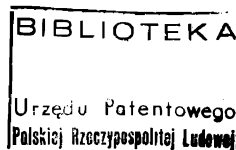


COYC HMOH



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47300

Kl. 12 o, 7/01
Kl. internat. C 07 c

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania bezwodnego formaldehydu

Patent trwa od dnia 17 czerwca 1961 r.

Pierwszeństwo: 20 marca 1961 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Od czasu kiedy wiadomo, że z bezwodnego formaldehydu można wytwarzać wysokocząsteczkowe polimery formaldehydu o dobrych właściwościach termoplastycznych, wytwarzanie bezwodnego monomeru formaldehydu zdobywa coraz większe znaczenie. Przy technicznym wytwarzaniu formaldehydu powstają wodne roztwory, w których formaldehyd nie występuje w postaci prawdziwego roztworu lecz w postaci wodzianu. Próba otrzymania bezwodnego formaldehydu na drodze destylacji wodnych roztworów formaldehydu nie doprowadziła do celu, ponieważ z powodu reaktywności formaldehydu ze sobą, względnie z jego produktem rozkładu jak też z wodą i zanieczyszczeniami zawartymi w niej, otrzymuje się tylko nisko- lub wysokocząsteczkowe polimery formaldehydu, zawierające do 10% wody związanej jako wodzian. Zwykle sposoby destylacji nie są wskutek tego odpowiednie do otrzymywania bezwodnego formaldehydu.

Znane jest otrzymywanie bezwodnego formaldehydu z polimerów formaldehydu jak α — polioksymetylen lub paraformaldehydu na drodze termicznej depolimeryzacji, przy czym powstałe pary formaldehydu trzeba jeszcze odpowiednimi metodami uwalniać od wody. Odwodnienie par formaldehydu można przeprowadzić np. przez wymrożenie lub wielokrotną kondensację i odparowanie. Wadami tego sposobu oprócz trudności technicznych są niskie wydajności bezwodnego formaldehydu. Poza tym znane są z literatury doświadczenia przeprowadzania gazów z pirolizy w celu ich wysuszenia nad środkami suszącymi jak CaCl_2 , P_2O_5 , żel krzemionkowy. Doświadczenia te nie dały dobrych wyników, ponieważ aktywne środki suszące działają częściowo jako inicjatory polimeryzacji, co prowadzi do tworzenia polimerów lub wywołuje rozkład formaldehydu. Lepsze wyniki osiąga się, jeżeli pary z hydrolizy wymywa się odpowiednimi cieczami.

Znane jest poza tym stosowanie trioksanu jako produktu wyjściowego do wytwarzania bezwodnego formaldehydu, który nie zawiera wody związanej chemicznie i zostaje zdepolimeryzowany przez kwaśne katalizatory. Z powodu trudności technicznych przy wytwarzaniu bezwodnego trioksanu sposób ten nie zdobył dotychczas technicznego znaczenia.

Ponieważ istnieją pewne korzyści przy bezpośrednim stosowaniu wodnych roztworów formaldehydu przy otrzymywaniu bezwodnego formaldehydu, opracowano specjalne sposoby destylacji. Tak więc znane jest wytwarzanie bezwodnego formaldehydu z wodnych roztworów formaldehydu przez poddawanie par tych roztworów częściowej kondensacji a następnie częściowej polimeryzacji. Sposób ten jest jednak nieekonomiczny, ze względu na wysokie zużycie energii, trudności techniczne i niską wydajność.

Poza tym znane jest otrzymywanie bezwodnego formaldehydu na drodze destylacji w taki sposób, że wodne roztwory formaldehydu poddaje się reakcji z alkoholem nasyconym, wrzącym powyżej 100°C, np. z alkoholem alifatycznym lub cykloalifatycznym o 5 — 10 atomach węgla, korzystnie z cykloheksanolem, przy czym powstaje półacetal. Tę wodną mieszaninę półacetalu odwadnia się w próżni na drodze destylacji, a następnie rozkłada termicznie. Powstające przy tym pary formaldehydu i alkoholu oddziela się na drodze częściowej kondensacji, przy czym otrzymuje się formaldehyd o zawartości mniej niż 0,1% wody, podczas gdy alkohol prowadzi się do obiegu i stosuje znowu do tworzenia półacetalu.

Sposób ten posiada jednak tę wadę, że proponowane do jego przeprowadzenia alkohole częściowo destylują z wodą i są rozpuszczalne w wodzie (np. cykloheksanol — 4%), tak, że zawsze część alkoholu przechodzi z wodnym destylatem zawierającym formaldehyd, którego usunięcie jest kłopotliwe i kosztowne. Dalszą wadą sposobu jest to, że przy stosowaniu np. cykloheksanolu zawartość formaldehydu w półacetalu wynosi najwyżej 25% tak, że do obiegu trzeba wprowadzać dość duże ilości alkoholu.

