



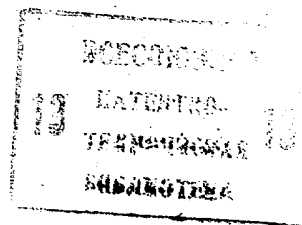
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1036720** **A**

3(5D) С 07 С 31/24

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 2571748/23-04
(22) 23.01.78
(31) PV 432-77
(32) 24.01.77
(33) ЧССР
(46) 23.08.83. Бюл. № 31
(72) Ладислав Комора (ЧССР)
(71) Вызкумны устав пре петрохимию (ЧССР)
(53) 547.427.07(088.8)
(56) 1. "Известия АН СССР", 1957, № 9, 57.

2. Патент СССР № 300 018, кл. С 07 С 31/24, 1967.

3. Белкин Д.И. и др. Влияние различных факторов на выход пентаэритрита. - Труды Бурятского ин-та естественных наук. Бурятский филиал Сибирского отд-ния АН СССР, 1977, № 14, с. 331-334.

4. Патент США № 2 486 774, кл. 260-635, опублик. 1949..

5. Авторское свидетельство ЧССР № 166301, кл. С 07 С 29/18, опублик. 1976 (прототип).

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИ- ИЛИ ПОЛИОКСИСОЕДИНЕНИЙ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ

$C_n H_{2n+k} O_m$,
где $n = 5, 20$;
 $k = 0$ или 2 ;
 $m = 2-7$,

путем конденсации избытка формальдегида с другим альдегидом и/или кетоном с числом атомов углерода 2-10 в присутствии щелочи и/или гидроокиси

щелочно-земельного металла, взятой в количестве моль-эквивалентов из интервала, рассчитываемого по формуле

$$A - [A + 0,5(F - Ax)]$$

где A - количество другого альдегида и/или кетона, моль;

F - количество формальдегида, моль;

x - теоретическое количество формальдегида, реагирующего с одним молем другого альдегида и/или кетона, моль

при 30-100°C, отличающийся тем, что, с целью снижения энергетических затрат, процесс ведут в присутствии кислородсодержащего газа и ингибитора автоконденсации формальдегида - соединения, выбранного из группы: нитротолуол, хлорид или сульфат марганца (II) или железа (II), муравьинокислый или азотнокислый марганец (II), тетраборат натрия, хлорид олова (IV) или висмута (III) или церия, ацетат свинца (II), сульфат сурьмы (II), перманганат (Mn^{+7}) или марганат (Mn^{+6}) калия, причем содержание формальдегида в реакционной смеси составляет 10-33 мас.% и выделение целевого продукта ведут после удаления непрореагировавшего формальдегида физическим методом - дистилляцией или ректификацией, и/или химическим методом - обработкой аммиаком, с последующим концентрированием раствора и кристаллизацией.

(19) **SU** (11) **1036720** **A**

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения ди- или полиоксисоединений, которые используются в производстве лаков.

Известен способ получения ди- или полиоксисоединений конденсацией формальдегида с другим альдегидом и/или кетоном в разбавленных водных растворах, при этом оптимальными условиями получения пентаэритрита является использование концентрации формальдегида в реакционной смеси, равной 6,3 вес.% [1] или 6-10 вес.% [2] с достижением выхода целевого продукта 80%.

Такие разбавленные растворы формальдегида используют в случае применения слабых оснований, т.е. гидроокиси кальция или других щелочно-земельных металлов.

Однако, хотя в этих случаях и получают хорошие выходы целевого продукта, но из-за большой растворимости его в воде требуется большое количество тепла для упаривания и выделения.

Разделение остатка (образованного продуктами реакции муравьиной кислоты с основным катализатором, ди- или полиоксисоединениями и побочными продуктами) возможно на основании различной растворимости их в органических растворителях или в воде.

Известен способ получения ди- или полиоксисоединений, для снижения себестоимости продукта используют большие концентрации формальдегида [3].

Однако протекание реакции становится более чувствительным к реакционному теплу, в результате чего изменяется качество продукта, особенно АРНА-теста, который для приготовления транспатентных лаков является решающим.

Известен также способ получения пентаэритрита взаимодействием избытка формальдегида с ацетальдегидом в водном растворе щелочи при 30-50°C в присутствии гидроокиси кальция и преимущественном весовом соотношении $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{HCHO}:\text{H}_2\text{O}; \text{Ca}(\text{OH})_2$ равном 14:120:1196:58, причем ацетальдегид добавляют в течение 2 ч, а затем воду - 1,5 ч. Время выдержки 7 ч, выход 88% (при избытке формальдегида 3-20 вес.% [4]).

