



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195645

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 27 06 78
/21/ /PV 4222-78/

(10) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 15 04 82

(51) Int. Cl.³
C 07 C 31/24

(75)
Autor vynálezu

PAKULIN VITALIJ VASILJEVIČ, POTAPOV VLADIMIR PETROVIČ, KRUGLIKOV
ANATOLIJ ABRAMOVIČ, SKALKIN VLADIMIR ANDREJEVIČ, GULEVIČ PAVEL
JEGOROVICH, ORLOV KONSTANTIN KONSTANTINOVICH, ŽURAVLEVA TAIŠIJA
ALEXANDROVNA, NIŽNYJ TAGIL, NASYBULLIN AZAT AZGATOVICH, ŠIGRY KURSKOJ
OBLASTI a GONČAROVA NINA NIKOLAJEVNA, TOGLIATTI /SSSR/

(54) Způsob výroby pentaerytritu

1

Vynález se týká oblasti výroby vícemocných alkoholů, zejména způsobu výroby pentaerytritu. Pentaerytrit má široké použití při výrobě lakařských pryskyřic, vysýchavých olejů, jakož i při výrobě polymerních materiálů.

Je znám způsob výroby pentaerytritu kondenzací acetaldehydu s formaldehydem v přítomnosti hydroxidů alkalických kovů nebo hydroxidů alkalických zemin při teplotě 45 až 75 °C.

Podle známých způsobů činí doba kondenzace acetaldehydu s formaldehydem 45 až 240 minut.

Nedostatek známého způsobu spočívá v tom, že způsob nezaručuje dobrý výtěžek pentaerytritu a jeho dobrou jakost. Tak činí výtěžek pentaerytritu 65 až 70 % /počítáno na použitý acetaldehyd/ a produkt obsahuje 10 až 15 % polypentaerytritu a jiné příměsi, což značně zhoršuje jakost konečného výrobku.

Je znám způsob výroby pentaerytritu kondenzací acetaldehydu s formaldehydem v přítomnosti alkalických katalyzátorů za přítomnosti látek zpomalujících probíhání vedlejších reakcí, například 2¹,2-azo-bis-isobutyronitrilu.

Nedostatkem známého způsobu je, že proces kondenzace trvá delší dobu /až 3 hodiny/ a sledování průběhu reakce není dostatečně přesné.

Jsou známy způsoby výroby pentaerytritu kondenzací acetaldehydu s formaldehydem v přítomnosti alkalických katalyzátorů a látek zpomalujících průběh vedlejších reakcí při teplotě 45 až 70 °C, například 2¹,2-azo-bis-isobutyronitrilu, které pracují

2

s neutralizací katalyzátoru v rozsahu potenciálu od 25 do 10 mV. V uvedeném způsobu se doporučuje stanovovat okamžik neutralizace podle reakčního potenciálu, což usnadňuje sledování průběhu reakce. Katalyzátor se nasazuje do reakce v celém množství a mezi katalyzátorem a formaldehydem se udržuje poměr 1:7 nebo větší. Takový poměr činidel vytváří příznivé podmínky pro průběh vedlejších reakcí a vznik příměsí, zhoršujících jakost výrobku.

Uvedené způsoby výroby pentaerytritu, spočívající na kondenzační reakci acetaldehydu s formaldehydem, vyžadují přísné sledování průběhu reakce. Toto sledování předpokládá udržování určité teploty, určitého molového poměru mezi činidly, neutralizaci katalyzátoru v okamžiku maximálního vzniku pentaerytritu. Takové sledování je nesnadno uskutečnitelné v důsledku složitosti průběhu reakce a zejména obtížnosti stanovení okamžiku ukončení reakce za vzniku pentaerytritu. Z toho důvodu je též obtížné stanovit okamžik neutralizace katalyzátoru. Uvedené přísady látek neodstraňují průběh vedlejších reakcí, vedoucích ke vzniku formalu pentaerytritu, methylesteru pentaerytritu a polypentaerytritů.

