

Príprava pentaerytritolu dis kontinuitným spôsobom

Š. HOLEČKO, Š. ĎURAŠ

Chemko, n. p., závod Strážske

Sledovali sa kvantitatívne závislosti výťažku technického pentaerytritolu od molárneho pomeru a koncentrácie aldehydov v reakčnom roztoku pri diskontinuitnom spôsobe prípravy pentaerytritolu. V oblasti molárnych pomerov acetaldehyd : formaldehyd : kysličník vápenatý 1 : 4 : 0,6 až 1 : 5,5 : 0,6 sa zistili závislosti medzi výťažkom a uvedenými parametrami pri dodržaní spôsobu prípravy, ktorý je v praxi použiteľný. Maximálne výťažky sa získali pri molárnom pomere aldehydov 1 : 5 a pri koncentrácii 7 %.

Pri priemyselovej výrobe pentaerytritolu sa ako základné suroviny používajú acetaldehyd a formaldehyd, ktoré reagujú vo vodnom prostredí za prítomnosti alkalického kondenzačného činidla, najčastejšie kysličníka vápenatého (—) [1; str. 4].

Teoretický molárny pomer acetaldehydu k formaldehydu a kysličníku vápenatému je 1 : 4 : 0,5. Pri diskontinuitnom spôsobe výroby sa pracuje s molárnym pomerom v rozmedzí 1 : 4 : 0,55 až 1 : 5 : 0,65 [1; str. 11] a pri celkovej koncentrácii aldehydov v reakčnej sústave 8—20 % [2]. Vyššie molárne pomery, napríklad 1 : 5 až 1 : 10, používajú sa pri kontinuitnej výrobe [3—5].

Účelom našej práce bolo objasniť na laboratórnej príprave, do akej miery molárne pomery reagujúcich zložiek a ich celková koncentrácia v reakčnej sústave ovplyvňujú pri diskontinuitnej príprave výťažok pentaerytritolu.

Experimentálna časť

Pri pokusoch sme pracovali s molárnym pomerom acetaldehydu ku kysličníku vápenatému 1 : 0,6. Molárny pomer acetaldehydu k formaldehydu sme menili od 1 : 4 po 1 : 5,5 pri 7, 11 a 15 % koncentrácii aldehydov v reakčnej sústave. Použili sme tieto chemikálie:

Acetaldehyd — 99 % technický produkt (Lachema, n. p.), zriedený destilovanou vodou na 10—20 % roztok.

Formaldehyd — 30 % vodný roztok, výrobok n. p. Chemko, Strážske, podľa ČSN 66 1411.

Kysličník vápenatý — pálené vápno z lomu Margecany, okr. Spišská Nová Ves. Zloženie vápna sa stanovilo komplexometricky [6]: CaO 97,3 %, MgO 0,95 %, Fe₂O₃ 0,65 %, SiO₂ 0,46 %, R₂O₃ 0,87 %, strata žíhaním 1,59 %.

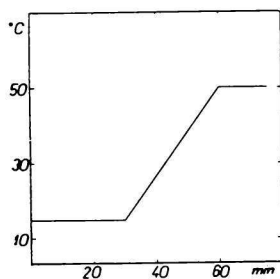
Kondenzácia

Pretože kondenzácia je najdôležitejšia a pritom veľmi citlivá fáza pri príprave pentaerytritolu, podrobnejšie opisujeme podmienky, pri ktorých sme pracovali.

Celková váha reakčnej sústavy pri jednotlivých pokusoch bola 1000 g. Kondenzácia sa uskutočnila v trojhrdlej sklenej banke. Obsah banky sa miešal pri 160 ot./min. Banka sa uzavrela a odvzdušňovalo sa cez spätný chladič. Teplota sa udržiavala pomocou termostatu cirkuláciou vody cez had z nehrdzavejúcej ocele, ponorený do banky.

