



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **69096**

(13) **U**

(51) МПК

C07C 31/24 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2011 09921**

(22) Дата подання заявки: **10.08.2011**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **25.04.2012**

(46) Публікація відомостей **25.04.2012, Бюл.№ 8**
про видачу патенту:

(72) Винахідник(и):

**Бєлкін Давид Ілліч (UA),
Демченко Ольга Олександрівна (UA)**

(73) Власник(и):

**Бєлкін Давид Ілліч,
Освободітелей, 77, кв. 13, м. Рубіжне,
Луганська обл., 93000 (UA),
Демченко Ольга Олександрівна,
вул. Будівельників, 26, кв. 26, м. Рубіжне,
Луганська обл., 93012 (UA)**

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ДИПЕНТАЕРИТРИТУ

(57) Реферат:

Спосіб отримання дипентаеритриту включає конденсацію ацетальдегіду і формальдегіду у присутності гідроксиду натрію і пентаеритриту, розділення, виділення і очищення продуктів, що надійшли в процес і утворилися в ньому відомими способами. Для підвищення виходу дипентаеритриту і забезпечення повного повернення у процес пентаеритриту, що був внесений і утворився, конденсацію альдегідів проводять в реакторі змішення, в який безперервно вводять ацетальдегід, формальдегід, гідроксид натрію і воду та увесь пентаеритрит, видалений з реакційної суміші.

UA 69096 U

Галуззю техніки, до якої належить корисна модель, є технологія отримання багатоатомних спиртів, конкретно - технологія отримання багатоатомного спирту дипентаеритриту, який є важливою сировиною для виробництва спеціальних смол і покриттів, що мають високу швидкість висихання, твердість і водостійкість, а також для виробництва полімерів, мастил, складних ефірів багатоосновних кислот, як антикоагулянтів полімерів, що містять хлор, і інших цінних продуктів [1-4].

Рівень техніки характеризують відомі способи отримання дипентаеритриту, що розглядаються далі.

Відомий спосіб отримання дипентаеритриту [5, 6] нагріванням пентаеритриту у присутності кислотного каталізатора до температури 180-240 °С. Одним з недоліків цього способу є отримання суміші простих ефірів від дипентаеритриту до декапентаеритриту (поліпентаеритритриту), а також циклічних ефірів.

Відомий спосіб отримання дипентаеритриту [7], згідно якому, для зменшення кількості поліпентаеритритів, дегідратація пентаеритриту проводиться у присутності кислотного каталізатора так, щоб ступінь перетворення пентаеритриту не перевищував 25 %. У атмосфері азоту при 240 °С суміш пентаеритриту і фосфорної кислоти в мольному відношенні 1:0,0035 протягом години збагачується дипентаеритритом. Склад отриманого продукту: масова частка пентаеритриту 79,7 %, дипентаеритриту 11,6 %, трипентаеритриту 1,6 %, а поліпентаеритрити відсутні. Для подальшого збагачення продукту дипентаеритритом використовується кристалізація у воді і фільтрування. Одним з недоліків цього способу є низький ступінь перетворення пентаеритриту в дипентаеритрит з отриманням суміші з низьким змістом дипентаеритриту, що ускладнює виділення цього продукту.

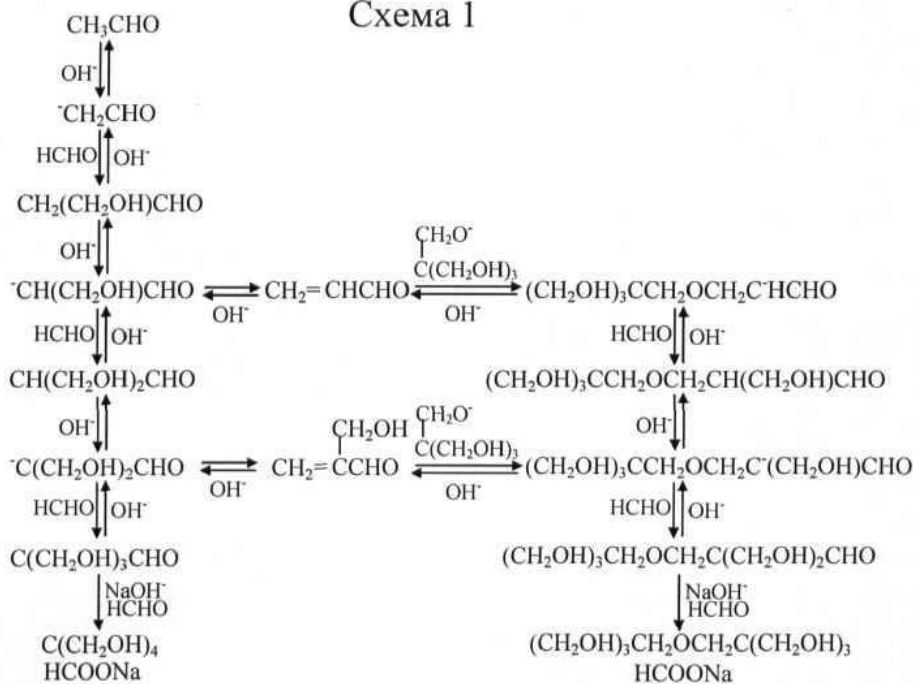
Відомий спосіб отримання дипентаеритриту [8] дегідратацією неповних ефірів пентаеритриту і карбонових кислот, наприклад, оцтової, у присутності аліфатичної сульфокислоти, наприклад, етансульфокислоти, з подальшим алкоголізом складного ефіру дипентаеритриту у присутності мінеральної кислоти. Дегідратація проводиться при температурі 175-180 °С і залишковому тиску 25-30 мм рт. ст. до припинення відгонки води і карбонової кислоти. До залишку суміші ацетатів пентаеритриту і дипентаеритриту додається метанол і концентрована соляна кислота. З суміші відганяється метанол і метилацетат. Продукт з мольною часткою пентаеритриту 66,5 % і дипентаеритриту 33,5 % відділяється фільтруванням. Для відділення дипентаеритриту продукт змішується з водою в масовому відношенні 1:4,6, і нагрівається до температури 47 °С. При цій температурі дипентаеритрит відділяється фільтруванням.

Одним з недоліків цього способу є необхідність використання органічних кислот і метанолу, а також складність процесів гідролізу складних ефірів і відгонки метилацетату.

Загальним недоліком розглянутих способів [5-8] є необхідність проведення процесів при високій температурі і в твердій фазі, що значно ускладнює технологічний процес і вимагає використання спеціальних реакторів, а також необхідність використання продажного пентаеритриту, який є більш дорогим, ніж сирий пентаеритрит, що використовується при синтезі дипентаеритриту з одночасним отриманням пентаеритриту шляхом конденсації ацетальдегіду або акролеїну з формальдегідом у присутності лужного конденсуючого агента.

Реакції утворення дипентаеритриту в цьому процесі протікають паралельно реакціям утворення пентаеритриту згідно схемі 1 [9]. Загальні для двох напрямів реакцій проміжні альдегіди - метилолоцтовий і диметилолоцтовий, в лужному середовищі дегідратуються в оборотних реакціях з отриманням акролеїну і метилолакролеїну [10]. Іонізований пентаеритрит в оборотних реакціях приєднується до цих ненасичених альдегідів з отриманням проміжних продуктів, з яких виходить дипентаеритрит.

Схема 1



Як видно, вихід дипентаеритриту зростає при збільшенні концентрації пентаеритриту [11] і ненасичених альдегідів. Проте проста заміна ацетальдегіду на акролеїн не приводить до помітної зміни перебігу реакцій і підвищення виходу дипентаеритриту унаслідок оборотної реакції гідратації акролеїну з отриманням метилолоцтового альдегіду [12], і тільки при додаванні пентаеритриту до початку реакцій вихід дипентаеритриту зростає [13], що є, перш за все, наслідком підвищення концентрації пентаеритриту, а не використання акролеїну.

Вихід дипентаеритриту знижується при збільшенні надлишку формальдегіду, що пов'язане, зокрема, з утворенням в оборотній реакції полуацеталу пентаеритриту і формальдегіду [14], з якого виходить біспентаеритритформаль.

Є також дані про те, що вихід дипентаеритриту зростає при використанні гідроксиду калію [15].

Всі відмічені особливості так чи інакше використовуються в різних способах отримання дипентаеритриту.

Відомий спосіб отримання дипентаеритриту [4] конденсацією акролеїну з формальдегідом у присутності гідроксиду лужного або лужноземельного металу, який відрізняється тим, що процес ведуть при мольному відношенні акролеїну, формальдегіду і гідроксиду металу 1:3-7:0,25-2,0 при температурі 50-90 °С у присутності пентаеритриту в кількості від 0,1 до 2,0 моль на 1 моль акролеїну. Спочатку готують розчин суміші формальдегіду і акролеїну, потім при вказаній температурі в суспензію пентаеритриту у воді при перемішуванні протягом 50 хвилин одночасно зливають розчин цієї суміші і водний розчин гідроксиду металу. При проведенні реакції без додаткового пентаеритриту вихід пентаеритриту 59 %, дипентаеритриту 15 %, трипентаеритриту і поліпентаеритритів 5,6 %, загальний вихід продуктів 80 % в розрахунку на акролеїн. При додаванні пентаеритриту в кількості 1 моль на 1 моль акролеїну вихід пентаеритриту 3 %, дипентаеритриту 42 %, трипентаеритриту і поліпентаеритритів 51 %, загальний вихід продуктів 96 % в розрахунку на акролеїн.

