

22 MAR. 1963

P - 23.894

e.-P130/13



284114

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 12 de Enero de 1963, con el N^o 284.114

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de JOSEF MEISSNER, entidad alemana, establecida
en Bayenthalgürtel 16-20 KÖln-Bayenthal, Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE ACETALES"

La invención se refiere a un procedimiento para des-
doblarse acetales, especialmente acetales de pentaeritrita
y formaldehído, que se forman en la preparación de la pen-
taeritrita.

5. Es sabido realizar el desdoblamiento de acetales de
pentaeritrita y formaldehído con ácidos minerales, utili-
zando una presión normal y temperaturas hasta unos 105°C,
es decir, hirviendo la solución a desdoblarse bajo presión



atmosférica. La reacción transcurre muy lentamente, de tal manera que el procedimiento no es interesante industrialmente. Esto tanto más cuanto que en el desdoblamiento con ácidos minerales se forman productos intermedios o productos secundarios, que necesitan un nuevo y más difícil desdoblamiento. No obstante, si se deseara acortar el tiempo de reacción, tendría que aumentarse la presión y la temperatura, lo cual tendría, sin embargo, como consecuencia que los ácidos minerales actuarían en forma destructora; así el ácido clorhídrico produciría una cloración parcial de la pentaeritrita, los ácidos nítrico y sulfúrico descompondrían la pentaeritrita y carbonizarían una parte de la materia orgánica. Esta medida, única que parece posible, no puede usarse por lo tanto en la práctica.

En otro procedimiento se llevan los acetales de pentaeritrita y formaldehído en un medio acuoso hasta una temperatura de 150 a 300°C, y se desdoblan en presencia de un catalizador de craquing de petróleos. Un procedimiento como éste exige un tiempo muy largo y espacios de reacción correspondientemente grandes.

En el procedimiento según la invención para desdoblar acetales, especialmente acetales de pentaeritrita y formaldehído, que se forman en la preparación de la pentaeritrita, el desdoblamiento se realiza en solución acuosa de una manera continua y a una temperatura de por lo menos 150°C, preferentemente de 200°C, y bajo una presión elevada correspondientemente a esta temperatura, en presencia de ácido fórmico o de un ácido de actividad semejante, a un pH inferior a 5, preferentemente inferior a 4.

De este modo se evitan las desventajas expuestas



al principio, es decir, la invención proporciona la ventaja extraordinariamente grande de que se obtiene prácticamente sin pérdida, no sólo la pentaeritrita pura contenida en la solución de condensación, sino también la pentaeritrita contenida en los acetales de pentaeritrita y formaldehído, ya que la solución así tratada muestra una capacidad de cristalización desacomunadamente grande y no muestra tendencia a la sobresaturación, de tal manera que se puede obtener pentaeritrita en cantidades especialmente grandes.

En el procedimiento según la invención, la regulación del pH puede tener lugar sólo con ácido fórmico o con otros ácidos de constantes de disociación semejantes en los márgenes de aproximadamente $K_G = 10^{-5}$ a 10^{-1} , como por ejemplo con ácido oxálico, ácido tartárico, ácido benzenosulfónico y ácido sulfuroso.

El procedimiento según la invención se puede realizar de manera diferente. Así, es posible disponer el desdoblamiento de tal manera que la solución de condensación neutralizada después de la separación del formaldehído en exceso, se acidifica con ácido fórmico y el proceso de desdoblamiento se realiza a continuación de la condensación. Pero también es posible por el procedimiento según la invención, tratar pentaeritrita en bruto o unas aguas madres, la cual o las cuales contienen acetales de pentaeritrita y formaldehído, acidificando la solución o las aguas madres y realizando seguidamente el proceso de desdoblamiento; para ello se puede utilizar preferentemente el vapor que resulta en el desdoblamiento, para la separación del formaldehído desde la solución de condensación.



5 Esto puede tener lugar en dos columnas conectadas una tras otra, introduciendo el vapor resultante en la columna de desdoblamiento después de haber sido expandido en un dispositivo reductor si esto fuese necesario, introduciéndolo en la columna de separación para la destilación del formaldehído, mientras el producto (la solución de condensación sensiblemente exenta de formaldehído) se introduce a presión elevada en la columna de desdoblamiento, mediante una bomba o semejantes.

10 Aunque la invención se puede emplear con gran utilidad en todo procedimiento para la preparación de pentaeritrita, se utiliza con especial ventaja allí donde se trabaja sin consideración al porcentaje de los acetales de pentaeritrita y formaldehído formados, es decir, en procedimientos
15 que se realizan en condiciones en las que se forman forzosamente más acetales de pentaeritrita y formaldehído que de ordinario.