V banke sme najprv vyhasili vápno destilovanou vodou. Potom sme obsah schladili na 15 ± 1 °C a pridali sme roztok formaldehydu. Teplotu sme opäť vyrovnali na 15 ± 1 °C a začali sme s dávkovaním acetaldehydu po dobu 30 minút pri tej istej teplote. Po nadávkovaní acetaldehydu sme teplotu reakčnej zmesi rovnomerne zvyšovali z 15 °C na 50 ± 1 °C počas 30 minút. Pri 50 °C sme reakčnú zmes udržiavali do začiatku zmeny sfarbenia reakčného roztoku z farby šedej do žltozelenej. Zmena sfarbenia pri 50 °C nastala po 5 až 37 minútach. Vlastná zmena sfarbenia trvala 1 až 2 minúty. Pri zmene sfarbenia poklesla koncentrácia aldehydov pod 0,05 %. Ďalšie predĺžovanie reakcie po zmene sfarbenia reakčného roztoku zhoršuje výťažok pentaerytritolu. Priebeh teploty počas kondenzácie je znázornený na obr. 1.

V priebehu zmeny sfarbenia sme reakčný roztok okyslili 75 % kyselinou sírovou p. a. Množstvo pridávanej



Obr. 1. Teplota reakčného roztoku počas kondenzácie. Na osi úsečiek: trvanie kondenzácie v minútach od začiatku pridávania acetaldehydu po zrážanie kyselinou sírovou; na osi poradnic: teplota reakčného roztoku v °C.

kyseliny sme počítali podľa množstva použitého kyslíčnika vápenatého. Po pridaní kyseliny mal roztok konečné pH $2,0 \pm 0,1$ pri 20 °C. Pri okyslení sa vyzrážal síran vápenatý, ktorý sme odfiltrovali a premyli destilovanou vodou teplou 50—70 °C.

Príklad uskutočnenia a vyhodnotenia pokusu

Molárny pomer acetaldehydu k formaldehydu a kyslíčniku vápenatému bol 1 : 4,75 : 0,6. Koncentrácia aldehydov v reakčnej sústave bola 11 %. Celková váha aldehydov bola 110 g, kyslíčnika vápenatého 20 g, zvyšok do 1000 g bola voda. Celková doba reakcie od začiatku dávkovania acetaldehydu po vyzrážanie bola 75 minút. Spotreba 75% kyseliny sírovej na vyzrážanie vápnika bola 28,7 ml, konečné pH bolo 1,95. Na premytie síranu vápenatého sme použili 200 ml 50—70 °C teplej vody v štyroch dávkach. Celkový objem reakčného roztoku s premyvacou vodou bol 1100 ml. 100 ml reakčného roztoku sme odparili do sucha za vákuu pri 45—55 °C. Odparok sme premyli 50 ml metanolu v troch dávkach pri 20 °C, čím sa vyextrahovali vedľajšie produkty. Zvyšok je pentaerytritol, ktorý obsahuje menšie množstvo dipentaerytritolu. Stanovili sme v ňom popol, bod topenia na mikrovýhrevnom bloku prístrojom Boetius a obsah hydroxylových skupín acetyláciou [7, 8]. Rozpustnosť pentaerytritolu v metanole pri 20 °C je 0,6 g/100 ml [1; str. 27]. Bod topenia braný ako stred počiatku a konca topenia bol 228 °C. Obsah hydroxylových skupín bol 47,80 %. Výťažok izolovaného produktu počítaný ako pentaerytritol na acetaldehyd bol 76 %.

Výsledky a diskusia

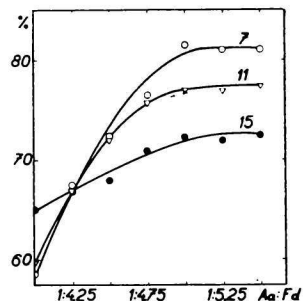
Dosiahnuté výsledky sú uvedené na obr. 2. Smerodajná odchýlka výťažkov, vypočítaná podľa [9] na základe piatich pokusov uskutočnených za rovnakých podmienok, je 1,8 %.

Ako z výsledkov vidieť, výťažok pentaerytritolu závisí od molárneho pomeru acetaldehydu k formaldehydu a od koncentrácie aldehydov v reakčnom systéme. Je pozoruhodné, že v okolí molárneho pomeru 1 : 4,30 nezávisí výťažok od koncentrácie aldehydov v skúmanom rozsahu a pri pomere 1 : 4,0 je vyšší výťažok pri vyššej koncentrácii aldehydov.

Obr. 2. Závislosť výťažku technického pentaerytritolu od molárneho pomeru acetaldehydu k formaldehydu pri 7, 11 a 15 % koncentracii aldehydov v reakčnom systéme.

Na osi úsečiek: molárny pomer acetaldehydu a formaldehydu; na osi poradnic: výťažok v percentách počítaný na množstvo použitého acetaldehydu.

Krivka 7: 7 % aldehydov v reakčnom systéme; krivka 11: 11 % aldehydov v reakčnom systéme; krivka 15: 15 % aldehydov v reakčnom systéme.



Podľa údajov z literatúry [2, 10—12] dosahujú sa vyššie výťažky s nadbytočným množstvom formaldehydu pri nižšej koncentrácii aldehydov, čo dosiahnuté výsledky tiež potvrdzujú. Pri príprave pentaerytritolu diskontinuitným spôsobom je dôležité poznať závislosti medzi molárnym pomerom aldehydov a ich koncentráciou a výťažkom. Výsledky, ako ich uvádzame na obr. 2, zahrnujú pracovné podmienky, ktoré prichádzajú do úvahy pri diskontinuitnej výrobe pentaerytritolu.

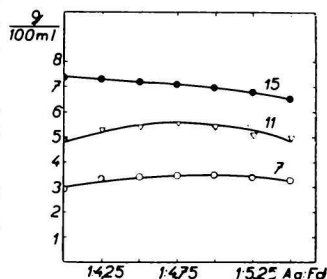
Vplyv molárneho pomeru a koncentrácie aldehydov sa prejavil aj na kondenzačnej dobe a na kvalite pentaerytritolu (tab. 1—3).

Ako ukazujú body topenia a obsah hydroxylových skupín (tab. 1 a 2), so stúpajúcim molárnym pomerom formaldehydu stúpa obsah pentaerytritolu a klesá podiel dipentaerytritolu. Je to v súlade s údajmi v literatúre [4, 5, 13].

Zaujímavé je porovnanie obsahu pentaerytritolu v reakčnom roztoku, znázornené na obr. 3, s obr. 2, znázorňujúcim výťažok pentaerytritolu. Z týchto dvoch obrázkov možno určiť najvhodnejšiu oblasť molárneho pomeru alde-

Obr. 3. Závislosť množstva technického pentaerytritolu v g/100 ml reakčného roztoku od molárneho pomeru acetaldehydu k formaldehydu pri 7, 11 a 15 % koncentracii aldehydov v reakčnom systéme. Na osi úsečiek: molárny pomer acetaldehydu k formaldehydu; na osi poradnic: množstvo technického pentaerytritolu v g/100 ml reakčného roztoku

Krivka 7: 7 % aldehydov v reakčnom systéme; krivka 11: 11 % aldehydov v reakčnom systéme; krivka 15: 15 % aldehydov v reakčnom systéme.



hydov a ich koncentráciu s ohľadom na výťažok pentaerytritolu. Z výsledkov vyplýva, že maximálne výťažky sa dosahovali pri molárnom pomere aldehydov 1 : 5 a pri ich koncentrácii 7 %. Výsledky pokusov upresnili závislosť medzi výťažkom pentaerytritolu, molárnym pomerom aldehydov a koncentráciou aldehydov v reakčnom systéme.

Tabuľka 1

Body topenia izolovaného technického pentaerytritolu

| Koncentrácia aldehydov % váh. | Molárny pomer acetaldehydu k formaldehydu | | | | | | |
|-------------------------------------|---|----------|---------|----------|---------|----------|---------|
| | B. t. °C | | | | | | |
| | 1 : 4,0 | 1 : 4,25 | 1 : 4,5 | 1 : 4,75 | 1 : 5,0 | 1 : 5,25 | 1 : 5,5 |
| 7 | 224 | 225 | 227 | 230 | 234 | 237 | 238 |
| 11 | 220 | 226 | 224 | 228 | 233 | 236 | 234 |
| 15 | 223 | 224 | 225 | 231 | 227 | 235 | 237 |

