

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

52595

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.VI.1964 (P 105 016)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.I.1967

Kl. 12 o, 5/03

MKP C 07 c 31/24

UKD

Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Rabek, Bożena Kolarz

Właściciel patentu: Nadodrzańskie Zakłady Przemysłu Organicznego
„Rokita”, Brzeg Dolny (Polska)

Sposób otrzymywania pentaerytrytu z aldehydu octowego i formaldehydu na wymienniczych jonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania pentaerytrytu z aldehydu octowego i formaldehydu na wymienniczych jonowych. Wiadomo, że pentaerytryt wytwarzać można przez kondensację tych aldehydów w alkalicznym środowisku, zwykle przy użyciu wodorotlenku wapniowego. Wadą tego sposobu jest stosowanie w procesie dużego nadmiaru formaldehydu, zwykle 125—150% w porównaniu z ilością teoretyczną. Przy tym, około 25% użytego formaldehydu przechodzi w mrówczan wapniowy, pozostają zaś nadmiar zostaje stracony. Otrzymany, surowy pentaerytryt jest zanieczyszczony dużymi ilościami mrówczanu wapniowego i formaldehydu. Jego oczyszczanie jest utrudnione i powoduje znaczne straty produktu, obniżając wydajność do 40—70% w przeliczeniu na aldehyd octowy. Otrzymany zaś ubocznie mrówczan wapniowy przedstawia niewielką wartość.

Wiadomo również, że pentaerytryt wytwarzać można z aldehydu octowego i formaldehydu w obecności zasadowych jonitów, ale z publikowanych dotychczas, ogólnikowych opisów badań wynika, że nie doprowadziły one do opracowania sposobu nadającego się do przemysłowego zastosowania.

Stwierdzono, że pentaerytryt otrzymywać można z aldehydu octowego i formaldehydu z pominięciem wyżej omówionych wad, jeśli przez kolumnę wypełnioną silnie zasadowym anionitem polistyrenowym w formie wodorotlenowej przepuszcza się 5—15 procentowy roztwór mieszaniny tych aldehydów, o składzie 4,5—5,5 mola formaldehydu na 1 mol aldehydu octowego, korzystnie utrzymując w kolumnie liniową szybkość przepływu w granicach 0,5—2,5 cm/min.

2

Na anionicie w formie wodorotlenowej, który działa katalizująco, następuje kondensacja aldehydów z wytworzeniem pentaerytrytu, której towarzyszy wzrost temperatury do 20—70°C, spowodowany wydzielanym ciepłem reakcji. Czoło reakcji rozpoznaje się po wzroście temperatury kolumny wokół rozgrzanego wymiennicza jonowego.

Pentaerytryt wymywa się z jonitu w pierwszej syntezie wodą demineralizowaną, a w następnych rozcieńczonym, końcowym wyciekem z poprzedniej syntezy i wodą demineralizowaną. Po „przebiegu” kolumny roztwór pentaerytrytu odbiera się w trzech odrębnych frakcjach wycieku. W pierwszym wycieku uzyskuje się czysty roztwór pentaerytrytu, który odbiera się aż do pojawienia się w nim formaldehydu, w drugim zaś i trzecim roztwór pentaerytrytu zanieczyszczony formaldehydem, z tym, że wycieki te odbiera się w takich ilościach, aby stężenie pentaerytrytu w wycieku drugim było nie niższe od 4 g/100 ml roztworu i w trzecim nie niższe od 1 g/100 ml roztworu.

Silnie zasadowy anionit wiąże ilościowo powstający w procesie kwas mrówkowy i sorbuje formaldehyd, czego wynikiem jest przesunięcie maksymalnych stężeń pentaerytrytu i formaldehydu.

Silnie zasadowy anionit wiąże ilościowo powstający w procesie kwas mrówkowy i sorbuje formaldehyd, czego wynikiem jest przesunięcie maksymalnych stężeń pentaerytrytu i formaldehydu.

hydu w wycieku, co zezwala na otrzymywanie w jednej operacji roztworu pentaerytrytu wolnego od zanieczyszczeń. Wyciek pierwszy zagęszcza się na wyparkach, krystalizuje i oddziela krystaliczny pentaerytryt przez odwirowanie lub filtrację, wyciek drugi zawraca się i wykorzystuje do przygotowania roztworu reagentów, a wyciek trzeci do wymywania pentaerytrytu z kolumny w następnej syntezie, przez co podwyższa się wydajność procesu.

