

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63000

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 q, 25

Zgłoszono: 27. VII. 1966 (P 115 810)

MKP C 07 d, 19/00

Pierwszeństwo: 28. VII. 1965 Francja

Opublikowano: 20. VIII. 1971

UKD

Właściciel patentu: Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais,
Douai (Francja)

Sposób otrzymywania trioksanu

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania trioksanu.

Znane jest otrzymywanie trioksanu-1,3,5 (trimeru cyklicznego formaldehydu) przez ogrzewanie stężonego wodnego roztworu formaldehydu w obecności katalizatora silnie kwasowego, destylację ciągłą trioksanu otrzymanego w postaci mieszaniny azeotropowej z wodą (wrzącej w temperaturze 90°—92°C), ekstrakcję trioksanu z destylatu za pomocą rozpuszczalnika organicznego nie mieszającego się z wodą i oddzielenie trioksanu z ekstraktu przez destylację.

Ogrzewanie stężonego wodnego roztworu formaldehydu w obecności katalizatora mocno kwasowego powoduje również powstawanie znacznych ilości kwasu mrówkowego, który destyluje jednocześnie z mieszaniną azeotropową trioksan-woda oraz nieprzereagowanym formaldehydem. Wobec tego konieczne jest usunięcie kwasu mrówkowego z obiegu produkcyjnego, gdyż pozostając w obiegu jednocześnie z nieprzereagowanym formaldehydem, kwas mrówkowy nagromadziłby się aż do niedopuszczalnej zawartości.

Dotychczas do ekstrakcji trioksanu stosowano takie rozpuszczalniki jak chloroform, czterochlorek węgla lub chlorek metylenu. Obecnie stwierdzono, że stosując benzen jako rozpuszczalnik ekstrakcyjny trioksanu w destylacie zasilającym ekstraktor, jednocześnie ekstrahuje się część kwasu mrówkowego, znajdującą się w destylacie. Ponadto zja-

2

wiskiem zaskakującym jest to, że utrzymując określoną zawartość kwasu mrówkowego w stężonym formaldehydzie doprowadzanym do reaktora i utrzymując w ekstraktorze określony stosunek rozpuszczalnika ekstrakcyjnego do destylatu zawierającego trioksan można usunąć za pomocą tego rozpuszczalnika kwas mrówkowy w ilości takiej, jaka powstaje w reaktorze.

W sposobie według wynalazku do reaktora wprowadza się formaldehyd zawierający kwas mrówkowy w ilości 3—10% wagowych, a ekstrakcję destylatu zawierającego trioksan prowadzi się przy zachowaniu stosunku wagowego rozpuszczalnika ekstrakcyjnego do destylatu 0,3:1—2:1 a najkorzystniej 1:1.

Możliwość zastosowania benzenu jako rozpuszczalnika ekstrakcyjnego wynika stąd, że ma on temperaturę wrzenia niższą niż azeotrop woda-trioksan, ponadto ma współczynnik podziału trioksanu między fazą rozpuszczalnika organicznego i fazą wodną większy od 2 oraz tworzy azeotrop z kwasem mrówkowym, zawierający nawet znaczną ilość kwasu mrówkowego, o temperaturze wrzenia niższej niż temperatura wrzenia azeotropu woda-trioksan.

Powyższych właściwości nie wykazują inne rozpuszczalniki organiczne, co przedstawiono w tabelicy I.

