

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 874

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o, 5/03

Zgłoszono: 20.V.1968 (P 127 067)

Pierwszeństwo: 22.V.1967 Czechosłowacja

MKP C07c 29/24

Opublikowano: 10.XII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Ladislav Koudelka, Pavol Klučkovský, František Gregor, Milan Adámek, Gustav Guba, Vladimír Pátek

Właściciel patentu: Výskumný Ústav pre Petrochémiu, Nováky (Czechosłowacja)

Sposób wydzielania produktów kondensacji z roztworów otrzymanych w reakcji aldehydu mrówkowego z aldehydem octowym lub cykloheksanonem, prowadzonej w środowisku alkalicznym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania produktów kondensacji z roztworów otrzymanych w reakcji aldehydu mrówkowego z aldehydem octowym lub cykloheksanonem, prowadzonej w środowisku alkalicznym.

Przykładem reakcji tego typu może być kondensacja aldehydu mrówkowego z aldehydem octowym, przebiegająca w roztworze wodnym wodorotlenków metali alkalicznych np. wodorotlenku sodowego lub potasowego. Głównym produktem tej reakcji jest pentaerytryt, ubocznymi mrówczan sodowy lub potasowy oraz mieszanina zawierających tlen związków o wysokim ciężarze cząsteczkowym o konsystencji żywicy.

Zgodnie z dotychczas znanymi sposobami rozdzielania głównych produktów reakcji od ubocznych, mieszaninę poreakcyjną tak długo zatęża się przez odparowanie, aż ulegnie nasyceniu składnikami, które w wyniku dalszego odparowania lub zastosowania chłodzenia krystalizują, zostają oddzielone przez sączenie lub wirowanie i ewentualnie są poddawane dalszemu oczyszczaniu. Przy tym sposobie wykorzystuje się różnice rozpuszczalności pentaerytrytu i mrówczanu sodowego i potasowego w zależności od temperatury.

Zasadą innych znanych sposobów jest przeprowadzenie mrówczanu potasowego w nierozpuszczalną sól potasową np. siarczan potasowy i usunięcie go w tej postaci, po czym z pozostałego roztworu wydziela się pentaerytryt przez odparowanie lub krystalizację.

Znane są inne sposoby polegające na wykorzystaniu małej rozpuszczalności mrówczanu potasowego w alkoholach. Mieszaninę poreakcyjną przy zastosowaniu tych sposobów zatęża się do konsystencji pasty i ekstrahuje się nadmiarem alko-

2

holu. Z ekstraktu alkoholowego odzyskuje się pentaerytryt przez dalszą ekstrakcję.

Wspólną cechą wszystkich wyżej opisanych sposobów jest to, że substancje żywiczne zawarte w mieszaninie poreakcyjnej zwiększają rozpuszczalność pentaerytrytu i tym samym utrudniają wydzielanie go z roztworu. W następstwie tego przy stosowaniu dotychczasowych sposobów niemożliwe jest oddzielenie bez strat pentaerytrytu z mieszaniny poreakcyjnej, ponieważ zawsze pewna jego część pozostaje w ługu macierzystym.

Podobna sytuacja występuje w reakcji aldehydu mrówkowego z cykloheksanonem prowadzonej w środowisku alkalicznym. Poza pożądanym produktem głównym, to znaczy czterometylcykloheksanolem i mrówczanami metali alkalicznych powstaje zawsze pewna ilość substancji o konsystencji żywicy, co utrudnia wydzielenie produktów reakcji z roztworu.

Sposób według wynalazku usuwa wady wyżej opisanych, znanych sposobów przez wyeliminowanie substancji żywicznych, zwiększających rozpuszczalność pentaerytrytu lub czterometylcykloheksanolu, co pozwala na uzyskanie wyższej wydajności tych produktów.

