(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
B01D 3/14 (2006.01)
B01D 3/34 (2006.01)
C07D 323/00 (2006.01)
C07D 323/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0120218
(43) 공개일자 2006년11월24일

(21) 출원번호 10-2006-7012439
(22) 출원일자 2006년06월22일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2006년06월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/014531
국제출원일자 2004년12월21일
(87) 국제공개번호 WO 2005/063353
국제공개일자 2005년07월14일

(30) 우선권주장 103 61 518.0 2003년12월23일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자 랑, 네펜
독일 68163 만하임 뒤러스트라쎄 16
스트로퍼, 에크하드
독일 68163 만하임 칼-쿤츠-베크 9
스타머, 아킴
독일 67251 프라인샤임 부트스태터 스트라쎄 6
프리세, 토르스텐
독일 68163 만하임 하아르트스트라쎄 20
지거트, 마르쿠스
독일 69126 하이델베르크 브렉스텔스트라쎄 14
오트, 미카엘
독일 69151 네카르게뮌트 암 카스타니엔베르크 55
하쎄, 한스
독일 67661 카이저슬라우턴 쉴레흐베크 25아
그뤼츠너, 토마스
독일 70567 슈투트가르트 지그마링거 스트라쎄 46
블라고프, 세르게이
독일 70195 슈투트가르트 파울-링케-스트라쎄 12

(74) 대리인 장수길
김영

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 트리옥산, 포름알데히드 및 물을 함유하는 혼합물로부터트리옥산의 분리 방법

(57) 요약

본 발명은 포름알데히드, 트리옥산 및 물을 함유하는 혼합물로부터 트리옥산을 분리하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법에 따르면, 혼합물(1)이 제1 증류 단계(7)에서 압력 0.1 내지 2 바 하에 증류되어 포름알데히드를 함유하는 스트림(8), 및 주로 트리옥산을 함유하고 추가로 물 및 포름알데히드를 함유하는 스트림(9)를 얻고; 스트림(9)는 주로 트리옥산을 함유하고 추가로 물 및 포름알데히드를 함유하는 재순환 스트림(19)와 혼합되어, 주로 트리옥산을 함유하고 추가로 물 및 포름알데히드를 함유하는 스트림(10)을 형성하고; 이어서, 스트림(10)은 제2 증류 단계(14)에서 압력 0.2 내지 10 바 하에, 경우에 따라 추가의 증류 단계(11)에서 스트림 (9) 또는 (10)으로부터의 저비점 물질들의 분리 후에, 증류된다. 제2 증류 단계(14)에서의 압력은 제1 증류 단계(7)에서의 압력보다 적어도 0.1 바 더 높다. 상기 증류는 트리옥산으로 이루어진 스트림(15), 및 주로 트리옥산을 함유하고 추가로 물 및 포름알데히드를 함유하는 스트림(16)을 생성시킨다. 이어서, 스트림(16)은 제3 증류 단계(17)에서 압력 0.1 내지 4 바 하에 증류되어, 주로 물을 함유하고 추가로 포름알데히드를 함유하는 스트림(18), 및 주로 트리옥산을 함유하고 추가로 물 및 포름알데히드를 함유하는 재순환 스트림(19)를 얻는다. 결과의 스트림(18)은 임의로 제2 증류 단계(20)에서 증류되어, 주로 물을 함유하는 스트림(21), 및 주로 포름알데히드를 함유하는 스트림(22)를 얻는다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

a) 0.1 내지 2 바의 압력 하에 제1 증류 단계에서 혼합물 I을 증류시켜, 포름알데히드를 포함하는 스트림 II, 및 주로 트리옥산 및 추가로 물 및 포름알데히드를 포함하는 스트림 III를 얻는 단계,

b) 스트림 III를 주로 트리옥산 및 추가로 물 및 포름알데히드를 포함하는 재순환 스트림 VII과 혼합하여, 주로 트리옥산 및 추가로 물 및 포름알데히드를 포함하는 스트림 IIIa를 얻는 단계,

c) 스트림 IIIa를, 적절하다면 추가의 증류 단계에서 스트림 III 또는 IIIa로부터 저비점 물질들을 회수한 후에, 0.2 내지 10 바의 압력하에 제2 증류 단계에서 증류시켜(제2 증류 단계에서의 상기 압력은 제1 증류 단계에서의 압력보다 적어도 0.1 바 더 높음), 트리옥산의 스트림 IV, 및 주로 트리옥산 및 추가로 물 및 포름알데히드를 포함하는 스트림 V를 얻는 단계,

d) 0.1 내지 4 바의 압력하에 제3 증류 단계에서 스트림 V를 증류시켜, 주로 물 및 추가로 포름알데히드를 포함하는 스트림 VI, 및 주로 트리옥산 및 추가로 물 및 포름알데히드를 포함하는 재순환 스트림 VII를 얻는 단계,

e) 적절하다면, 제4 증류 단계에서 스트림 VI을 증류시켜, 주로 물을 포함하는 스트림 VIII, 및 주로 포름알데히드를 포함하는 스트림 IX를 얻는 단계

