerytritolu, alebo pentaerytritolu a príslušného mravčanu na prípravu roztokov alkalických reakčných činidiel slabších ako hydroxid sodný pre reakčné stupne výroby pentaerytritolu, ktoré pracujú pri vysokých koncentráciách formaldehydu, vysokých mólových pomeroch aldehydov a v prítomnosti inhibítorov autokondenzačných reakcií formaldehydu. Podobne nevýhodné je použitie nižších koncentrácií formaldehydu za prítomnosti hydroxidov alkalických kovov. V uvedených spôsoboch prípravy sú teda rezervy pre zníženie energetickej náročnosti procesu výroby pentaerytritolu.

Túto nevýhodu odstraňuje spôsob prípravy pentaerytritolu reakciou formaldehydu s acetaldehydom v prítomnosti hydroxidov alkalických kovov a/alebo hydroxidov alkalických zemín, pri teplotách 0 až 80 °C, s výhodou 30 až 45 °C, pri ktorom sa reakcia uskutočňuje pri počiatkovej koncentrácii 4,6 až 10 mólov formaldehydu, s výhodou 5 až 8,6 mólov formaldehydu na kg reakčnej zmesi pri vstupnom mólovom pomere formaldehydu k acetaldehydu vyššom ako 5 : 1, s výhodou pri pomere 7,25 až 10,6 a pri počiatkovom mólovom pomere 0 až 0,29 mólov pentaerytritolu na mol acetaldehydu.

Výhodou postupu podľa tohto vynálezu je podstatné zníženie energetických nákladov pri vysokej selektivitě acetaldehydu na monopentaerytritol. Zvýšením koncentrácií aldehydov vo vstupnej reakčnej zmesi sa

pri konštantnom mólovom pomere aldehydov zvyšuje selektivita na monopentaerytritol a zníži tvorba dipentaerytritolu.

Reakčná zmes so vstupnými koncentračnými parametrami podľa tohto vynálezu je možno pripraviť kontinuálnym, alebo diskontinuálnym spôsobom, s výhodou z koncentrovaných roztokov acetaldehydu a formaldehydu, vodného roztoku alkalického reaktantu a vody, alebo vodných roztokov pentaerytritolu. Zriadené roztoky pentaerytritolu vznikajúce pri jeho izolácii je možno do reakčného stupňa dávkovať samostatne ako prúd, ktorým sa namiesto vody upravuje koncentrácia formaldehydu v reakčnej násade a/alebo použiť na prípravu roztoku alkalického reakčného činidla. Použitím roztokov pentaerytritolu zo separačných stupňov v reakčnom stupni je možno dosiahnuť zníženie energetickej náročnosti procesu výroby pentaerytritolu.

Koncentrácia a/alebo množstvo do reakčného stupňa dávkovaného vodného roztoku pentaerytritolu sú určené požiadavkou na selektivitu acetaldehydu a formaldehydu na pentaerytritol a zloženie výsledného reakčného roztoku. Pri konštantných hodnotách koncentrácie formaldehydu (FD), mólového pomeru oboch aldehydov v reakčnej násade a približne rovnakej selektivitě acetaldehydu na pentaerytritol (PE), zvyšovaním mólového pomeru na začiatok pridávaného monopentaerytritolu (MPE) k acetaldehydu (ACD) dochádza k poklesu tvorby monopentaerytritolu a k zvýšeniu selektivity acetaldehydu na dipentaerytritol (D, PE) a bis-pentaerytritol monoformál (BF) (tab. 1).

Tabuľka 1

C_{FD} (mól/kg)	FD : ACD (mól/mól)	MPE : ACD (mól/mól)	Selektivita ACD v % hmot.			
			MPE	D, PE	BF	PE
6,67	10 : 1	0	79,06	1,44	6,69	87,19
6,67	10 : 1	0,18 : 1	76,95	1,77	9,54	89,26
6,67	10 : 1	0,36 : 1	75,65	2,24	11,68	89,57

Negatívny vplyv zvyšovania množstva pentaerytritolu recyklovaného do reakcie zo separačných stupňov na tvorbu monopentaerytritolu a pozitívny vplyv zvyšovania mólového pomeru monopentaerytritolu k acetaldehydu na vznik dipentaerytritolu

je však možno v rozsahu koncentračných parametrov podľa vynálezu eliminovať zvyšovaním hodnôt koncentrácie formaldehydu a/alebo mólového procesu formaldehydu k acetaldehydu v reakčnej násade, ako to vyplýva z výsledkov v tab. 2.