20 Tales condiciones son, por ejemplo, una proporción molar más elevada de formaldehído a acetaldehído y/o la utilización de una concentración más alta.

25 Estas y otras características de la invención se infieren de los siguientes ejemplos de realización de la invención; en el primer ejemplo se describe completamente uno de los procedimientos conocidos para la preparación de pentaeritrita, que empieza con la condensación.

Ejemplo 1.

30 En un recipiente de reacción de 1 litro de capacidad que está provisto de medios de agitación y de medios de refrigeración, se introducen por hora, de una manera



continua y en corriente uniforme: 28,6 kilos de formal-
dehído al 30% en peso, 1,62 kilos de acetaldehído de 98%
en peso, 3,85 kilos de agua y 7,6 litros de lejía de sosa
5,68 molar. (proporción molar 1:8, volumen molar 1100 cm³).

5 La condensación se puede realizar en uno, pero tam-
bién en varios recipientes; en el ejemplo presente se uti-
lizan dos recipientes del mismo tipo conectados uno tras
otro.

10 La temperatura en ambos recipientes de reacción se
mantuvo a 42°C.

El tiempo de permanencia en cada reactor ascendió
para la dosificación arriba indicada de 40 litros por hora,
a 1,5 minutos en cada uno.

15 Después del segundo recipiente de reacción la solu-
ción recorrió un serpentín de polietileno. La temperatura
se mantuvo a 45°C. El tiempo de permanencia en el serpen-
tín ascendió a 18,5 minutos.

20 Después de abandonar el serpentín la solución pasó a
un recipiente de mezcla, en el que fué neutralizada o dé-
bilmente acidificada (pH 5 - 6,5) mediante la adición de
ácido (ácido fórmico).

25 Esta solución contenía 4,55 kilos por hora de una
mezcla de pentaeritrita, acetales de pentaeritrita y for-
maldehído y dipentaeritrita, que corresponde a un rendi-
miento total del 93% referido al acetaldehído empleado;
en ella estaban contenidos 14 moles por ciento de formal-
dehído combinado en forma de acetal por mol de acetaldehído.

30 Por lo tanto en la condensación se trabajó con pro-
porciones que producen forzosamente una gran parte de ace-
tales de pentaeritrita y formaldehído. En el procedimiento



de acuerdo con la invención se recomienda una manera de proceder como ésta.

5 Después de la acidificación, se liberó la solución del exceso de formaldehído mediante destilación por arrastre con vapor de agua bajo una presión de 6 a 8 atmósferas efectivas.

10 La solución de condensación de pentaeritrita liberada de formaldehído se llevó entonces de acuerdo con la invención a un pH de 3,8 por medio de un ácido (ácido fórmico) y, después, se sometió al desdoblamiento en una columna de seis platos. Por la cabeza de la columna se entregan 60 litros por hora de solución, mientras al mismo tiempo circulan directamente 12 kilos de vapor a 15 atmósferas efectivas. En el fondo de la columna se recogió la solución de pentaeritrita ahora sensiblemente exenta de formaldehído combinado, mientras que por la cabeza de la columna salieron aproximadamente 12 kilos por hora de una mezcla de vapor de agua y formaldehído.

15 Del producto de caldera de la columna se puede obtener pentaeritrita juntamente con dipentaeritrita en una forma muy pura con propiedades de cristalización extraordinarias.

25 La solución que fluye de la columna, contenía, referido al acetaldehído empleado, 90% de pentaeritrita pura y aproximadamente 2% de dipentaeritrita y está sensiblemente exenta de formaldehído combinado.

Ejemplo 2

30 Una solución acuosa preparada a partir de pentaeritrita en bruto que contiene 143 g por litro de pentaeri-

84114



trita en bruto con 1,7% de formaldehído combinado y 4 g por litro de dipentaeritrita, se llevó de acuerdo con la invención y por medio de ácido fórmico hasta un pH de 4,0 y, después, se sometió al proceso de desdoblamiento en una columna de plato. Por la cabeza de la columna se entregan 50 litros/hora de solución, mientras se hacía pasar al mismo tiempo desde abajo de 12 a 15 kilos de vapor a 15 atmósferas efectivas. En el fondo de la columna se recogió la solución de pentaeritrita sensiblemente exenta de acetales de pentaeritrita y formaldehído, mientras que por la cabeza de la columna se retiraron aproximadamente 14 kilos por hora de una mezcla de vapor de agua y formaldehído.

