



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

205 712
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 07 C 31/24

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Přihlášeno 13 02 79
(21) PV 952-79

(40) Zveřejněno 29 08 80
(45) Vydáno 01 09 83

(75)

Autor vynálezu KOMORA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA a VOJTKO JÁN ing., DIVIACKA NOVÁ VES

(54)

Spůsob přípravy pentaerytritolu

Vynález popisuje spůsob přípravy pentaerytritolu z formaldehydu a acetaldehydu za přítomnosti paraldehydu.

Příprava se uskutečňuje kondenzací formaldehydu s acetaldehydem a/alebo paraldehydu v alkalickém prostředí, přičemž proud acetaldehydu s paraldehydem nebo paraldehydu se před přivedením do reakčního prostředí s formaldehydem uvede do styku s kyslo působícími látkami, s výhodou s katechami a/alebo silnými minerálními kyselinami, při teplotách 10 až 150 °C.

Vynález popisuje spôsob prípravy pentaerytritolu z formaldehydu a acetaldehydu za prítomnosti paraldehydu.

Pentaerytritol sa obyčajne pripravuje katalytickou alkalickou kondenzáciou formaldehydu s acetaldehydom (The pentaerytritol, E. Berlow, R. H. Barth, J. E. Snov, Reinhold publ. Corp. New York 1958, J. F. Walker, Formaldehyde, Am. Chem. Soc. Monograph Series New York 1953). Zatiaľ čo formaldehyd je zmesou lineárnych mono- až polymérov, ktoré sa v alkalickom prostredí štiepia na monomérny formaldehyd, acetaldehyd často počas skladovania v menšej alebo väčšej miere reaguje na cyklický trimér paraldehyd - 2,4,6-trimetyl-1,3,5-trioxan. Nakoľko tento je v alkalickom prostredí stály, nereaguje s formaldehydom na pentaerytritol, čím sa dosahujú nižšie výťažky zdanlivo na acetaldehyd. Pri stanovení acetaldehydu, napr. hydroxyminhydrochloridom za tepla, sa paraldehyd rozkladá na acetaldehyd, čím sa takto stanoví ako keby išlo o monomérny acetaldehyd a nie o jeho cyklický trimér.

Preto sa nám často stávalo, že pri použití acetaldehydu rôznej proveniencie, resp. s rôznou dobou skladovania sme získali za rovnakých technologických spôsobov prípravy rôzne množstvo žiadaného pentaerytritolu. Pri chromatografických analýzach sme stanovili, že v acetaldehyde sa nachádza rôzne množstvo paraldehydu od 0,5 do 15 % hmot.

Reprodukovateľnosť výťažku sa potom zaručovala tým spôsobom, že sa acetaldehyd pred použitím predestiloval. Vyššie prchajúci paraldehyd (teplota varu 124,4 °C, Spravočník chimika, GCHI, Moskva 1963) zostával v destilačnom zbytku. I keď sa týmto spôsobom dosahuje reprodukovateľnosť výťažkov pentaerytritolu, z dôvodov nevyužitia celej suroviny znamená prakticky ekonomické straty, resp. zvýšené spotrebné normy surovín.

Tomuto sa dá zabrániť použitím spôsobu podľa nášho vynálezu; v ktorom sa spôsob prípravy pentaerytritolu kondenzáciou formaldehydu s acetaldehydom a/alebo paraldehydom v alkalickom prostredí uskutočňuje tak, že prúd acetaldehydu s paraldehydom alebo paraldehydu sa pred privedením do reakčného prostredia s formaldehydom uvedie do styku s kyselo pôsobiacimi látkami, s výhodou s katexami a/alebo silnými minerálnymi kyselinami, pri teplotách 10 až 150 °C, s výhodou 60 až 100 °C, po čom sa ďalšia časť prípravy a izolácie pentaerytritolu uskutoční známym postupom.

Výhodou postupu podľa uvedeného vynálezu je zvýšenie výťažku pentaerytritolu na jednotku použitého "surového" acetaldehydu a/alebo paraldehydu, resp. zníženie spotrebných noriem acetaldehydu, prakticky úmerne množstvu paraldehydu, ktorý je v acetaldehyde obsiahnutý.

