



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

254072

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION CONTINUA DE ALCOHOLIOS POLIVALENTES, PARTICULARMENTE PENTAERITRITA", a favor de la firma alemana Jos. MEISSNER, domiciliada en Köln-Bayenthal, "Oberländer Ufer 184", (Alemania Occidental).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación continua de alcoholes polivalentes, particularmente pentaeritrita.

- Es conocido preparar alcoholes polivalentes mediante condensación aldólica en medio alcalino y subsiguiente reacción según Cannizzaro. El mecanismo reaccional de la preparación de pentaeritrita por esta vía, a base de formaldehído y acetaldehído ha sido descrito por Tollens y Wigand (Ann, 265 (1891) 316 a 349). Meissner logró por vez primera la preparación continua de pentaeritrita. Fue revelada en la memoria de Patente Alemana Nº 538.916. Forma la base para la producción económica de alcoholes superiores y, particularmente, de pentaeritrita y polipentaeritritas en las explotaciones técnicas en gran escala en la que se fundamentan todos los procedimientos de conden-
- 5.
- 10.
- 15.



254072

sación ulteriores que operan de modo continuo.

Como sea que esta preparación abarca un complejo de reacciones secundarias que estorban mas o menos, difícilmente apreciable de una ojeada, la solicitante se planteó primero

5. el problema de aclarar ulteriormente de modo científico y en virtud de métodos nuevos y mas exactos de caracter análtico, desarrollados ex profeso para esta finalidad, no solamente en relación con la pentaeritrita, sinó asimismo de la pentaeritrosa, así como de los correspondientes homólogos y formaldehido. Los resultados de estas investigaciones han conducido a valiosos conocimientos, a base de los cuales ha sido desarrollado el nuevo procedimiento descrito a continuación, para la preparación de alcoholes superiores a base de aldehidos mediante condensación aldólica y subsiguiente reacción, según Cannizzaro.
- 10.
- 15.

Constituye el objeto de la invención un procedimiento para la preparación continua de alcoholes superiores por condensación aldólica de formaldehido con un aldehido superior y subsiguiente reacción según Cannizzaro en medio alcalino.

20. Al efecto entran en consideración, aparte de acetaldehido, por ejemplo propionaldehido, butiraldehido, isobutiraldehido, así como todos los demás aldehidos, eventualmente también substituibles de cualquier modo que, aparte del grupo aldehido, presenten un átomo de carbono apto para la condensación aldólica.
- 25.

Se caracteriza porque los aldehidos son mezclados en presencia de un hidróxido básico, tal como hidróxido cálcico, en un recipiente mezclador, o bien en varios recipientes mezcladores, en disposición sucesiva, durante tanto tiempo como se requiera hasta que la transposición de formaldehido sea de

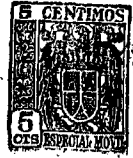
- 30.

254072¹⁰⁰¹¹⁵



- unas 1,6 a 3,6 moles de HCHO por mol de acetaldehído, o bien de un 40 a un 90% de la cantidad de formaldehído teóricamente necesaria en el caso de aldehídos aun más elevados, y porque seguidamente la mezcla reaccional es transportada ulteriormente de tal manera que todas las porciones de mezcla de la misma edad, calculada a partir de la salida de los recipientes pre-reaccionales, solo recorren longitudes de recorrido prácticamente iguales dentro del espacio reaccional, llegando a causa de ello en espacios de tiempo aproximadamente iguales a la salida del espacio reaccional. Por lo tanto se evita, según la invención, que en esta segunda fase reaccional porciones individuales de la mezcla reaccional conducida continuamente a través del mismo gocen, por cualesquiera razones, de un tiempo de permanencia esencialmente más largo que otras porciones. Si se cuida de la observación de esta condición es entonces indiferente por lo demás si que la instalación presente solo un espacio reaccional único o una pluralidad de espacios reaccionales dispuestos en serie.
5. 10. 15.