Відомий спосіб отримання дипентаеритриту [16] в реакції пентаеритриту з акролеїном і формальдегідом при температурі 0-50 °С, мольному відношенні: пентаеритриту і акролеїну 0,2-3,0:1,0 (краще 0,8:2,0), формальдегіду і акролеїну 1,0-10,0:1 (краще 3,0-6,0) у присутності гідроксиду металу, взятого в кількості, що перевищує на 10-20 % стехіометрично необхідну. Згідно цьому способу акролеїн вводиться у водну суміш формальдегіду, гідроксиду металу і пентаеритриту протягом 15 хвилин при вказаній температурі. Вихід дипентаеритриту, дипентаеритриту і трипентаеритриту 3,7-21 %, при загальному виході пентаеритриту, дипентаеритриту і трипентаеритриту 82-88 %. Вміст дипентаеритриту в суміші продуктів 43 %. Все ж таки, за даними патенту [13], в розглянутих умовах вихід пентаеритриту 47,5 %, дипентаеритриту 14,5 %, трипентаеритриту 2,5 %, біспентаеритритформалю 10,1 %, при загальному виході продукту 76,1 %.

Відомий спосіб отримання дипентаеритриту [13] реакцією пентаеритриту з акролеїном і формальдегідом при температурі 20-50 °С, і загальному мольному відношенні: акролеїну, формальдегіду, гідроксиду натрію і пентаеритриту 1,0:4,0-5,0:1,2:1,0-2,5. Згідно цьому способу у водну суміш формальдегіду, гідроксиду натрію і пентаеритриту вводиться протягом 15-60 хвилин при вказаній температурі водна суміш акролеїну і формальдегіду.

Відповідно до таблиці 1 вихід продуктів в розрахунку на акролеїн залежить від умов процесу.

Таблиця 1[13]

Загальне мольне відношення: акролеїну, формальдегіду, гідроксиду натрію і пентаеритриту	Температура °С	Вихід продуктів з розрахунку на акролеїн, %			
		пентаеритриту дипентаеритриту трипентаеритриту			Сумарний з урахуванням поліпентаеритриту
1:4:1,2:1	20	33,6	40,1	9,8	90,6
1:5:1,2:1	40	28,2	47,1	15,0	95,3
1:5:1,2:1	50	28,8	49,1	12,5	95,0
1:5:1,2:2	40	12,1	58,9	11,9	89,9
1:5:1,2:2,5	40	4,7	67,1	16,9	95,9

Крім відмічених окремих недоліків, розглянутим способам за патентами [4, 13, 16] властиві також загальні недоліки. При використанні акролеїну збільшуються витрати і ускладнюється технологічний процес, тому що акролеїн дорожча сировина, ніж ацетальдегід, і його складно зберігати і використовувати унаслідок значної схильності до полімеризації.

Дипентаеритрит можна отримати і в звичайному синтезі пентаеритриту з використанням ацетальдегіду, виключивши при цьому недоліки, пов'язані з використанням акролеїну.

У звичайному синтезі пентаеритриту в періодичному реакторі або в реакторі витіснення вихід дипентаеритриту зростає із зменшенням мольного відношення ацетальдегіду і формальдегіду [17].

Відомий спосіб [18] отримання пентаеритриту і дипентаеритриту, згідно якому ацетальдегід, формальдегід, гідроксид кальцію і вода змішуються в мольному відношенні 1:3:0,5:14 при температурі 20 °С і перемішуються при цій температурі протягом 24 годин. Виходить суміш пентаеритриту і дипентаеритриту, що містить, за даними патенту, до 36 % дипентаеритриту. Недолік цього способу полягає в низькому виході суміші продуктів, який при вказаній кількості формальдегіду взагалі не може бути вище 75 % в розрахунку на ацетальдегід (для отримання одного моля пентаеритриту витрачається один моль ацетальдегіду і чотири моля формальдегіду).

Відомий спосіб [15] отримання пентаеритриту і дипентаеритриту, що відрізняється від описаного вище способу [18] тим, що у водний розчин ацетальдегіду і формальдегіду, узятих в мольному відношенні 1:4, при температурі 30 °С поступово вноситься водний розчин гідроксиду калію. За даними патенту вихід поліпентаеритриту складає 26-33 %, а загальний вихід продуктів не перевищує 75 %. Недолік цього способу полягає у використанні дорогого лужного агента гідроксиду калію і в низькому виході суміші продуктів.

Поступове введення ацетальдегіду в суміш формальдегіду і гідроксиду металу дозволяє проводити процес при зниженій поточній концентрації ацетальдегіду і відносно вищій концентрації пентаеритриту, що утворюється, а це сприяє збільшенню виходу і пентаеритриту і дипентаеритриту.

Відомі способи отримання пентаеритриту [19, 20], згідно яким ацетальдегід вводиться у водний розчин формальдегіду і гідроксиду натрію (напівперіодичний реактор) протягом однієї години при температурі, що поступово зростає від 15-20 °С до 25-42 °С. Мольне відношення ацетальдегіду і формальдегіду 1:4,5-5,0. Вихід суміші пентаеритриту і дипентаеритриту складає близько 90-95 % в розрахунку на ацетальдегід, але вихід дипентаеритриту не перевищує 10-12 %. Недоліком цього способу є низький вихід дипентаеритриту і значна втрата формальдегіду і гідроксиду натрію у побічній реакції Канніццаро.

В умовах напівперіодичного реактору вихід дипентаеритриту можна підвищити збільшуючи концентрацію пентаеритриту внесенням його в реакційну суміш до початку процесу, тобто

поверненням його у наступний процес після відділення від дипентаеритриту і виділення з реакційної суміші попереднього процесу.