Ponieważ temperatury termicznego rozkładu półacetalu leżą w pobliżu temperatur wrzenia stosowanych alkoholi, pary z pirolizy zawierają stosunkowo duże ilości alkoholu, który trzeba usuwać na drodze częściowej kondensacji. Częściowa kondensacja par z pirolizy przysparza jednak technicznych trudności, które często powodują przerwę w obróbce termicznej. Zostają one wywołane tworzeniem polimerów z par al-

koholu i formaldehydu, które osadzają się na ściankach aparatury i zatykają przewody rurowe; usunięcie ich jest bardzo uciążliwe i czasochłonne. Pary formaldehydu otrzymane z półacetalu trzeba poddać jeszcze specjalnemu oczyszczaniu w celu przeprowadzenia procesu bez zakłóceń i otrzymania czystego formaldehydu.

Stwierdzono, że można otrzymać bezwodny formaldehyd poprzez półacetały z pominięciem wymienionych wad, jeżeli do reakcji formaldehydu na półacetal zastosuje się alkohole, które zawierają w cząsteczce co najmniej 3 grupy hydroksylowe i które otrzymane zostały przez kondensację alifatycznych aldehydów lub ketonów z formaldehydem, przy czym powstałe półacetały odwadnia się znaną metodą i w końcu termicznie rozkłada. W ten sposób otrzymuje się bezpośrednio bezwodny formaldehyd, przy czym nie jest konieczne specjalne oczyszczanie gazowego formaldehydu otrzymanego z półacetalu.

Jako alkohole, w sposobie według wynalazku, można stosować np. trójmetyloleetan, trójmetylolobutan, pentaerytryl i 1,1,1-trójmetylo-2-hydroksypropan, korzystnie trójmetylopropan, przy czym oprócz czystych substancji można stosować produkty techniczne. Zastosowanie tych alkoholi w stosunku do znanych sposobów wykazuje tę zaletę, że mogą one pobrać znacznie więcej formaldehydu na cząsteczkę, oraz to, że możliwe jest wytworzenie mieszanin półacetalu, których stosunek molowy formaldehydu do alkoholu jest większy od 1. Tak mieszanina półacetalu z trójmetylopropanu i formaldehydu może zawierać np. do 45% formaldehydu, dzięki czemu możliwe jest znaczne zmniejszenie ilości alkoholu prowadzonego w obiegu kołowym.

Odwodnienie półacetalu następuje korzystnie przez destylację w próżni 15—25 mm Hg i może być prowadzone w sposób okresowy lub ciągły, w przeciwieństwie do alkoholi stosowanych w znanych sposobach, alkohole według wynalazku wykazują z jednej strony bardzo niskie ciśnienie pary, a z drugiej strony nie są lotne z parą wodną, z powodu bardzo dobrej rozpuszczalności w wodzie tak, że otrzymuje się destylaty wolne od alkoholi i unika się strat alkoholi. Z tego względu przeróbka destylatów zawierających formaldehyd jest znacznie uproszczona w porównaniu ze znanymi sposobami.

Termiczny rozkład półacetalu można również przeprowadzić w sposób okresowy lub ciągły, przy czym ten ostatni jest korzystniejszy. Termiczny rozkład następuje np. przy zastosowaniu

trójmetylolopropanu w zakresie temperatur 140 — 180°C. Ponieważ temperatura wrzenia trójmetylolopropanu leży znacznie wyżej od temperatury rozkładu półacetalu można uniknąć bez specjalnych trudności aparaturowych, porywania alkoholu z parami formaldehydu, a tym samym otrzymać przy termicznym rozkładzie bezpośrednio strumień gazowego formaldehydu wolnego od wody i alkoholu.

Przykład I. 500 g trójmetylolopropanu miesza się w kolbie okrągłodennej z nasadką do destylacji z 750 g 60%-owego wodnego roztworu formaldehydu i destyluje w próżni 20—25 mmHg. Przez głowicę uchodzi mieszanina woda — formaldehyd. Destylację prowadzi się tak długo, aż temperatura pozostałości w kolbie wynosi 80°C, którą to temperaturę utrzymuje się przez kilka godzin w celu całkowitego odwodnienia. Powstały destylat zawiera 12,7% formaldehydu i jest wolny od trójmetylolopropanu. Można go bez trudności przerabiać każdym dowolnym sposobem. Otrzymaną jako pozostałość mieszaninę półacetalu zawierającą 45,3% formaldehydu i 0,06% wody rozkłada się następnie termicznie na trójmetylolopropan i formaldehyd. Rozkład termiczny następuje pod ciśnieniem normalnym przez ogrzewanie półacetalu do temperatury 140—165°C. Uchodzące pary formaldehydu, które zawierają tylko jeszcze 0,07% wody oziębia się do temperatury pokojowej, przy czym można je doprowadzać bez dalszego oczyszczania bezpośrednio np. do wytwarzania wysokocząsteczkowych polimerów formaldehydu. W takim samym stopniu w jakim w czasie pirolizy przesuwą się stosunek między trójmetylolopropanem i półacetalem na korzyść trójmetylolopropanu podwyższa się również temperatura rozkładu. Przy temperaturze pozostałości 165°C rozkład jest ukończony, ponieważ pozostałość zawiera jeszcze tylko około 10% formaldehydu. Pozostałość z termicznego rozkładu można znowu stosować do reakcji z formaldehydem.

Przykład II. 800 g trójmetylolopropanu miesza się z 1465 g 45,2%-owego wodnego roztworu formaldehydu i odwadnia na drodze destylacji pod próżnią według przykładu I. Otrzymany półacetal zawiera 43,2% formaldehydu i 0,12% wody. Pary formaldehydu uchodzące przy rozkładzie półacetalu w temperaturze 140 — 160°C zawierające tylko 0,1% wody, po ochłodzeniu, również bez dalszego oczyszczania można stosować do pożądaných celów. Pozosta-

łość po rozkładzie zawiera jeszcze 12,3% formaldehydu i może być z powrotem użyta do wytwarzania półacetalu.

Przykład III. Jak w przykładzie I miesza się 500 g pentaerytrytu z 1310 g 37%-owego wodnego roztworu formaldehydu i odwadnia przez destylację. Destylat zawiera 9,6% formaldehydu, a półacetal 46,2% formaldehydu i 0,06% wody. W czasie prowadzenia rozkładu nie występują zasadnicze różnice w porównaniu z poprzednimi przykładami. Otrzymuje się gazowy formaldehyd o zawartości 0,08% wody. Pozostałość zawierającą jeszcze 11,8% formaldehydu można z powrotem użyć do reakcji z wodnym roztworem formaldehydu.

Przykład IV. Jak w przykładzie I miesza się 500 g 1,1,1-trójmetylo 2-hydroksypropanu z 1480 g 30,0%-owego wodnego roztworu formaldehydu i odwadnia przez destylację. Destylat zawiera 8,5% formaldehydu, a półacetal 44,8% formaldehydu i 0,09% wody. Rozkład termiczny prowadzi się jak w poprzednich przykładach, przy czym otrzymuje się gazowy formaldehyd zawierający 0,12% wody. Pozostałość z termicznego rozkładu zawierającą jeszcze 13,2% formaldehydu można znowu zastosować do reakcji z formaldehydem.

Przykład V. W celu ciągłego prowadzenia procesu miesza się 37%-owy wodny roztwór formaldehydu z trójmetylolopropanem w stosunku wagowym 2:1. Z otrzymanego wodnego roztworu półacetalu wprowadza 520 g/godzinę do kolumny z wypełnieniem, która pracuje w temperaturze 80°C i przy ciśnieniu 15 — 20 mm Hg. Destylat (205 g/godzina) zawiera 11,5% formaldehydu, a nie zawiera trójmetylolopropanu. W pozostałości z kolumny otrzymuje się 280 g/godzinę półacetalu, który zawiera 38% formaldehydu i jeszcze tylko 0,05% wody. W celu otrzymania bezwodnego formaldehydu wprowadza się 280 g/godzinę półacetalu w sposób ciągły do kolumny ogrzanej do temperatury 160°C. Powstające pary formaldehydu (82 g/godzinę) zawierają 0,08% wody i po ochłodzeniu do temperatury pokojowej można je stosować do pożądanego celu. Pozostałość z termicznego rozkładu zawiera jeszcze 9,5% formaldehydu, przy czym zawraca się ją do procesu w celu przereagowania ze świeżym roztworem formaldehydu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bezwodnego formaldehydu przez reakcję wodnego roztworu formaldehydu z nasyconym alkoholem, odwodnienie tak otrzymanej mieszaniny półacetalu — woda i następny termiczny rozkład półacetalu, znamienny tym, że do wytworzenia półacetalu stosuje się alkohol, który w cząsteczce zawiera co najmniej 3 grupy hydroksylowe, wytworzony przez kondensację alifatycznych aldehydów lub ketonów z formaldehydem, otrzymany półacetal odwadnia się w znany sposób, po czym termicznie rozkłada.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako alkohole stosuje się trójmetyloloetan, trójmetylolobutan, pentaerytryt, 1,1,1-trójmetylolo-2-hydroksypropan, korzystnie trójmetyloloopropan.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że w przypadku stosowania trójmetyloloopropanu termiczny rozkład otrzymanego półacetalu prowadzi się w temperaturach 140 — 180°C.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