Tabuľka 2

C_{FD} (mól/kg)	FD : ACD (mól/mól)	MPE : ACD (mól/mól)	Selektivita ACD v % hmot.			
			MPE	D, PE	BF	PE
4,64	10 : 1	0,18 : 1	74,85	4,22	8,34	87,41
6,67	10 : 1	0,18 : 1	76,95	1,77	9,54	88,26
8,7	10 : 1	0,18 : 1	80,99	1,36	11,09	93,44
6,67	5,14	0,18 : 1	75,29	4,25	11,85	91,39
6,67	10	0,18 : 1	76,95	1,77	9,54	88,26
6,67	14,86	0,18 : 1	76,91	1,7	8,68	87,28

Konkrétne hodnoty reakčných parametrov podľa tohto vynálezu sú určované požadovanými kvalitatívnymi parametrami konečného produktu (obsah monopentaerytritolu, dipentaerytritolu a formálov pentaerytritolu) a podľa toho, či vo výrobnom procese je realizovaný stupeň rozkladu bis-pentaerytritolmonoformálu, resp. aj pentaerytritol-monoformálu.

Ak sa v reakcii prípravy pentaerytritolu ako alkalický reaktant použije hydroxid al-

kalického kovu, potom na rozdiel od doteraz známych procesov výroby pentaerytritolu je možné v reakčnom stupni pracovať s podstatne vyššími koncentraciami formaldehydu v reakčnej násade aj v neprítomnosti inhibítorov, alebo retardérov autokondenzačnej reakcie formaldehydu vtedy, ak je vstupný mólový pomer oboch aldehydov rovný, alebo vyšší ako 6 : 1, ako to vidno z výsledku v tab. 3.

Tabuľka 3

FD : ACD (mól/mól)	C_{FD} (mól/kg)	MPE	Selektivita na ACD v % hmot.			
			D, PE	TPE	BF	PE
5	9,69	63,23	5,13	0,18	9,22	77,93
5,5	9,87	66,37	4,28	0,1	11,91	82,66
6	10,03	74,2	2,6	0,1	11,7	88,6

Selektivitu acetaldehydu na pentaerytritol vyššiu ako 90 % hmot. a na monopentaerytritol vyššiu ako 78 % hmot. je podľa vynálezu možno dosiahnuť v rozsahu koncentrácií 6,67 až 8,6 mólov formaldehydu na kg reakčnej násady, v rozsahu mólových pomerov formaldehydu k acetaldehydu 7,25 až 10,6 : 1 a až do hodnoty mólového pomeru monopentaerytritolu k acetaldehydu 0,29 : 1.

Na základe bilancie cien aldehydov spotrebovaných na jednotku pripraveného pentaerytritolu sú optimálnymi parametrami reakčného stupňa výroby pentaerytritolu koncentrácia 6,8 mólov formaldehydu na kg reakčnej násady, mólový pomer formaldehydu k acetaldehydu 8,9 : 1 a mólový pomer monopentaerytritolu k acetaldehydu najviac 0,289 : 1.

Získaný reakčný roztok s obsahom nezreagovaného alkalického činidla a formaldehydu sa zneutralizuje, s výhodou kyselinou mravčou. Z neutralizovaného roztoku sa nezreagovaný formaldehyd oddelí destiláciou a/alebo chemickým spôsobom, najčastejšie pôsobením amoniaku, alebo jeho zlúčenín. Roztok, z ktorého bol odstránený formaldehyd sa zakoncentrováva na roztok nasýtený na pentaerytritol pri teplotách 80 až 105 °C, z ktorého sa kryštalizáciou a filtráciou získava tzv. surový pentaerytritol.

Spôsob prípravy pentaerytritolu podľa vynálezu ilustrujú nasledujúce príklady.

Príklad 1

Optimalizácia koncentračných parametrov prípravy pentaerytritolu bola realizovaná v sklenenom reaktore o obsahu 1,5 dm³ s otvormi pre teplomer a na uvádzanie surovín odber vzoriek, na dávkovanie acetaldehydu, pre výkonné vrtuľové miešadlo a vyhrievací, resp. chladiaci had.

Experimenty sme uskutočnili v rozsahu koncentrácií 4,64 až 8,7 mólov formaldehydu na kg reakčnej zmesi, v rozsahu mólových pomerov formaldehydu k acetaldehydu 5,14 až 14,86 : 1 a v rozsahu mólových pomerov na začiatok reakcie predávaného monopentaerytritolu k acetaldehydu 0 až 0,36 : 1. Konštantnými reakčnými parametrami boli: mólový pomer hydroxidu sodného, resp. vápenatého k acetaldehydu 1,5, resp. 0,75 : 1, rýchlosť dávkovania acetaldehydu 0,028 mólu/min. a koncentrácia metanolu v reakčnej zmesi do 1 % hmot.