에 의해 포름알데히드, 트리옥산 및 물의 혼합물 I로부터 트리옥산을 회수하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 제2 증류 단계에서의 압력이 제1 증류 단계에서의 압력 보다 0.5 내지 10 바 더 높은 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 증류 단계가 0.5 내지 2 바의 압력에서 수행되고, 제2 증류 단계가 2.5 내지 8 바의 압력에서 수행되는 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제3 증류 단계가 0.1 내지 1 바의 압력에서 수행되는 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 증류 단계가 2개 이상의 이론단을 갖는 증류탑에서 수행되고, 제2 증류 단계가 2개 이상의 이론단을 갖는 증류탑에서 수행되고, 제3 증류 단계가 1개 이상의 이론단을 갖는 증류탑에서 수행되는 방법.

청구항 6.

제1행 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 스트림 I 내지 VII이 하기 조성을 가지며, 스트림 I, III, IIIa, V 및 VII은 또한 메틸 포르메이트, 메틸알, 디메톡시디메틸 에테르, 트리메톡시디메틸 에테르, 메탄올, 포름산 및 추가의 헤미아세탈 및 완전 아세탈들로 이루어진 군으로부터 선택된 저비점 물질을 15 중량% 이하로 함유할 수 있는 것을 특징으로 하는 방법:

스트림 I: 포름알데히드 35 내지 80 중량%, 물 25 내지 45 중량%, 트리옥산 1 내지 30 중량%;

스트림 II: 포름알데히드 51 내지 80 중량%, 물 20 내지 49 중량%, 트리옥산 0 내지 1 중량%;

스트림 III: 포름알데히드 1 내지 15 중량%, 물 15 내지 35 중량%, 트리옥산 60 내지 80 중량%;

스트림 IIIa: 포름알데히드 3 내지 20 중량%, 물 10 내지 30 중량%, 트리옥산 60 내지 80 중량%;

스트림 IV: 트리옥산 95 내지 100 중량%, 물 및 이차 성분 0 내지 5 중량%;

스트림 V: 포름알데히드 5 내지 20 중량%, 물 15 내지 35 중량%, 트리옥산 50 내지 80 중량%;

스트림 VI: 포름알데히드 10 내지 25 중량%, 물 75 내지 90 중량%, 트리옥산 0 내지 1 중량%;

스트림 VII: 포름알데히드 5 내지 20 중량%, 물 10 내지 30 중량%, 트리옥산 60 내지 80 중량%.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 및 제2 증류 단계 사이의 추가 증류 단계에서 저비점 물질의 제거가 수행되는 방법.

청구항 8.

트리옥산 합성 단계의 포름알데히드 수용액의 스트림 X를 공급하고, 이것을 산성 조건 하에서 전환시켜 혼합물 I을 얻고, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 스트림 I로부터 트리옥산을 회수하여, 포름알데히드 수용액으로부터 트리옥산을 제조하는 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 별도의 트리옥산 합성 단계가 수행되며, 이것이 제1 증류 단계보다 앞서 수행되는 방법.

청구항 10.

제8항에 있어서, 트리옥산 합성 단계 및 제1 증류 단계가 함께 하나의 반응증류로서 수행되는 방법.

청구항 11.

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 스트림 X가 포름알데히드 55 내지 85 중량% 및 물 15 내지 45 중량%를 함유하는 것인 방법.

청구항 12.

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 스트림 X가 증발기에서의 농축에 의해 낮은 포름알데히드 농도의 포름알데히드 수용액으로부터 얻어지는 것인 방법.

청구항 13.

폴리옥시메틸렌(POM), 폴리옥시메틸렌 유도체 및 디아미노디페닐메탄(MDA)를 제조하기 위한, 제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조될 수 있는 트리옥산의 용도.

