

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(18)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

261843
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 29/38

(22) Prihlášené 20 05 87
(21) [PV 3648-87.Y]

(40) Zverejnené 15 07 88

(45) Vydané 15 05 89

(75)

Autor vynálezu

VANKO IGOR ing., KOMORA LADISLAV ing. CSc.,
SAKALOŠ ŠTEFAN RNDr. CSc., PRIEVIDZA, ČORNÝ JOZEF,
PALO ONDREJ ing., HUMENNÉ

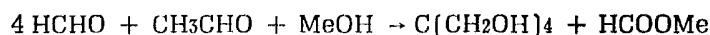
(54) Spôsob kontinuálnej výroby polyolov

1

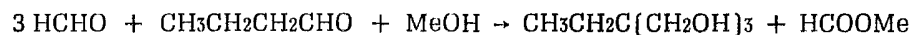
2

Spôsob kontinuálnej výroby polyolov reakciou formaldehydu s príslušným vyšším aldehydom v reakčnej sústave, ktorá pozostáva zo sériovo zapojených reaktorov, z ktorých prvý je opatrený cirkulačným okruhom, obsahujúcim čerpadlo a chladič. Formaldehyd a vyšší aldehyd sa privádzajú do cirkulačného okruhu oddelene, pričom vyšší aldehyd sa privádza priamo do reakčnej nádoby cez rozptyľovacie zariadenie alebo tesne pred vstupom reakčného roztoku v cirkulačnom okruhu do reaktora. Zdržná doba cirkulovaného reakčného roztoku po pridaní vyššieho aldehydu je najviac 5 s, s výhodou 0,5 s, a pomer objemového prietoku cirkulujúceho reakčného roztoku odchádzajúceho z reakčnej nádoby je v rozmedzí 2 : 1 až 10 : 1.

Predmetom vynálezu je nový spôsob kontinuálnej výroby polyolov, napr. pentaerytritolu alebo trimetylolpropánu, uskutočňovanej na základe reakcie formaldehydu s príslušným vyšším aldehydom, napr. acetaldehydom alebo butyraldehydom, vo vodnom prostredí za prítomnosti kondenzačných alkalických činidiel.



Chemickú reakciu, ktorá vedie k vzniku trimetylpropánu je možné vyjadriť nasledujúcou sumárnou rovnicou.



V obidvoch rovniciach Me je buď Na alebo $\frac{1}{2}$ Ca.

Tvorba požadovaného produktu v skutočnosti prebieha vo viacerých štádiách, pričom súčasne prebiehajú do rôznej hĺbky vedľajšie reakcie, ktoré jednak znižujú výťažok a zároveň nepriaznivo ovplyvňujú proces separácie produktu a jeho výslednú kvalitu. Pritom celkové množstvo vytvorených produktov a ich vzájomný pomer sú rozdielne v závislosti od technologických podmienok syntézy a od konštrukčných parametrov reaktora alebo reakčnej sústavy, pozostávajúcej z viacerých za sebou zaradených reaktorov. Zložitý a neujasnený mechanizmus reakcií má za následok, že sa nedajú stanoviť jednoznačné pravidlá na riešenie reaktora alebo reakčnej sústavy. Návrh technologických podmienok reakcie a rovnako návrh konštrukčných parametrov reaktora alebo reakčnej sústavy sú za týchto okolností založené predovšetkým na empirických výsledkoch a skúsenostiach z prevádzky modelových výskumných zariadení alebo skúsenostiach z prevádzky prototypových výrobných jednotiek.

Podľa doteraz známych postupov na prípravu polyolov je vždy výhodné, keď sa pracuje s vysokým prebytkom formaldehydu oproti stechiometrickému množstvu, ale za predpokladu, že nezreagovaný formaldehyd sa z reakčných roztokov regeneruje a vracia späť do reakcie. Najväčšie výťažky sa pri týchto postupoch dosahujú vo vsádzkovom reaktore.