Відомий спосіб [21], згідно якому дипентаеритрит отримують у напівперіодичному реакторі конденсацією ацетальдегіду і формальдегіду у присутності гідроксиду натрію і пентаеритриту, узятих в мольному відношенні 1,0:4,5-5,0:1,4-2,0:1,0, при температурі від 15 до 45 °С, з поступовим введенням розчину ацетальдегіду в суміш інших реагентів протягом однієї години, або з поступовим введенням розчину ацетальдегіду і формальдегіду у розчин пентаеритриту, гідроксиду натрію і формальдегіду.

За прикладами патенту при проведенні процесу шляхом поступового введення ацетальдегіду у суміш інших реагентів протягом години при температурі 22 °С і мольному відношенні ацетальдегіду, формальдегіду, гідроксиду натрію, пентаеритриту і води 1,0:5,0:1,4:1,0:40 вихід пентаеритриту 52 %, дипентаеритриту 13 % і трипентаеритриту 12 %, загальний вихід продуктів 77 %. Враховуючи, що розчинність пентаеритриту при температурі 22 °С складає 7,5 г на 100 г води [22-25], а реакційна суміш при вказаному мольному відношенні реагентів містить 720 г води в розрахунку на моль ацетальдегіду, в ній розчиняється тільки 54 г пентаеритриту (концентрація пентаеритриту в реакційному розчині 0,4 моль/л), а 82 г залишаються в твердій фазі, і мольне відношення ацетальдегіду і розчиненого пентаеритриту складає 1,0:0,4, а не 1,0:1,0, що й приводить до низького виходу дипентаеритриту. За прикладом патенту при поступовому введенні розчину ацетальдегіду і формальдегіду протягом години у розчин пентаеритриту, гідроксиду натрію і формальдегіду при температурі 43 °С, враховуючи розчинність пентаеритриту при цій температурі - 15 г на 100 г води [22-25], мольне відношення ацетальдегіду, формальдегіду, гідроксиду натрію, пентаеритриту і води складає 1,0:4,5:1,7:1,0:68, концентрація пентаеритриту в реакційному розчині 0,62 моль/л, а вихід пентаеритриту 10 %, дипентаеритриту 39 % і трипентаеритриту 30 %, загальний вихід продуктів 79 %. Вихід дипентаеритриту зростає за рахунок підвищення концентрації розчиненого пентаеритриту і зниження концентрації формальдегіду.

Недоліками цього способу є низький вихід дипентаеритриту, низький загальний вихід продуктів, значна витрата гідроксиду натрію і формальдегіду в побічній реакції Канніццаро. Крім цього, вихід продуктів у розглянутих прикладах патенту [21] розрахований по кількості продуктів, що вже розділені і виділені. Таким чином, 10 % пентаеритриту не можна повернути для використання у наступному процесі - відбувається послідовне накопичування синтезованого пентаеритриту, з чого витікає необхідність паралельного випуску пентаеритриту як товарного продукту, але в незначному обсязі. Це ускладнює виробництво і погіршує його техніко-економічні показники, порівняно з виробництвами, в яких пентаеритрит випускається у великому обсязі.

За суттєвими ознаками патент [21] є найближчим аналогом.

Суть корисної моделі.

Задачею корисної моделі є усунення недоліків аналогу - підвищення виходу дипентаеритриту і забезпечення повного повернення у процес (рециклу) пентаеритриту, що був внесений і утворився.

Ця задача вирішується наступним шляхом.

Згідно з розглянутими і отриманими нами даними, загальний вихід дипентаеритриту, пентаеритриту і біспентаеритритформалю зростає тільки тоді, коли знижується вихід альдоксану - побічного продукту реакції ацетальдегіду. Знизити вихід альдоксану можна зменшуючи концентрацію ацетальдегіду і альдолю одним з наступних способів: розбавленням реакційної суміші водою; використанням великого надлишку формальдегіду; поступовим введенням ацетальдегіду в реакцію. Вихід дипентаеритриту зростає тільки тоді, коли в реакційній суміші збільшується рівноважна концентрація пентаеритриту, її можна збільшити: знижуючи розбавлення реакційної суміші водою; знижуючи концентрацію формальдегіду; вводячи ацетальдегід в реакцію при високому ступені перетворення альдегідів в продукти; вводячи в реакційну суміш пентаеритрит. Витрата гідроксиду натрію і формальдегіду в побічній реакції Канніццаро зменшується тільки тоді, коли знижується концентрація цих реагентів.

Як видно, перелічені умови суперечливі. Оптимальне поєднання цих умов досягається тільки в реакторі змішення з одночасним безперервним введенням у нього ацетальдегіду, формальдегіду, гідроксиду натрію, пентаеритриту і води, де синтез проходить при низькій концентрації ацетальдегіду, що сприяє зниженню виходу альдоксану, як і в напівперіодичному реакторі, але на відміну від напівперіодичного реактору, синтез проходить також і при низькій концентрації формальдегіду, що сприяє зниженню виходу біспентаеритритформалю і значному зменшенню витрат формальдегіду і гідроксиду натрію в побічній реакції Канніццаро, а це

дозволяє проводити процес при підвищеній температурі, коли зростає розчинність пентаеритриту, яка і обмежує вихід дипентаеритриту.

Проведені нами досліді показали, що всі відмічені вище недоліки усуваються і забезпечується повне повернення синтезованого пентаеритриту в процес - виробництво тільки дипентаеритриту, якщо процес проводиться у реакторі змішення в умовах, коли кількість синтезованого пентаеритриту з урахуванням його втрати при виділенні (приблизно 8-15 %) дорівнюється кількості пентаеритриту, витраченого на синтез дипентаеритриту.

В технологічній системі, яка включає послідовно синтез в реакторі змішення, розділення пентаеритриту і дипентаеритру, виділення пентаеритриту і його повернення в реактор, в певних умовах автоматично встановлюється стаціонарний режим при зростанні виходу дипентаеритриту знижується кількість пентаеритриту, синтезованого і повернутого в реактор, що приводить до зменшення виходу дипентаеритриту і підвищенню виходу синтезованого пентаеритриту. В результаті встановлюється баланс (рисунок 1).

1 - залежність питомої концентрації пентаеритриту в реакторі від питомої концентрації пентаеритриту в потоці, що входить у реактор (без урахування втрат пентаеритриту при виділенні); 2 - баланс; $C_{P(P)}$, $C_{P(O)}$, C_P - концентрація відповідно пентаеритриту в реакторі, пентаеритриту у вхідному потоці, загальна концентрація дипентаеритриту, трипентаеритриту і біспентаеритритформалю в реакторі, моль/л; умови: мольне відношення ацетальдегіду, формальдегіду, гідроксиду натрію і води у вхідному потоці 1:4,2:1,04:35; температура в реакторі 65 °C; час перебування в реакторі 60 хв.

Такі умови досягаються при мольному відношенні ацетальдегіду, формальдегіду, гідроксиду натрію і води у потоці, що входить в реактор змішення, 1,0:3,8-4,4:1,0-1,3:20-50, температурі в реакторі 50-70 °C, що забезпечує необхідну розчинність пентаеритриту і відповідно необхідну його концентрацію у реакційному розчині, і такому часі перебування реакційної суміші в реакторі, коли ступінь перетворення ацетальдегіду в кінцеві продукти досягає 90-96 %.

У цих умовах мольне відношення ацетальдегіду і розчиненого пентаеритриту складає 1:1,5-1,7, що забезпечує вихід дипентаеритриту 70-79 %, трипентаеритриту 8-9 %, біспентаеритритформалю - 2-8 % в розрахунку на моль ацетальдегіду, загальний вихід продуктів 90-96 %, а кількість синтезованого пентаеритриту, з урахуванням його втрат при наступному виділенні, наближується до кількості витраченого на утворення дипентаеритриту, трипентаеритриту і біспентаеритритформалю.

Таким чином, суттєві ознаки заявленої корисної моделі і аналогу істотно відрізняються (таблиця 2), а сукупність суттєвих ознак заявленої корисної моделі дозволяє досягти більш високого технічного результату, ніж сукупність суттєвих ознак аналогу: підвищити вихід дипентаеритриту, забезпечити повний рецикл пентаеритриту і виробництво тільки дипентаеритриту, чого не дозволяє досягнути сукупність суттєвих ознак аналогу.

Таблиця 2

Суттєві ознаки

Заявленої корисної моделі	Аналогу [21]
1 Мольне відношення ацетальдегіду, формальдегіду, гідроксиду натрію і пентаеритриту	
1,0:3,8-4,4:1,0-1,3:1,5-1,7	1,0:4,5-5,0:1,4-2,0:1,0
2 Температура	
50-70 °C	15-45 °C
3 Спосіб введення реагентів в реакцію	
Реактор змішення безперервної дії з одночасним безперервним введенням реагентів з об'ємною швидкістю, коли ступінь перетворення ацетальдегіду в кінцеві продукти за час перебування в реакторі складає 0,85-0,96.	Напівперіодичний реактор з поступовим введенням розчину ацетальдегіду в суміш інших реагентів, або поступовим введенням розчину ацетальдегіду і формальдегіду у водну суміш пентаеритриту, гідроксиду натрію і формальдегіду.

Ступінь перетворення ацетальдегіду в кінцеві продукти в реакторі змішення β від 0,85 до 0,98 може бути приблизно проконтрольований шляхом вимірювання концентрації гідроксиду натрію в початковому лужному розчині і в потоці, що виходить з реактора, і розрахунку:

$$\beta = 0,92(n_{\text{NaOH}} - C_{\text{NaOH}} V_{\Sigma}), \quad (1)$$

де n_{NaOH} - кількість молей гідроксиду натрію, що вводиться в реактор, в розрахунку на 1 моль ацетальдегіду, моль/моль;

C_{NaOH} - концентрація гідроксиду натрію в реакторі, моль/л;

V_{Σ} - об'єм суміші всіх реагентів і води, що вводяться в реактор, в розрахунку на 1 моль ацетальдегіду, л/моль.

Приклад 1.

5 Синтез дипентаеритриту проводиться в реакторі зміщення і завершується у наступному реакторі любого типу в умовах: в потоці, що входить в перший реактор: мольне відношення ацетальдегіду, формальдегіду, гідроксиду натрію, води і пентаеритриту 1:4,2:1,07:34:1,5; в реакторі: температура 60 °С, ступінь перетворення ацетальдегіду в кінцеві продукти 0,93 (час перебування в реакторі 60 хв.); в потоці, що входить у наступний реактор: мольне відношення ацетальдегіду, що введений в перший реактор, і гідроксиду натрію, що вводиться в другий реактор, 1: 0,23.

10 В перший реактор місткістю 10 л (робочий об'єм до переливного штуцера 8,4 л) безперервно завантажуються 30,8 г/хв. водного розчину з масовим змістом ацетальдегіду 20 %, 47,6 г/хв. формаліну з масовим змістом формальдегіду 37 %, 30,5 г/хв. водного розчину з масовим змістом гідроксиду натрію 20 % і 39 г/хв. заздалегідь отриманого вологого пентаеритриту з масовим змістом: 18 % води і 74 % пентаеритриту. У реакторі підтримується постійна температура 60 °С, яка досягається практично тільки за рахунок тепла реакції. У наступному реакторі температура не регулюється. Зміст реакційної суміші, що безперервно виходить з цього реактору: пентаеритриту 1,51 моль/л, дипентаеритриту 0,36 моль/л, трипентаеритриту 0,04 моль/л, біспентаеритритформалю 0,02 моль/л, гідроксиду натрію 0,055 моль/л, альдегідів 0,76 моль/л, ступінь перетворення ацетальдегіду в кінцеві продукти близько 0,93.

25 Ця реакційна суміш безперервно пропускається при надбаній температурі через наступний реактор змішення або витиснення (змійовик, трубчастий), в який паралельно безперервно вноситься 7,6 г·хв.⁻¹ водного розчину з масовим змістом гідроксиду натрію 20 %. Зміст реакційної суміші, що безперервно виходить з цього реактора: пентаеритриту 1,59 моль/л, дипентаеритриту 0,38 моль/л, трипентаеритриту 0,04 моль/л, біспентаеритритформалю 0,02 моль/л, гідроксиду натрію 0,22 моль/л, альдегідів 0,44 моль/л.

30 Вихід продуктів в розрахунку на ацетальдегід: пентаеритриту 9 %, дипентаеритриту 76 %, трипентаеритриту 8 %, біспентаеритритформалю 2 %, загальний вихід продуктів 95 %.

Далі реакційна суміш переробляється відомими способами.

35 Наприклад, у суміш вноситься 0,54 л води в розрахунку на моль ацетальдегіду і вона нагрівається до 80-95 °С до повного видалення залишкових альдегідів, після чого нейтралізується кислотою до рН 6. Нейтралізована суміш нагрівається до 100-105 °С до повного розчинення продуктів в неї, а потім охолоджується до температури 33 °С. Дипентаеритрит, що випав у осад, відділяється фільтруванням і очищається димінералізованою водою. Фільтрат випаровується і охолоджується до 20 °С. Осад пентаеритриту відділяється фільтруванням. В результаті отримується на моль ацетальдегіду 90,2 г дипентаеритриту з масовим змістом основної речовини 89 %, трипентаеритриту 9 % і пентаеритриту 1 %, і 227 г пентаеритриту з масовим змістом основної речовини 90 %, дипентаеритриту і трипентаеритриту 10 %, який повертається у реактор.

45 Втрати пентаеритриту при виділенні складають 9 %. З урахуванням дипентаеритриту, що повертається в реактор - 22 г на моль ацетальдегіду, загальна кількість дипентаеритриту, що виділяється, з масовим змістом основної речовини 89 %, трипентаеритриту 9 % і пентаеритриту 1 %, складає 112 г на моль ацетальдегіду, а його вихід 86 %.

Приклади 2-12.

Процес проводиться відповідно до прикладу 1 в умовах, наведених в таблиці 3

Таблиця 3

Приклади	Мольне відношення CHCHO:HCHO:NaOH:H ₂ O у вхідному потоці в перший реактор	Р	Т, °C	τ, хв	β	Вихід в розрахунку на моль ацетальдегіду, %				
						ПЕ	ДПЕ	ТПЕ	БПФ	Загальний
1	1:4,2:1,07:34	1,5	60	60	0,93	9	76	8	2	95
2	1:4,2:1,07:34	1,5	60	80	0,94	9	75	9	3	96
3	1:4,2:1,07:34	1,5	60	30	0,91	8	73	7	4	92
4	1:4,2:1,07:34	1,5	60	10	0,86	4	69	7	4	84
5	1:4,2:1,07:20	1,2	60	60	0,93	11	74	8	2	95
6	1:4,2:1,04:20	1,3	65	60	0,92	5	79	8	2	94
7	1:4,2:1,07:52	1,9	60	60	0,92	9	78	8	1	96
8	1:4,2:1,07:52	1,5	60	60	0,93	10	71	7	8	96
9	1:3,5:1,00:38	1,4	60	60	0,98	13	61	6	0	80
10	1:3,8:1,07:35	1,4	60	60	0,94	12	71	7	1	90
11	1:4,0:1,07:36	1,4	60	60	0,94	11	75	8	1	95
12	1:4,5:1,07:33	1,6	60	60	0,90	1	77	8	3	96
13	1:5,0:1,30:32	1,6	60	60	0,94	5	79	8	6	98
14	1:4,2:1,07:34	1,1	50	60	0,91	19	68	7	2	46

Примітка: Р - мольне відношення пентаеритриту, здатного розчинитися в реакційній суміші, і ацетальдегіду, що входить в перший реактор; Т - температура в першому реакторі; τ - час перебування в першому реакторі; р - ступінь перетворення ацетальдегіду в кінцеві продукти в першому реакторі; ПЕ - пентаеритрит, ДПЕ - дипентаеритрит, БПФ - біспентаеритритформаль.

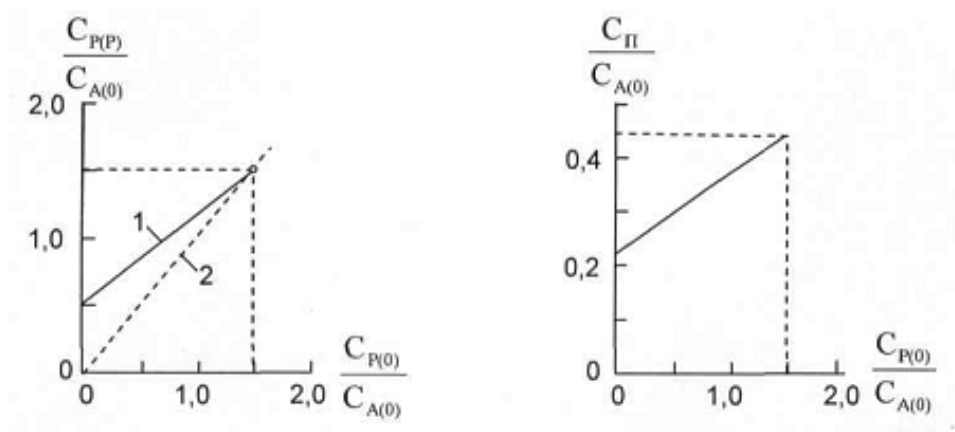
Джерела інформації:

1. Пат. 2577770 США, МКИ C08G 63/00. Alkyd resins/P. Kass, Z.W. Wicks (США); Interchemical Corporation (США). - № 688978; Заявл. 07.08.1946; Оубл. 11.12.1957.
2. Пат. 4202806 США, МПК C08K 5/053. Stabilization of chlorine-containing resins/ Yoshida Norio, Matuyama Takesi (Японія); Koei Chemical Co., Ltd. (Японія). - № 05/898286; Заявл. 20.04.1978; Оубл. 13.05.1980.
3. Пат. 4501840 США, МКИ C07F 9/6574. Alkaline modified pentaerythritol stabilizer for vinyl chloride resin/ P. Werle, W. Merk (ФРН); Degussa Aktiengesellschaft (ФРН).-№ 06/543965; Заявл. 20.10.1983; Оубл. 26.02.1985.
4. А. с. 387959 СРСР, МПК C07C 31/24. Способ получения ди- и трипентаэритрита/С.Е. Лулева, В.Н. Одинокоев, О.В. Епимахова, А.Е. Образцов (СРСР). - № 1624004/23-04; Заявл.26.02.71; Оубл.22.06.73.
5. Пат. 2495305 США, МПК C07D 305/00. Esters of pentaerythritol dehydration products/J.A. Wyler (США); Trojan Powder Company (США).- № 682595; Заявл. 10.07.46; Оубл.24.01.50.
6. Пат. 3000901 США, МПК B28D 1/00. Dehydration of pentaerythritol/ J.A. Wyler (США); Trojan Powder Company (США).- № 810556; Заявл. 04.05.59; Оубл. 19.09.61.
7. Пат. 5254749 США, МПК C07C 41/09. Process for producing dipentaerythritol/Y. Kambara, T. Idemoto, Y. Ono, C. Tona (Японія); Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. (Японія). - № 07/741518 Заявл. 25.07.91; Оубл. 19.10.93.
8. Пат. 3069475 США, МПК C08G 63/00. Process for the production of dipentaerythritol/H.S. Paramus (США); Heyden Newport Chemical Corporation (США).-№821347; Заявл. 19.06.59; Оубл. 18.12.62.
9. Белкин Д.И. Побочные реакции, приводящие к простым эфирам и ацеталам/ Д.И.Белкин// Ж. прикл. химии. 1986. - Т. 59. - С. 401-405.
10. Vik J.E. Studies on intermediates involved in the syntheses of pentaerythritol and related alcohols. On the kinetics of the base catalyzed aldol condensation reactions of intermediate aldehydes with formaldehyde/ J.E. Vik// Acta. chem. Scand.-1974. -V. B28. -P. 325-332.
11. Trevoy L.M. Pentaerythritol derivatives. Mechanism of formation of dipentaerythritol/ L.M. Trevoy, M.E. Muers// Canad. J. Chem.-1963.- Vol. 41.- P. 770-776.
12. Guba G. Stanovenie a funkcia akroleinu v reakcnych zmesiah pri priprave pentaerytritolu/ G. Guba, L. Lukacovic // Petrochemia.-1979.-Т. 19.-№ 6.-С. 198-206.

13. Пат. 6121499 США, C07C 41/01. Process for producing polyhydroxy ethers and unsymmetrical polyhydroxy ethers obtainable with the process/ M. Morawietz, D. Arntz, M. Hopp (ФРН); Degussa Aktiengesellschaft (ФРН). - № 09/033896; Заявл. 03.03.98; Опубл. 19.09.2000.
14. Пат. 2464430 США, МПК C07D 319/06. Production of formals pentaerythritol/R.H.Bart, J.E. Snow (США); Heyden Newport Chemacal Corporation (США). - № 621588; - Заявл. 10.10.45; Опубл. 15.03.49.
15. Пат. 2490567 США, МПК C07C 43/00. Preparation of polypentaerythritols/J.A. Wyler (США); Trojan Powder Company (США).-№ 753807; Заявл. 10.06.47; Опубл. 06.12.49.
16. А. с. 197741 ЧССР, МПК C07C 31/18. Spôsob výroby dipentaerytritolu z nizkym obsahom vyšších pentaerytritolov/G. Guba, V. Macho, L. Koudelka, L. Komora (ЧССР).-№ PV-8517; Заявл.31.08.79; Опубл.28.02.83.
17. Белкин Д.И. Исследование зависимости выхода пентаэритрита и дипентаэритрита от начальных условий реакции конденсации формальдегида и ацетальдегида/ Д.И. Белкин// Ж. прикл. химии. 1979. -Т.52. - С. 237-239.
18. Пат. 2325589 США, МПК C07C 43/00. Acetaldehyde-formaldehyde condensation product/E.A. Bried (США); Hercules Powder Company (США). -№ 382341; Заявл. 08.03.41; Опубл. 03.08.43.
19. Пат. 2401749 США, МПК C07C 31/24. Pentaerythritol / R.E. Burghard, R.H. Bart (США); Heyden Newport Chemacal Corporation (США). -№ 442620; Заявл. 12.05.42; Опубл. 11.06.46.
20. А. с. 237838 ЧССР, МПК C07C, 29/14. Spôsob prípravy pentaerytritolu/M. Lichvár, L. Komora, V. Macho, J. Sabadoš (ЧССР).- № PV-5370; Заявл 18.07.1983; Опубл. 15.03.1987.
21. Пат. 2441597 США, МПК C07C 31/24. Manufacture of pentaerythritol/J.P. Remensnyder, P.I. Bowman, R.H. Bart (США); Heyden Newport Chemacal Corporation (США). - № 484478; Заявл. 24.04.1943; Опубл. 18.05.1948.
22. Cooke E.G. Solutions of pentaerythritol/ E.G. Cooke// Paint. Manuf.-1948.-V. 18, №4. -P.125.
23. Žiak J. Rozpustnosť pentaerytritolu v zriedených vodných roztokoch formaldehydu/ J. Žiak // Petrochemia.-1976. - Т. 16, № 1. - S. 5-9.
24. Белкин Д.И. Оборудование и условия выделения и очистки пентаэритрита/ Д.И. Белкин, В.Г. Шарыкин, В.В. Меньшико, А.М. Пеклер// Лакокрасочные материалы и их применение.-1990.- No 4.- С.70-74.
25. Белкин Д.И. Экспериментальные данные для выбора оборудования и процессов синтеза, выделения и очистки пентаэритрита/ Д.И. Белкин// Ж. прикладн. химии.-1990.-Т.63, № 11. - С. 2542-2548.
26. Белкин Д.И. Кинетика конденсации формальдегида и ацетальдегида/ Д.И. Белкин// Ж. прикл. химии.-1990. - Т. 63. - С. 2312-2320.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- Спосіб отримання дипентаеритриту, що включає конденсацію ацетальдегіду і формальдегіду у присутності гідроксиду натрію і пентаеритриту, розділення, виділення і очищення продуктів, що надійшли в процес і утворилися в ньому відомими способами, який **відрізняється** тим, що, для підвищення виходу дипентаеритриту і забезпечення повного повернення у процес пентаеритриту, що був внесений і утворився, конденсацію альдегідів проводять в реакторі змішення, в який при температурі реакційної суміші 50-70 °С безперервно вводять ацетальдегід, формальдегід, гідроксид натрію і воду в мольному відношенні 1,0:3,8-4,5:1,0-1,3:20-50, та увесь пентаеритрит, видалений з реакційної суміші, з такою об'ємною швидкістю, щоб ступінь перетворення (конверсія) ацетальдегіду в кінцеві продукти за час перебування в реакторі складав 0,85-0,96.



Синтез депентаеритриту в реакторі змішення з рециком пантееритриту

Рисунок 1

Комп'ютерна верстка Л.Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601