Výhodou vynálezu je ďalej tá ekutočnosť, že spôsob sa dá použiť bez ohľadu na množstvo paraldehydu obsiahnutého v acetaldehyde a katalyzátor sa pri postupe nespotrebováva. Ako katalyzátor sa môžu použiť rôzne kyselo pôsobiace látky, pričom rýchlosť reakcií, resp. potrebná doba styku acetaldehydu s katalyzátorom je určovaná jednak silou kyseliny a jednak teplotou, pri ktorej rozklad nastáva.

Zatiaľ, čo pri teplotnom namáhaní samotnej zmesi acetaldehydu s paraldehydom s kys-

203 712

lým katalyzátorom sa rýchle ustáluje rovnováha, za prítomnosti zriedčovadla sa rovnováha posúva podľa polarít rozpúšťadla. V polárnych rozpúšťadlách (vo vode) vzniká prednostne acetaldehyd. Dovôdom je pomerne malá rozpustnosť paraldehydu, napr. vo vode, zatiaľ čo acetaldehyd sa neobmedzene rozpúšťa, čím koncentrovaný paraldehyd z organickej vrstvy postupne prechádza do rozpúšťadla.

Postup sa dá urýchliť teplotou. Tak zatiaľ čo rozkladom 33 % hmot. paraldehydu vo vodnom roztoku na katexe pri dobe styku 60 minút pri teplote 20 °C sa dosiahol po zavedení do zmesi formaldehydu s hydroxidom vápenatým 30 % výťažok pentaerytritolu na paraldehyd, pri teplote 40 °C s ináč rovnakými podmienkami styku sa dosiahol 40 % výťažok pentaerytritolu pri 60 °C bol výťažok 62 %, pri 80 °C 75 % a pri 100 °C už pri dobe styku 15 minút s katalyzátorom sa vyrobilo do 80 % pentaerytritolu.

Vyhrievanie zmesi acetaldehydu s paraldehydom je vhodné kombinovať s chladením, a to tak, aby vyhrievanie bolo v tej časti prúdu kde prichádza do styku s kyslým katalyzátorom, zatiaľ čo je výhodné ďalšiu časť chladiť tak, aby sa v čo najväčšej miere zabránilo úniku nerozloženého paraldehydu do reakčného prostredia formaldehydu s alkalickým katalyzátorom.

Prívod acetaldehydu do styku s katalyzátorom môže byť za tlaku atmosférického alebo zvýšeného, pričom zvýšenie býva úmerné teplote rozkladu. Z dôvodov posunu rovnováhy odberaním pár acetaldehydu bez paraldehydu z rozkladného prostredia sa rovnováha výhodne posúva a rozklad paraldehydu urýchľuje. Rozložený acetaldehyd bez paraldehydu sa buď priamo privádza do reaktora, kde reaguje s formaldehydom alebo sa uskladňuje v medziskobníku, kde sa môže zhromažďovať a do reakcie sa privádza až neskoršie.

Uvedený spôsob neovplyvňuje ďalší postup prípravy pentaerytritolu, ktorý sa prevádza tak, ako s čistým acetaldehydom.

Uvedeným postupom je možné pripraviť zo zmesi acetaldehydu a paraldehydu, resp. čistého paraldehydu, pentaerytritol vo vyššom výťažku ako doteraz a hoci sme spôsob úpravy používali len na prípravu pentaerytritolu je zrejmé, že sa bude dať využiť i pre prípravu iných látok z acetaldehydu alebo i samotného acetaldehydu so zvýšeným množstvom, resp. bez paraldehydu.

Konkrétny spôsob prevedenia prípravy pentaerytritolu týmto spôsobom, ktoré však nevyčerpávajú všetky možné kombinácie, uvádzame v nasledujúcich príkladoch.

Príklad 1

Prípravu pentaerytritolu sme robili v 2 l sulfonáčnej banke opatrenej miešadlom, teplomerom, spätným chladičom a dávkovacím lievikom.

Do banky sme predaadili 3 móly formaldehydu, 0,4 mólu hydroxidu vápenatého a vodu tak, aby koncentrácia formaldehydu bola 14 % hmot. Ako inhibitor tvorby sirupov sme používali 0,1 g síranu manganatého. Do reakčného roztoku sme kontinuálne vovádzali vzduch o

prietoku 5 l/h. Banka sa temperovala tak, aby teplota roztoku bola 30 °C.