Tabuľka 2

Stanovený obsah hydroxylových skupín v technickom pentaerytritole

| Koncentrácia aldehydov % váh. | Molárny pomer acetaldehydu k formaldehydu | | | |
|-------------------------------------|---|---------|---------|---------|
| | Obsah hydroxylových skupín % váh. | | | |
| | 1 : 4,0 | 1 : 4,5 | 1 : 5,0 | 1 : 5,5 |
| 7 | 47,24 | 47,53 | 47,80 | 48,12 |
| 11 | 47,00 | 47,60 | 47,92 | 48,10 |
| 15 | 47,18 | 47,38 | 47,86 | 48,00 |

Tabuľka 3

Trvanie kondenzácie v minútach

| Koncentrácia aldehydov % váh. | Molárny pomer acetaldehydu k formaldehydu | | | | | | |
|-------------------------------------|---|----------|---------|----------|---------|----------|---------|
| | Minúty | | | | | | |
| | 1 : 4,0 | 1 : 4,25 | 1 : 4,5 | 1 : 4,75 | 1 : 5,0 | 1 : 5,25 | 1 : 5,5 |
| 7 | 85 | 87 | 87 | 89 | 88 | 91 | 97 |
| 11 | 72 | 76 | 77 | 75 | 79 | 80 | 86 |
| 15 | 65 | 68 | 72 | 74 | 80 | 84 | 91 |

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНТАЭРИТРИТОЛА ПЕРЕЫВНЫМ МЕТОДОМ

Ш. Голечко, Ш. Дюраш

Хемко, н. п., завод Стражске

При получении пентаэритрита перывным методом изучалась количественная зависимость выхода технического пентаэритрита от молярного отношения и концентрации альдегидов в реакционном растворе. В интервале молярных отношений ацетальдегида к формальдегиду, к окиси кальция 1 : 4 0,6 — 1 5,5 0,6 были найдены соотношения между выходом и приведенными параметрами, сохраняя способ получения, применимый на практике.

*Preložila T. Dillingarová*DARSTELLUNG VON PENTAERYTRITOL
DURCH EIN DISKONTINUIERLICHES VERFAHREN

Š. Holečko, Š. Ďuraš

Nationalunternehmen „Chemko“, Strážske

Es wurde die Abhängigkeit der Ausbeute des technischen Pentaerytritols vom Molverhältnis und von der Konzentration der Aldehyde in der Reaktionslösung quantitativ untersucht, u. zw. bei dem diskontinuierlichen Herstellungsverfahren von Pentaerytritol. Im Bereich der Molverhältnisse von Acetaldehyd, Formaldehyd und Calciumoxid von 1 : 4 : 0,6 — 1 : 5,5 : 0,6 wurde die Abhängigkeit der Ausbeute von den angeführten Parametern bei Einhaltung eines in der Praxis anwendbaren Herstellungsverfahrens ermittelt.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Berlow E., Barth R., Snow J., *The Pentaerythritols*. Reinhold Publishing Corporation-New York 1958.
2. Prodinge W., *Litt. chem. Forsch. Inst. Ind. Oesterr.* **3**, 91 (1949).
3. *Celanese Corporation of America*: Brit. pat. 742 159 (1952).
4. Jackson H., Jones G. G., Brit. pat. 599 357 (1948).
5. *Imperial Chemical Industries Ltd.*: NSR pat. 879 093 (1950).
6. Cheng K. L., Kurtz T., Bray R. H., *Anal. Chem.* **24**, 1640 (1952).
7. Jureček M., *Organická analyza II*, 276. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.
8. Prospekt firmy Chemcell, Canadian Chemical Company, Limited, 1962.
9. Felix M., Bláha K., *Matematickostatistické metody v chemickém průmyslu*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1962.
10. BIOS Final Report No 1217.
11. Bludworth J. E., U. S. pat. 2 333 696 (1943).
12. Salkind M., Ahern M., Albert A., *Ind. Eng. Chem.* **50**, 8 1106 (1958).
13. Friederich W., Brün W., *Ber.* **63**, 2681 (1930).

Do redakcie došlo 2. 1. 1964

V revidovanej podobe 3. 7. 1964

*Adresa autorov:**Inž. Štefan Holečko, inž. Štefan Ďuraš, Chemko, n. p., závod Strážske.*