Vsádzkový spôsob prípravy polyolu však nie je výhodný pre priemyselnú výrobu vo veľkom množstve používaných polyolov, napríklad pentaerytritolu alebo trimetylolpropánu, jednak kvôli veľkým rozmerom reaktorov a jednak kvôli vysokým nárokom na obsluhu takejto náročnej periodickej operácie. Z týchto hľadísk, ako aj z hľadiska zabezpečenia rovnomernej kvality produktu, je výhodnejší kontinuálny spôsob prípravy, pri ktorom sa však už podstatne zvyšuje význam konštrukcie reaktora, resp. reakčnej sústavy. Reakčná sústava pritom môže pozostávať z rôzneho počtu reaktorov s rozlične usporiadanými prívodmi surovín, pričom jednotlivé reaktory sa môžu medzi se-

Výroba polyolov sa zakladá na kondenzačnej reakcii formaldehydu s iným vyšším aldehydom vo vodnom prostredí za prítomnosti hydroxidu vápenatého alebo hydroxidu sodného ako kondenzačných činidiel. Chemická reakcia pri výrobe pentaerytritolu prebieha podľa nasledujúcej sumárnej rovnice:

bou aj principiálne líšiť, napr. pri použití kombinácie miešaných reaktorov s reaktorom, charakterizovaným piestovým tokom reakčnej zmesi. Avšak pri kontinuálnom spôsobe výroby polyolov v takýchto kombinovaných reakčných sústavách nadobúdajú veľký význam nielen zdržná doba a teplota v jednotlivých reaktoroch, ako základné technologické parametre, ale aj spôsob privádzania a zmiešavania aldehydov a kondenzačného činidla s reakčným roztokom.

Pri kontinuálnej výrobe pentaerytritolu alebo trimetylolpropánu sa používajú reakčné sústavy, pozostávajúce z viacerých miešaných reaktorov, niekedy s doreagovacím reaktorom piestového typu. Reakčná zmes v reaktoroch sa mieša cirkuláciou reakčného roztoku cez chladič, v ktorom sa súčasne zabezpečuje požadovaný odvod vytvoreného reakčného tepla. Požiadavky na reguláciu teploty v jednotlivých reaktoroch alebo častiach reakčnej sústavy sú veľmi prísne. Obvykle, hlavne z hľadiska priaznivého účinku na odvod reakčného tepla, sa používa delený prívod acetaldehydu alebo butyraldehydu do jednotlivých, napr. do prvých troch reaktorov pri postupne klesajúcom podiele z celkove privedeného množstva tohto aldehydu. Pritom všetok formaldehyd sa pridáva do prvého reaktora, aby od začiatku bol zabezpečený maximálny molárny pomer formaldehydu k pridávanému vyššiemu aldehydu. Výťažok pentaerytritolu alebo výroby polyolov sú popísané v niekoľkých patentových spisoch.

Pri príprave pentaerytritolu podľa franc. pat. spisu 1 280 372 sa používa delený prívod acetaldehydu v približne pomere 4 : 3 : 2 : 1 do prvých štyroch častí šesťčlánkového reaktora. Výťažok pentaerytritolu počítaný na acetaldehyd je 87 % pri molárnom pomere formaldehydu k acetaldehydu 5,3 : 1. Vysoké výťažky pentaerytritolu sa dosahujú podľa pat. spisu NSR 1 910 057. V reakčnom systéme, pozostávajúcom z kaskády reaktorov s piestovým charakterom toku reakčnej zmesi, opatrených zmiešavačmi vstupných reagencií, sa pri delenom prívoде acetaldehydu do siedmych reaktorov dosahujú až 91 %-né výťažky už pri molárnom

pomere formaldehydu k acetaldehydu 5 : 1. Keď sa však reakcia uskutoční za rovnakých podmienok v kaskáde miešaných reaktorov, potom sa výťažok pentaerytritolu zníži na 86,7 %. Vplyv postupne sa zvyšujúceho pomeru objemovej rýchlosti cirkulujúcej reakčnej zmesi k objemovej rýchlosti pridávaného acetaldehydu je popísaný v čs. AO 173 419. Podľa tohto AO je výhodné, ak sa acetaldehyd dávkuje do cirkulujúcej reakčnej zmesi na sacej strane v bezprostrednej blízkosti cirkulačného čerpadla. Najvyšší dosiahnutý výťažok pentaerytritolu na acetaldehyd je 87 %. V čs. pat. spisoch 84 344 a 87 378 sú uvedené spôsoby prípravy polyolov s veľmi vysokým výťažkom, ale na zariadení veľmi náročnom a zložitom pre priemyselnú výrobu. Podľa čs. pat. spisu 84 378 sa aldehydy pridávajú spoločne na saciu stranu čerpadla, zabezpečujúceho intenzívnu cirkuláciu reakčnej zmesi.