Rozklad zmesi acetaldehydu s paraldehydrom sme robili v 100 ml banke opatrenej miešadlom a vyhriatej na teplotu 80 °C. Banka bola opatrená spätným chladičom temperovaným cirkuláciou 30 °C teplou vodou. Z vrchu chladiča bol acetaldehyd privedený pod hladinu formaldehydu. Do banky sa predsadil 40 % roztok zmesi acetaldehydu a paraldehydu vo vode (hmotnostný pomer 1 : 1), pričom suma hmot. acetaldehydu s paraldehydrom bola 22 g (0,5 móla prepočítané na acetaldehyd).

Depolymeračná banka po nadávkovaní katalyzátora bola vyhrievaná 60 minút. Po 60 minútach sa destilačný zbytok v priebehu 10 minút prikvapkal k formaldehydu. Po zdávkovaní acetaldehydu sa teplota reakčnej zmesi vyhriala postupne v priebehu 40 minút na teplotu 50 °C. Po dosiahnutí tejto teploty sa odstavil prívod vzduchu do banky a po poklese obsahu formaldehydu na 0,1 % hmot. sa reakčná zmes okyslila kyselinou mravčou na pH 6. Výsledky výťažkov pentaerytritolu (podľa chromatografických analýz roztoku) sme zhrnuli do tabuľky 1.

Tabuľka 1

Vplyv druhu kyslého katalyzátora použitého na rozklad paraldehydu v zmesi s acetaldehydom pred privedením do reakčnej zmesi formaldehydu. (Doba rozkladu 60 minút, reakčná doba syntézy pentaerytritolu 70 minút pri 30 °C, 40 minút pri vyhrievaní z 30 na 50 °C.)

Číslo pokusu	Katalyzátor		Výťažok pentaerytritolu na Σ acetaldehyd + paraldehyd / % /
	Druh	Množstvo / % /	
1	bez katalyzátora a vyhrievania zmesi		40,0
2	bez katalyzátora s vyhrievaním zmesi		56,0
3	katex S	5,0	78,8
4	kyselina chlorovodíková	0,67	79,0
5	kyselina sírová	0,67	79,6
6	kyselina mravčia	1,67	67,0
7	kyselina fosforečná	1,67	79,0
8	kyselina sírová	1,67	80,0
9	kyselina sírová	1,67	76,4

Poznámka: Pri pokuse 1 až 8 bola použitá 40 % zmes vo vode, v pokuse 9 ako rozpúšťadlo bol použitý dioxán.

Zatiaž čo pri pokuse 1 s prikvapávaním zmesi acetaldehydu a paraldehydu do reakčného roztoku formaldehydu a hydroxidu vápenatého v priebehu 70 minút s ináč zachovaným postupom ako v ostatných pokusoch sa dosiahol 40 % výťažok pentaerytritolu, čo je prakticky

205 712

80 % na acetaldehyd a 0 % na paraldehyd pri tepelnom namáhaní roztoku pod spätným chladičom 1 h sa výťažok i bez katalyzátora zvýšil na 56 %. Pravdepodobne došlo k depolymerizácii účinkom prítomnej kyseliny octovej v acetaldehyde.

Príklad 2

V aparátúre podľa príkladu 1 sa pred zavedením zmesi acetaldehydu s paraldehydrom v pomere 1 : 1 vo forme 33 % hmot. vo vode do reakčnej banky s formaldehydom sa zmes namáhala po dobu 60 minút pri teplotách 20 až 100 °C.

Výsledky množstva vzniknutého pentaerytritolu v prepočte paraldehydu na acetaldehyd sú zaradené do tabuľky 2.

Ďalší postup sa zhodoval s postupom v príklade 1.

Tabuľka 2

Vplyv teploty rozkladu paraldehydu na 5 % hmot. katexu na výťažok pentaerytritolu. Doba rozkladu 60 minút.

