



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 25. VII. 1961 (P 97 013)

Pierwszeństwo: 18. VIII. 1960
Niemiecka Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 15. XI. 1965

Kl. 12o, 7/01

MKP C 07 c 47/04

UKD

Właściciel patentu: VEB Leuna — Werke „Walter Ulbricht”. Leuna
(Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób otrzymywania bezwodnego formaldehydu

1

Przy wytwarzaniu wysokopolimeryzowanego formaldehydu o szczególnie korzystnych właściwościach plastycznych należy wychodzić z czystego, bezwodnego formaldehydu. Przy otrzymywaniu formaldehydu na skalę techniczną, otrzymuje się wodne roztwory, w których formaldehyd występuje w postaci wodzianu. Wielokrotnie próbowano wytworzyć bezwodny formaldehyd przez destylację wodnych roztworów formaldehydu, jednakże w czasie destylacji formaldehyd reaguje tworząc nisko- i wysoko cząsteczkowe polimery zawierające do 10% wody związanej jako wodzian.

Powstaje przy tym również cały szereg niepożądanych substancji na skutek reakcji formaldehydu z jego produktami rozkładu i z zanieczyszczeniami normalnie obecnymi w roztworach formaldehydu. Zwykle sposoby destylacji w celu otrzymania bezwodnego, czystego formaldehydu są z tego względu nieodpowiednie.

Znane jest wytwarzanie formaldehydu przez częściową kondensację par wodnego roztworu formaldehydu w dwóch stopniach i przez następną częściową polimeryzację par formaldehydu, otrzymanych z drugiego stopnia. Sposób ten naraża duże techniczne trudności, zwłaszcza w stadium częściowej polimeryzacji i jest nieekonomiczny, ponieważ przy dużym nakładzie energii uzyskuje się małe wydajności. Według innego

2

znanego sposobu, bezwodny formaldehyd otrzymuje się przez rozszczepienie półacetalu formaldehydu, otrzymanych przez reakcję roztworów formaldehydu z alkoholami.

3 Sposób ten wprawdzie umożliwia otrzymywanie bezwodnego formaldehydu z wodnych roztworów formaldehydu, jednakże ze względów ekonomicznych korzystniej jest stosować, jako materiał wyjściowy do otrzymywania bezwodnego formaldehydu, produkty zawierające formaldehyd o wysokim stężeniu technicznie łatwo dostępne i tanie.

10 Znane jest również wytwarzanie bezwodnego formaldehydu przez pirolizę nisko- i wysoko cząsteczkowych polimerów formaldehydu jak α -polioksymetyleny i paraformaldehydu polegające na tym, że pary formaldehydu powstające w czasie pirolizy tych polioksymetylenoglikoli oczyszcza się i odvodnia przez wymrożenie albo przez wielokrotne kondensowanie i odparowanie. Sposobem tym można otrzymać bezwodny formaldehyd o dostatecznie wysokiej czystości, takiej jaką pożąda się np. przy wytwarzaniu wysokocząsteczkowych polimerów formaldehydu, jednak otrzymuje się bezwodny formaldehyd z niską wydajnością zwłaszcza, jeżeli jako surowiec zastosuje się paraformaldehyd.

25 Sposoby te narażają również dużo trudności technicznych i nie nadają się do wytwarzania bezwodnego formaldehydu w skali technicznej. Zna-

ne są poza tym sposoby otrzymywania bezwodnego formaldehydu polegające na tym, że zawierające wodę pary formaldehydu powstające w czasie termicznej depolimeryzacji polimerów formaldehydu, przepuszcza się w celu usunięcia wody przez środki osuszające jak chlorek wapnia, pięciochlorek fosforu, żel krzemionkowy itp.

Sposoby te jednak nie dają pożądanego efektu, ponieważ znane środki osuszające, dostatecznie aktywne do usuwania wody, działają równocześnie jako aktywatory polimeryzacji i w związku z tym na środku suszącym następuje polimeryzacja formaldehydu. Inne środki suszące powodują rozkład lub zwęglenie formaldehydu.

W końcu znane są jeszcze próby otrzymania bezwodnego formaldehydu w taki sposób, że zawierające wodę pary formaldehydu wprowadza się do węglowodorów albo nawet kondensuje w węglowodorach. Dzięki temu udaje się wprowadzić otrzymać bezwodny formaldehyd, jednak wydajności są bardzo małe, a przeprowadzenie tego sposobu jest bardzo skomplikowane, ponieważ większa część formaldehydu wydziela się w węglowodorze, w postaci polimeru. Z tego też powodu taki sposób postępowania nie nadaje się do otrzymywania bezwodnego formaldehydu na skalę techniczną.

