

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

214596

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 31/18

(22) Prihlášené 30 03 81

(21) (PV 2301-81)

(40) Zverejnené 15 09 81

(45) Vydáno 30 03 84

(75)

Autor vynálezu

KOMORA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA, BOBOK JÁN ing., NOVÁKY,
ŽIAK JOZEF ing., PRIEVIDZA, MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY

(54) Spôsob výroby di- až polyhydroxylúčenín

Vynález sa dotýka odboru organickej technológie. Rieši výrobu di- až polyhydroxylúčenín za použitia hydroxidov alkalickej zemin s minimálnou potrebou chladiacej kvapaliny. Dá sa využiť pre prípravu di-až polyolov, resp. pri kondenzačných reakciách s formaldehydom.

Vynález rieši spôsob výroby di- až polyhydroxy-zlúčenín reakciou formaldehydu s aldehydmi alebo ketónmi, najmä za použitia hydroxidov alkalic-kých zemín ako kondenzačného činidla, so zníženou potrebou odvodu reakčného tepla.

Reakcia medzi formaldehydom a inými aldehyd-mi prebieha pri teplotách 20 až 40°C, pričom sú známe rôzne spôsoby vedenia reakcií. Reakcia môže prebiehať napr. tak, že sa do zmesi aldehydov pridáva zásaditý katalyzátor, že sa do vodného roztoku alkalickeho katalyzátora pridáva súčasne formaldehyd aj vyšší aldehyd, prípadne, že sa vyšší aldehyd alebo ketón pridávajú do zmesi hydroxidu a formaldehydu (Berlow E., Bart, R. H., Snow J. E.: *The Pentaerythritols*, Reinhold Publ. Corp. New York 1958; Walker J. F.: *Formaldehyde*, Reinhold Publ. Corp., New York 1964), prípadne, že sa hlavné suroviny v kontinuálnych systémoch dávajú do systému osobitne. Uvedená schéma sa dá aplikovať v diskontinuálnom i kontinuálnom systéme. Pritom sa vo väčšine prípadov dbá o to, aby v kontinuálnych postupoch nedochádzalo k premiešavaniu reakčného produktu s rôznymi dobami pobytu v reaktore (NSR pat. 1 910 057, USA pat. 2 790 836, Tal. pat. 626 223, Franc. pat. 1 251 470). Reaktory sú riešené pre tento účel rôznymi spôsobmi, a to hadové, vežové s rôznym typom miešania a pod. Väčšina uvedených systémov pracuje s homogennými katalyzátormi, naj-častejšie hydroxidom sodným, a to jednak z dôvo-dov jednoduchšej manipulácie, ale aj preto, že uvedený katalyzátor nekatalyzuje vedľajšie reak-cie formaldehydu.

Nevýhodou uvedených systémov je zvýšená tvorba vedľajších produktov napr. vznik dipenta-erytritolu pri výrobe pentaerytritolu zvýšené ná-roky na konštrukciu reaktorov a na odvod reak-čného tepla. Tieto nevýhody riešia čs. vynálezy, ktoré umožňujú pracovať s miešanými reaktormi, kde sa odvod tepla robí vonkajšou cirkuláciou reakčnej zmesi cez výmeník tepla (Čs. AO 170 615, Čs. AO 177 651). Aplikáciou uvedených autorských osvedčení je možné pracovať aj s použitím kataly-zátorov alkalic-kých zemín v kontinuálnom systéme, pričom sa dosahuje vysokých výťažkov žiadaných produktov i dobrý odvod reakčného tepla.

Neprijemnosťou uvedených reakčných systémov je nárok na odvod tepla, nakoľko v letných mesia-coch je potrebné používať chladiacu stanicu na ochladenie oteplených cirkulačných chladiacich vôd.

Výskumom sa nám podarilo preukázať, že reak-ciu je možné viesť aj so zníženým nárokom na odvod tepla to je i na chladiace vody aj s hydroxidmi alkalic-kých zemín, ak sa reakcia robí podľa tohoto vynálezu.