Acetaldehyd sme do reakčnej zmesi dávkovali 40 min. po ukončení dávkovania sme roztok nechali za nezmenených podmienok miešať 30 min. a potom analyzovali na obsah monopentaerytritolu, di- a tri-pentaerytritolu a bis-pentaerytritolmonoformálu.

Za uvedených podmienok sme dosiahli selektivitu acetaldehydu na monopentaerytritol 64,71 až 81,67 %, na dipentaerytritol 0,84 až 10,02 %, na bis-pentaerytritolmonoformál 5,32 až 14,43 % a na sumu týchto

produktov (PE) 81,13 až 95,56 %, pričom selektivitu acetaldehydu na monopentaerytritol 78,34 až 80,36 % a na sumu produktov 89,87 až 92,65 % sme dosiahli v rozsahu koncentrácií 6,67 až 8,6 mólov formaldehydu na kg reakčnej zmesi a v rozsahu mólových pomerov formaldehydu k acetaldehydu 7,25 až 10,6 : 1 aj pri mólovom pomere až 0,29 mólov monopentaerytritolu na mól acetaldehydu.

Z výsledkov je zrejmé, že už pri použití koncentrácie formaldehydu 6,67 mólov/kg reakčnej zmesi (20 % hmot.) je pri izolácii pentaerytritolu potrebné v separačných stupňoch jeho výroby odpariť menšie množstvo vody ako v postupoch známych technológií.

Príklad 2

Podobným spôsobom a pri rovnakých konštantných parametroch ako v príklade 1, v rozsahu mólových pomerov formaldehydu k acetaldehydu 4 až 6 : 1 a bez predladeného monopentaerytritolu sme pentaerytritol pripravovali pri extrémnych koncentráciach 9,23 až 10,03 mólov formaldehydu na kg reakčnej zmesi. Takéto reakčné roztoky sme pripravovali z koncentrovaného formaldehydu, acetaldehydu a pevného hydroxidu sodného.

Za uvedených podmienok sme dosiahli v súhlase so zvyšovaním mól. pomeru selektivitu acetaldehydu na monopentaerytritol 48,78 až 74,2 %, na dipentaerytritol 2,48 až

14,78 %, na tripentaerytritol 0 až 3,14 %, na bis-pentaerytritolmonoformál 3,38 až 12,67 % a na sumu týchto produktov 69,69 až 88,6 %. Výsledky indikujú, že selektivitu acetaldehydu na monopentaerytritol vyššiu ako 70 % a na sumárny pentaerytritol (PR) vyššiu ako 88 % je možné dosiahnuť aj pri koncentráciach asi 10 mólov formaldehydu na kg reakčnej zmesi, ak sa použije mólový pomer aldehydov 6 : 1 a vyšší.

Príklad 3

V dvoch paralelných pokusoch sme pentaerytritol pripravovali tak, že do zmesi 247,3 g 36,4% formaldehydu (3 móly) a 323,7 g suspenzie hydroxidu vápenatého pripravenej z 25,9 g (0,35 mólu) hydroxidu a 297,8 vody (I), alebo z 25,9 g hydroxidu a 100 g vodného roztoku s obsahom 7 % hmot. pentaerytritolu a 197,8 g vody (II), pri teplote $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$ počas 40 min. dávkovali 22 g (0,5 móla) acetaldehydu. Parametre charakterizujúce reakcie boli: mólový pomer aldehydov 6 : 1, koncentrácia formaldehydu 15,18 % hmot., v pokuse (II) mólový pomer pentaerytritolu k acetaldehydu 0,103 : 1.

Pri týchto podmienkach sme v pokusoch (I) a (II) dosiahli selektivitu acetaldehydu na monopentaerytritol 81,5 a 78,3 %, na dipentaerytritol 4,1 a 5,3 %, na bis-pentaerytritolmonoformál 6,3 a 7,7 % a na sumu derivátov pentaerytritolu 91,9 a 91,3 %.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy pentaerytritolu reakciou formaldehydu s acetaldehydom v prítomnosti hydroxidov alkalických kovov a/alebo hydroxidov alkalických zemín, pri teplotách 0 až 80°C , s výhodou 30 až 45°C , vyznačujúci sa tým, že reakcia sa uskutočňuje pri počiatočnej koncentrácii 4,6 až 10 mólov

formaldehydu, s výhodou 5 až 8,6 mólov formaldehydu na kg reakčnej zmesi pri vstupnom mólovom pomere formaldehydu k acetaldehydu vyššom ako 5 : 1, s výhodou pri pomere 7,25 až 10,6 : 1 a pri počiatočnom mólovom pomere 0 až 0,29 mólov pentaerytritolu na mól acetaldehydu.