명세서

기술분야

본 발명은 트리옥산/포름알데히드/물 혼합물로부터 트리옥산을 회수하는 방법 및 트리옥산의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

트리옥산은 일반적으로 산성 촉매의 존재하에 포름알데히드 수용액을 증류시켜 제조된다. 트리옥산은 이어서 메틸렌 클로라이드 또는 1,2-디클로로에탄과 같은 할로겐화 탄화수소, 또는 기타 수혼화성 용매로의 추출에 의해 포름알데히드 및 물을 포함하는 증류액으로부터 회수된다.

독일출원 공개공보 제1 668 867호는 유기 용매로의 추출에 의해 물, 포름알데히드 및 트리옥산을 포함하는 혼합물로부터 트리옥산을 회수하는 방법을 기술하고 있다. 이 공정에서는, 두 개의 하위섹션으로 이루어진 추출 섹션이 한쪽 끝은 트리옥산에 대하여 통상적으로 유기물질이고 실질적으로 수혼화성인 추출제로 충전되고, 다른 한쪽 끝은 물로 충전된다. 두 하위섹션 사이에, 분리되어야 할 트리옥산 합성의 증류액이 공급된다. 이어서, 용매가 공급된 쪽에서, 포름알데히드 수용액이 얻어지고, 물이 공급된 쪽에서, 실질적으로 포름알데히드가 없는 용매 중의 트리옥산의 용액이 얻어진다. 한 예에서는, 트리옥산 합성에서 얻어지고 물 40 중량%, 트리옥산 35 중량% 및 포름알데히드 25 중량%로 이루어진 증류액이 맥동탑(pulsation column)의 중앙 섹션으로 칭량 투입되고, 메틸렌 클로라이드가 탑(칼럼)의 상단에서, 물이 탑의 하단에서 공급된다. 이 경우, 메틸렌 클로라이드 중의 트리옥산 약 25 중량% 용액이 탑의 하단에서 얻어지고 30 중량% 포름알데히드 수용액이 탑의 상단에서 얻어진다.

이러한 방법의 단점은 정제되어야 하는 추출제의 발생이다. 사용된 추출제의 일부는 그 취급에 특별한 경계를 요하는 유해성 물질(독일 유해성 물질 지침의 내용 중의 T 또는 T^+ 물질)이다.

독일출원 공개공보 제197 32 291호는 투과증류, 및 정제에 의한 트리옥산이 풍부한 투과액과 트리옥산, 물 및 포름알데히드의 공비 혼합물을 분리시켜 혼합물로부터 트리옥산을 회수함에 의해, 실질적으로 트리옥산, 물 및 포름알데히드으로 이루어진 수성 혼합물로부터 트리옥산을 회수하는 방법을 기술하고 있다. 실시예에서는, 트리옥산 40 중량%, 물 40 중량% 및 포름알데히드 20 중량%로 구성된 수성 혼합물이 대기압 하의 제1 증류탑에서 물/포름알데히드 혼합물과 공비 트리옥

산/물/포름알데히드 혼합물로 분리된다. 공비 혼합물은 소수성 제올라이트와 폴리디메틸실록산으로 구성된 막을 포함하는 투과증류 단위 안으로 통과된다. 트리옥산이 풍부한 혼합물은 대기압 하의 제2 증류탑에서 트리옥산, 및 차례로 트리옥산, 물 및 포름알데히드의 공비 혼합물로 분리된다. 이 공비 혼합물이 투과증류 단계 전에 재순환된다.

이러한 방법의 단점은 투과증류 단위에 대한 매우 높은 비용이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 선행 기술의 추출 단계들 또는 투과증류 단계들을 전혀 필요로 하지 않는, 공비 트리옥산/포름알데히드/물 혼합물로부터 트리옥산을 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

이러한 목적은 다음과 같은 단계들에 의한, 포름알데히드, 트리옥산 및 물의 혼합물 I로부터 트리옥산을 회수하는 공정에 의해 달성된다.

a) 0.1 내지 2 바의 압력 하에 제1 증류탑에서 혼합물 I을 증류시켜, 포름알데히드를 포함하는 스트림 II, 및 주로 트리옥산 및 추가로 물 및 포름알데히드를 포함하는 스트림 III를 얻는 단계,

b) 스트림 III를 주로 트리옥산 및 추가로 물 및 포름알데히드를 포함하는 재순환 스트림 VII과 혼합하여, 주로 트리옥산 및 추가로 물 및 포름알데히드를 포함하는 스트림 IIIa를 얻는 단계,

c) 스트림 IIIa를, 적절하다면 추가의 증류 단계에서 스트림 III 또는 IIIa로부터 저비점 물질들을 회수한 후에, 0.2 내지 10 바의 압력하에 제2 증류 단계에서 증류시켜(제2 증류 단계에서의 상기 압력은 제1 증류 단계에서의 압력보다 적어도 0.1 바 더 높음), 트리옥산의 스트림 IV, 및 주로 트리옥산 및 추가로 물 및 포름알데히드를 포함하는 스트림 V를 얻는 단계,

d) 0.1 내지 4 바의 압력하에 제3 증류 단계에서 스트림 V를 증류시켜, 주로 물 및 추가로 포름알데히드를 포함하는 스트림 VI, 및 주로 트리옥산 및 추가로 물 및 포름알데히드를 포함하는 재순환 스트림 VII를 얻는 단계,

e) 적절하다면, 제4 증류 단계에서 스트림 VI을 증류시켜, 주로 물을 포함하는 스트림 VIII, 및 주로 포름알데히드를 포함하는 스트림 IX를 얻는 단계.

상기 혼합물들은 "주로" 어떤 성분을 포함하는데, 그 성분이 주성분을 이룰 때, 즉 그 성분의 질량 비율이 더 크거나 가장 큰 경우를 말한다. 혼합물 중의 주된 성분의 질량 분율은 바람직하게는 적어도 50 중량%이다.

트리옥산, 포름알데히드 및 물이 1 바의 압력하에서 트리옥산 69.5 중량%, 포름알데히드 5.4 중량% 및 물 25.1 중량%의 조성을 갖는 삼중 공비물을 형성한다는 것이 알려져 있다.

본 발명에 따르면, 제1 및 제2 증류가 상이한 압력에서 행해지는 압력변동 증류(pressure swing distillation)에 의해 이러한 공비물이 회피된다. 더 낮은 압력 하에 작동되는 제1 증류탑에서는, 출발 혼합물이 낮은 포름알데히드 함량을 갖는 트리옥산/물 혼합물과 실질적으로 트리옥산이 없는 포름알데히드/물 혼합물로 분리된다. 무트리옥산(trioxane-free) 포름알데히드/물 혼합물은 트리옥산 합성 단계로 재순환될 수 있다. 더 높은 압력 하에 작동하는 추가의 증류탑에서는, 트리옥산/포름알데히드/물 혼합물이 순수한 트리옥산과 낮은 트리옥산 함량을 갖는 트리옥산/포름알데히드/물 혼합물로 분리된다.

적합한 증류탑들은 충전 또는 트레이 칼럼과 같은 임의의 증류탑이다. 상기 탑은 임의의 내부 구조화 패킹(packing) 또는 랜덤 패킹을 포함할 수 있다.

제2 증류 단계에서의 압력은 제1 증류 단계에서의 압력보다 0.1 바 이상 높다. 일반적으로, 이러한 압력 차이는 0.5 내지 10 바, 바람직하게는 1 내지 5 바이다.

모든 압력 데이터는 문제의 탑의 상부(탑정)에서의 압력에 관계된다.

제1 증류 단계는 0.1 내지 2 바, 바람직하게는 0.5 내지 2 바, 예를 들어 1 바의 압력 하에서 수행된다. 제1 증류 단계는 일반적으로 2 이상, 바람직하게는 2 내지 50의 이론단을 갖는 증류탑에서 수행된다. 일반적으로 탈거(stripping) 섹션은 탑

의 이론단 수의 25% 이상을 포함한다. 탈거 섹션이 탑의 이론단의 50 내지 90%를 포함하는 것이 바람직하다. 혼합물 I, 바람직하게는 선행 트리옥산 합성에서 얻어진 공급 스트림 I은 일반적으로 포름알데히드 35 내지 80 중량%, 물 25 내지 45 중량%, 트리옥산 1 내지 30 중량%를 함유한다. 이 혼합물 I이 바람직하게는 탑저에서 제거되는 스트림 II 및 바람직하게는 탑정에서 제거되는 스트림 III로 분리된다. 스트림 II는 일반적으로 포름알데히드 51 내지 80 중량%,물 20 내지 49 중량% 및 트리옥산 0 내지 1 중량%를 함유한다. 스트림 III는 일반적으로 포름알데히드 1 내지 15 중량%, 물 15 내지 35 중량% 및 트리옥산 60 내지 80 중량%를 함유한다.

스트림 II는 바람직하게는 트리옥산 합성으로 재순환된다.