Kromě toho jsou uvedené přísady drahé a nedostatkovými výrobky. Žádný ze známých způsobů nezajišťuje výrobu pentaerytritu vysoké jakosti hodnocené podle stupnice ARNA, určené ke stanovení barvy pentaerytritu.

Cíl vynálezu spočíval ve vyvinutí způsobu výroby pentaerytritu, umožňujícího

intenzifikovat proces a zlepšit jakost výrobku.

Úkolem vynálezu je zdokonalení způsobu výroby pentaerytritu kondenzací acetaldehydu s formaldehydem, umožňující zlepšit jakost výrobku a zkrátit trvání pochodu.

Shora uvedený úkol je řešen způsobem výroby pentaerytritu kondenzací acetaldehydu s formaldehydem při teplotě 15 až 75 °C v přítomnosti katalyzátoru, který se vyznačuje tím, že se kondenzace acetaldehydu s formaldehydem provádí při hodnotě potenciálu v rozsahu od 300 do 600 mV, načež se potenciál sníží na hodnotu 150 až 300 mV a při uvedené hodnotě potenciálu se k reakční hmotě přidají polyoxysloučeniny, obsahující karbonylové skupiny, a potenciál se upraví na hodnotu 300 až 600 mV a při potenciálu 300 až 600 mV se reakční hmota neutralizuje a pentaerytrit izoluje.

Podle vynálezu se reakční hmota po neutralizaci popřípadě upraví látkami s redukčními vlastnostmi, přičemž se výhodně používá dithioničitanu sodného nebo dithionátu sodného.

Jako polyoxysloučenin se používá podle vynálezu výhodně glycerinaldehydu nebo diacetonu nebo též látek, jež jsou uvedeným látkám rovnocenné.

Podle vynálezu se reguluje kondenzační pochod acetaldehydu s formaldehydem na pentaerytrit pomocí oxidačního-redukčního potenciálu reakce, měřeného dvěma elektrodami.

Kondenzační pochod lze provádět v periodicky pracujícím reaktoru nebo ve stojatém vícedílném kontinuálně pracujícím reaktoru. Přednostní variantou je kontinuální provádění pochodu.

Podle vynálezu se provádí reakce acetaldehydu s formaldehydem při hodnotě potenciálu v rozsahu 300 až 600 mV. V uvedeném rozsahu je zaručen optimální průběh reakce. Při vedení reakce acetaldehydu s formaldehydem při potenciálu pod 300 mV dochází k maximálnímu vzniku oxymethylovaného acetaldehydu a v důsledku toho nikoliv k maximálnímu vzniku pentaerytritu. Kromě toho se reakční doba značně prodlužuje. Při provádění reakce acetaldehydu při potenciálu nad 600 mV lze pozorovat probíhání vedlejších reakcí.

Kromě toho je to spojeno s obtížemi při oddělování katalyzátoru z reakční směsi. Po dosažení uvedeného potenciálu se tento počne snižovat na hodnotu 150 až 300 mV regulací přívodu acetaldehydu nebo formaldehydu a při uvedeném potenciálu se k reakční hmotě přidají polyoxysloučeniny, obsahující karbonylové skupiny. Přidávání polyoxysloučenin při hodnotách potenciálu pod 150 mV nebo nad 300 mV nezaručuje optimální průběh reakce. Při přidávku polyoxysloučenin při potenciálu pod 150 mV lze pozorovat vznik zbarvených vedlejších produktů reakce, což je nežádoucí.

Při přidávku polyoxysloučenin při potenciálu nad 300 mV dochází ke značnému prodloužení reakční doby a ke zvýšení teploty ukončení reakce, což je rovněž spojeno se vznikem nežádoucích příměsí.