- De esta manera se logra, según análisis, alcanzar un rendimiento total de un 90%, aproximadamente, del teórico de los alcoholes superiores deseados (verbigracia, pentaeritrita, dipentaeritrita, dimetildimetilolmetano, etc.). Es notable que las posibles reacciones secundarias son impedidas de la manera más amplia, de modo que incluso con aplicación de un exceso mayor de formaldehído, tal como de 6 moles o más, la transposición teórica (por ejemplo 4 moles de formaldehído por mol de acetaldehído) no sea prácticamente rebasada en ese caso por la transposición de formaldehído. Aparte del elevado rendimiento así logrado, referido al formaldehído, es reducida a un mínimo, ante todo, la formación de suciedades
20. 25. 30.



254072

siruposas. Puesto que dichas sociedades, al elaborar ulteriormente la solución, hacen imposible la obtención de las porciones restantes del producto deseado, resulta que en virtud de este procedimiento hay un rendimiento adicional.

5. El procedimiento se basa en el conocimiento de que en la preparación continua de alcoholes superiores se pueden distinguir dos fases reaccionales, o sea la condensación aldólica y la reacción de Cannizzaro, de las cuales la primera transcurre rápidamente, en cambio la segunda va mas despacio, y que en esta segunda fase reaccional tiene que evitarse el remezclado de porciones de mezcla de edad esencialmente distinta que repercute desventajosamente, de modo drástico, ya que el rendimiento disminuye, se manifiestan reacciones secundarias que estorban y aumenta la formación de sociedades siruposas.
- 10.
15. El procedimiento se lleva a cabo, en una forma preferida, de modo que los aldehidos y el álcali pasan continuamente a través de uno, o varios, recipientes mezcladores, permaneciendo en los mismos durante tanto tiempo como para que el formaldehido haya quedado transpuesto por un 40 a un 90%, aproximadamente, del teórico, siendo ulteriormente conducidos desde allí, continuamente, a un espacio reaccional de sección transversal mas reducida, cuya longitud es tal que la reacción, según Cannizzaro, quede terminada a la temperatura ajustada cuando la mezcla reaccional alcanza la abertura de salida del citado espacio reaccional. Como espacio reaccional de sección transversal mas reducida se puede seleccionar, por ejemplo, un tubo largo cuyo diámetro sea tal que en la mezcla de líquidos que pasen a su través no puedan desarrollarse esenciales diferencias de convección. Lo más importante es: que de esta
- 20.
- 25.
- 30.



254072

- manera se evita que tambien puedan formarse porciones de solución de gran edad, influyendo en virtud de ello, al mezclarse con las porciones de menor edad, en la reacción en sentido indeseable. Aparte de un tubo largo resulta utilizable, como es natural, cualquier otro dispositivo que impida un mezclado de porciones de solución de edad esencialmente diferente en la segunda fase reaccional. Así puede pensarse por ejemplo en un aparato tubular de diámetro mayor que esté provisto de convenientes piezas empotradas.
- 5.
10. Para la preparación de pentaeritrita se utiliza formaldehído y acetaldehído. Es ventajoso aplicar acetaldehído recién destilado. Se obtiene monopentaeritrita, dipentaeritrita y polipentaeritrita que son separables según métodos conocidos.
- La proporción cuantitativa de monopentaeritrita a dipentaeritrita y polieritritas puede ser regulada por diversas medidas.
- 15.
1. Se puede modificar la proporción molar de formaldehído a acetaldehído.
- El empleo de 4 moles de formaldehído por mol de acetaldehído da un producto final rico en dipenta y polipenta. En cambio, utilizando una proporción molar de 8 : 1 y mas allá de ello, se obtiene entonces productos pobres en dipenta y polipenta.
- 20.
2. El empleo de variados medios de condensación produce un desplazamiento del contenido en di- y polipenta. Por ejemplo, causa, con condiciones por lo demás idénticas, el empleo de cal como medio de condensación, un contenido en di- y polipenta mas bajo que el empleo de lejía de sosa.
- 25.
3. También influye la realización del proceso de condensación en la proporción de pentaeritrita a di- y polipentaeri-
- 30.