제1 증류탑에서 증류된 혼합물 I은 또한 제1 증류탑(여기서 반응탑으로 고안됨)에서 반응증류에 의해 얻어질 수도 있다(이하 참조). 이 경우, 포름알데히드 하부 배출(draw) 스트림 II는 적고, 단지 고비점 물질을 방출하는 역할을 할 수 있다. 별법으로는, 하부 배출 스트림 II는 반응탑 내로 적어도 부분적으로 재순환될 수 있다.

스트림 III은 제3 증류 단계(이하 참조)에서 얻어지는 재순환 스트림 VII와 합쳐져 스트림 IIIa를 제공한다. 스트림 IIIa는 일반적으로 포름알데히드 3 내지 20 중량%, 물 10 내지 30 중량% 및 트리옥산 60 내지 80 중량%를 함유한다.

스트림 I, III, IIIa, V 및 VII은 또한 15 중량% 이하의 저비점 물질을 함유할 수 있다. 트리옥산 합성 및 후속 증류 분리에서 형성될 수 있는 전형적인 저비점 물질들은 메틸 포르메이트, 메틸알, 디메톡시디메틸 에테르, 트리메톡시디메틸 에테르, 메탄올, 포름산, 및 추가의 헤미아세탈 및 완전 아세탈들이다. 이들 저비점 물질을 제거하기 위하여, 추가의 증류 단계(저비점 물질 제거 단계)가 경우에 따라 제1 및 제2 증류 단계 사이에서 행해질 수 있다. 이 경우, 저비점 물질들은 바람직하게는 1 내지 2 바의 압력 하에서 바람직하게 작동되는 저비점 물질 제거탑의 상부를 통하여 제거된다. 일반적으로, 저비점 물질 제거탑은 5개 이상의 이론단, 바람직하게는 15 내지 50 이론단을 갖는다. 이 칼럼의 탈거 섹션은 이 칼럼의 이론단의 25 내지 90%를 포함한다. 이러한 저비점 물질 제거를 수행하는 것이 바람직하다. 또한, 스트림 III으로부터 저비점 물질을 제거하고, 후속적으로 스트림 III을 스트림 VII과 합쳐 스트림 IIIa를 제공할 수 있다.

저비점 물질 제거가 생략될 경우, 저비점 물질들은 트리옥산 스트림 IV와 함께 얻어진다. 이어서, 이것은 저순도의 트리옥산을 초래한다.

스트림 IIIa는 0.2 내지 8 바의 압력 하에 제2 증류 단계에서 트리옥산으로 이루어진 스트림 IV, 및 주로 트리옥산 및 추가로 물 및 포름알데히드를 포함하는 스트림 V로 분리된다. 이러한 제2 증류 단계는 0.2 내지 10 바, 바람직하게는 2.5 내지 8 바, 예를 들어 4 바의 압력 하에서 수행된다. 일반적으로, 이 제2 증류 단계는 2 이상의 이론단, 바람직하게는 5 내지 50 이론단을 갖는 증류탑에서 수행되고, 스트림 IV는 탑의 탈거 섹션에서 하부 배출 스트림으로서 또는 측면 배출 스트림으로서 얻어지고, 스트림 V는 상부 배출 스트림으로서 얻어진다. 일반적으로, 상기 증류탑의 탈거 섹션은 탑의 이론단의 50 내지 90%를 포함한다.

일반적으로, 스트림 IV는 트리옥산 95 내지 100 중량%, 바람직하게는 99 내지 100 중량%, 물 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0 내지 1 중량% 및 2차 성분들을 함유한다. 2차 성분들은 특히 상기한 저비점 물질들이지만, 트리옥산보다 고비점을 갖는 성분들도 포함된다. 트리옥산 스트림 IV 중의 물 및 2차 성분의 함량은 더 바람직하게는 0.1% 미만이다. 이것은 0.01% 미만일 수도 있다. 스트림 V는 일반적으로 포름알데히드 5 내지 20 중량%, 물 15 내지 35 중량% 및 트리옥산 50 내지 80 중량%를 함유한다.

스트림 V는 0.1 내지 4 바의 압력 하에 제3 증류 단계에서 주로 물 및 추가로 포름알데히드를 포함하는 스트림 VI, 및 주로 트리옥산 및 추가로 물 및 포름알데히드를 포함하는 재순환 스트림 VII로 분리된다. 제3 증류 단계는 0.1 내지 1 바의 압력, 예를 들어 0.2 바의 압력 하에서 행하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 제3 증류 단계는 하나 이상의 이론단, 바람직하게는 2 내지 20개의 이론단을 갖는 증류탑에서 수행되고, 스트림 VI은 하부 배출 스트림으로서 얻어지며, 스트림 VII은 상부 배출 스트림으로서 얻어진다. 상기 탑의 탈거 섹션은 바람직하게는 탑의 이론단의 40 내지 90%를 포함한다.