Poza tym stwierdzono, że współczynnik podziału K dla benzenu jako rozpuszczalnika ekstrakcyjnego

3
Tablica I

Rozpuszczalnik	Temperatura wrzenia °C	Współczynnik podziału trioksanu rozpuszczalnik/woda	Tworzenie azeotropu z HCOOH	Temperatura wrzenia azeotropu z HCOOH	Zawartość HCOOH w azeotropie
Chlorek metylenu	40,1	4,14	nie	—	—
Chloroform	61,26	3,14	„	—	—
Czterochlorek węgla	76,8	0,56	„	—	—
Benzen	80,1	2,08	tak	71,05	69
Trójchloroetylen	86,95	„	tak	74,1	25
1,2-dwuchloroetan	83,7	2,58	„	77,4	14
1,2-dwuchloroetan	57,25	„	„	56,0	5
1-bromopropan	71	„	„	64,7	27
2-bromopropan	59,35	„	„	56,0	14
1-chloropropan	46,65	„	„	45,6	8
Pentan	36,15	0,28	„	34,2	10
Cykloheksen	82,75	0,55	„	71,5	69
Cykloheksadien-1,3	80,8	„	„	71	70
Heksadien-1,3	80,8	„	„	71	70
Cykloheksan	80,75	0,28	„	70,7	70
Heksen	82,8	„	„	71,5	68,5
n-heksan	68,95	0,25	„	60,6	28

$$K = \frac{\text{stężenie kwasu mrówkowego w fazie benzenowej w stanie równowagi}}{\text{stężenie kwasu mrówkowego w fazie wodnej w stanie równowagi}}$$

zależy od ilości trioksanu obecnego w układzie dwóch faz i wzrasta wraz z tą ilością.

Trioksan spełnia w tym przypadku rolę trzeciego rozpuszczalnika w stosunku do kwasu mrówkowego.

W tablicy II zestawione są wyniki otrzymane dla różnych ilości trioksanu, przy czym stosunek wagowy fazy benzenowej do fazy wodnej wynosi 0,75.

Tablica II

% wagowy trioksanu na fazie wodnej na początku	0	8,8	17,5	26,8	35	43,8
% wagowy trioksanu obecnego w układzie dwóch faz	0	5	10	15	20	25
K	0,018	0,017	0,025	0,033	0,051	0,065

Tablica III przedstawia wyniki doświadczalne otrzymane dla różnych stosunków fazy benzenowej do fazy wodnej.

Z danych zestawionych w tablicy III wynika, że przy różnym stosunku wagowym fazy benzenowej do fazy wodnej i przy tym samym stężeniu

4
Tablica III

Stosunek fazy benzenowej do fazy wodnej	0,25	0,50	0,75	1	1,5	2
% wagowy trioksanu w fazie wodnej na początku	18	18	18	18	18	18
% wagowy trioksanu obecnego w układzie dwóch faz	14,4	12	10,2	9	7,2	6
K	0,037	0,031	0,026	0,023	0,021	0,015

trioksanu w fazie wodnej na początku, współczynnik podziału kwasu mrówkowego zmienia się, gdyż zmienia się zawartość trioksanu w układzie dwóch faz.

Sposobem według wynalazku do reaktora wprowadza się w sposób ciągły stężony wodny roztwór formaldehydu i destyluje się w sposób ciągły w obecności mocnego, nietlonego kwasu. Jako destylat otrzymuje się mieszaninę formaldehydu, trioksanu i wody, zawierającą małą ilość metanolu i kwasu mrówkowego.

Jako roztwór wyjściowy formaldehydu stosuje się wodny roztwór formaldehydu o stężeniu 40—65% wagowych, a najkorzystniej 55—60% wagowych formaldehydu i 3—10% wagowych kwasu mrówkowego.

Jako katalizator można stosować, mocne nietlone kwasy na przykład kwas siarkowy, kwas benzenosulfonowy, kwas p-toluenosulfonowy, zwłaszcza kwas p-toluenosulfonowy, w ilości 2—10% wagowych, korzystnie 4—5% wagowych.

Czas przebywania w reaktorze wynosi 0,5—15 godzin, korzystnie 2—3 godzin, po czym produkt reakcji destyluje się. Otrzymany destylat zawiera 10—25% wagowych trioksanu, 5—11% wagowych kwasu mrówkowego, 0,05—1% wagowego metanolu oraz 30—45% wagowych formaldehydu.