254072



- trita. Al llevar a cabo el procedimiento de la invención, un largo tiempo de permanencia en el primer aparato reaccional causa un aumento del contenido en di- y polipentaeritrita. Cortos tiempos de permanencia en el primer recipiente reaccional se hacen apreciables en el sentido de que disminuye el contenido en di- y polipentaeritrita.
5. Un contenido en di- y polipentaeritrita particularmente reducido es obtenido haciendo reaccionar ulteriormente los aldehidos después de breve mezclado, inmediatamente en un largo tubo reaccional con observación de la condición de evitación de diferencias de convección.
10. 4. Una adición de pentaeritrita a los productos de partida causa un aumento de la di- y polipentaeritrita.
- Para llevar a cabo el procedimiento de la invención son apropiados todos los álcalis usuales para la preparación de pentaeritrita. Se puede utilizar hidróxido de calcio o de bario, lejía de sosa o de potasio. También es posible utilizar otros medios de condensación de efecto alcalino, como por ejemplo sosa, carbonato potásico, hidróxido tetrametilamónico o mezclas tampón.
15. 20. El tamaño y el número de los recipientes de premezclado y asimismo el tiempo de permanencia, o la solución reaccional en la primer fase de condensación, dependen entre otros, como ya se ha dicho, del deseado contenido en dipentaeritrita, pero ante todo de la temperatura ajustada en esta fase. Se han hecho ensayos entre 0° y 60° C. A 0° el tiempo de permanencia en la primer fase de la reacción era desde 1/2 hora a 5 horas; a 60° se seleccionaban tiempos de permanencia de unos cuantos segundos a unos pocos minutos. Se conoce que en la fase prereaccional existe un amplio margen para el tiempo de per-
25. 30.

254072

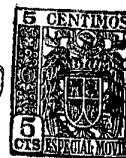


manencia.

- No obstante, el tiempo de permanencia queda sometido, a la temperatura seleccionada en la primer fase reaccional, a la limitación de que se debe transponer a lo sumo un 90% de la cantidad teórica de formaldehído. También en la segunda fase reaccional se puede seleccionar diversas temperaturas. Aquí se operaba entre 20 y 55°. Sin embargo queda estrechamente limitado el tiempo de permanencia de la solución en el equipo de aparatos. La citada permanencia en este equipo es terminada convenientemente en el momento en que para la formación adicional de, verbigracia, 1% teórico de pentaeritrita o de di-pentaeritrita, se consume, por una permanencia mas prolongada, esencialmente mas de 1% de 4 moles de formaldehído. De esta manera se obtienen los mejores rendimientos referidos al formaldehído. Si se selecciona un tiempo de permanencia mas largo, entonces el rendimiento, referido a acetaldehído, resulta algo mejor, si bien disminuye el rendimiento referido a formaldehído. El tiempo de permanencia que ha de ser preferido depende en lo esencial de los respectivos precios de formaldehído y acetaldehído.

La longitud del tubo reaccional es seleccionada de modo correspondiente, haciéndolo posible, interrumpir la reacción exactamente en el justo momento.

- El empleo de una temperatura reaccional de 20°C hace necesario un volumen relativamente grande del equipo de aparatos para la segunda fase reaccional. Puesto que de la aplicación de temperatura mas alta de, por ejemplo, 40°C, con empleo de hidróxido cálcico como medio de condensación, y 50°C con empleo de lejía de sosa como medio de condensación, no depende un empeoramiento del rendimiento en el presente procedi-



254072

miento, sino mas bien una mejora del rendimiento, resultan estas temperaturas preferibles debido a la disminucion de los aparatos, posible a consecuencia de ello.

5. Bajo condiciones por lo demas iguales, se necesita para la terminacion de la segunda fase reaccional, en la condensacion por cal a 40°, por ejemplo 30 minutos, y en cambio a 20° 5 horas, aproximadamente.

10. Aunque en la memoria de patente inglesa N° 757.564 ya se tom6 en consideracion la posibilidad de un remezclado de los componentes reaccionales, no obstante ha sido considerada como dudosa por ignorancia de las condiciones reales, solamente durante un breve tiempo de arranque.

