



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43061

Kl. 12 o, 7/01

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób otrzymywania łatwo rozpuszczalnego nisko spolimeryzowanego paraformaldehydu

Patent trwa od dnia 13 stycznia 1959 r.

Wiadomo, że podczas odparowywania wodno-metanolowych roztworów formaldehydu tworzą się produkty formaldehydu, wysoko spolimeryzowane i zawierające wodę, które znane są pod nazwą „paraformaldehydu“. Paraformaldehyd jest nierozpuszczalny w większości organicznych rozpuszczalników, a tylko słabo rozpuszczalny w wodzie lub alkoholach, wskutek czego jego praktyczne zastosowanie jest bardzo ograniczone.

Proponowano już polepszyć właściwości paraformaldehydu, to znaczy otrzymać stałe produkty formaldehydu o dobrej rozpuszczalności i wysokiej zdolności do reakcji przez odparowanie w obecności alkaliów, kwasów, alkoholi, amin i innych substancji wpływających na polimeryzację. Proponowano dalej polepszyć zatężanie roztworów formaldehydu na drodze destylacji azeotropowej, albo przez dodatek cieczy hydrofobowych, służących jako środek odciągający.

Według innych sposobów paraformaldehyd dobrze rozpuszczalny i użyteczny technicznie,

otrzymuje się przez szybkie ochłodzenie par formaldehydu albo przez selektywną kondensację. Stałe produkty formaldehydu można otrzymać ze sprężonych wodnych roztworów formaldehydu także przez wytrącanie ich w temperaturze pokojowej z tych roztworów za pomocą katalizatorów, np. wodorotlenków alkalicznych, węglanów, fosforanów, mrówczanów albo octanów. W końcu paraformaldehyd otrzymuje się w taki sposób, że gorący kondensat zadaje się zasadowymi katalizatorami i powoli chłodzi do temperatury pokojowej.

Wszystkie sposoby, których przedmiotem jest otrzymywanie paraformaldehydu na drodze zatężenia przez destylację wodnych roztworów formaldehydu, związane są zawsze z otrzymywaniem przy tym wodnych roztworów ubogich w formaldehyd, które bez dalszej obróbki nie mogą być stosowane i z tego względu muszą być przerabiane. Zatężanie tego rodzaju roztworów wymaga nie tylko znacznego nakładu energii lecz związane jest oprócz tego ze stratami formaldehydu. Przy azeotropowej de-

stylacji i zastosowaniu środków odciągających do tych wad dochodzi jeszcze to, że konieczne są substancje pomocnicze, których nie można całkowicie z powrotem odzyskać.

Znane sposoby, w których paraformaldehyd wydziela się z wodnych roztworów formaldehydu za pomocą katalizatorów są tak samo nieekonomiczne, ponieważ otrzymuje się przy tym również rozcieńczone roztwory formaldehydu, o wysokiej zawartości metanolu, które należy przerabiać. Poza tym sposoby te nie mogą być łatwo przeprowadzone w sposób ciągły i oprócz tego wymagają jako surowca roztworów formaldehydu o wysokim stężeniu, ponieważ przy mniej stężonych roztworach formaldehydu wydajność paraformaldehydu jest za mała, a w przeciwieństwie do tego ilości rozcieńczonych roztworów, a w związku z tym koszty przeróbki tych roztworów są zbyt wysokie.

Stwierdzono, że można otrzymać stałe nisko spolimeryzowane, reaktywne i dobrze rozpuszczalne produkty formaldehydu bez wspomnianych wad i w sposób ekonomiczny, jeżeli wodno-metanolowe roztwory formaldehydu, bogate w formaldehyd, to znaczy zawierające więcej aniżeli 30% formaldehydu, zada się w temperaturach między -10 i $+15^{\circ}\text{C}$, korzystnie przy -5 i $+5^{\circ}\text{C}$ katalizatorami przyspieszającymi polimeryzację i reakcją polimeryzacji tak pokieruje, że obok pożądaných nisko spolimeryzowanych stałych produktów formaldehydu otrzyma się jako produkty uboczne wodne roztwory formaldehydu o zawartości co najmniej 30% formaldehydu i które do dalszego stosowania nie wymagają dalszej przeróbki.