Poza tymi sposobami znany jest jeszcze fakt, że wodne roztwory formaldehydu mogą być częściowo zagęszczone na drodze azeotropowej destylacji z rozpuszczalnymi w wodzie alkoholami lub eterami, jak etanol i propanol lub dioksan i czterowodorofuran, przy czym stopień zagęszczania ograniczony jest składem azeotropu woda (alkohol lub woda) eter. Jeżeli nawet w trakcie tego sposobu tworzy się pośrednio formaldehyd w postaci monomeru, to jednak nie daje się on wyodrębnić, gdyż występuje zawsze razem z parami wody i alkoholu lub eteru.

Zawartość wody w otrzymanym według tego sposobu formaldehydzie, uwarunkowana zawartością wody mieszaniny azeotropowej formaldehyd (alkohol) woda lub formaldehyd (eter woda), wynosi 10%, a w licznych przypadkach znacznie więcej. Formaldehyd o tak dużej zawartości wody nie nadaje się do zastosowania przy wytwarzaniu wysokocząsteczkowych polimerów formaldehydu.

Stwierdzono, że można otrzymywać czysty, praktycznie bezwodny formaldehyd na skalę techniczną w następujący sposób. Pary formaldehydu zawierające mniej niż 10% wody, które otrzymuje się np. przy termicznej depolimeryzacji polimerów formaldehydu takich, jak paraformaldehyd lub α -polioksymetylen przemawia się mieszaniną cieczy ogrzewaną do temperatury 0–100°C, której jeden składnik stanowi jedna lub kilka cieczy mieszających się z wodą w każdym stosunku i obojętnych w stosunku do formaldehydu w istniejących warunkach, a drugi składnik stanowi jedną albo kilka cieczy rozpuszczających mniej niż 10% wody i obojętnych w stosunku do formaldehydu w istniejących warunkach, przy czym tę mieszaninę cieczy przeprowadza się

w obiegu kołowym poprzez substancję wiążącą wodę.

Stosunek obu składników w mieszaninie cieczy zależy od zawartości wody w odwodnianych parach formaldehydu i wynosi 5:95 do 80:10 części objętościowych cieczy mieszających się z wodą bez ograniczeń, do cieczy rozpuszczającej mniej niż 10% wody. Mieszaninę cieczy prowadzi się w obiegu kołowym poprzez substancję wiążącą wodę, przy czym środek osuszający musi być stale dostatecznie aktywny. W tych warunkach mieszaninę cieczy można praktycznie stale wykorzystywać. Korzystne jest również w zależności od stosowanej cieczy przemawiającej tak dobrać temperaturę i stosunek ilościowy na jednostkę czasu cieczy przemawiającej i par formaldehydu, ażeby przy minimalnym pobraniu formaldehydu przez ciecz przemawiającą osiągnąć optymalny efekt przemycia.

Jako cieczy mieszające się z wodą bez ograniczenia można stosować: cykliczne etery, amidy, alkilowane amidy, laktony itd.

Jako cieczy, które rozpuszczają nie więcej niż 10% wody, można stosować: nasycone i nienasycone alifatyczne, cykloalifatyczne i aromatyczne węglowodory i chlorowcowęgłowodory, estry, związki karbonylowe, niektóre etery itd.

Jako środki wiążące wodę do odwodniania cieczy przemawiającej można stosować znane środki osuszające jak np. żel krzemionkowy, chlorek wapnia, pięciotlenek fosforu itd. Ze względów gospodarczych najkorzystniejsze są środki osuszające, które dają się łatwo regenerować przez ogrzewanie.

Według wynalazku korzystnie poddaje się pary formaldehydu przemawianiu za pomocą mieszaniny cieczy w przeciwnym kierunku.

Sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie na drodze ciągłej dużych ilości monomeru formaldehydu i zapewnia jednakową jakość otrzymywanego produktu.

Formaldehyd otrzymany sposobem według wynalazku zawiera mniej niż 0,5% wody i między innymi można go stosować korzystnie do wytwarzania wysokocząsteczkowych polimerów formaldehydu.

Sposób według wynalazku przeprowadza się na przykład następująco: polimer formaldehydu, korzystnie zawieszony w wysokowrzącej cieczy obojętnej np. w wysokowrzącym estrze kwasu ftalowego, poddaje się w sposób ciągły termicznej depolimeryzacji. Powstające z pirolizy gazy zawierające wodę, wprowadza się do odpowiedniego urządzenia np. do kolumny z wypełnieniem, w której pary formaldehydu wprowadza się w zetknięcie korzystnie w przeciwnym kierunku, z cieczą przemawiającą, przeprowadzaną w obiegu kołowym poprzez zbiornik wypełniony środkiem wiążącym wodę.