15. En esta memoria de patente se dice en la pag. 2, linea 100 y siguientes, "conviene que la solucion reaccional entre en el recipiente reaccional antes de que haya alcanzado su temperatura reaccional maxima de modo que la temperatura vaya subiendo cuando atraviere la parte inferior de la caldera, a consecuencia de lo cual se produce poco remezclado en virtud de conveccion termica en la porcion mas baja de la caldera". De esta descripcion ya resulta que la construccion de aparatos
20. seleccionada solo conduce a un resultado en el que de todos modos tiene lugar un cierto remezclado.

25. De los ejemplos se desprende claramente que para el ulterior transcurso de la reaccion, o sea ante todo, para la segunda parte de la reaccion, no se han tomado medidas algunas para impedir un remezclado. En este ejemplo esta indicado que la temperatura en el fondo del reactor es de 60° en tanto que prevalecen, a consecuencia de irradiacion termica, de 54,4°
30. en la parte superior del reactor. Puesto que en el reactor descrito prevalece en la parte superior una temperatura mas baja



254072

que en el fondo, no se puede impedir aquí una convección térmica considerable y por lo tanto de ninguna manera un considerable remezclado. Los propios inventores de la patente manifiestan como antes se ha dicho, que en su aparato reaccional

5. puede acaso evitarse en cierto grado la convección térmica y el remezclado relacionado con ella, solamente cuando la temperatura de la solución al pasar por la caldera vaya subiendo de abajo a arriba. Pero los solicitantes juzgaban necesaria esta condición solamente en la porción mas inferior del aparato reaccional.
- 10.

En esta invención de ahora el procedimiento de condensación continua proporciona una serie de ventajas frente a los procedimientos conocidos hasta el presente. Los rendimientos de condensación determinados mediante análisis están situados a un 90% (pentaeritrita mas dipentaeritrita), referidos al acetaldehído. Una ventaja particular consiste en el hecho de que los rendimientos, referidos a HCHO, mediante recuperación de formaldehído, queden situados igualmente a un 90% incluso en el caso de que se utilice un exceso considerable de formaldehído.

20.

Hay otra ventaja en el hecho de que los altos rendimientos de condensación antes indicados son logrados también si se opera con solución de condensación relativamente concentrada. El volumen reaccional para la misma cantidad de pentaeritrita es de, por ejemplo, en el procedimiento británico antes citado, 2,02 litros frente a 1.1 litros que puede ser aplicado en el procedimiento de esta invención. Para la recuperación de formaldehído y la elaboración ulterior de la solución de condensación, el operar con soluciones concentradas ofrece

25.

ventajas en virtud del ahorro de energías y aparatos.

30.

ventajas en virtud del ahorro de energías y aparatos.

254072

10



- Es fácil comprender que una solución con concentración K/2 requiere para la expulsión del formaldehído dos veces el vapor requerido para una concentración K. Tampoco hace falta aclaración ulterior de que una solución que por unidad de pentaeritrita tenga el doble de agua requiera en la evaporación mas del doble de vapor que una solución con simple contenido de agua. Lo analogo es válido para las dimensiones de aparatos. De ninguna manera se sobreentendía que resulta posible obtener los buenos rendimientos antes indicados, incluso en solución relativamente concentrada, sinó constituye esto una ventaja particular del procedimiento. Que a la aplicación de concentraciones tan elevadas (verbigracia 1.1 litros por mol de acetaldehído) se oponen dificultades, se puede conocer por la Memoria de patente sueca 125.950. En ella se expone, a base de ejemplos numéricos, que la indeseada coloración amarilla (reacciones accesorias indeseadas) con la concentración aplicada en la presente, ya se manifestará a los 4 a 5 minutos. Pero, como sea que según el procedimiento sueco resultan necesarios tiempos reaccionales de 20 a 30 minutos no resulta ventajoso, como indican Skorblom y colaboradores, operar a esta concentración. Aquí se propone claramente la superioridad del procedimiento de la presente invención. Los autores suecos de la antes mencionada patente estiman necesaria una dilución de 2 litros por mol de acetaldehído, (la misma concentración como la aplicada en la Memoria de patente británica antes citada) para lograr resultados útiles, ya que en este caso la coloración amarilla no se manifiesta sinó al cabo de 30 minutos.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

- Una ventaja ulterior del procedimiento de la invención es que permite operar bajo las mas variadas condiciones de condensación. Los buenos resultados antes mencionados son
- 30.