Okazało się mianowicie, że otrzymuje się paraformaldehyd o niskim stopniu polimeryzacji, to znaczy o bardzo dobrej rozpuszczalności i reaktywności, jeżeli roztwory bogate w formaldehyd podda się w warunkach według wynalazku tylko krótkotrwałej polimeryzacji katalitycznej i jeżeli reakcje przez zmianę warunków reakcji przerwie się w tym momencie, kiedy roztwór, w którym wytworzony paraformaldehyd znajduje się w postaci zawiesiny, zawiera jeszcze co najmniej 30% rozpuszczonego formaldehydu. Potrzebny czas trwania polimeryzacji zależy przy tym w znacznym stopniu od zawartości metanolu w roztworze formaldehydu, idącego do reakcji. Przez odpowiedni dobór roztworu do reakcji i utrzymanie czasu trwania reakcji, ustalone-

go przed tym empirycznie, udaje się tak pokierować procesem, że jako produkt uboczny otrzymuje się handlowy roztwór formaliny.

Polimeryzację można przerwać przez ogrzanie roztworu reakcyjnego do temperatury powyżej 20°C , przed albo po usunięciu paraformaldehydu. Dalszej polimeryzacji roztworu formaldehydu, oddzielonego od stałych produktów formaldehydu można przeszkodzić przez dodatek kwasu albo roztworu formaldehydu, zawierającego kwas mrówkowy do wartości pH około 4. W większości przypadków wystarczy jednak ogrzanie do całkowitego przerwania polimeryzacji.

W pewnych warunkach wystarczy przerwać polimeryzację jedynie przez dodatek do roztworu reakcyjnego kwasu, albo roztworów formaldehydu, zawierających kwas mrówkowy. Polimeryzację można jeszcze w końcu przerwać w taki sposób, że roztwór formaldehydu, oddzielony od stałych produktów formaldehydu przepuszcza się przez wymiennicz jonowy w celu usunięcia katalizatora.

W celu przeprowadzenia sposobu według wynalazku roztwór reakcyjny formaldehydu chłodzi się do temperatury -10 do $+15^{\circ}\text{C}$ korzystnie do temperatury -5° do $+5^{\circ}\text{C}$, zadaje 0,005% do 0,5% katalizatora przyspieszającego polimeryzację formaldehydu np. wodorotlenkiem alkalicznym i przy intensywnym mieszanii tak długo utrzymuje w tej temperaturze, aż wydzieli się tak dużo paraformaldehydu, że roztwór formaldehydu, w którym znajduje się stałe produkty formaldehydu w postaci zawiesiny, posiada pożądaną stężenie. Potrzebny do tego czas polimeryzacji zależy nie tylko od temperatury reakcji, stężenia roztworu wyjściowego i stężenia roztworu końcowego, lecz także w znacznym stopniu od zawartości metanolu w roztworze formaldehydu, wprowadzanym do reakcji. Przerwanie polimeryzacji w określonym momencie można przeprowadzić uprzednio opisanymi sposobami.

Sposób według wynalazku pozwala na przeprowadzenie polimeryzacji metodą ciągłą ze szczególnymi korzyściami procesu ciągłego, który w porównaniu do procesu okresowego w dotychczas znanych metodach otrzymywania paraformaldehydu zapewnia bez specjalnych nakładów aparaturowych nie zmieniającą się jakość produktu, stały skład roztworu formaldehydu odpadającego jako produkt uboczny i dobre wydajności przestrzenno-czasowe. W tym celu reakcyjny roztwór formaldehydu wprowadza się w sposób ciągły do