Sposobem według wynalazku wydzielanie produktów kondensacji z roztworów otrzymanych w reakcji aldehydu mrówkowego z aldehydem octowym lub cykloheksanonem, prowadzonej w środowisku alkalicznym polega na tym, że po zobojętnieniu tego roztworu z mieszaniny reakcyjnej usuwa się ewentualnie obecną fazę stałą w dowolny znany sposób, roztwór odparowuje się do sucha, po czym z otrzymanej suchej pozostałości usuwa się najpierw substancje żywiczne,

korzystnie przez ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi zawierającymi tlen, a następnie wydziela się produkty kondensacji przez krystalizację frakcjonowaną, przez przeprowadzenie w nierozpuszczalną sól, lub w inny sposób.

Mieszaninę reakcyjną można otrzymać w dowolny sposób. Pierwszy stopień rozdzielania polega na wydzieleniu fazy stałej z mieszaniny reakcyjnej, zasadniczo przez filtrację lub wirowanie. Faza ta, składająca się zasadniczo z nierozpuszczalnych lub trudnorozpuszczalnych soli, na przykład wapniowych, takich jak CaSO_4 , CaCO_3 , itp., powstaje głównie wskutek zobojętnienia alkalicznej mieszaniny reakcyjnej. Obecność jej zależna jest od charakteru środka alkalicznego oraz środka neutralizującego stosowanego w czasie syntezy. Oprócz tego faza stała może zawierać mechaniczne zanieczyszczenia, pochodzące z wody technologicznej, z korozji itp. W następnym stopniu przezroczysty wodny roztwór zostaje odparowany do sucha, przy czym pod wyrażeniem "sucha pozostałość" rozumie się produkt o zawartości wody od 0–10% wagowych. Ze względu na niepożądane zmiany w składzie żywicznych substancji, zwłaszcza przy podwyższonych temperaturach, odparowywanie roztworu prowadzi się korzystnie pod obniżonym ciśnieniem 100–200 torów, w temperaturze 50–70°C. Substancje żywiczne usuwa się z suchej pozostałości, korzystnie przez ekstrakcję za pomocą rozpuszczalników organicznych zawierających tlen, takich jak np. niższe alkohole tłuszczowe, jak metanol, etanol, ketony, takie jak aceton lub podobne, po czym oddziela się je od rozpuszczalnika korzystnie przez odparowanie rozpuszczalnika.

Temperatura wrzenia omawianych substancji jest niższa od 100°C, co ułatwia oddzielenie substancji żywicznych od rozpuszczalnika oraz odzyskiwanie rozpuszczalników. Po oddzieleniu substancji żywicznych w suchej pozostałości pozostaje mieszanina względnie czystych głównych produktów reakcji aldehydu mrówkowego z aldehydem octowym lub cykloheksanonem oraz odpowiednich mrówczanów. Mieszaninę tę rozdziela się w następnym stopniu np. przez krystalizację frakcjonowaną, przeprowadzenie składników w nierozpuszczalne sole lub w inny znany sposób.

Podstawową korzyścią sposobu według wynalazku jest to, że proces rozdziału nie powoduje żadnych strat głównego produktu reakcji w ługu macierzystym po przeprowadzeniu krystalizacji. Dzięki temu osiąga się podwyższenie wydajności w stosunku do znanych sposobów co najmniej o 3,5%, a niejednokrotnie dużo większe. Ponadto wszystkie główne produkty mieszaniny reakcyjnej mogą być z niej otrzymywane w czystej postaci, co umożliwia szerokie zastosowanie tego sposobu i osiągnięcie poważnych oszczędności.

Przytoczone poniżej przykłady bliżej wyjaśniają sposób według wynalazku.