Podľa tohoto vynálezu spôsob výroby di- až polyhydroxyzlúčenín reakciou formaldehydu s al-dehydmi a alebo ketónmi, najmä za použitia hydro-xidov alkalic-kých zemín ako kondenzačného činidla so zníženou potrebou odvodu reakčného tepla sa uskutočňuje tak, že východiskové suroviny alebo ich zmes spolu s inhibítorom vnútornej kondenzácie formaldehydu, výhodne s odpeňovačom, podchla-

dené na teplotu 10 až 40°C, s výhodou na teplotu 20 až 30°C, sa vedú do reakčnej sústavy, pričom priemerná reakčná doba je 5 až 60 minút, s výhodou 10 až 25 minút a teplota zmesi na výstupe z reakč-nej sústavy je 40 až 70°C, s výhodou 50 až 60°C.

Výhodu prípravy polyolov podľa tohoto vynálezu je energetická nenáročnosť reakčnej sústavy. Na odber tepla je možné použiť chladiacu vodu do 25°C zo vzduchovej chladiacej stanice. Nevyžaduje na chladenie 10°C alebo 15°C teplú vodu, ktorú je nutné použiť v doterajších známych systémoch pri používaní hydroxidov alkalic-kých zemín ako kondenzačného činidla. Pri postupovaní podľa tohto vynálezu je nutné suroviny pred privedením na saciu stranu cirkulačného čerpadla podchladzovať cez chladič na teplotu výhodne pod 30°C. Jedná sa najmä o teplotu formaldehydu, resp. zriedovacej vody, kde sa môže používať napr. kondenzát zo zahusťovacích zariadení, izolačnej časti výrobní. Ostatné suroviny skladované, resp. pripravované vo výrobní spravidla túto teplotu nedosahujú. Ako inhibítor vnútornej kondenzácie formaldehydu je najvhodnejšie použiť zlúčeninu mangánu, bóru, železa, prípadne ich zmes, pričom dávkovanie je vhodné spolu s formaldehydom, resp. v zriedovacej vode. Pred zmiešaním formaldehydu s druhým aldehydom, resp. ketónom, je vhodné pripraviť zmes formaldehydu s kondenzačným činidlom a vzniklé teplo odvieť v chladiči tak, aby teplota zmesi podľa možnosti nepresahovala 50°C.

Zmiešavanie surovín je vhodné robiť cirkulačným čerpadlom, pričom druhý aldehyd a/alebo ketón a formaldehyd s kondenzačným činidlom alebo zvlášť sa privádzajú na saciu stranu čerpadla a od-tiaľ cez výmeník tepla do jedného, alebo viacerých reaktorov. Požiadavky na konštrukciu reaktorov nie sú náročné. Reaktory môžu byť napr. prietochné nádoby, opatrené miešadlom, výhodnejšie však stojaté valce, aby sa obmedzene rozpustný kataly-zátor (pri použití hydroxidu vápenatého), neu-sádzal na dne nádoby. Pre zníženie usádzania je vhodné čerpadlo vháňajúce reakčnú zmes do reak-torov napojiť na prepád predchádzajúceho reaktora resp. zmiešavača tak, aby čerpadlo čiastočne nasá-valo do reaktora vzduch. Aby čerpaný vzduch nespôsobil penenie roztokov, je vhodné buď sa-mostatné alebo v jednom prúde so surovinami privádzať odpeňovač. Z hľadiska spotreby formal-dehydu, kondenzačného činidla ale i možnosti tvorby vedľajších produktov je výhodné voliť nádoby s piestovým tokom. Nakoľko reakcia pre-bieha pri teplotách 30 až 60°C, potrebná reakčná doba podľa druhu reaktivít aldehydu resp. ketónu sa pohybuje od 10 do 40 minút a podľa toho sa dá voliť rozmer i počet aparátov. Reakciu podľa uvedeného spôsobu je výhodné robiť kontinuálne, no samozrejme, že i šaržovitý spôsob reakcií je možný. S tým, že sa používa inhibítor, je možné zaručiť, že až do teploty 60°C sa netvorí konden-začné produkty z formaldehydu. Pri tom je vhodné používať reaktory prietochné s viac - menej presto-vým tokom, nakoľko predlžovanie reakčnej doby v miešaných reaktoroch napomáha tvorbe sirupov. Reakciu je možné robiť i bez chladenia v priebehu

reakcií s tým, že sa suroviny podchladia pod teplotu 30°C, alebo, že sa zvýši množstvo riediacej vody v systéme.