Po přidání uvedených polyoxysloučenin se podle vynálezu zvýší reakční potenciál na 300 až 600 mV a při tomto potenciálu se reakční směs neutralizuje kyselinou mravenčí nebo sírovou. Uvedená hodnota potenciálu je optimální pro okamžik ukončení reakce vzniku pentaerytritu a k provedení neutralizace katalyzátoru. Při hodnotách potenciálu pod 300 mV není reakce, při níž vzniká pentaerytrit, ještě ukončena, a proto je neutralizace předčasná. Neutralizace katalyzátoru při hodnotách potenciálu nad 600 mV

je nežádoucí, neboť v soustavě probíhá vznik zbarvených vedlejších produktů. V podstatě to zhoršuje jakost výrobku a znesnadňuje jeho oddělování.

Výhodou způsobu podle vynálezu je vysoká jakost získaného pentaerytritu, charakterizovaná následujícími parametry: obsah hydroxylových skupin 49 až 49,5 %; barva 80 až 100 jednotek; obsah cukernatých látek 0,005 až 0,008 %, bod tání nejméně 250 °C. Takový produkt odpovídá požadavkům, kladeným spotřebitelem. Vysokou jakost získaného pentaerytritu lze vysvětlit přidávkou polyoxysloučenin podle vynálezu v pochodu kondenzace acetaldehydu s formaldehydem při reakčním potenciálu 150 až 600 mV, což urychluje vznik pentaerytritu. Kromě toho se dosahuje jakosti pentaerytritu tím, že se reakční směs podle vynálezu neutralizuje při reakčním potenciálu 300 až 600 mV. Tím je možné zabránit probíhání vedlejších reakcí, jako je vznik methylesterů pentaerytritu nebo polypentaerytritu.

Další výhodou způsobu podle vynálezu je zkrácení doby kondenzace na 40 až 50 minut. Přitom zůstává výtěžek výrobku na dostatečné výši a dosahuje 80 až 85 %.

Pochod kondenzace acetaldehydu s formaldehydem je složitý a sestává z několika reakcí, probíhajících za sebou.

První reakcí je reakce oxymethylace acetaldehydu formaldehydem, která se provádí při teplotě od 15 do 35 až 38 °C a v reakční době 45 až 60 minut. Reakcí vzniká oxymethylovaný acetaldehyd. Optimální průběh oxymethylační reakce, se vyznačuje snížením potenciálu z 300 až 600 mV na 150 až 300 mV.

Druhou reakcí je reakce vzniku pentaerytritu z oxymethylovaného acetaldehydu, která se provádí při teplotě 35 až 70 °C a vyšší. Doba reakce činí 30 až 60 minut. Reakce vzniku pentaerytritu probíhá maximálně při zvýšení potenciálu na 300 až 600 mV. Tato hodnota potenciálu slouží jako kontrola pro neutralizaci katalyzátoru a pro ukončení reakce.

Předmětný vynález má za účel intenzifikovat reakci vzniku pentaerytritu z oxymethylovaného acetaldehydu přidávkou přísad, katalyzujících reakci v okamžiku počínajícího intenzivního vzniku pentaerytritu. Okamžik intenzivního vzniku pentaerytritu se určuje a stanovuje podle ukazovaného potenciálu, což odpovídá zvýšení potenciálu.

Jako přísady, katalyzující pochod, přicházejí v úvahu, jak shora uvedeno, polyoxysloučeniny, obsahující nejméně jednu aldehydovou nebo ketonickou skupinu, jako glukosa, fruktosa, glycerinaldehyd, diaceton nebo látky, jež jsou uvedeným látkám rovnocenné.

Přídavek uvedených katalyticky aktivních přísad v okamžiku intenzivního vzniku pentaerytritu z oxymethylovaného acetaldehydu snižuje reakční teplotu na 50 až 55 °C /místo 70 °C u známého způsobu/ a zkracuje dobu druhé reakce na 10 až 15 minut /místo 30 až 60 minut u známého způsobu/. Přídavek polyoxysloučenin dříve nebo později než v okamžiku počátku druhé reakce značně snižuje efekt katalyzující přísady.

Vynález umožňuje sledovat průběh uvedených reakcí a vedení kondenzačního pochodu žadaným směrem.

Jako katalyzátory přicházejí v úvahu hydroxidy alkalických kovů, například hydroxid sodný, hydroxidy alkalických zemin, například hydroxid vápenatý, iontoměnič a jiné.

Molový poměr acetaldehydu k formaldehydu může činit 1:4,1 a více. Přitom je neúčelné volit molový poměr acetaldehydu k formalde-

hydu větší než 1:6, neboť je to spojeno s obtížemi při odstraňování volného formaldehydu z roztoku. Celkový molový poměr acetaldehydu ke katalyzátoru může činit 1:0,6 a více na hydroxid vápenatý a 1:1,05 a více na hydroxid sodný. Katalyzátor se může přivádět současně nebo po dávkách.

Jako neutralizační činidla mohou přicházet v úvahu anorganické kyseliny, například kyselina sírová, nebo organické kyseliny, například kyselina mravenčí. Neutralizace katalyzátoru se může vést k libovolné hodnotě pH v souladu se způsobem oddělování hotového výrobku.

Způsob kondenzace acetaldehydu s formaldehydem podle vynálezu se může provádět jak kontinuálně, tak periodicky. Pochod se však provádí výhodně kontinuálně v reaktoru, sestávajícím z několika sekcí, opatřeném míchadlem, snímači pro měření potenciálu a teploty. V první sekci reaktoru se provádí reakce acetaldehydu s formaldehydem při teplotě 15 °C v přítomnosti alkalických katalyzátorů při reakčním potenciálu 300 až 600 mV. Molový poměr formaldehydu ke katalyzátoru činí 3,5:1 až 4:1.

V dalších sekcích se snižuje reakční potenciál na 150 až 300 mV, přivedením acetaldehydu do reakce, a při tomto potenciálu se přidává látka ze třídy polyoxysloučenin, která způsobí stoupnutí potenciálu na 300 až 600 mV, reakční směs se při tomto potenciálu zneutralizuje za následujícího oddělení konečného produktu. Po neutralizaci se na reakční směs působí redukčním činidlem, například dithioničitanem sodným nebo dithionátem sodným nebo jinou vhodnou látkou s redukčními vlastnostmi. Po neutralizaci se reakční směs koncentruje, upraví párou, krystaluje, odstředí a překrystaluje, přičemž se získá produkt vysoké jakosti, obsahující 49 až 49,5 % hydroxylových skupin, o barvě 80 až 100 jednotek a bodu tání nejméně 250 °C.

K lepšímu objasnění způsobu podle vynálezu slouží následující příklady.

P ř í k l a d 1

Pochod se provádí ve stojatém reaktoru, sestávajícím z pěti sekcí, opatřeném míchadlem a snímači pro měření potenciálu a teploty. Dávkovacími čerpadly se do první sekce reaktoru přivádí při teplotě 15 až 20 °C hodinově 19,9 kg NaOH, 63 kg formaldehydu a 8,4 kg acetaldehydu. Kondenzační pochod se provádí při celkovém molovém poměru mezi acetaldehydem, formaldehydem a hydroxidem sodným 1:5,0:1,05. Přitom se udržuje reakční potenciál v rozsahu 300 až 320 mV.

Doba reakce činí 10 minut. Po dosažení uvedeného potenciálu se tento snižuje na 150 mV. Za tím účelem se do druhé sekce přivádí hodinově 7,5 kg formaldehydu a 8,4 kg acetaldehydu při teplotě 25 až 30 °C. Do třetí sekce se přivádí zbývající množství acetaldehydu při teplotě 35 až 40 °C. Doba reakce činí 10 minut. Do čtvrté sekce se přivádí při teplotě 40 až 45 °C a potenciálu 150 mV hodinově 1 kg dioxycetonu. Doba reakce činí 10 minut. Tím v páté sekci stoupne při teplotě 50 až 55 °C potenciál na 300 mV. Při tomto potenciálu se reakční směs z reaktoru odtahuje a přivádí do neutralizátoru, kde se neutralizuje kyselinou mravenčí na hodnotu pH 5,5.

Neutralizovaná reakční směs se upraví dithioničitanem v množství 0,5 % vztaženo na hmotnost reakční směsi, a zahustí ve vakuové odparce na měrnou hmotnost 1,26 až 1,28 gcm⁻³. Zahustěná hmota se zavede do přístroje pro štěpení formalů, do něhož se

zavádí přímá pára pod tlakem 0,3 až 0,6 Mpa. Formaldehyd, vznikající při štěpení formalů pentaerytritu, se vede zpět do procesního okruhu. Po štěpení formalů se koncentrovaná směs vede do krystalizátoru, kde se ochladí na +25 °C.

Ochlazená směs se odstředí za promytí krystalů vodou v poměru 1:1. Získaný surový pentaerytrit se překrystaluje z vody, obsahující aktivní uhlí. Aktivní uhlí se oddělí filtrací a produkt se překrystaluje při teplotě 30 °C, odstředí za promytí krystalů vodou v poměru 1:1 a vysuší. Získá se hodinově 56,5 kg krystalického pentaerytritu s bodem tání 254 °C, obsahem popela 0,005 %, obsahem cukernatých látek 0,005 %, hydroxylovým číslem 1640 mg KOH/g /49,5 % OH/, o barvě 80 jednotek.

P ř í k l a d 2

Pochod se provádí obdobně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se ve čtvrté sekci reaktoru přidává při hodnotě potenciálu 150 mV hodinově 5 kg glycerinaldehydu. V tom případě se získá hodinově 61 kg krystalů pentaerytritu s bodem tání 252 °C, obsahem popela 0,008 %, obsahem cukernatých látek 0,008 %, hydroxylovým číslem 1635 mg KOH/g /49 % OH skupin/, o barvě 90 jednotek.

P ř í k l a d 3

Kondenzační reakce se provádí v periodicky pracujícím reaktoru při molovém poměru acetaldehydu, formaldehydu a hydroxidu sodném 1:4,5:1,05. Do reaktoru se vpraví 1980 l 10%ního roztoku hydroxidu sodného a 202 l vodného roztoku /30%ního/ formaldehydu. Při teplotě 16 až 18 °C se přivede 3150 l acetaldehydu o koncentraci 6,3 %. Reakční potenciál se udržuje na cca 600 mV. Přídavkem acetaldehydu během 40 minut se potenciál snižuje na 300 mV a při této hodnotě potenciálu se přidává do reaktoru 5 kg glycerinaldehydu a pokračuje se ohřevem reaktoru.

Přídavek glycerinaldehydu vyvolá rychlé stoupnutí reakčního potenciálu na 600 mV. Po dosažení uvedeného potenciálu se reakční směs neutralizuje kyselinou mravenčí až k dosažení hodnoty pH 5 až 6. Získá se 7230 l neutralizované hmoty o koncentraci pentaerytritu 8,2 %, což odpovídá výtěžku 95,2 %, vztaženo na teoretické množství acetaldehydu. Na neutralizovanou směs se působí dithioničitanem sodným v množství 0,5 hmotnostních procent a za vakua se odpaří na měrnou hmotnost 1,26 až 1,28 gcm⁻³.

Zahustěná hmota se upraví zaváděním přímé páry pod tlakem 0,3 až 0,6 MPa za účelem štěpení formalů pentaerytritu. Po štěpení formalů pentaerytritu se hmota za ochlazení na teplotu +25 °C krystaluje a poté odstředí. Krystaly se promyjí vodou v poměru 1:1. Získá se surový pentaerytrit, který se překrystaluje z vody, obsahující aktivní uhlí. Aktivní uhlí se oddělí a produkt se překrystaluje za ochlazení na +30 °C, odstředí s promytím krystalů vodou v poměru 1:1 a vysuší. Získá se 508 kg pentaerytritu o bodu tání 251 °C, hydroxylovém čísle 1637 mg KOH/g /49,4 %/ a barvě 85 jednotek.

P ř í k l a d 4

Kondenzační reakce se provádí v periodicky pracujícím reaktoru při molovém poměru acetaldehydu, formaldehydu a hydroxidu vápenatém 1:4,75:0,6. Do reaktoru se vpraví 10%ní vodný roztok hydroxidu vápenatého a za chlazení se přidá 1200 l 30%ního vodného roztoku formaldehydu. Přitom se reakční

potenciál udržuje na hodnotě 400 mV. Reakce acetaldehydu s formaldehydem se provede během 40 minut, přičemž se do reaktoru přivádí postupně při teplotě 18 °C 3150 l vodného roztoku acetaldehydu o koncentraci 6,5 % a 835 l 30%ního formalinu. Rovnoměrným zvyšováním teploty z 18 na 36 °C se sníží reakční potenciál na 250 mV, při tomto potenciálu vpraví do reaktoru 2 kg dioxyacetonu a reakční směs se zahřívá dále až k dosažení potenciálu 450 mV. Při dosažení potenciálu 450 mV se reakční směs neutralizuje kyselinou sírovou až k úplnému vázání iontů vápníku. Získá se 7500 l roztoku s obsahem pentaerytritu 6,9 %, což odpovídá výtěžku 83 % teorie, vztaženo na použitý acetaldehyd. K získané reakční směsi se při-

dá 0,5 hmotnostních procent směsi hydroxidu sodného a dithioničitanu sodného a reakční směs se filtruje k odstranění sraženiny síranu vápenatého. Zfiltrovaná směs se odpaří za vakua na měrnou hmotnost 1,27 až 1,28 g.cm⁻³. Zahuštěná hmota se krystaluje za ochlazení na teplotu +25 °C a odstředí s promytím krystalů vodou v poměru 1:1. Získá se surový pentaerytrit, který se překrystaluje s použitím aktivního uhlí. Aktivní uhlí se odfiltruje a vykřystaluje ochlazením na teplotu +40 °C, odstředí s promytím vodou v poměru 1:1 a vysuší. Získá se 440 kg pentaerytritu s bodem tání 255 °C, hydroxylovým číslem 1640 mg KOH/g /49,5 % OH/ a barvě 100 jednotek.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby pentaerytritu kondenzací acetaldehydu s formaldehydem při teplotě 15 až 75 °C v přítomnosti katalyzátoru, vyznačující se tím, že se kondenzace acetaldehydu s formaldehydem provádí při hodnotě potenciálu 300 až 600 mV, pak se reakční potenciál sníží na 150 až 300 mV a při tomto potenciálu se k reakční směsi přidají polyoxysloučeniny, obsahující karbonylové skupiny, potenciál se zvýší na 300 až 600 mV, při tomto potenciálu se reakční směs neutralizuje a z ní se konečně produkt oddělí.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se reakční směs po neutralizaci upravuje látkami s redukčními vlastnostmi.

3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že se jako redukčních činidel používá dithioničitanu sodného a dithionátu sodného.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se jako polyoxysloučenin, obsahujících karbonylové skupiny, používá glycerinaldehydu, dioxyacetonu.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačený tím, že se polyoxysloučeniny přidávají v množství 0,1 až 1 % vztaženo na celkovou hmotnost reakční směsi.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačený tím, že molový poměr katalyzátoru a formaldehydu v reakci činí 1:3,5 až 1:4.