P r z y k ł a d I. 1 litr roztworu zawierającego 86,5 g pentaerytrytu, 51,5 g mrówczanu potasu, 35 g substancji żywicznych oraz niewielkie ilości zanieczyszczeń odparowano w temperaturze 60–70°C do sucha. Otrzymaną suchą pozostałość ekstrahowano dwukrotnie ilością po 300 g metanolu i następnie wysuszono. Pozostałość rozpuszczono w 250 g wody i z roztworu otrzymano przez krystalizację frakcjonowaną 45 g czystego pentaerytrytu i 30 g mrówczanu potasu. Po odparowaniu ługu macierzystego otrzymano 59,5 g suchej pozostałości.

Z ekstraktu po odparowaniu metanolu otrzymano 37 g

substancji zawierającej praktycznie wszystkie żywiczne substancje oraz niewielkie ilości pentaerytrytu oraz mrówczanu potasu.

P r z y k ł a d II. 1 litr roztworu według przykładu I odparowano w temperaturze 60–70°C do sucha. Suchą pozostałość ekstrahowano dwoma porcjami po 300 g etanolu i następnie wysuszono. Pozostałość rozpuszczono w 250 g wody i stopniowo wymieszano z wodnym roztworem 52,5 g kwasu szczawiowego w 500 g wody, po czym oddzielono przez filtrowanie wytrącony szczawian potasowy. Po odparowaniu wody otrzymano 81 g czystego pentaerytrytu. Ekstrakt etanolowy odparowano do sucha, przy czym otrzymano produkt zawierający praktycznie wszystkie substancje żywiczne oraz niewielkie ilości pentaerytrytu oraz mrówczanu.

P r z y k ł a d III. 1 litr wodnego roztworu zawierającego 95 g pentaerytrytu 55,5 g mrówczanu sodowego, 32 g substancji żywicznych i niewielkie ilości zanieczyszczeń odparowano do sucha w temperaturze 60–70°C. Po dwukrotnej ekstrakcji etanolem otrzymano 140 g substancji zawierającej 92 g pentaerytrytu oraz 48 g mrówczanu sodowego. Po odparowaniu etanolu otrzymano 35 g produktu, który zawierał 32 g substancji żywicznych i ponadto część pentaerytrytu oraz mrówczanu sodowego.

P r z y k ł a d IV. 1 litr mieszaniny reakcyjnej otrzymanej przez kondensację w środowisku wodnym aldehydu mrówkowego z cykloheksanonem w obecności wodorotlenku wapniowego, zobojętniono przez przepuszczenie dwutlenku węgla, a następnie usunięto wytworzony węglan wapniowy przez filtrowanie, po czym odparowano do sucha w temperaturze 60°C pod ciśnieniem 150 tor. Po trzykrotnej ekstrakcji suchej substancji acetonem i po odparowaniu acetonu otrzymano 35 g substancji żywicznych. Produkt oczyszczony przez ekstrakcję rozpuszczono w nadmiarze wody, a mrówczan strącono z roztworu za pomocą wodnego roztworu kwasu szczawiowego. Po odfiltrowaniu wytrąconego szczawianu przesącz odparowano do sucha. Wydajność wynosiła 118 g czystego czterometylocykloheksanolu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania produktów kondensacji z roztworów otrzymanych w reakcji aldehydu mrówkowego z aldehydem octowym lub cykloheksanonem, prowadzonej w środowisku alkalicznym, **znamienny tym**, że po zobojętnieniu roztworu poreakcyjnego usuwa się ewentualnie obecną fazę stałą w dowolny znany sposób, roztwór odparowuje się do sucha, po czym z otrzymanej suchej pozostałości usuwa się najpierw substancje żywiczne, korzystnie przez ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi zawierającymi tlen, takimi jak np. niższe alkohole tłuszczowe lub ketony, a następnie rozpuszcza się ją i wydziela produkty kondensacji przez krystalizację frakcjonowaną, lub przez przeprowadzenie produktów kondensacji w nierozpuszczalną sól lub w inny znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odparowanie mieszaniny poreakcyjnej prowadzi się pod obniżonym ciśnieniem, korzystnie 100–200 torów.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że substancje żywiczne oddziela się od rozpuszczalnika przez jego odparowanie.