Oczyszczony gazowy formaldehyd przeprowadza się przez chłodzony rozdzielacz, w celu oddzielenia ewentualnie porwanej cieczy przemawiającej. Otrzymany formaldehyd jest odpowiedni do stosowania, przy czym można go stosować

zarówno w postaci pary jak też w postaci skondensowanej. W celu przeciwdziałania wydzielaniu się polimerów formaldehydu w cieczy przemawiającej krążącej w obiegu kołowym w przypadku obniżenia się aktywności środka wiążącego wodę konieczne jest zastąpienie go świeżym materiałem, a zużyty środek osuszający można poddać regeneracji.

Temperaturę cieczy przemawiającej w płuczce dobiera się w zależności od rodzaju cieczy przemawiającej i środka wiążącego wodę. Jako materiał wyjściowy w sposobie według wynalazku nadają się oprócz par formaldehydu zawierających mniej aniżeli 10% wody, otrzymanych przez stężenie roztworu formaldehydu przez destylację, wszystkie polimery formaldehydu dające się termicznie depolimeryzować do formaldehydu, przy czym pierwszeństwo mają czyste polimery formaldehydu wolne od zanieczyszczeń.

Można jednak również stosować zanieczyszczone pary formaldehydu. W takich przypadkach korzystne jest, w celu otrzymania czystego formaldehydu ogrzewać w sposób ciągły aż do temperatury wrzenia ciecz przemawiającą, znajdującą się w obiegu, w której gromadzą się zanieczyszczenia par formaldehydu i uboczne produkty, powstające w czasie pirolizy zanieczyszczonych polimerów formaldehydu, przy czym zostają usunięte zanieczyszczenia.

Rysunek przedstawia schemat przykładowego przeprowadzania sposobu według wynalazku metodą ciągłą. Urządzenie składa się z autoklawu 1 zaopatrzonego w element grzejny w którym poddaje się pirolizie polimery formaldehydu, kolumny 2 z wypełnieniem służącej jako płuczka, zbiornika 3 zawierającego środek wiążący wodę, pompy 4 służącej do utrzymywania cieczy przemawiającej w obiegu kołowym, poprzez zbiornik ze środkiem suszącym i płuczką, chłodnicy 5 do chłodzenia formaldehydu uchodzącego z głowicy płuczki i chłodzonego rozdzielacza 6 do oddzielenia porwanej z formaldehydem cieczy przemawiającej, skroplonej w chłodnicy 5.

Przykład I. W autoklawie 1 w urządzeniu przedstawionym na rysunku, poddaje się pirolizie 700 g/godzinę paraformaldehydu o zawartości 95% formaldehydu i 5% wody. Powstające pary formaldehydu wprowadza się dołem do płuczki 2, w której pary formaldehydu przemawia się w przeciwaprądzie mieszaniną cieczy o temperaturze 20°C, składającą się z 80 części objętościowych toluenu i 20 części objętościowych czterohydrofuranu. Tę ciecz przemawiającą prowadzi się w obiegu kołowym za pomocą pompy 4 z szybkością 500 litrów/godzinę, poprzez zbiornik 3 zawierający żel krzemionkowy jako środek osuszający. Gazowy formaldehyd z głowicy płuczki 2 przeprowadza się poprzez chłodnicę 5 i rozdzielacz 6 w celu usunięcia porwanej cieczy przemawiającej. Zawiera on 99,9% formaldehydu i tylko 0,05% wody.

Przykład II. 800 g na godzinę paraformaldehydu o zawartości 95% formaldehydu i 5% wody depolimeryzuje się termicznie w autoklawie 1.

Pary formaldehydu wprowadza się dołem do płuczki 2, do której doprowadza się 500 litrów/godzinę mieszaniny składającej się z 40 części objętościowych heptanu i utrzymuje za pomocą pompy 4 w obiegu kołowym poprzez zbiornik 3 zawierający pięciotlenek fosforu jako środek osuszający. Gazowy formaldehyd przemawiający cieczą przemawiającą ogrzaną do temperatury 60°C odciąga się z głowicy płuczki 2 i prowadzi poprzez chłodnicę 5 i rozdzielacz 6 w celu oddzielenia porwanej cieczy przemawiającej. Gazowy formaldehyd opuszczający rozdzielacz 6 zawiera 99,9% formaldehydu i tylko 0,05% wody i można go bezpośrednio polimeryzować do wysokocząsteczkowych polimerów formaldehydu.