naczynie występuje chłodzącego, zaopatrzonego w mieszkadło i płaszcz chłodzący, albo do układu rur i chłodzi do temperatury polimeryzacji np. 0°C. Ochłodzony roztwór formaldehydu wprowadza się w sposób ciągły do naczynia reakcyjnego zaopatrzonego w płaszcz chłodzący i w energicznie działające mieszkadło, w którym to naczyniu znajduje się już roztwór formaldehydu spolimeryzowany do pożądanego stopnia. Równocześnie dodaje się w sposób ciągły potrzebną ilość katalizatora. Odpowiednio do dopływu roztworu formaldehydu odbiera się u dołu naczynia reakcyjnego zawieszinę paraformaldehydu i oddziela w znany sposób paraformaldehyd od roztworu formaldehydu np. przez odwirowanie. Stężenie otrzymanego roztworu formaldehydu ustala się za pomocą czasu przebywania w naczyniu reakcyjnym. Otrzymywany roztwór formaldehydu bezpośrednio po oddzieleniu paraformaldehydu ogrzewa się do około 30°C i przez zmieszanie z kwasem albo roztworem formaldehydu, zawierającym kwas mrówkowy i pochodzący z procesu otrzymywania formaldehydu doprowadza się do wartości pH około 4. Przez to przerywa się polimeryzację i przeciwdziała dalszej polimeryzacji. Oddzielone stałe produkty formaldehydu uwalnia się od resztek niezwiązanej wody na drodze zachowawczego suszenia pod próżnią.

Jako materiał wyjściowy w sposobie według wynalazku nadaje się szczególnie skroplone i zaabsorbowane gazy reakcyjne, które powstają w procesie otrzymywania formaldehydu, np. z krystalicznym katalizatorem srebrnym, o następującym składzie: 35 — 45% formaldehydu, 1 — 5% metanolu, 0,01 — 0,03% kwasu mrówkowego, reszta woda.

Na rysunku przedstawiono schematycznie przykładowe przeprowadzenie metodą ciągłą sposobu opisanego w przykładach II — IV. Na rysunku tym cyfra 1 oznacza naczynie do chłodzenia, zaopatrzone w płaszcz chłodzący i mieszkadło, w którym to naczyniu wprowadzony roztwór formaldehydu zostaje doprowadzony do temperatury reakcji. Cyfra 2 oznacza również naczynie reakcyjne, zaopatrzone w mieszkadło i płaszcz chłodzący. Cyfra 3 oznacza zbiornik zapasowy dla roztworu katalizatora, a cyfra 4 wirówkę (filtr, nuczę lub tp.) do rozdzielania paraformaldehydu od roztworu formaldehydu. Cyfra 5 oznacza ogrzewane urządzenie do mieszania, w którym miesza się roztwór formaldehydu z kwasem albo

roztworem formaldehydu, zawierającym kwas mrówkowy, idący ze zbiornika zapasowego 6.

Przykład I. 3 kg wodnego roztworu formaldehydu, zawierającego 3,3% metanolu, o zawartości formaldehydu 96,5%, chłodzi się mieszając do 0°C i zadaje 7 g 20%-owego ługu sodowego. Otrzymaną mieszaninę, z której już po krótkim okresie czasu zaczyna wydzielać się paraformaldehyd, miesza się energicznie przez 45 minut, utrzymując przy tym temperaturę 0°C, a po upływie tego czasu wprowadza bezpośrednio do wirówki, w której oddziela się stałe produkty formaldehydu od roztworu formaldehydu. Z wirówki roztwór formaldehydu (2,77 kg), który wykazuje teraz stężenie 30,5% formaldehydu ogrzewa się do 30°C w celu przeszkodzenia dalszej polimeryzacji i zakwasza kwasem mrówkowym do wartości pH równej 4, do czego potrzeba 1,7 g 50%-owego kwasu mrówkowego. Oddzielony paraformaldehyd (229 g z 78,5% formaldehydu) poddaje się zachowawczemu suszeniu w próżni w 30°C w celu usunięcia resztek wody.

Wydajność wynosi 185 g paraformaldehydu o zawartości 96,6% formaldehydu, który w ciągu 10 minut w temperaturze 65°C rozpuszcza się w wodzie w 80,4%, a przy 50°C w 95,3% w metanolu.

Przykład II. Do naczynia reakcyjnego 2 urządzenia przedstawionego schematycznie na rysunku wprowadza się 1000 kg wodnego roztworu formaldehydu o zawartości 45,5% formaldehydu, 5,7% metanolu i 0,02% kwasu mrówkowego i chłodzi za pomocą kołowego obiegu chłodniczego do temperatury +5°, przy równoczesnym mieszaniu. Z chwilą osiągnięcia tej temperatury dodaje się ze zbiornika zapasowego 3, 6,5 kg 20%-owego ługu sodowego i mieszaninę miesza się w ciągu 1 godziny przy temperaturze +5°. Po tym czasie wprowadza się do naczynia reakcyjnego 2 na godzinę 1000 kg tego samego roztworu formaldehydu o tej samej zawartości metanolu i kwasu mrówkowego z naczynia 1 równocześnie z 6,5 kg 20%-owego ługu sodowego ze zbiornika zapasowego 3. Z naczynia reakcyjnego pobiera się teraz na godzinę 1000 kg zawiesziny formaldehydu i wprowadza do wirówki 4. Paraformaldehyd (103 kg/godz.) zawierający 60,5% formaldehydu oddzielony na wirówce 4, doprowadza się do suszarni próżniowej, w której zostają usunięte resztki wody pod cięciem 10 mm Hg w temperaturze 30°C. Roztwór formaldehydu (37,2% formaldehydu), od-