Je možné reakciu tiež viesť s vyššou koncentráciou surovín, no v tomto prípade je vhodné časť reakčného tepla odoberať priamo v reaktoroch, alebo medzi jednotlivé reaktory, dať výmeníky tepla na odber vzniknutého tepla.

Tento spôsob je výhodnejší z tých dôvodov, že pre izoláciu produktu z reakčného roztoku je potrebné použiť menej tepla na odparenie vody.

Správnosť priebehu reakcií je možné kontrolovať na výstupe z reakcií stanovením kondenzátov zo samotného formaldehydu, napr. jodistanovou metódou na vicinálne dihydroxylúčeniny. Podľa obsahu kondenzátov je možné regulovať správnosť priebehu reakcií, a to úpravou reakčnej teploty na vstupe alebo v reaktoroch, prípadne úpravou koncentracii surovín.

Šetrenie energií, ako aj jednoduchá konštrukcia reaktorov, je najväčšou výhodou postupu podľa tohoto vynálezu.

Konkrétny postup prípravy polyolov podľa tohoto vynálezu popisujú príklady, ktoré však nevyčerpávajú všetky možné kombinácie.

Príklad 1

Pentaerytritol sa pripravuje v tepelne izolovanom reaktore tým spôsobom, že do zmesi formaldehydu, vápna a inhibítora kondenzácie formaldehydu vytemperovanej na určitú teplotu, sa privádza v priebehu 90 sekúnd acetaldehyd. Ako násada sa používa vodná zmes s molárnym pomerom formaldehyd : acetaldehyd : hydroxid vápenatý 6 : 1 : 0,6, s obsahom formaldehydu 13,7 % hmot.

Vplyv počiatočnej teploty zmesi na reakčnú dobu, konečnú teplotu zmesi a výťažok produktov reakcií je zhrnutý v tabuľke 1.

Tabuľka 1. Vplyv počiatočných parametrov prípravy pentaerytritolu na výťažnosť produktov. Inhibitor síran manganatý v množstve 0,0025 % hmot. mangánu na násadu.

Číslo pokusu	Počiatočná teplota surovín (°C)	Konečná teplota (°C)	Reakčná doba (min)	Selektivita tvorby produktov na acetaldehyd (%)			
				PE	DPE	bis PEMF	Σ PE
1	11,5	48,7	17	76,5	2,2	2,7	81,3
2	11,5	50,8	16	77,7	2,9	2,8	83,4
3	15,0	52,9	13	79,8	2,6	2,6	85,0
4	15,0	53,0	14	77,0	2,5	2,4	81,9
5	15,0	53,4	15	80,2	2,5	2,6	85,3

PE – pentaerytritol

DPE – dipentaerytritol

bis PEMF – bispentaerytritolmonoformál

V ďalšom sa vytemperované suroviny okrem acetaldehydu zmiešajú a po ustálení teploty sa zdávkuje acetaldehyd, ako v prvom prípade. Výsledky sú zhrnuté v tabuľke 2.

Tabuľka 2. Vplyv počiatočnej teploty zmesi na konečnú teplotu reakčnej zmesi a selektivitu tvorby produktov na acetaldehyd.

Číslo pokusu	Počiatočná teplota zmesi (°C)	Konečná teplota zmesi (°C)	Reakčná doba (min)	Selektivita tvorby produktov na acetaldehyd (%)			
				PE	DPE	bis PEMF	Σ PE
1	15,3	47,0	19	77,0	3,4	2,2	82,6
2	16,4	48,0	20	80,1	2,4	2,5	85,0
3	20,0	51,7	15	80,0	2,6	2,7	85,3
4	20,2	51,6	15	79,2	3,4	2,7	85,3
5	23,7	54,7	10	80,5	3,0	2,6	86,1
6	24,5	55,7	11	80,8	4,0	2,9	87,7
7	29,65	60,7	7	80,8	3,9	2,8	87,5
8	30,5	61,5	8	81,0	3,8	2,8	87,6