Przykład III. W autoklawie 1 poddaje się pirolizie 500 g/godzinę paraformaldehydu o zawartości 93% formaldehydu i 5% wody, a powstające pary formaldehydu przemawia się w przeciwaprądzie w płuczce 2 za pomocą mieszaniny 50 części objętościowych czterochloru węgla, 20 części objętościowych tróchloroetyleny, 10 części objętościowych czterohydrofuranu i 20 części objętościowych dioksanu. Ciecz przemawiającą ogrzewaną do temperatury 50° prowadzi się w obiegu kołowym za pomocą pompy 4 z szybkością 500 litrów/godzinę poprzez zbiornik 3 z chlorkiem wapnia jako środkiem osuszającym. Gazowy formaldehyd wypływający z głowicy kolumny 2 prowadzi się poprzez chłodnicę 5 i rozdzielacz 6 w celu usunięcia porwanej cieczy przemawiającej. Zawiera on 99,8% formaldehydu i tylko 0,1% wody.

Przykład IV. Jak podano w przykładach I—III depolimeryzuje się termicznie 900 g/godzinę paraformaldehydu o zawartości 96% formaldehydu i 4% wody, a powstające pary formaldehydu przemawia mieszaniną 70 części objętościowych toluenu i 30 części objętościowych dwumetyloformamidu znajdującą się w obiegu kołowym poprzez żel krzemionkowy. Ciecz przemawiającą prowadzoną w obiegu kołowym z szybkością 400 litrów/godzinę ogrzewa się przed wejściem do płuczki 2 do temperatury 90°C, a po opuszczeniu płuczki przed wejściem do zbiornika 3 ze środkiem osuszającym oziębia się do temperatury 20°C. Gazowy formaldehyd wypływający z głowicy płuczki 2 prowadzi się poprzez chłodnicę 5 i rozdzielacz 6 w celu usunięcia porwanej cieczy przemawiającej i otrzymuje produkt zawierający 99,9% formaldehydu i tylko 0,05% wody.

Przykład V. Do płuczki 2 w urządzeniu przedstawionym na rysunku wprowadza się na godzinę 700 g mieszaniny par otrzymanych przez stężenie na drodze destylacji wodnych roztworów formaldehydu, o zawartości 91% formaldehydu i przemawia w przeciwaprądzie mieszaniną 80 części objętościowych czterochloru węgla i 20 części objętościowych γ — butyrolaktonu. Ciecz przemawiającą prowadzi się w obiegu kołowym poprzez chlorek wapnia z szybkością 500 litrów/godzinę i po przejściu przez zbiornik 3 ze środkiem osuszającym, w celu usunięcia zanieczyszczeń pobranych przez nią z par formaldehydu i nie zaabsor-

bowanych przez chlorek wapnia, odgazowuje się przez ogrzanie do temperatury 75°C. po czym chłodzi do 40°C. Gazowy formaldehyd wypływający z głowicy kolumny 2 prowadzi się przez chłodnicę 5 i rozdzielacz 6 w celu usunięcia porwanej cieczy przemawiającej i otrzymuje produkt zawierający 99,7% formaldehydu i tylko 0,02% wody.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania bezwodnego formaldehydu z par formaldehydu zawierających mniej aniżeli 10% wody, **znamienny tym**, że pary formaldehydu zawierające wodę, które otrzymuje się przy termicznej depolimeryzacji polimerów formaldehydu jak paraformaldehyd lub α -polioksymetylen, przemywa się mieszaniną cieczy o temperaturze 0—100°C, której jeden składnik stanowi jedna lub kilka cieczy mieszających się w każdym stosunku z wodą i obojętnych względem formaldehydu w istniejących warunkach, a której drugi składnik stanowi jed-

na lub kilka cieczy rozpuszczających mniej aniżeli 10% wody i obojętnych względem formaldehydu w istniejących warunkach, przy czym stosunek obu składników w mieszaninie cieczy wynosi od 5:95 do 80:20 części objętościowych, i mieszaninę cieczy prowadzi się w obiegu kołowym poprzez substancję wiążącą wodę.

2. Sposób według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako cieczy mieszające się z wodą w każdym stosunku, stosuje się cykliczne etery, amidy, alkilowane amidy lub laktony, a jako cieczy rozpuszczające nie więcej aniżeli 10% wody nasycone i nienasycone alifatyczne, cykloalifatyczne lub aromatyczne węglowodory i chlorowcowęgłowodory, estry związki karbonylowe i niektóre etery.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako substancje wiążące wodę stosuje się środki suszące, łatwo dające się regenerować przez ogrzewanie.