Číslo pokusu	Teplota rozkladu paraldehydu / °C/	Výťažok pentaerytritolu na $\leq$ acetaldehyd + paraldehyd / %/
1	20	56,2
2	40	60,0
3	60	76,2
4	80	79,0
5	100	80,0

Príklad 3

Do kolónky naplnenej katexom vyhrievaného na teplotu 100 °C s vrchnou chladenou zónou na teplotu 40 °C sa privádza acetaldehyd s obsahom 20 % hmot. paraldehydu. Uvádzané množstvo s 50 % hmot. vody sa privádza na katex s čerpadlom MC-300 kontinuálne rýchlosťou 0,5 mólu za 15 minút (prepočítané na acetaldehyd).

Zmes sa privádza po dobu 0,5 h do reakčnej zmesi 6 mólov formaldehydu, t.j. 15 % hmot. v reakčnej zmesi, s 1,5 móla hydroxidu sodného. Reakčná zmes sa vyhreje ešte 30 minút po zdávkovaní zmesi paraldehydu a acetaldehydu na teplotu 40 °C. Po okyslení zmesi kyselinou mravčou sa stanoví v roztoku 0,75 móla monopentaerytritolu a 0,10 móla dipentaerytritolu, t.j. 85 % teórie na súmu mono- a dipentaerytritolu.

V prípade, že sa zmes acetaldehydu a paraldehydu privádza do reakčnej zmesi priamo

bez katexovej vežičky s uvedenou rýchlosťou získa sa 60 % monopentaerytritolu a 7,0 % dipentaerytritolu, tj. sumárne 67 % výťažok z teórie.

Príklad 4

Sleduje sa závislosť rýchlosti dávkovania zmesi acetaldehydu a paraldehydu (0,5 mólu prepočítané na acetaldehyd) 12,9 acetaldehydu a 85,1 % paraldehydu do katexovej vežičky na tvorbu pentaerytritolu. Dávkovanie zmesi je robené čerpadlom MC-300. Vežička priemeru 1,5 cm, dĺžky 10 cm je naplnená 6,6 g katexu Ostion S (9 ml) a 10 ml vody oplášťovaná a vyhrievaná na teplotu 80 °C pomocou termostatu. Na vežičku je napojený spätný chladič chladený vodou na 10 °C, z vrchu chladiča je vedený prívod do reakčnej nádoby na prípravu pentaerytritolu. Reakčná aparatura a násada je tá istá ako v pokuse 1, s tým rozdielom, že namiesto kombinácií síran manganatý a vzduch sa inhibícia vnútornej kondenzácie formaldehydu zabezpečuje 1 g tetraboritanu sodného.

Reakcia prebieha pri teplote 40 °C, pričom zbytok zmesi paraldehydu, acetaldehydu a vody po uvedenej dobe rozkladu sa v priebehu 5 minút zdávkuje deliacim lievikom do reakčnej nádoby.

Reakčná teplota 40 °C sa drží ešte 30 minút, potom sa okyslí kyselinou mravčou a vo vzorkách sa stanoví pentaerytritol.

Výsledky sú zhrnuté v tabuľke 3.

Tabuľka 3

Vplyv doby rozkladu paraldehydu (12,9 % acetaldehydu a 85,1 % paraldehydu) pri teplote 80 °C na katexe Ostion S na výťažok pentaerytritolu.

Číslo pokusu	Doba rozkladu	Výťažok pentaerytritolu (suma acetaldehyd + paraldehyd)
	/min/	/%/
1	0	10,3
2	5	38,7
3	10	48,9
4	15	60,5
5	20	65,0
6	30	78,2
7	60	78,0

Ako z výsledkov tabuľky vidno, výťažok pentaerytritolu stúpol postupne s predlžovaním reakčnej doby až do 30 minúty. Ďalšie predĺženie doby rozkladu paraldehydu sa už neprejavilo na výťažok pentaerytritolu.

205 712

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy pentaerytritolu kondenzáciou formaldehydu s acetaldehydom a/alebo paraldehydom v alkalickom prostredí, vyznačujúci sa tým, že prúd acetaldehydu s paraldehydom alebo paraldehydu sa pred privedením do reakčného prostredia s formaldehydom uvedie do styku s kyslo pôsobiacimi látkami, s výhodou s katexami a/alebo silnými minerálnymi kyselinami, pri teplotách 10 až 150 °C, s výhodou 60 až 100 °C.