



УКРАЇНА

(19) UA (11) 59565 (13) U
(51) МПК
C07C 31/24 (2006.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПЕНТАЕРИТРИТУ

1

(21) u2010111525

(22) 28.09.2010

(24) 25.05.2011

(46) 25.05.2011, Бюл.№ 10, 2011 р.

(72) ДЕМЧЕНКО ОЛЬГА ОЛЕКСАНДРІВНА, БЕЛ-
КІН ДАВИД ІЛЛІЧ(73) ДЕМЧЕНКО ОЛЬГА ОЛЕКСАНДРІВНА, БЕЛ-
КІН ДАВИД ІЛЛІЧ(57) Спосіб одержання пентаеритриту конденсаці-
єю формальдегіду і ацетальдегіду, узятих в моль-
ному відношенні від 1:4 до 1:5, у водному розчині

2

гідроксиду натрію, знищенням залишкових альде-
гідів у присутності відновленої міді, випаровуван-
ням реакційної суміші і виділенням пентаеритриту
відомими способами, який відрізняється тим, що
гідроксид натрію вноситься на початку реакції кон-
денсації в кількості 1,3-1,5 моль на моль ацеталь-
дегіду, а після завершення утворення пентаерит-
риту лужна реакційна суміш вводиться в апарати
випарної установки, в яких знаходиться відновле-
на мідь, що використовується багаторазово і узята
в кількості 1,0-5,0 кг/м³ об'єму апаратів.

Корисна модель належить до способів одер-
жання багатоатомних спиртів, конкретно до спосо-
бу одержання пентаеритриту або його суміші з
дипентаеритритом, які використовуються для ви-
робництва лакофарбових матеріалів, полімерів,
пластифікаторів, антипіренів, змащувальних і ін-
ших матеріалів [1, 2].

Пентаеритрит одержують в реакції ацетальде-
гіду з формальдегідом у присутності гідроксиду
лужного або лужноземельного металу. Разом з
основними реакціями, в яких утворюється пентае-
ритрит і дипентаеритрит, протікають побічні реак-
ції: диспропорціонування формальдегіду, автокон-
денсації ацетальдегіду з утворенням альдоля і
автоконденсації формальдегіду з утворенням цук-
рів [3].

При використанні відносно невеликого надли-
шку формальдегіду (початкове мольне відношення
формальдегіду і ацетальдегіду від 4,5:1,0 до
5,0:1,0), після завершення основних реакцій, за-
лишок альдегідів видаляється в реакції Канніццаро
при нагріванні реакційної суміші або у присутності
каталізаторів, прискорюючих цю реакцію.

При видаленні залишків альдегідів шляхом на-
грівання лужної реакційної суміші у відсутності
каталізаторів при незначній концентрації форма-
льдегіду починається утворення інтенсивно забар-
влених і смолянистих речовин, що приводить до
одержання продукту низької якості з високим пока-
зником кольоровості за шкалою АРНА (більш 500).

Для запобігання утворенню цих речовин, у то-
му числі і при подальшому випаровуванні, реак-

ційну суміш нейтралізують до pH 5-6 органічною
або мінеральною кислотою. Кислоту необхідно
вводити точно в певний момент, оскільки при пе-
редчасному введенні в реакційній суміші залиша-
ються альдегіди, які збільшують розчинність пен-
таеритриту, що знижує його вихід, а при запізненні
- утворюються фарбувальні речовини, що підви-
щують кольоровість пентаеритриту. Це значно
ускладнює технологічний процес, особливо при
проведенні його в безперервному режимі.

Для визначення оптимального моменту нейт-
ралізації реакційної суміші використовуються різні
аналітичні способи. Найбільш простим є спосіб,
згідно якому протягом реакції вимірюється окис-
нювально-відновний потенціал, а кислота вно-
ситься до реакційної суміші у момент досягнення
його максимального значення [4]. Недоліком цього
способу є те, що він може використовуватися
практично тільки в періодичному процесі, а одер-
жаний пентаеритрит має кольоровість 250-400
одиниць АРНА і для поліпшення його якості потрі-
бне спеціальне очищення.

З метою спрощення технологічного процесу
використовуються каталізатори реакції диспропо-
рціонування альдегідів.

Відомий спосіб одержання пентаеритриту [5],
що включає конденсацію ацетальдегіду з форма-
льдегідом, узятих в мольному відношенні від 1:4
до 1:5, у присутності гідроксиду кальцію або гідро-
ксиду натрію при температурі не більше 50°C,
введення в реакційну суміш оксалата міді досягши
ступеня конверсії ацетальдегіду в реакції близько

(13) U

(11) 59565

(19) UA

60%, витримку реакційної суміші при тій же температурі до зниження концентрації альдегідів в ній до 0,1мас.% і її нейтралізацію, фільтрування каталізатора і солей, випарювання реакційної суміші, охолодження залишку і фільтрування випавших кристалів пентаеритриту.

Відомий спосіб одержання пентаеритриту [6], що відрізняється від описаного способу [5] тим, що замість оксалата міді використовується суміш оксалату міді і оксиду міді (II) або суміш оксалата міді і міді.

Відомий спосіб одержання пентаеритриту [7], що відрізняється від двох попередніх способів [5, 6] тим, що разом з оксалатом міді, суміші оксалата міді і оксиду міді (II) або суміші оксалата міді і міді вноситься кислий амід, наприклад, формамід.

Загальним недоліком цих способів є: виділення великої кількості водню при відновленні з'єднань міді, що підвищує вибухо- і пожежонебезпечність виробництва; витрата оксидів та інших з'єднань міді, які не є каталізаторами, оскільки вступають в реакції; необхідність нейтралізації реакційної суміші перед випарюванням, що ускладнює технологічний процес і приводить до витрат кислоти; підвищена корозія стінок випарних апаратів при випарюванні реакційної суміші, що містить мурашину кислоту; збереження в реакційній суміші цукрів, що дають фарбувальні продукти при випарюванні і погіршують умови глибокої переробки маточних розчинів, що залишаються після фільтрування кристалів пентаеритриту, і що перешкоджають використанню сокового конденсату замість води в синтезі і очищенні пентаеритриту.

Відомий спосіб одержання пентаеритриту [8] конденсацією ацетальдегіду і формальдегіду, узятих в молярному відношенні 1:4-1:5, згідно якому до суміші альдегідів вноситься луг (гідроксид натрію, калія, кальцію або ін.) до pH 8,5, потім суміш витримується, переважно при температурі 30°C, протягом тривалого періоду часу з подальшим додаванням луку в цей період періодично або безперервно, так щоб підтримувати pH=8,5, до тих пір, поки не припиняється виділення тепла в реакції, після чого до реакційної суміші вноситься відповідна кількість каталізатора, у якості якого використовуються гідроксид або оксид міді (II), гідроксид або оксид міді (I), гідроксид або оксид срібла, або елементні активовані метали, такі як - активований нікель, нікель Ренея, відновлена мідь, відновлений оксид платини, суміш підігрівается до температури 50°C, витримується при цій температурі тривалий період часу.

Протягом цього періоду, переважно поступово, додається луг, щоб витримувати pH не нижче 7 і не вище 9, з суміші фільтрування видаляється каталізатор, суміш нейтралізується відповідною кислотою, випаровується при зниженому тиску, залишок охолоджується, кристали пентаеритриту, що випали, відділяються фільтруванням.

Недоліками цього способу є: велика тривалість і складність технологічного процесу, викликана необхідністю контрольованого поступового введення луку в реакційну суміш; виділення великої кількості водню при застосуванні оксидів; необхідність нейтралізації реакційної суміші і визначен-

ня моменту введення кислоти в реакційну суміш; підвищена корозія стінок випарних апаратів при випаровуванні реакційної суміші, що містить мурашину кислоту.

Експериментальним шляхом нами встановлено, що при внесенні активованих металів до реакційної суміші в період утворення пентаеритриту, вихід пентаеритриту знижується унаслідок того, що каталізатор прискорює реакцію диспропорціонування формальдегіду з одержанням мурашиної кислоти і метанолу значно сильніше, ніж реакцію відновлення пентаеритрози (триметилолоцетового альдегіду) формальдегідом з одержанням пентаеритриту, бо її швидкість тепер визначає швидкість реакції альдольної конденсації ацетальдегіду з формальдегідом, в якій утворюється пентаеритроза, і яку метал не каталізує. Тому каталізатор слід вносити до реакційної суміші після практичного завершення реакції утворення пентаеритриту. При температурі нижче 60-70°C і pH менше 12 реакція реакції ретроальдольного розщеплювання цукрів і диспропорціонування альдегідів, що утворюються при розщепленні, протікають дуже поволі, що приводить до значного збільшення тривалості процесу.

В той же час при використанні 30-50% надлишку луку, проти стехіометрично необхідного для утворення пентаеритриту, і внесенні всієї кількості луку на початку реакції ацетальдегіду і формальдегіду, тривалість реакції утворення пентаеритриту при температурі від 15 до 40°C скорочується до 90-30 хвилин, залежно від способу введення ацетальдегіду в реактор.

Після завершення утворення пентаеритриту залишається така кількість луку, якої достатньо для реакцій залишків формальдегіду і цукрів.

При введенні лужної реакційної суміші в апарати випарної установки, в яких знаходиться мідь, що попередньо одержана відновленням оксиду міді (II) формальдегідом і використовується багаторазово, в кількості 1,0-5,0 кг/м³ об'єму апаратів, нагріванні і випаровуванні суміші при температурі кипіння до 110-120 °C (при атмосферному тиску), реакції залишків формальдегіду і цукрів проходять швидко і повністю завершуються протягом процесу випаровування. При цьому продукти, що офарблюють, не утворюються, - реакційна суміш залишається прозорою і безбарвною.