254072



- obtenidos, no solo con lejía de sosa, sinó también con solución de condensación mas altamente concentrada, hidróxido cálcico como medio de condensación. La Memoria de patente británica antes citada remite expresamente a la lejía de sosa como medio de condensación. Es de esperar que con empleo de hidróxido de calcio, incluso con grandes diluciones, se obtengan por este procedimiento resultados malos dado que se inician prematuramente reacciones secundarias. De ello se sabe además que el hidróxido de calcio es un catalizador particular para la formación de azúcar. Resulta tanto mas sorprendente que con el procedimiento de la invención se logra obtener con hidróxido cálcico, incluso con soluciones de condensación mas altamente concentradas, resultados muy buenos.
- 5.
- 10.

- Respecto a la necesidad imprescindible de aparatos, el procedimiento se presenta de modo muy sencillo. El tiempo normal reaccional y con ello el volumen de aparatos pueden mantenerse pequeños. Los aparatos agitadores necesarios representan construcciones de aparatos mas sencillas. Para el tubo que es preferido para la segunda parte de la reacción puede utilizarse un tubo de materia artificial usual en el comercio, por ejemplo a base de polietileno. Puesto que éste es obtenible en grandes longitudes únicamente es necesario arrolar un trozo bastante largo de dicho tubo en un armazón cilíndrico.
- 15.
- 20.

- La elaboración ulterior de las soluciones reaccionales puede tener lugar según los procedimientos conocidos hasta el presente. De las soluciones reaccionales tal como se indican en los ejemplos se puede aislar en forma pura por lo menos el 85% teórico en pentaeritrita y dipentaeritrita.
- 25.

- EJEMPLO 12.- En un recipiente reaccional de 5 litros de contenido, que está provisto de agitación y refrigeración,
- 30.



254072

- se carga bajo dosificación por hora continuamente en corriente homogénea, 21,6 kg. de formaldehído al 30% en peso (216,0 moles), 1,62 kg. de acetaldehído al 98% en peso (36,0 moles) y 1,64 kg. de hidrato de cal al 95% en peso (21,6 moles) que
5. han sido amasados con 7 litros de agua formando una lechada de cal.
- La temperatura es mantenida a 20°. El tiempo de permanencia en el primer recipiente es de 8 minutos.
- Desde el primer recipiente reaccional fluye la solución
10. continuamente a un segundo recipiente reaccional de iguales dimensiones, asimismo provisto de agitador mecánico. La temperatura es mantenida a 20°, el tiempo de permanencia es también de 8 minutos.
- La transformación de formaldehído a la salida del segundo
15. recipiente es de un 70-80%.
- Desde el segundo recipiente reaccional circula la solución a través de un serpentín de 95 metros de largo con diámetro interior de 15 milímetros. El serpentín es calentado desde el exterior con agua atemperada, de modo que la solución en el
20. interior del serpentín, abstracción hecha de los primeros 5 minutos, presenta una temperatura reaccional de 40°.
- El tiempo de permanencia es de 24 minutos. En la solución de condensación obtenida se pueden conseguir por hora 4,1 kg. de pentaeritrita y 0,21 kg. de dipentaeritrita.
25. En la solución están contenidos aun por hora 2,28 kg. de formaldehído y 0,24 kg. de hidrato de cal. Por consiguiente el rendimiento referido a formaldehído es de 92% y de 88% referido a acetaldehído.
- La solución después de abandonar el serpentín pasa a un
30. recipiente mezclador de 5 litros de capacidad en el que es

254072



neutralizada continuamente mediante adición de ácido fórmico (pudiendo asimismo utilizarse ácido sulfúrico o ácido carbónico).

5. Mediante destilación continua con vapor de la solución neutralizada, bajo presión, según la solicitud M 39436 IVb/120, se recupera 2,28 kg. de formaldehído (76,1 moles) en forma de una solución 5-6 molar. El contenido en pentaeritrita al efecto no cambia.

10. EJEMPLO 2º.- Con la misma disposición de equipo de aparatos y las mismas condiciones de ensayo que en el Ejemplo 1º, se carga bajo dosificación continuamente por hora, en corriente uniforme, 21,6 kg. de formaldehído al 30% en peso, (216,0 moles), 1.62 kg. de acetaldehído al 98% en peso (36,0 moles) y 1.75 kg. de sosa cáustica como lejía de sosa al 22,5% en peso (43,2 moles).

15. La transformación de formaldehído a la salida del segundo recipiente es de 70-80%.

20. Después de pasar a través del serpentín de 95 metros de largo y 15 milímetros de diámetro, a una temperatura reaccional de 40º, la solución de condensación que se va presentando contiene 4,2 kg. de pentaeritrita y 0,3 kg. de dipentaeritrita.

25. En la solución están contenidos 2,17 kg. de formaldehído y 7,3 moles de hidróxido sódico. Por consiguiente el rendimiento es, referido al formaldehído, así como al acetaldehído, de 91.5%.

30. Después de abandonar el serpentín pasa la solución a un recipiente mezclador de 5 litros de capacidad en el que es neutralizada de modo continuo con ácido fórmico (o bien ácido sulfúrico o ácido carbónico).



254072

Mediante destilación continua con vapor de la solución neutralizada, bajo presión, según la solicitud M 39436 Ivb/120, se recuperan 2,16 kg. de formaldehído (72 moles) en forma de una solución 5-6 molar. El contenido en pentaeritrita al efecto no cambia.

5.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constatar, que esta solicitud se acoge a los beneficios de prioridad de la solicitud de patente alemana N^o M 39949 IVb/120, depositada el 15 de Diciembre de 1958, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

10.

1.- Procedimiento para la preparación continua de alcoholes polivalentes, particularmente pentaeritrita, mediante condensación aldólica de formaldehído y un aldehído superior en medio alcalino y subsiguiente reacción según Cannizzaro, caracterizado porque los aldehídos, con un catalizador alcalino, pasan constantemente a través de uno o varios recipientes mezcladores, y porque permanecen en ellos durante el tiempo necesario para que el formaldehído haya quedado transpuesto hasta un 40 a un 90% del teórico, y porque seguidamente la mezcla reaccional es transportada continuamente a través de una zona reaccional de tal manera que quede impedida una mezcla de porciones de solución de edad esencialmente diferente en la segunda fase reaccional.

15.

20.

25.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura en la mezcla reaccional es de

254072

100



entre 15 y 55°C.

- 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque en la preparación de pentaeritrita y dipentaeritrita, o bien de polipentaeritritas, se aplica formaldehído, acetaldehído, hidróxido cálcico u otros hidróxidos básicos, a cuyo efecto se puede utilizar por mol de acetaldehído de 4 a 15 moles de formaldehído.
- 5.
- 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el mezclado de los componentes reaccionales, hasta el consumo de un 40 a un 90%, aproximadamente, de formaldehído, es llevado a cabo en un recipiente reaccional de sección transversal grande, mientras que la reacción ulterior se lleva a cabo en uno de sección transversal esencialmente mas pequeña.
- 10.
- 5.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque como recipiente para la reacción ulterior se utiliza un tubo largo, eventualmente arrollado en espirales.
- 15.
- 6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado porque las secciones transversales y las longitudes de espacio mezclador y tubo reaccional son dimensiones absoluta y relativamente tales que el tiempo de permanencia en el primero alcanza hasta el consumo de un 40 a un 90% de formaldehído, y en el segundo hasta la terminación de la reacción.
- 20.
- 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque los recipientes reaccionales, tales como el tubo reaccional, consisten en materia artificial, tal como polietileno.
- 25.
- 8.- Procedimiento para la preparación continua de alco-
- 30.

10 DI

254072



holes polivalentes, particularmente pentaeritrita.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciseis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 10 de Diciembre de 1959.

Jos. MEISSNER.

p. a.

Jos. MEISSNER