Syntezę prowadzi się wykorzystując 50—95% pojemności wymiennej kolumny, po czym anionit regeneruje się z roztworem wodorotlenku sodowego do formy wodorotlenowej. Z wycieku, otrzymanego w czasie regeneracji anionitu, odzyskuje się mrówczan sodowy. Sposobem według wynalazku wytwarzać więc można pentaerytryt przy oszczędnym zużyciu surowców, a szczególnie formaldehydu, przy tym, zarówno produkt główny, jak i mrówczan sodowy otrzymuje się w postaci czystej.

Poniższe przykłady wyjaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. Do kolumny wypełnionej silnie zasadowym polistyrenowym anionitem w formie wodorotlenowej o pojemności wymiennej 100 vali podaje się ogólnie 237 litrów roztworu, przygotowanego przez rozpuszczenie 84 moli aldehydu octowego i 450 moli formaldehydu w 220 litrach wody demineralizowanej, a następnie wodę demineralizowaną z liniową szybkością przepływu 1—2 cm/min. Na anionicie zachodzi reakcja syntezy pentaerytrytu, której towarzyszy wzrost temperatury do 30—50°C.

Po „przebiegu” kolumny odbiera się wyciek pierwszy w ilości 175 litrów, zawierający 67 moli pentaerytrytu, następnie wyciek drugi w ilości 225 litrów, zawierający 62,5 mola pentaerytrytu i 107 moli formaldehydu oraz wyciek trzeci w ilości około 200 litrów, zawierający 10 moli pentaerytrytu i 16,5 mola formaldehydu. Po zakończonej syntezie anionit regeneruje się roztworem wodorotlenku sodowego do formy wodorotlenowej.

Wyciek pierwszy zagęszcza się na wyparkach i krystalizuje pentaerytryt, który oddziela się przez odwirowanie. Wycieki drugi i trzeci zawraca się i wykorzystuje w następnej syntezie. Z wycieku zaś otrzymanego w czasie regeneracji kolumny odzyskuje się mrówczan sodowy w znany sposób.

Przykład II. Na kolumnę wypełnioną jak w przykładzie I podaje się ogólnie roztwór pentaerytrytu przygotowany przez rozpuszczenie 84 moli aldehydu octowego i 343 moli formaldehydu w 225 litrach drugiego wycieku otrzymanego w przykładzie I, a następnie podaje około 200 litrów wycieku trzeciego z przykładu I i wodę demineralizowaną celem wymycia pentaerytrytu. Dalej proces prowadzi się jak w przykładzie I.

Wydajność pentaerytrytu w przeliczeniu na aldehyd octowy wynosi 80%. Wydzielony, krystaliczny pentaerytryt zawiera 95% monopentaerytrytu, topnieje w temperaturze 242—252°C, jego liczba hydroksylowa wyrażona w miligramach wodorotlenku potasowego na 1 g pentaerytrytu wynosi 1630, a zawartość cukrów w przeliczeniu na glukozę 0,01%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania pentaerytrytu z aldehydu octowego i formaldehydu na wymiennicach jonowych **znamienny tym**, że 5—15 procentowy wodny roztwór o składzie 4,5—5,5 mola formaldehydu na 1 mol aldehydu octowego przepuszcza się przez kolumnę wypełnioną silnie zasadowym anionitem polistyrenowym w formie wodorotlenowej, z którego, po wykorzystaniu 50—95% zdolności wymiennej, wymywa się pentaerytryt i odbiera go z kolumny w pierwszej frakcji wycieku, to jest do chwili pojawienia się w wycieku formaldehydu, po czym produkt wydziela się z roztworu w znany sposób przez zateżenie i krystalizację.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że po odebraniu pierwszej frakcji wycieku zawierającej czysty pentaerytryt, odbiera się kolejno drugą frakcję stanowiącą roztwór pentaerytrytu o stężeniu powyżej 40 g/litr i zanieczyszczoną formaldehydem, a następnie trzecią frakcję stanowiącą roztwór pentaerytrytu o stężeniu powyżej 10 g/litr i również zanieczyszczony formaldehydem, przy czym drugą frakcję stosuje się do rozcieńczania reagentów, a trzecią frakcję zawraca do wymywania pentaerytrytu z kolumny.
3. Sposób według zastrz. 1, 2 **znamienny tym**, że proces syntezy prowadzi się utrzymując temperaturę 20—70°C i liniową szybkość przepływu roztworu reagentów przez anionit w granicach 0,5—2,5 cm/min.