chodzący z wirówki ogrzewa się w naczyniu do mieszania 5 do 30°C i nastawia za pomocą kwasu mrówkowego do wartości pH = 4, przez dodanie 2,6 kg/godz. kwasu mrówkowego ze zbiornika zapasowego 6.

Wydajność paraformaldehydu po wysuszeniu wynosi 84,5 kg/godz. Zawartość formaldehydu w otrzymanym produkcie wynosi 97,8%. Te stałe produkty formaldehydu rozpuszczają się w wodzie o temperaturze 65° w 81,2%, a w metanolu przy 50° w 97,5%. Jako produkty uboczne otrzymuje się na godzinę 897 kg 37,5%-wego roztworu formaldehydu o zawartości 6,2% metanolu i 0,02% kwasu mrówkowego.

Przykład III. Do naczynia reakcyjnego 2 tego samego urządzenia jak w przykładzie II wprowadza się 1000 kg wodnego roztworu formaldehydu zawierającego 38,5% formaldehydu, 2,3% metanolu i 0,015% kwasu mrówkowego i chłodzi do 0°C. Po osiągnięciu tej temperatury doprowadza się ze zbiornika 3 1,5 kg 20%-wego ługu sodowego, a mieszaninę miesza przez 0,5 godziny przy 0°C. Teraz doprowadza się do naczynia reakcyjnego 2, w którym utrzymuje się temperaturę 0°C na godzinę 2000 kg 38,5%-wego roztworu formaldehydu o zawartości metanolu 2,3% z naczynia 1 równocześnie z 3 kg/godz. 20%-wego ługu sodowego ze zbiornika zapasowego 3. Z naczynia reakcyjnego pobiera się na godzinę taką samą ilość zawiesiny paraformaldehydu, jaką wprowadzono na godzinę ilość roztworu formaldehydu tak, że w naczyniu reakcyjnym 2 pozostaje zawsze 1000 kg zawiesiny. Pobrąną zawiesinę wprowadza się na wirówkę 4 i tam oddziela się wytworzony paraformaldehyd o roztworze formaldehydu.

Stale produkty formaldehydu (216 kg/godz., o zawartości 78,8% formaldehydu) suszy się następnie przy 30°C pod ciśnieniem 10 mmHg. Otrzymany roztwór formaldehydu (na godzinę 1880 kg o zawartości formaldehydu 30,1% i zawartości metanolu 2,5%) ogrzewa się do 30°C w naczyniu do mieszania 5 i miesza z 2000 kg/gdz. 30%-wego wodnego roztworu formaldehydu, zawierającego 0,02% kwasu mrówkowego.

Wydajność stałych produktów formaldehydu wynosi po wysuszeniu 180 kg/godz.; otrzymany paraformaldehyd wykazuje zawartość 95,5% formaldehydu. Produkty rozpuszczają się w

ciągu 10 minut przy 65°C w 84,7% w wodzie, a przy 50°C w 92,4% w metanolu.