Однако длительность процесса ограничивает его использование.

Наиболее близким к предложенному является способ получения ди- или полиоксисоединений конденсацией избытка формальдегида с другим альдегидом и/или кетоном в присутствии гидроокиси щелочно-земельного металла в начале процесса и гидроокиси щелочного металла в конце при температуре больше 30°C.

Замену гидроокисью щелочного металла ведут после достижения конверсии другого альдегида и/или кетона не менее 50%, преимущественно 90%, с помощью добавления растворимых в воде солей щелочных металлов. Общее количество оснований для данной реакции должно быть выше теоретического, так как нужно учитывать наличие параллельных реакций, имеющих в данном процессе.

После достижения содержания формальдегида в реакционной смеси равного 1-0,1 % вес. начинают выделение целевого продукта.

Так, в случае получения 2,2',6,6'-тетраметилциклогексанола используют 15%-ный формалин, циклогексанон и 25%-ную водную суспензию $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которые берут в мольном соотношении 6:1:0,7, соответственно. Процесс ведут в течение 20 мин при 35°C. Затем к смеси добавляют оксалат калия в количестве, эквивалентном $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Смесь отфильтровывают и затем нагревают до 65°C и выдерживают 4 ч.

Содержание целевого продукта в растворе соответствует выходу целевого продукта 83%. Общее содержание формальдегида в реакционной смеси составляет 6,6 вес.% [5].

Однако невысокое содержание формальдегида предусматривает дополнительные расходы тепла на выпаривание.

Целью изобретения является получение ди- или полиоксисоединений общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+k}\text{O}_m$, где $n=5-20$; $k=0$ или 2; $m=2-7$, с меньшими энергетическими затратами.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения ди- или полиоксисоединений конденсацией избытка формальдегида с другим альдегидом и/или кетоном, имеющим 2-10 атомов углерода в присутствии щелочи и/или гидроокиси щелочно-земельного металла, взятой в количестве моль-эквивалентов из интервала, рассчитываемого по формуле

$$A - [A + 0,5(F - Ax)],$$

где A - количество другого альдегида и/или кетона, моль;

F - количество формальдегида, моль,

x - теоретическое количество формальдегида, реагирующего с одним молем другого альдегида и/или кетона, моль,

при 30-100°C, формальдегид берут в количестве 10-33 мас.%, считая на исходную реакционную смесь, и процесс ведут в присутствии кислородсодержащего газа и ингибитора автоконденсации формальдегида - соединения, выбранного из группы: нитротолуол, хлорид или сульфат марганца (II) или железа (II) муравьинокислый или азот-

нокислый марганец (II), тетраборат натрия, хлорид олова (IV), висмута (III) или церия, ацетат свинца (II), сульфат сурьмы (II), перманганат (Mn^{+7}) или манганат (Mn^{+6}) калия, причем выделение целевого продукта ведут после удаления непрореагировавшего формальдегида физическим методом - дистилляцией или ректификацией, и/или химическим методом - обработкой аммиаком, с последующим концентрированием раствора и кристаллизацией.

Это обеспечивает получение продукта с хорошим выходом при меньших затратах.

В качестве другого альдегида и/или кетона целесообразно использовать ацетальдегид, пропионовый, n- или изобутироальдегид, циклогексанон, в качестве оснований - гидроокись кальция в виде водных растворов или в твердой форме.

Количество используемого основания обычно составляет более теоретического, т.е. не менее 1 моль (эквивалента), считая на моль другого альдегида и/или кетона. В этом случае катализатор расходуется на восстановление окисей по реакции Каницарро. При этом для восстановления одной молекулы α -моно- α , α' -гексаметилолальдегида и/или кетона требуется одна молекула формальдегида. Образующаяся при этом муравьиная кислота в результате нейтрализации основанием дает соответствующую соль муравьиной кислоты, за счет чего катализатор конденсации удаляется из реакционной среды.

Таким образом, необходимо применить количество основания в моль-эквивалентах из интервала, рассчитываемого по формуле $A - [A + 0,5(F - Ax)]$.

Для получения монопентаэритрита используют 50-100%-ный избыток формальдегида от теоретического, так как при применении меньшего количества получаются ди- и трипентаэритриты. Для снижения количества побочных продуктов используют ингибиторы автоконденсации формальдегида. Наиболее предпочтительными являются соединения марганца или железа, например сульфат, в количестве 0,0003 вес.% на реакционный раствор.