V ďalšej sérii pokusov sa znižuje počiatočná koncentrácia formaldehydu. Pri znížení počiatočnej koncentrácie formaldehydu na 12,45 % hmot. stúpne reakčná teplota z počiatočných 30°C na 57°C, pričom selektivita na acetaldehyd za 9 minút od počiatku pridávania acetaldehydu je 83,0 % na pentaerytritól, 3,9 % na dipentaerytritól a 2,7 % na bispentaerytritólmonoformál. Suma na technický produkt je 89,6 %. V prípade, že koncentrácia formaldehydu sa zníži na 11 % hmot. počiatočná teplota stúpne z 30 na 54 stupňov pri nezmenenej selektivite acetaldehydu na pentaerytritól.

V prípade, že sa reakcia robí bez inhibítora, teplota vzrastie na 85°C, produkt je tmavohnedý so sladkastým zápachom po sirupoch a výťažok technického produktu poklesne o 10 %. Izolovaný technický pentaerytritól je hnedý namiesto snehobieleho v prvom prípade.

Okrem toho obsah formaldehydu v roztoku po neutralizácii je v prvom prípade 5,7 % hmot., pričom tento je možné získať tlakovou rektifikáciou, prípadne destiláciou s vodnou parou, zatiaľ čo v druhom prípade roztok neobsahuje formaldehyd.

Príklad 2

Prípravu 1,1,1-trimetylolpropánu (2,2-dihydroxymetyl-1-butanolu) sa robí za prítomnosti hydroxidu vápenatého v troch valcových oplášťovaných

reaktoroch. Priemer reaktora je 3 cm, výška 50 cm. Pri dávkovaní reakčnej zmesi rýchlosťou 35 cm³ za minútu, pričom zmes obsahuje 18 % hmot. formaldehydu v násade a molárny pomer formaldehyd – n-butyraldehyd – vápno je 3,5 : 1 : 0,6, sa dosiahne 85 % výťažok na n-butyraldehyd. Pritom počiatočná reakčná teplota za prídavku 0,0065 % hmot. mravčanu manganatého na násadu je na vstupe do prvého reaktora 30°C na výstupe z posledného reaktora 50°C. Teplota chladiacej vody je 25°C. Roztok po neutralizácii je vodojasný. V prípade, že sa nepoužije inhibítor vnútornej kondenzácie formaldehydu, teplota po 3 reaktore dosiahne 70°C a produkt po neutralizácii je hnedý. Výťažok klesne o 13 %.

Príklad 3

V aparátúre podľa príkladu 2 sa pripraví 2,2,6,6-tetrahydroxymetyl-1-cyklohexanol kondenzáciou cyklohexanónu s formaldehydom. Pri použití molárneho pomeru 6 : 1 : 0,7 – formaldehyd-cyklohexanón-hydroxid vápenatý a koncentracii 15 % hmot. formaldehydu na reakčný roztok za použitia 0,01 % síranu manganatého sa dosiahne 80 % selektivita na požadovaný produkt. Podobné výťažky sa dosiahnu s použitím 0,02 % síranu železnatého, alebo 0,05 % tetraboritanu sodného. Bez použitia inhibítorov výťažok produktu klesne o 13 %.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby di- až polyhydroxyzlúčenín reakciou formaldehydu s aldehydmi a/alebo ketónmi, najmä za použitia hydroxidov alkalických zemín ako kondenzačného činidla so zníženou potrebou odvodu reakčného tepla, vyznačujúci sa tým, že východiskové suroviny alebo ich zmes spolu s inhibítorom vnútornej kondenzácie formaldehydu,

výhodne s odpeňovačom, podchladené na teplotu 10 až 40°C, s výhodou na teplotu 20 až 30°C, sa vedú do reakčnej sústavy, pričom priemerná reakčná doba je 5 až 60 minút, s výhodou 10 až 25 minút a teplota zmesi na výstupe z reakčnej sústavy je 40 až 70°C, s výhodou 50 až 60 °C.