Tak otrzymany destylat skrapla się w temperaturze 40°C, po czym ekstrahuje trioksan stosując benzen jako rozpuszczalnik. Reakcję prowadzi się w temperaturze 30—50°C, przy czym stosunek wagowy rozpuszczalnika do destylatu utrzymuje się w granicach 0,3 : 1—2 : 1, a korzystnie 1 : 1. Niewielka część kwasu mrówkowego z destylatu przechodzi do fazy rozpuszczalnika, przy czym to przejście ułatwia obecność trioksanu.

Ilość kwasu mrówkowego jaka przechodzi do fazy rozpuszczalnika jest równa ilości powstałej w reaktorze, jeżeli utrzymuje się w ładunku zasilałym tego reaktora zawartość kwasu mrówkowego na poziomie 3—10% wagowych. Taka zawartość kwasu mrówkowego nie wpływa niekorzystnie na reakcję powstawania trioksanu.

Trioksan oddziela się przez destylację ciągłą ekstraktu benzenowego trioksan-kwas mrówkowy. Z wierzchołka kolumny odprowadza się azeotrop złożony z kwasu mrówkowego i benzenu. Z półki pośredniej odprowadza się benzen, który wprowadza

dza się ponownie do ekstrakcji. Trioksan surowy odprowadza się z dolnej części kadzi i ponownie destyluje w kolumnie rektyfikacyjnej. Azeotrop otrzymany u wierzchołka kolumny płucze się wodą aż do odczynu obojętnego. Faza organiczna jest wprowadzana ponownie do ekstrakcji.

Nieprzereagowany formaldehyd pozostały w destylacie, z którego wyekstrahowano trioksan, ponownie stęża się z dodatkową ilością formaldehydu przez destylację w próżni, po czym odprowadza się go do reaktora. Na załączonym rysunku przedstawiono schemat ideowy urządzenia do wykonania sposobu według wynalazku.

Stężony formaldehyd wprowadza się do reaktora 1 przewodem 2. Destylat opuszczający reaktor przewodem 3, skrapla się w chłodnicy 4 i doprowadza do przeciwpądowego ekstraktora 5, w którym prowadzi się ekstrakcję benzenem doprowadzanym przewodem 6.

Ekstrakt benzenowy odprowadza się przewodem 7 do kolumny destylacyjnej 8. Oddzielony trioksan odprowadza się z dolnej części kolumny przewodem 9 i ponownie destyluje w kolumnie rektyfikacyjnej 10 i odprowadza przewodem 11, a frakcje wyżej wrzące z wierzchołka kolumny 10 zawraca się przewodem 11 bis do kolumny 8. Azeotrop kwas mrówkowy-benzen odprowadza się z wierzchołka kolumny destylacyjnej 8 przewodem 12 do kadzi 13, w której następuje odkwaszenie przez płukanie wodą. Benzen wypłukany pochodzący z kadzi 13 i benzen obojętny odciągany z kolumny 8 przez przewód 12 bis wprowadza się ponownie do ekstraktora 5 przewodem 6.

Nieprzereagowany formaldehyd, który pozostaje w destylacie po ekstrakcji trioksanu, opuszcza ekstraktor 5 przewodem 14, po czym ponownie stęża się go w próżni w kolumnie 15 z formaldehydem dodatkowo doprowadzonym przewodem 16. Formaldehyd stężony odprowadza się do reaktora 1 przewodem 2. Rozcieńczony roztwór formaldehydu, zawierający metanol, odprowadza się z wierzchołka kolumny 15 i wprowadza się go przewodem 17 do kolumny 18 do zateżnienia wstępnego pod ciśnieniem. Formaldehyd wstępnie stężony odprowadza się przewodem 19 do kolumny 15. Metanol odprowadza się z wierzchołka przewodem 20, a wodę na końcu przewodem 21.

Poniższe przykłady objaśniają sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu. Procenty przytoczone w przykładach dotyczą wartości wagowych.

Przykład I. Reaktor 1 zasila się mieszaniną zawierającą 56,9% formaldehydu, 5% kwasu mrówkowego i 38,1% wody i destyluje się po upływie 2 godzin w obecności 5% kwasu p-toluenosulfonowego, przy czym destylat składa się z 39,4% formaldehydu, 38,1% wody, 17,1% trioksanu, 5,2% kwasu mrówkowego i 0,2% metanolu.

Mieszaninę tę skrapla się i ekstrahuje benzenem w ekstraktorze 5 stosując 0,72 kg benzenu na 1 kg mieszaniny. Po ekstrakcji otrzymuje się ekstrakt benzenowy zawierający 80,3%, 19,1% trioksanu, 0,2% kwasu mrówkowego i 0,4% wody. Ekstrakt ten destyluje się w kolumnie destylacyjnej 8, z której odprowadza się z wierzchołka azeotrop ben-

zen-kwas mrówkowy, w środku kolumny benzen i wodę, a u podstawy trioksan surowy. Azeotrop benzen-kwas mrówkowy płucze się wodą w kadzi 13, a frakcję benzenową dodaje się do benzenu odciąganego w środku kolumny. Trioksan destyluje się ponownie w kolumnie rektyfikacyjnej 10 w celu oczyszczenia go. Z tej kolumny odprowadza się trioksan wykazujący tylko następujące zanieczyszczenia:

— kwas mrówkowy	< 5 ppm
— formaldehyd	< 10 ppm
— woda	< 30 ppm
— metanol i inne zanieczyszczenia	10 ppm.

Przykład II. W ten sam sposób jak w przykładzie I postępuje się z mieszaniną zawierającą 56,9% formaldehydu, 40,1% wody i 3% kwasu mrówkowego, przy czym otrzymuje się destylat zawierający 39,5% formaldehydu, 40,1% wody, 17,0% trioksanu, 3,2% kwasu mrówkowego i 0,2% metanolu. Mieszaninę tę ekstrahuje się benzenem biorąc 1,5 kg benzenu na 1 kg mieszaniny. Otrzymuje się fazę benzenową zawierającą 11,4% trioksanu, 0,14% kwasu mrówkowego, 0,4% wody i 88% benzenu. Z mieszaniną tą postępuje się jak poprzednio, co umożliwia usunięcie kwasu mrówkowego w takiej ilości, jaka powstaje w reaktorze. Po oczyszczeniu otrzymuje się trioksan tej samej jakości jak poprzednio.

Przykład III. Z mieszaniną zawierającą 60% formaldehydu, 30% wody i 10% kwasu mrówkowego postępuje się jak w przykładzie I i otrzymuje się destylat zawierający 39% formaldehydu, 30% wody, 20% trioksanu, 10,5% kwasu mrówkowego i 0,5% metanolu. Mieszaninę tę ekstrahuje się benzenem w ilości 1 kg benzenu na 1 kg mieszaniny. Otrzymuje się fazę benzenową zawierającą 16,6% trioksanu, 0,4% kwasu mrówkowego, 0,4% wody i 82,6% benzenu. Z mieszaniną tą postępuje się jak poprzednio, co pozwala na usunięcie kwasu mrówkowego w ilości równej ilości powstającej w reaktorze. Po oczyszczeniu otrzymuje się trioksan tej samej jakości jak poprzednio.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania trioksanu przez ogrzewanie stężonego wodnego roztworu formaldehydu w obecności katalizatora silnie kwasowego, destylację ciągią otrzymanego trioksanu w postaci azeotropu z wodą, ekstrakcję trioksanu z destylatu, za pomocą rozpuszczalnika organicznego i oddzielanie trioksanu przez destylację, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik ekstrakcyjny stosuje się benzen zachowując stosunek wagowy rozpuszczalnika do destylatu zawierającego trioksan w granicach 0,3:1—2:1, przy czym ekstrakcji poddaje się trioksan otrzymany przez ogrzewanie stężonego, wodnego formaldehydu zawierającego 3—10% wagowych kwasu mrówkowego.