Исходный формальдегид применяют в виде 15-25%-ных растворов, при этом должен обеспечиваться максимальный контакт с кислородсодержащим газом.

Это контролируется наблюдением за окраской реакционного раствора. При использовании сульфата марганца (II) активная форма дает розовое окрашивание, а не активная - бесцветная. Наличие розовой окраски свидетельствует об отсутствии продуктов автоконденсации.

Выделение непрореагировавшего формальдегида можно вести физическими или химическими методами, например дистилляцией при использовании большого избытка формальдегида, или обработкой аммиаком за счет различной растворимости формиата аммония и целевого продукта.

Преимуществом изобретения является снижение расхода энергии на выпаривание и концентрирование продукта.

Так, при использовании 18,3 вес.% содержания формальдегида в реакционной смеси вместо 8,8 вес.% для получения 1 т пентаэритрита требуется понижение количества тепла для испарения 9000 кг воды, т.е. на $5 \cdot 10^9$ кал снижение энергетических затрат.

Пример 1. Получение пентаэритрита проводят в трехгорлой колбе (6л), снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром и дозирующей воронкой, причем термометр вставляют в горло с помощью V-образной трубки, во второе горло которой вставляют холодильник. Через обратный холодильник в раствор подают воздух со скоростью 4 л/ч. Температуру поддерживают около $40^\circ C$.

В реакцию вводят 4 моль ацетальдегида; 24 моль формальдегида, 3,2 моль окиси кальция и необходимое количество воды.

Были исследованы 7,4-22,0%-ные концентрации формальдегида в исходной реакционной массе, причем загрузка формальдегида составляет 4 550 г во всех случаях, а ацетальдегида - 1,5 и 2,5 моль. В качестве ингибитора применяют сульфат марганца (II) в количестве 0,9 ммоль (0,15 г) на одну порцию. Дозирование ацетальдегида в реакционный раствор ведут в течение 40 мин, затем перемешивают при постоянных условиях 30 мин.

В табл.1 показаны зависимость выхода, чистоты целевого продукта, а также расход пара, необходимого для выделения целевого продукта, от условий процесса и концентрации формальдегида.

Т а б л и ц а 1

Содержание формальдегида в реакционной массе, вес. %	Сульфат марганца (II), ммоль/воздух, дм ³ /мин	Селективность ацетальдегида по пентаэритриту, %	Выход по ацетальдегиду, % (чистота по АРНА)	Количество пара, необходимого для выделения продукта, кг/кг
7,4	0,9/1	92	82(100)	17,0
12,3	0,9/1	94	83(100)	8,5
17,0	0,9/1	93	80(100)	6,1
22,0	0,9/1	95	84(100)	4,3
17,0	0,9/0	87	77(>500)	6,2
17,0	3,0/0	92	81(100)	6,1
12,3	0/0	83	70(>500)	9,4

Как видно из табл.1, суммарное количество производных пентаэритритов, считая на ацетальдегид, составляет 30 по выходу 92-95%, причем выход монопентаэритрита 78-82%.

В случае, если воздух не используют, то берут более высокое количество сульфата марганца (для получения высокого выхода). 35

Как видно из сравнительных данных, в отсутствии ингибиторов раствор при концентрации формальдегида 12,3 мас. % становится желтым и имеет высокий показатель АРНА-теста. 40

Выделение продукта осуществляют обработкой муравьиной кислотой до pH 5 после отгонки избыточного формальдегида при 130°C. Затем раствор отфильтровывают при 100°C, и пента- 45

эритрит кристаллизуется при охлаждении раствора до 20°C.

К остатку добавляют серную кислоту до pH 2, раствор кипятят около часа при 100°C (формали разлагаются до пентаэритрита и формальдегида), затем добавляют аммиак до pH 3, отфильтровывают сульфат кальция, испаряют досуха и остаток экстрагируют метанолом.

Нерастворимую часть объединяют с твердым количеством пентаэритрита и после кристаллизации получают 80-85% пентаэритрита с высокой чистотой.

В табл.2 показаны расходные количества воды и муравьиной кислоты в зависимости от исходной концентрации формальдегида в реакционной массе.

Т а б л и ц а 2

Концентрация формальдегида в реакционном растворе, вес. %	Общее количество воды в реакционном растворе, г	Количество выделенного формальдегида 100%-ного, г	Количество муравьиной кислоты для нейтрализации, г
7,4	4048	85	15
12,3	2029	84	14
17,0	1474	82	13
22,0	1025	82	13

Пример 2. Пентаэритрит получают непрерывно в системе, состоящей из пяти реакторов, при 45°C. Отвод тепла из реакции осуществляют с помощью теплообменников, в которых циркулируется реакционный раствор. Воздух насосом подают со скоростью 1 л/мин, ацетальдегид дозируют в количестве 10 моль/ч в первых три реактора, а формальдегид, воду и известковое молоко - в первый реактор. Молярное соотношение формальдегида, ацетальдегида, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 8:1:1,1, ингибитор - сульфат марганца подают со скоростью 2,25 ммоль/ч.

Используются различные концентрации формальдегида в реакционном растворе: от 5,8 до 26,2%. В этом интервале выходы целевого продукта воспроизводятся с хорошей повторяемостью. Селективность превращения ацетальдегида, считая на пентаэритрит, составляет, %: для монопентаэритрита 78-82, дипентаэритрита 3, моноформальпентаэритрита 4-6, моноформальдипетаэритрита 3-7.

Выход продукта, считая на ацетальдегид, 92-95%.

Из продукта реакции после подкисления муравьиной кислотой до pH 6 при 125°C отгоняют формальдегид и к остатку добавляют аммиак в количестве 0,2 вес.%, считая на реакционный раствор (удаление остатка формальдегида). Формиат кальция отфильтровывают из нагретого раствора, и при охлаждении до 5°C кристаллизуют пентаэритрит. Из остатка с помощью ацетона осаждают формиат кальция и после испарения досуха остаток пентаэритрита очищают метанолом. После кристаллизации получают продукт с т.пл. выше 250°C, АРНА менее 100. Выход 82-88%, считая на ацетальдегид.

В случае, если прекращают подачу воздуха, то розовый раствор через 20 мин становится белым, а после часа - желтым.

Коричневый раствор становится сначала в пятно и на выходе из четвертого реактора. Если реакцию ведут без ингибитора, то выход снижается на 30%, а раствор после 5 ч работы становится желтым в третьем и четвертом реакторах.

Пример 3. 2,2',6,6'-тетраметилциклогексанол получают из 6 моль формальдегида, 1 моль циклогексанона и 0,75 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Процесс ведут при 50°C с 8,12, и 15%-ны-

ми концентрациями формальдегида в реакционном растворе аналогично примеру 1.

Проведение процесса без ингибитора дает желтые растворы через 20,17 и 13 мин, выход целевого продукта понижается с 75% до 65-50%.

Применение сульфата железа (II) (26,8 ммоль) обеспечивает сохранение высоких выходов при 60 мин проведения реакции и 25%-ном содержании формальдегида в реакционной массе.

В случае совместного применения сульфата железа (II), взятого в количестве в 10 раз меньшем, и воздуха выходы достигают 85% не зависимо от используемой концентрации формальдегида в реакционной массе.

Пример 4. Аналогично примеру 1 получают 1,1,1-триметилпропан из пропионового альдегида и формальдегида, взятых в мольном соотношении 1:4, при использовании смеси едкого натра (0,5 моль) и гидроокиси кальция (0,5 моль).

Концентрация формальдегида в данной загрузке составляет 16 мас.%. В качестве ингибитора используют нитротолуол (0,1 мас.%), а смесь продвигается воздухом. Температура 40°C. Время дозирования пропионового альдегида 30 мин, а общее время - 60 мин.

Выход целевого продукта 88% (хроматографическое определение).

Аналогичные выходы образуются при применении других ингибиторов: тетрабората натрия, хлорида олова (IV), ацетата свинца (II), сульфата сурьмы (II), хлорида висмута (III), перманганата (Mn^{+7}) или марганата (Mn^{+6}) калия, хлорида марганца (II), хлорида железа (II), хлорида церия, муравьинокислого или азотнокислого марганца (II).

Выход целевого продукта без ингибитора на 5-15% ниже.

Аналогично из н-бутироальдегида и формальдегида получают 1,1,1-триметилпропан (соотношение 1:4) с выходом 90% при использовании указанного ингибитора, а без него выход падает до 80%, причем раствор становится коричневым.

Аналогично из изобутироальдегида и формальдегида соотношение [1:2,6] при содержании формальдегида в реакционном растворе 15 вес.% получают 2,2-диметилпропан с выходом 90% в присутствии указанного ингибитора.