Лужна реакційна суміш не викликає корозії апаратів випарної установки і при випаровуванні автоматично нейтралізується до pH 7-8, що виключає необхідність використання кислоти для нейтралізації.

Соковий конденсат не містить речовин, які в лужному середовищі вступають в реакцію з утворенням фарбувальних речовин, і може використовуватися замість води в реакції одержання пентаеритриту і для промивки кристалів при фільтруванні пентаеритриту.

Перекристалізований в демінералізованій воді пентаеритрит має низьку кольоровість від 100 до 200 одиниць за шкалою АРНА.

Приклад 1. У апарат, місткістю 10 м³, заливається 432 л формаліну, з масовим змістом формальдегіду 37% і метанолу 7%, 4582л води і 965л

водного розчину гідроксиду натрію з масовим змістом 30%. Розчин охолоджується до температури 15 °С. Потім протягом однієї години при перемішуванні і охолодженні реакційної суміші в апарат рівномірно заливається 227 л ацетальдегіду з масовим вмістом 99%. При введенні ацетальдегіду температура реакційного розчину змінюється від 15 до 40 °С. Після завершення введення ацетальдегіду лужна реакційна суміш поступає у випарну установку, в апаратах якої знаходиться мідь, отримана відновленням оксиду міді (II) формальдегідом у водному розчині гідроксиду натрію, в кількості 3,2 кг/м³ об'єму апаратів. Мідь використовується багаторазово. Лужна реакційна суміш випарюється при атмосферному тиску до температури кипіння 110 °С і щільності 1400 кг/м³ при цій температурі. Залишок після випарювання виводиться з випарного апарату через фільтр, щоб мідь залишалася в апараті. Випарувана реакційна суміш з рН 7,5, охолоджується до температури 20 °С. Осад кристалів пентаеритриту і дипентаеритриту, що випав, фільтрується, віджимається і промивається фільтратом, отриманим при фільт-

руванні очищеного продукту. Промитий продукт перекристалізується в демінералізованій воді, фільтрується, віджимається, промивається демінералізованою водою і висушується. Виходить 556 кг готового продукту, з показником кольоровості за шкалою АРНА 100. Вихід продукту 80% в розрахунку на ацетальдегід.

Приклад 2. Процес проводиться у умовах прикладу 1, з тією відмінністю, що замість води, що вноситься на початку процесу перед подачею ацетальдегіду, а також замість демінералізованої води при перекристалізації і промиванні очищеного пентаеритриту, використовується соковий конденсат, одержаний при випаровуванні реакційної суміші. Виходить 562 кг готового продукту, з показником кольоровості за шкалою АРНА 100. Вихід продукту 81 % в розрахунку на ацетальдегід.

Приклад 3-6. Процес проводиться у умовах прикладу 1, з тією відмінністю, що мольне відношення ацетальдегіду і формальдегіду, ацетальдегіду і гідроксиду натрію, а також кількість міді обираються відповідно до таблиці.

Таблиця

Приклад	Кількість, л			Кількість міді, кг/м ³	Вихід продукту, %	Кольоровість АРНА
	формаліну	ацетальдегіду	розчину NaOH			
3	390	227	896	1,0	74	150
4	390	227	920	3,0	75	100
5	432	227	1030	5,0	83	100
6	432	227	950	1,0	81	150
7	411	227	980	3,0	77	100

Джерела інформації:

1. Berlow E., Barth R.H., Snow J.E. The pentaerythritols. - New York.; Reinholds Publ. Corp., 1958. - 317p.

2. Brochard J. E. Pentaerythritol. Fabrication, proprietes et emplois dans l'industrie des resines // Rev. prod. chim. - 1959. - Vol.6. - P.7-12.

3. Пакулин В. В., Азова Т. А., Гулевич П. Е. и др. Редокс-метрический метод контроля синтеза пентаэритрита // Пластмассы - 1977. - №7. - С.50-51.

4. А. с. 503844 СССР, МПК С07С29/38. Способ получения пентаэритрита / Пакулин В. В., Скалкин

В. А., Гулевич П. Е. и др. - Заявл. 08.10.73. : Оpubл. 25.02.76.

5. Пат. 2186272 США, МПК С07С31/24. Process for the preparation of pentaerythritol / Wyler J. A. - Заявл. 07.04.38: Оpubл 09.01.40.

6. Пат. 2206379 США, МПК С07С31/24. Preparation of pentaerythritol / Wyler J.A. - Заявл. 27.04.39: Оpubл 02.06.40.

7. Пат. 2240734 США, МПК С07С31/24. Process for the preparation of pentaerythritol / Wyler J.A. - Заявл. 28.03.40. - Оpubл. 06.05.41.

8. Пат. 2329514 США, МПК С07С31/24. Preparation of pentaerythritol. / Cox R.F.B. - Заявл. 29.06.40. - Оpubл. 14.09.43.