Los análisis de la pentaeritrita aislada de la solución según los métodos usuales, dió todavía un contenido de formaldehído combinado de sólo 0,04%, y una pentaeritrita de 96,8% de pureza con un contenido de 2,7% de dipentaeritrita y un punto de fusión de 254°C.

Ejemplo 3

Se trabaja con una concentración más elevada cuando una solución acuosa preparada a partir de pentaeritrita bruta contiene 429 g de pentaeritrita con 1,7% de formaldehído combinado y 12 g de dipentaeritrita por litro. Se llevó a un pH de 4,0 por medio de ácido fórmico y, después se sometió a desdoblamiento en una columna de platos. Seguidamente, se procedió como en el Ejemplo 2.

El análisis de la pentaeritrita exenta de acetales de pentaeritrita y formaldehído dió todavía un contenido de formaldehído combinado de sólo 0,07% y una pentaeritri-



ta de 95,5% de pureza con un contenido de 2,93% de dipentaeritrita.

Ejemplo 4

5. Una solución acuosa preparada a partir de pentaeritrita en bruto con un punto de fusión de 190°C, que contiene por litro 100 g de pentaeritrita en bruto con 1,5% de formaldehído combinado y 15 g de dipentaeritrita, se llevó de acuerdo con la invención a un pH de 3,0 mediante ácido oxálico y, después, se sometió al proceso de desdoblamiento en una columna de platos. Por la cabeza de la columna se entregaron 40 litros por hora de solución, mientras se hacía pasar al mismo tiempo desde abajo de 10 a 12 kilos de vapor a 15 atmósferas efectivas. Por el fondo de la columna se recogió la solución de pentaeritrita sensiblemente exenta de acetal de pentaeritrita y formaldehído, mientras que por la cabeza de la columna se retiraron aproximadamente de 8 a 12 kilos por hora de una mezcla de vapor de agua y formaldehído.

20. El análisis de la pentaeritrita aislada según los métodos usuales, dió después de la separación de la dipentaeritrita de punto de fusión 119°C, una pentaeritrita de 95,6% de pureza con un punto de fusión de 249°C, que solamente contenía ya 0,09% de formaldehído combinado.

25. Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania el 26 de Enero de 1962, bajo el N° M51587 IVb/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º. - Procedimiento para el desdoblamiento de acetales, especialmente acetales de pentaeritrita y formaldehido, que se forman en la preparación de pentaeritrita, caracterizado por que el desdoblamiento se realiza en solución acuosa de una manera continua y a una temperatura de
10 por lo menos 150°C, preferentemente de 200°C y bajo una presión elevada correspondientemente a ésta, en presencia de ácido fórmico o de un ácido de actividad semejante, a un pH inferior a 5 y preferentemente inferior a 4.

15 2º. - Procedimiento según el punto 1, caracterizado por que se acidifica una solución de condensación neutralizada, realizándose el proceso de desdoblamiento a continuación de la condensación y después de separar el formaldehido en exceso.

20 3º. - Procedimiento según el punto 1, caracterizado por que se disuelve la pentaeritrita en bruto con un contenido de formaldehido combinado, se acidifica la solución y, después, se realiza el proceso de desdoblamiento.

25 4º. - Procedimiento según el punto 1, caracterizado por que las aguas madres que resultan en la preparación de la pentaeritrita y que contienen acetales de pentaeritrita y formaldehido, se desdoblan mediante la adición de ácido fórmico o de un ácido de actividad análoga.

5º. - Procedimiento según uno o varios de los puntos

284114



1 a 4, caracterizado por que en la condensación de la pentaeritrita se trabaja con una proporción molar de formaldehído a acetaldehído mayor de 4:1.

5 6a. - Procedimiento según uno o varios de los puntos 1 a 5, caracterizado por que la condensación de pentaeritrita se realiza con un contenido en agua de la mezcla de reacción de 50 a 80%.

10 7a. - Procedimiento según uno o varios de los puntos 1 a 6, caracterizado por que el vapor presente después del desdoblamiento de los acetales de pentaeritrita y formaldehído, se utiliza para la separación del formaldehído en exceso desde la solución de condensación.

8a. - Un procedimiento para la separación de acetales.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas, escritas por una sola cara.

Madrid, 22 MAR. 1963

P. A.

Alberto de Ezpeleta
Sr. Sáez

284114

DG/