Nevýhodou doteraz známych postupov kontinuálnej výroby polyolov je, že sa dosahuje horšia výťažnosť reakcie oproti vsádzkovému postupu, keď sa porovnávajú výsledky dosiahnuté pri rovnakých podmienkach reakcie. Týmto sa však v značnej miere redukovujú výhody kontinuálnej výroby. Inou nevýhodou je ťažká aplikácia kontinuálnych laboratórnych modelov, maximálne sa približujúcich podmienkam vsádzkového procesu, na priemyselné merítko.

Pri priemyselnej realizácii kontinuálnej prípravy polyolov, najmä pentaerytritolu a trimetylolpropánu sa používajú kaskády miešaných reaktorov. Chladiče na odvod reakčného tepla sú zapojené do cirkulačného okruhu jednotlivých reaktorov. Cirkuláciou reakčného roztoku sa súčasne zabezpečuje miešanie reakčnej zmesi v reakčnej nádobe, čím sa ušetrí mechanické miešadlá. Konštrukčné riešenie cirkulačného okruhu a veľkosť objemového prietoku cirkulujúcej reakčnej zmesi cez cirkulačný okruh sú založené na požiadavkách vychádzajúcich zo zabezpečenia odvodu reakčného tepla. To znamená, že vychádzajú znamená, že vychádzajú z veľkosti reaktora, teda zdržnej doby a požadovanej reakčnej teploty. Obvykle sa pri podmienkach, vhodných pre účinný odvod reakčného tepla dosahuje aj intenzívne miešanie reakčnej zmesi v reakčných nádobách. Ale v dôsledku zanášania rúrok chladičov sa postupne znižuje cirkulované množstvo reakčnej zmesi a súčasne s tým pri jestvujúcich spôsoboch prívodu aldehydov sa postupne znižuje selektivita a tým výťažnosť reakcie. Vysoký výťažok sa pri jestvujúcom zapojení prívodu aldehydov zachováva len pri vysokých cirkulačných pomeroch.

Pri podrobnom štúdiu kontinuálneho spôsobu výroby polyolov sme zistili, že cirkulačný okruh a cirkulácia reakčnej zmesi sú súčasne veľmi dôležitými prvkami reakčnej sústavy, ktoré významne ovplyvňujú priebeh reakcie a tým aj výťažnosť.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob kontinuálnej výroby polyolov, uskutočňovanej reakciou formaldehydu s príslušným vyšším aldehydom, napr. acetaldehydom alebo butyraldehydom, vo vodnom alkalickom prostredí, v reakčnej sústave, pozostávajúcej zo sérievo zapojených reaktorov, z ktorých prvý je opatrený cirkulačným okruhom, obsahujúcim čerpadlo a chladič, pri ktorom sa vodný roztok formaldehydu a vyšší aldehyd privádzajú oddelene do cirkulačného okruhu, pričom sa najskôr v smere cirkulácie reakčného roztoku privádza vodný roztok formaldehydu a potom sa vyšší aldehyd privádza priamo do reakčnej nádoby cez rozptyľovacie zariadenie vyššieho aldehydu, alebo tesne pred vstupom do reaktora tak, aby zdržná doba cirkulovaného reakčného roztoku po pridaní vyššieho aldehydu bola najviac 5 sekúnd, s výhodou 0,5 sekundy, pričom pomer objemového prietoku cirkulujúceho reakčného roztoku v cirkulačnom okruhu k objemovému prietoku reakčného roztoku odchádzajúceho z reakčnej nádoby je v rozmedzí 2 : 1 až 10 : 1, s výhodou 3 : 1 až 5 : 1.

Ukázalo sa, že týmto spôsobom sa za inak rovnakých technologických podmienok významne potláča priebeh vedľajších reakcií, najmä vedľajších reakcií vyššieho aldehydu, napr. acetaldehydu pri výrobe pentaerytritolu alebo butyraldehydu pri výrobe trimetylolpropánu. Vysvetlenie tohto účinku nie je jednoznačné. Možno ho čiastočne pripísať vysokej reaktivite vyšších aldehydov v alkalickom prostredí, pričom sa rýchlo, v zlomkoch sekúnd, vytvoria medzi produkty vedľajších nežiadúcich reakcií. Istú úlohu zohrávajú aj lokálne zmenené podmienky v jednotlivých častiach cirkulačného okruhu pri rôznom cirkulačnom pomere a pri rôznom spôsobe pridávania reagujúcich aldehydov. Zistenie súvislosti medzi cirkulačným pomerom reakčného roztoku a spôsobom pridávania reagujúcich aldehydov podporuje predpokladané vysvetlenie o vysokej rýchlosti tvorby medziproduktov, určujúcich ďalší priebeh reakcie.

Týmto spôsobom výroby polyolov sa ďalej zvýšila efektívnosť ich výroby, pričom sa vyžaduje iba mierna modifikácia jestvujúcich reakčných sústav. Všeobecný charakter tejto aplikácie je tiež dôležitým prínosom v zlepšení výroby polyolov.

Ďalej uvádzame príklady použitia nového spôsobu výroby polyolov, ktoré ilustrujú jeho použitie, ale nevyčerpávajú všetky možnosti použitia.

Pr í k l a d 1

Pentaerytritol sa pripravuje na aparátúre schematicky znázornenej na obr. 1. Aparatúra pozostáva z miešaného reaktora 1, opatreného cirkuláciou 7 reakčného roztoku, napojenou na výstup 13 reakčného roztoku

z toho prvého reaktora reakčnej sústavy. Reakčný roztok z prvého reaktora v množstve odpovedajúcom prívodu surovín vápenného mlieka a zriedovacej vody postupuje potrubím 14 do kaskády reaktorov 2, 3 a 4, v ktorých sa postupne dokončí reakcia za vzniku pentaerytritolu. Reakčný roztok do reaktorov 3 a 4 prechádza prepojavacími potrubiami 15 a 16. Z posledného reaktora 4 odchádza reakčná zmes potrubím 17 na ďalšie spracovanie do separačnej časti prípravy. Z toho potrubia sa odoberajú vzorky na kontrolné analýzy priebehu reakcie.

Cirkulácia 7 reakčného roztoku z prvého reaktora 1 sa uskutočňuje čerpadlom 6. Reakčné teplo sa odvádza vo vodnom chladiči 5.

Prívody surovín, vápenného mlieka a zriedovacej vody sú napojené do cirkulácie 7 v poradí podľa schémy. Prívod vodného roztoku formaldehydu 9, prívod vápenného mlieka 10 a prívod zriedovacej vody 11 sú napojené do cirkulačného potrubia pod čerpadlom 6. Prívod acetaldehydu 12 je napojený do recirkulačného potrubia tesne pred jeho vyústením do reaktora 1. Alternatívne prívody acetaldehydu 8a, 8b, 8c označené na schéme čiarkovane, sú aj na začiatku cirkulačného okruhu a tesne pred cirkulačným čerpadlom 6. Tieto prívody slúžili pre porovnávacie pokusy. Príprava pentaerytritolu sa v tomto príklade uskutočnila prakticky izotermicky pri teplote 40 °C pri celkovej zdržnej dobe 30 minút, pričom zdržná doba v prvom reaktore je 6 minút.

V tomto príklade prívod zriedovacej vody 11 bol uzavretý. Roznako boli uzavreté prívody acetaldehydu 8a, 8b, 8c. Príprava sa uskutočnila s otvoreným prívodom acetaldehydu 12, umiestneným tesne pred vyústením cirkulačného potrubia prvého reaktora. Pri príprave sa postupovalo tak, že do cirkulačného okruhu 7 na saciu stranu čerpadla 6 sa kontinuálne privádzal najprv vodný roztok formaldehydu v množstve 148 kmól . h⁻¹, obsahujúci 27 % mólov formaldehydu a vápenné mlieko v množstve 458 kmól . h⁻¹ s obsahom vápna 1,5 % mólu. Potrubím 12 sa pridával acetaldehyd v množstve 9,0 kmól . h⁻¹.

Celkové množstvo odoberaného reakčného roztoku po prepočítaní podľa koncentrácií a merania objemového prietoku je 593 kmól . h⁻¹ a množstvo cirkulovaného roztoku rovnakým spôsobom určené v cirkulačnom okruhu 7 je 5 340 kmól . h⁻¹. Zdržná doba reakčného roztoku v cirkulačnom okruhu po pridaní acetaldehydu bola 0,5 sekundy.

Podľa priemerných analýz vzoriek reakčnej zmesi, odoberaných z potrubia 17, s týmto pripravili 7,78 kmól . h⁻¹ pentaerytritolu, čo zodpovedá selektivite 88,71 %.

Príklad 2

Pri príprave pentaerytritolu v tomto príklade sa postupovalo rovnako ako v príklade 1 až na to, že pomer množstva cirkulovaného reakčného roztoku k množstvu z reaktora odvádzaného roztoku sa znížil na hodnotu cca 3 : 1. To značí, že množstvo cirkulovaného reakčného roztoku do reaktora 2 bolo 590 kmól . h⁻¹. Tým sa celková zdržná doba reakčného roztoku v cirkulačnom okruhu 7 zvýšila na 12 s oproti 4,7 s v príklade 1 a zdržná doba reakčného roztoku po pridaní acetaldehydu sa zvýšila na 1,3 sekundy.

Pri tomto pokuse v ustálenom stave prevádzky sa dosiahla selektivita skoro rovnaká ako v príklade 1 a činila 88,52 %.

Príklad 3

V tomto príklade sa postupovalo spôsobom uvedeným v príklade 1, ale s pomerom množstva cirkulovaného reakčného roztoku k množstvu z reaktora odvádzaného roztoku zníženým na hodnotu 3 : 1, pričom sa acetaldehyd pridával na začiatok cirkulačného okruhu prívodným potrubím 8a (znázorneným na schéme čiarkovane) a zdržná doba reakčného roztoku v cirkulačnom okruhu po pridaní acetaldehydu bola 11 sekúnd.

Pri tomto porovnávacom pokuse sa dosiahla selektivita počítaná na acetaldehyd len 81,5 %.

Príklad 4

V tomto príklade sa postupovalo spôsobom uvedeným v príklade 1, ale s pomerom množstva cirkulovaného reakčného roztoku k množstvu z reaktora odvádzaného roztoku zníženým na hodnotu 3 : 1, pričom sa acetaldehyd pridával na začiatok cirkulačného okruhu prívodným potrubím 8b a zdržná doba reakčného roztoku po pridaní acetaldehydu v cirkulačnom okruhu bola 3 sekundy.

Pri tomto porovnávacom pokuse sa dosiahla selektivita počítaná na acetaldehyd 83,5 %.

Príklad 5

Postup prípravy pentaerytritolu je ako v príklade 1 s tým rozdielom, že do cirkulačného okruhu sa pridáva zriedovacia voda prívodom zriedovacej vody 11 v množstve 3 m³ . h⁻¹.

Pri tomto pokuse je zdržná doba reakčného roztoku v cirkulačnom okruhu 3,6 s, zdržná doba po pridaní acetaldehydu bola 0,5 sekundy a pomer množstva cirkulovaného reakčného roztoku cca 9 : 1 a celková zdržná doba v reaktoroch reakčnej sústavy je 23,3 min.

Pri tomto pokuse sa sledoval vplyv prívodu acetaldehydu v podmienkach zriedeného reakčného roztoku. V ustálenom chode sa dosiahla priemerná selektivita 88,90 %.

Príklad 6

Trimetylolpropán sa pripravuje na aparátúre ako v predchádzajúcich príkladoch s tým rozdielom, že namiesto acetaldehydu sa privádzajú **12**, resp. **8a**, **8b** privádza butyraldehyd. Príprava trimetylolpropánu v tomto príklade sa uskutočňuje pri teplote 40 °C pri celkovej zdržnej dobe 60 minút, pričom zdržná doba v prvom reaktore je 12 min.

Prívod zriedovacej vody **11** bol uzavretý a boli uzavreté prívody butyraldehydu **8a**, **8b**. Do cirkulačného okruhu **7** na saciu stranu čerpadla **6** sa kontinuálne privádzal najprv vodný roztok formaldehydu v množstve 74 kmól · h⁻¹, obsahujúci 27 % mólov formaldehydu a vápenné mlieko v množstve 229 kmól · h⁻¹ s obsahom vápna 1,5 % mólu. Potrubím **12** sa pridával butyraldehyd v množstve 4,5 kmól · h⁻¹ a množstvo cirkulovaného roztoku v cirkulačnom okruhu **7** je 1186 kmól · h⁻¹. Pri tomto pomere množstva cirkulovaného reakčného roztoku k množstvu z reaktora odvádzaného reakčného roztoku cca 4 : 1 bola doba pobytu reakčného roztoku v cirkulačnom okruhu 19 sekúnd a zdržná doba reakčného roztoku po pridaní butyraldehydu 1,5 sekundy. Týmto spôsobom sa pripravilo 3,92 kmól · h⁻¹ trimetylolpropánu, čo odpovedá selektivite 87 perc.

Príklad 7

Pri príprave trimetylolpropánu v tomto príklade sa postupovalo rovnako ako v príklade 6 až na to, že butyraldehyd sa pri-

dával na začiatok cirkulačného okruhu **7** prívodným potrubím **8a** a zdržná doba reakčného roztoku po pridaní butyraldehydu v cirkulačnom okruhu bola 16 sekúnd. Pri tomto porovnávajúcim pokuse sa dosiahla selektivita na butyraldehyd 84 %.

Príklad 8

Trimetylolpropán sa v tomto príklade pripravoval rovnako ako v príklade 6 až na to, že butyraldehyd sa pridával priamo do reaktora cez rozptyľovacie zariadenie prívodom **8c** a reaktor bol vybavený navyše samostatným miešadlom. Bez ohľadu na množstvo cirkulujúceho roztoku v cirkulačnom okruhu bola v tomto prípade selektivita na butyraldehyd 87,3 %.

Príklad 9

Trimetylolpropán aj pentaerytritol boli pripravované v aparátúre a postupom ako v príklade 1, ale miesto vápenného mlieka bol prívodom **10** privádzaný roztok hydroxidu sodného, pričom selektivita na vyšší aldehyd sa nezmenila. Zmenou miesta dávkovania vyššieho aldehydu prívodom **8a** klesla selektivita cca o 5 %.

Príklad 10

Na aparátúre a postupom ako v príklade 1 bol pripravovaný 2,2,5,5-tetrahydrometylcyklohexanol, keď prívodom **12**, resp. **8a**, **8b**, **8c** bol do reakčného prostredia privádzaný cyklohexanón. Keď bol dávkovaný cyklohexanón do reakčného prostredia prívodom **12**, selektivita bola o 3 % vyššia než pri pokuse, keď bol cyklohexanol dávkovaný prívodom **8a**.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob kontinuálnej výroby polyolov, uskutočňovanej reakciou formaldehydu s príslušným vyšším aldehydom, napr. acetaldehydom alebo butyraldehydom, vo vodnom alkalickom prostredí, v reakčnej sústave pozostávajúcej zo sériovo zapojených reaktorov, z ktorých prvý je opatrený cirkulačným okruhom, obsahujúcim čerpadlo a chladič, vyznačený tým, že sa vodný roztok formaldehydu a vyšší aldehyd privádzajú do cirkulačného okruhu oddelene, pričom sa najskôr v smere cirkulácie reakčného roztoku privádza vodný roztok formaldehydu a po-

tom sa vyšší aldehyd privádza do cirkulačného okruhu tesne pred vstupom do reaktora, alebo priamo do reaktora cez rozptyľovacie zariadenie, pričom zdržná doba cirkulovaného roztoku po pridaní vyššieho aldehydu v cirkulačnom potrubí pred vstupom do prvého reaktora je najviac 5 sekúnd, s výhodou 0,5 sekundy a pomer objemového prietoku cirkulujúceho reakčného roztoku k objemovému prietoku reakčného roztoku odchádzajúceho z reakčnej nádoby je 2 : 1 až 10 : 1 s výhodou v rozmedzí od 3 : 1 do 5 : 1.