Przykład IV. 1000 kg wodnego roztworu formaldehydu o zawartości formaldehydu 40,5% i zawartości metanolu 3,5% chłodzi się do temperatury -5° w naczyniu reakcyjnym 2 tego samego urządzenia jak w przykładzie II. Po osiągnięciu tej temperatury dodaje się z naczynia zapasowego 3 6 kg 10%-wego roztworu siarczanu sodowego, a mieszaninę miesza przez 2 godziny w temperaturze -5°. Następnie do naczynia reakcyjnego 2, w którym stale utrzymuje się temperaturę -5° wprowadza się na godzinę 500 kg tego samego roztworu formaldehydu z naczynia do chłodzenia wstępnego 1, równocześnie z 3 kg/godz. 10%-wego roztworu siarczanu sodowego ze zbiornika zapasowego 3. Z naczynia reakcyjnego 2 odpowiednio do ilości wprowadzonego roztworu formaldehydu i roztworu katalizatora pobiera się tyle zawiesin paraformaldehydu, że w naczyniu reakcyjnym pozostaje zawsze 1000 kg mieszaniny reakcyjnej. Zawieszynę paraformaldehydu prowadzi się na wirówkę 4, w której zostaje oddzielony od roztworu paraformaldehyd. Roztwór formaldehydu (440 kg/godz.) pochodzący z wirówki i zawierający 30,2% formaldehydu i 3,8% metanolu przeprowadza się w celu przerwania polimeryzacji przez połączone szeregowo wymienniki kationowe i anionowe, które usuwają katalizator polimeryzacji. Oddzielone stałe produkty formaldehydu (32,3 kg/godz.) o zawartości 80,5% formaldehydu, suszy się następnie w temperaturze 30°C pod ciśnieniem 10 mmHg.

Wydajność wynosi 50,5 kg/godz. paraformaldehydu o zawartości 98,0% formaldehydu. Otrzymane produkty rozpuszczają się w ciągu 10 minut przy 65° w 80,7% w wodzie, a przy 50° w 89,8% w metanolu.

Obok wyeliminowania strat formaldehydu, występujących przy przeróbce rozcieńczonych roztworów formaldehydu, sposób według wynalazku daje szczególnie korzyści ekonomiczne ze względu na małe zapotrzebowania energii i materiałów pomocniczych. Oprócz nadzwyczaj małych ilości katalizatora trzeba tylko stosować chłodzenie do nastawienia odpowiedniej temperatury, które można ekonomicznie przeprowadzić za pomocą zwykłych wymienników cieplnych.

Produkty formaldehydu otrzymane sposobem według wynalazku wykazują wysoką reaktywność, która obok wysokiej rozpuszczalności w

wodzie uwydatnia się także w znacznej rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych jak w alkoholach, benzenie, toluenie, fenolach i estrach. Dobra rozpuszczalność produktów pozwala na sporządzenie roztworów formaldehydu o każdym pożądanym stężeniu, przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości produktu w wodzie przy łagodnym ogrzewaniu. Paraformaldehyd odznacza się również dużą trwałością na składowanie, która ujawnia się tym, że nawet po dłuższym składowaniu np. po 6 miesiącach jego rozpuszczalność nie maleje.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania stałych, łatwo rozpuszczalnych, nisko spolimeryzowanych produktów formaldehydu z wodno-metanolowych roztworów formaldehydu, przez katalityczną polimeryzację, znamieny tym, że wodno-metanolowe roztwory formaldehydu, bogate w formaldehyd, to znaczy zawierające więcej aniżeli 30% formaldehydu zadaje się w temperaturach między -10° i $+15^{\circ}\text{C}$, korzystnie -5° i $+5^{\circ}\text{C}$ znanymi katalizatorami przyspieszającymi polimeryzację formaldehydu i przez przerwanie reakcji poddaje się polimeryzacji tylko tak dalece, że obok stałych produktów formaldehydu powstają wodne roztwory formaldehydu, zawierające co najmniej 30% formaldehydu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że polimeryzację przerywa się albo po usunięciu z roztworu stałych produktów formaldehydu, przez ogrzewanie roztworu formaldehydu do temperatury powyżej 20° i (lub) przez zakwaszenie roztworu formaldehydu do wartości pH około 4.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że polimeryzację po usunięciu stałych produktów formaldehydu przerywa się przez usunięcie zastosowanego katalizatora za pomocą wymienników jonowych.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że w celu przzerwania polimeryzacji roztwór formaldehydu oddzielony od stałych produktów formaldehydu miesza się z taką ilością zwykłego roztworu formaldehydu, powstającego przy katalitycznym utlenianiu metanolu i zawierającego kwas mrówkowy, że mieszanina wykazuje wartość pH około 4.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że jako materiał wyjściowy stosuje się produkt reakcji katalitycznego utleniania metanolu.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht“

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy

