



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

224 840

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 23 04 82

(21) PV 2910 - 82

(51) Int. Cl.³ C 07 C 31/24

(40) Zverejnené 27 05 83 .

(45) Vydané 01 11 84

(75)
Autor vynálezu

KOMORA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA,
BOBOK JÁN ing.,
MACHO VENDELÍN ing., DrSc., NOVÁKY,
LICHVÁR MILAN ing., MICHALOVCE

(54)

Spôsob výroby pentaerytritolu

Vynález rieši spôsob výroby pentaerytritolu a jeho získavanie z reakčných roztokov.

Pri výrobe pentaerytritolu sa volí postup získavania pentaerytritolu z jeho reakčných roztokov v závislosti od druhu použitého alkalického činidla. Pri použití hydroxidu sodného po neutralizácii roztoku na pH 7,8 až 8,0 kyselinou mravčiou sa roztok zahustí na špecifickú hmotnosť 1250 až 1490 kg.m⁻³ pri teplote 50 °C a po vykryštalizovaní pri teplote 10 až 25 °C sa surový pentaerytritol oddelí od matečného roztoku obsahujúceho mravčan sodný [Lowenheim F. A., Moran M. K.: Industrial Chemicals, John Wiley and Sons (USA) 1975; E. Berlow, R. H. Barth, J. E. Snow: The Pentaerythritols Reinhold Publ. Corp. New York (1958)]. V prípade použitia hydroxidu vápenatého sa pred zahusťovaním roztoku odstraňujú ióny vápnika zrážaním s kyselinou sírovou alebo šťavelovou, pričom vzniknutý málorozpustný síran vápenatý, resp. nerozpustný šťavelan vápenatý, sa z roztokov odstraňuje filtráciou. Po oddelení nerozpustných zlúčenín sa roztok zahusťuje pri teplote 50 °C na hustotu 1270 kg.m⁻³ a po ochladení sa vykryštalizovaný pentaerytritol oddelí [Peters M. S., Quinu J. A.: Ind. and Eng. Chem. 47, 1710 (1955)].

V prípade, že sa použitia hydroxidu vápenatého sa na neutralizáciu používa kyselina, ktorá tvorí viac rozpustné soli vápnika, napr. kyselina mravčia, roztok sa zahusťí tak, aby bol za koncentrovaný na pentaerytritol, vypadnutý mravčan vápenatý sa za horúca odfiltruje a po ochladení roztoku sa vykryštalizovaný pentaerytritol odstráni filtráciou [L. Koudelka, P. Kloubovský, G. Guba: Čs. autorské osvedčenie 151 303 (1973)].

V tomto prípade je možné zbytok pentaerytritolu, resp. mravčanu vápenatého získať ako ich zmes zahustením na čo najnižší obsah vody pri teplotách do 80 °C a po oddelení sirupovitých podielov extrakciou vhodným rozpúšťadlom, napr. metanolom vrátiť do reakčného roztoku pred zahustením. Týmto spôsobom sa zvýši množstvo izolovaného pentaerytritolu aj mravčanu vápenatého. Iný spôsob využíva na získanie čo najväčších množstiev viacnásobnú frakčnú kryštalizáciu s postupným zahusťovaním matečného lúhu. Pri spôsobe kondenzácie aldehydov s hydroxidom sodným v dôsledku veľkej rozpustnosti mravčanu sodného (71,8 g pri teplote 15 °C, resp. 202 g pri teplote 100,5 °C v 100 g vody), je už pri prvom stupni zahusťovania možno získať do 75 % z vyrobeného pentaerytritolu, no vyrobený pentaerytritol obsahuje zvýšené množstvo dipentaerytritolu. Pri technológiach s použitím hydroxidu vápenatého v prípade, že sa odstránia ióny vápnika zrážaním, je účinnosť izolácie tiež veľmi vysoká. V týchto prípadoch však dochádza ku stratám uvoľnenej kyseliny mravčej, ktorá ako zriedená sa z kondenzátu získaného z odparovania roztokov neizoluje. V prípade, že sa z roztoku neodstraňujú ióny vápnika zrážaním, ale v roztoku je prítomný mravčan vápenatý, z dôvodu jeho zníženej rozpustnosti sa izolácia robí najčastejšie zahustením roztoku na roztok pod hranicou nasýtenia na pentaerytritol s tým, že tento sa získa po oddelení nerozpustného mravčanu vápenatého za horúca, z ochladeného roztoku kryštalizáciou.

Pri práci s hydroxidom vápenatým ako kondenzačným činidlom sa posledné podiely formaldehydu odstraňujú jeho prevedením na formózy [E. Berlow, Barth R. H., Snow J. E.: The Pentaerythritols Am. Chem. Soc. Mon. Series Reinh Publishing Corp. New York (1958)]. Nakoľko za uvedených podmienok vzniknuté formózy pri zvýšených teplotách podliehajú zmenám, ktoré ovplyvňujú kvalitatívne parametre produktu, najmä APHA test, prebieha zahusťovanie pri teplotách od 50 do 80 °C. Z týchto dôvodov je výťažnosť pentaerytritolu v jednom stupni delenia pomerne nízka tak, že delenie je potrebné viackrát opakovať, čo zväčšuje náročnosť na strojné zariadenie, no zvyšuje tiež spotrebu energií, nároky na obsluhu a tiež straty produktu. Tieto nevýhody odstra-

ňuje postup podľa nášho vynálezu.

224 840

Podľa tohoto vynálezu sa spôsob výroby pentaerytritolu za použitia hydroxidu vápenatého ako kondenzačného činidla, za použitia inhibítorov tvorby kondenzátov zo samotného formaldehydu, s výhodou aspoň jednej zlúčeniny bóru a/alebo mangánu uskutočňuje tak, že zahusťovanie roztoku a/alebo oddeľovanie mravčanu vápenatého aspoň v jednom stupni sa robí pri teplote 81 až 110 °C, s výhodou za prítomnosti kyslíka.

Výhodou spôsobu podľa tohoto vynálezu je, že už v jednom stupni je možné dosiahnuť podstatne vyššie množstvo izolovaného pentaerytritolu a/alebo dipentaerytritolu a mravčanu vápenatého, zníženie strát hlavného i vedľajšieho produktu, vysoké kvalitatívne parametre finálneho produktu, jednoduchší technologický postup i zariadenie a vyššiu účinnosť deliaceho procesu.

Inhibítory kondenzácie samotného formaldehydu potláčajú v reakčnej časti tvorbu glykolaldehydu, resp. jeho kondenzačných produktov. Ich prítomnosť však potláča tvorbu sirupov aj v procese rektifikácii formaldehydu, kde najmä za prítomnosti kyslíka potláča tvorbu farebných produktov následnými reakciami kondenzačných produktov. Okrem toho v kontinuálnom procese zaradením aspoň jedného reaktora piestového typu pred neutralizáciou reakčnej zmesi je možné zaistiť, v prípade práce s malým prebytkom formaldehydu, nastavením reakčnej doby, resp. reakčnej teploty také reakčné podmienky, aby vznikali tzv. svetlé sirupy, kondenzačné produkty formaldehydu, ktoré nezhoršujú kvalitatívne parametre finálneho produktu. Pri použití väčšieho prebytku formaldehydu zasa je možné tento rektifikáciou roztoku po neutralizácií oddeliť. Takto získaný roztok sa zahustí, výhodne vo viacstupňovej odparke, pričom buď posledný stupeň odparky a/alebo oddeľovanie mravčanu vápenatého zo suspenzií sa robí pri teplote nad 80 °C, výhodne 90 až 95 °C. Pri zahusťovaní, najmä pri vyšších teplotách, je vhodné do roztoku privádzať kyslík, napr. vo forme vzduchu, ktorý inhibuje tvorbu farebných produktov.

Výhody uvedeného postupu na získavanie surového pentaerytritolu a/alebo dipentaerytritolu z jeho reakčných roztokov vyplývajú už z rozpustnosti pentaerytritolu a dipentaerytritolu vo vode. Tak zatiaľ čo pri teplote 80°C sa v 100 g vody rozpustí 44 g pentaerytritolu, tak pri teplote 90°C je to už 61 g, pri teplote 95°C je to 72 g a pri teplote 100°C 85 g. Podchladením na teplotu 30°C , kedy je rozpustnosť 8,4 g na 100 g vody, vykryštalizuje z roztoku nasýtenom pri teplote 80°C 35,6 g, pri teplote 90°C 52,6 g pri teplote 95°C 63,6 g a pri teplote 100°C 76,6 g pentaerytritolu pri rovnakom obsahu 100 g vody. Podobne je to u dipentaerytritolu, kde je rozpustnosť pri 30°C 0,3 g na 100 g vody, pri 80°C 3,9 g, pri 90°C 6,01 a pri 100°C 9,01 g na 100 g vody.

Výhodou uvedeného postupu je vyššie množstvo získaného pentaerytritolu už v prvom stupni, čo zníži manipulačné straty hlavného i vedľajšieho produktu. Pri izolácii produktov umožní tým znížiť straty produktu v matečnom roztoku z výrobní pri dosahovaní rovnakých alebo vyšších kvalitatívnych parametrov finálneho produktu.

Spôsob prevedenia postupu podľa tohoto vynálezu vidieť z príkladov použitia, ktoré však nevyčerpávajú všetky možné kombinácie. Postup sa dá využiť nie len pri príprave pentaerytritolu, ale i iných di- až polyolov pripravovaných z formaldehydu.

Príklad 1

Pentaerytritol sa pripravuje v 5 l sulfonáčnej banke opatrenej teplomerom, miešadlom a spätným chladičom. Banka je ponorená do temperovaného kúpela, kde pri teplote $40^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ prebieha reakcia. Do banky sa nadávkuje 20 mólov formaldehydu, 0,2 g síranu manganatého a po vytemperovaní na 35°C sa pridá 2,4 móla hydroxidu vápenatého vo forme 10 % hmot. roztoku. Po nadávkovaní formaldehydu sa začne kapilárrou cez spätný chladič privádzať vzduch rýchlosťou 1 l za minútu. Po nadávkovaní hydroxidu sa nadávkuje acetaldehyd 4 móly vo forme 50 % roztoku

v priebehu 40 minút. Po skončení dávkovania acetaldehydu sa udržuujú reakčné podmienky ešte 20 minút a reakčný roztok sa vyhreje na 60 °C. Po poklese obsahu formaldehydu na 0,1 % hmot. sa roztok zneutralizuje kyselinou mravčou na pH 7.

Potom sa roztok zahustí pri teplote 100 °C na rotačnej odparke za prívodu vzduchu na obsah pentaerytritolu 35 % hmot., mravčan vápenatý sa pri 100 °C odfiltruje, premyje 80 °C teplou vodou 10 % na hmotnosť mravčanu a filtrát sa schladí na 30 °C v priebehu 1 h. Vykryštalizovaný pentaerytritol sa odfiltruje.

Po vysušení hmotnosť surového pentaerytritolu je 365 g, t.j. 84 % z vyrobeného množstva, hmotnosť izolovaného mravčanu vápenatého je 215 g, t.j. 68,9 % z vyrobeného množstva (Pentaerytritol obsahuje 88 % mono- a 11 % dipentaerytritolu).

Matečný roztok sa zahustí na 20 % obsah vody pri teplote 80 °C, k roztoku sa pridá 226 g metanolu, t.j. na 55 % sušinu. Po ochladení na teplotu 30 °C sa filtráciou získa zmes pentaerytritolu a mravčanu vápenatého o obsahu 37,5 g pentaerytritolu a 86 g mravčanu vápenatého, t.j. 8,6 % pentaerytritolu a 27,6 % mravčanu z vyrobených produktov.

Sumárne sa dosiahne 92,6 % izolácia surového pentaerytritolu z vyrobeného množstva a 96,5 % vyrobeného mravčanu vápenatého. V prípade, že za ináč nezmenených podmienok sa robí na zrovnanie pokus podľa doterajšieho postupu, t.j. pokus bez inhibítora a prefukovania vzduchom za ináč rovnakých podmienok pri dosiahnutí približne rovnakých výrob pentaerytritolu a mravčanu vápenatého, s tým rozdielom, že reakčný roztok po ukončení pokusu je hnedý. Po zahustení roztoku na nasýtený roztok na pentaerytritol pri teplote 80 °C, sa pri uvedenej teplote odfiltruje 156 g mravčanu vápenatého 50 % z vyrobeného množstva a po ochladení vykryštalizovaný pentaerytritol. Hmotnosť surového pentaerytritolu je 321,7 g, t.j. 73,9 % z vyrobeného množstva.

Filtrát sa ďalej zahustí na 20 % obsah vody. Zriedi sa metanolom na 55 % sušinu. Po ochladení na teplotu 30 °C sa odfiltruje zmes mravčanu vápenatého 143,5 g a 73,3 g pentaerytritolu, t.j. sumárne sa získa 90,8 % z vyrobeného surového penta-

erytritolu, t.j. o 1,8 % menej ako v prvom prípade a 96 % z vyrobeného mravčanu vápenatého, t.j. 0,5 % menej ako v prvom prípade.

Čistením surového pentaerytritolu sa v prvom prípade spotrebuje 2 % aktívneho uhlia, v druhom 5 % hmot. aktívneho uhlia na docielenie APHA 200 a rozdiel vo výťažkoch pentaerytritolu sa zvýši o 4,8 % v prospech uvedeného vynálezu.

Príklad 2

Reakčný roztok pentaerytritolu robený s molárnym pomerom formaldehyd - acetaldehyd 8 : 1 pri teplote 30 až 46 °C, s počiatočnou koncentráciou formaldehydu 20 % hmot. za prítomnosti 0,001 % hmot. mangánu vo forme rozpustného mravčanu manganatého a 0,01 % hmot. bóru vo forme tetraboritanu sodného na násadu obsahuje 8 % hmot. formaldehydu. Formaldehyd sa tlakovo oddestiluje na 10 prepážkovej tlakovej rektifikačnej kolóne pri teplote 140 °C za prítomnosti kyslíka. Roztok z výstupu z päty kolóny s obsahom formaldehydu pod 0,1 % hmot. sa ďalej zahusťuje na viacčlennej odparke, pričom teplota v poslednom člene odparky činí 95 °C. Roztok je nasýtený na pentaerytritol pri teplote 92 °C. Suspenzia mravčanu vápenatého sa oddeľí na filtri alebo odstredivke, roztok sa vedie do kryštalizátora, kde po ochladení na teplotu 25 °C vykryštalizuje pentaerytritol. Surový pentaerytritol po odfiltrovaní sa vysuší a zváži. Získa sa 83 g pentaerytritolu z 1000 g reakčného roztoku, t.j. 86,4 % z vyrobeného množstva. V prípade, že sa zahusťovanie roztoku robí z reakčného roztoku bez boraxu a mravčanu manganatého pri rektifikácii formaldehydu sa toho získa o 10 % hmot. menej a pentaerytritol získaný z roztoku po zahusťovaní pri teplote 80 °C je žltý, t.j. horšej kvality ako v prvom prípade a získa sa 77 g pentaerytritolu, t.j. 79,9 % z vyrobeného množstva.

V prípade, že sa zahusťovanie z roztoku pripraveného bez inhibítorov robí pri rovnakých teplotných podmienkach ako

v prvom prípade, získa sa žltý až hnedý pentaerytritol, pričom pri čistení na rovnaké APHA je potrebné použiť 5násobné množstvo aktívneho uhlia a množstvo vyčisteného pentaerytritolu je o 6 % menšie ako v prvom prípade.

V prípade, že pri použití inhibítorov kondenzácie formaldehydu sa zahusťovanie roztokov robí pri teplote 80 °C na taký obsah vody, že na 66 g pentaerytritolu zostane po zahusťení 100 g vody v roztoku a roztok sa pred separáciou mravčanu vápenatého ohreje na 95 °C, výtlačok mravčanu ani pentaerytritolu sa nezmení, ani neklesne kvalita finálneho produktu.

- 8 -

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

224 840

Spôsob výroby pentaerytritolu za použitia hydroxidu vápenatého ako kondenzačného činidla, za použitia inhibítorov tvorby kondenzátov zo samotného formaldehydu, s výhodou aspoň jednej zlúčeniny bóru a/alebo mangánu, vyznačujúci sa tým, že zahusťovanie roztoku a/alebo oddeľovanie mravčanu vápenatého aspoň v jednom stupni sa robí pri teplote 81 až 110 °C, s výhodou za prítomnosti kyslíka.