스트림 VI은 일반적으로 포름알데히드 10 내지 25 중량%, 물 75 내지 90 중량% 및 트리옥산 0 내지 1 중량%를 함유한다. 스트림 VII은 일반적으로 포름알데히드 5 내지 20 중량%, 물 10 내지 30 중량% 및 트리옥산 60 내지 80 중량%를 함유한다.

본 발명은 또한 포름알데히드, 트리옥산 및 물을 포함하는 사용 스트림 I을 선행 트리옥산 합성 단계에서 포름알데히드 수용액으로부터 제조하고, 이어서 스트림 I로부터 상기한 바와 같이 트리옥산을 회수하여, 포름알데히드 수용액으로부터 트리옥산을 제조하는 방법을 제공한다. 별법으로는, 트리옥산 합성 및 제1 증류 단계는 하나의 반응증류로 합쳐질 수 있다.

본 발명에 따른 방법의 한 실시태양에서는, 선행 트리옥산 합성 단계의 포름알데히드 수용액으로 이루어진 스트림 X가 일반적으로 70 내지 130℃의 온도에서 이온교환수지, 제올라이트, 황산 및 p-톨루엔술폰산과 같은 산성 균질 또는 비균질 촉매의 존재하에 공급되고 전환된다. 이것의 수행은 증류탑 또는 증발기(반응성 증발기)에서 행해질 수 있다. 그러면, 트리옥산/포름알데히드 및 물의 혼합 생성물이 증발기의 증발 증기 배출 스트림으로서 또는 탑정에서 상부 배출 스트림으로서 얻어진다. 트리옥산 합성 단계는 또한 비균질 촉매, 예를 들어 이온교환수지 또는 제올라이트 상의 고정층 또는 유동층 반응기에서 행해질 수 있다.

본 발명에 따른 방법의 추가의 실시태양에서는, 트리옥산 합성 단계 및 제1 증류 단계가 하나의 반응탑에서의 반응증류로서 행해질 수 있다. 이것은 탈거 섹션에서 비균질 산성 촉매의 고정 촉매층을 포함할 수 있다. 별법으로는, 반응증류는 또한 균질 촉매의 존재하에서 행해질 수 있는데, 이 경우 산성 촉매는 포름알데히드 수용액과 함께 탑저에 존재한다.

일반적으로, 트리옥산 합성 단계에 공급되는 포름알데히드 수용액은 포름알데히드 55 내지 85 중량% 및 물 15 내지 45 중량%를 함유한다. 이 용액은 저농도의 포름알데히드를 갖는 포름알데히드 수용액으로부터 선행 농축 단계에서 얻어질 수 있다. 상기 농축 단계는, 예를 들어 증발기, 바람직하게는 하강막형(falling-film) 증발기에서 수행될 수 있다.

선행 농축 단계는, 예를 들어 독일출원 공개공보 제199 25 870호에 기술된 바와 같이 행할 수 있다.

순도가 99 중량%, 99.9 중량% 또는 심지어 99.99 중량%를 초과할 수 있는, 생성된 순수 트리옥산은 바람직하게는 폴리옥시메틸렌(POM), 폴리옥시메틸렌 디메틸 에테르(POMDME)와 같은 폴리옥시메틸렌 유도체 및 디아미노페닐메탄(MDA)을 제조하는데 사용된다.

본 발명은 도면을 참조하여 이하 상세히 예시된다.

도 1은 본 발명에 따른 방법의 실시태양의 한 예이다.

전형적으로 50 내지 65 중량%의 포름알데히드 함량을 갖는 포름알데히드 수용액(1)이 증발기(2), 예를 들어 박막형(thin-film) 증발기, 하강막형 증발기 또는 나선관형(helical-tube) 증발기로 공급된다. 얻어진 증발기의 증기 배출 스트림(3)은 포름알데히드가 결여된 수용액이고, 증발기의 하부 배출 스트림(4)는 대체로 55 내지 80 중량%의 포름알데히드 함량을 갖는 포름알데히드가 풍부한 수용액이다. 이것을 증발기, 교반 탱크 또는 고정층 또는 유동층 반응기로 구성된 트리옥산 합성 반응기(5)로 공급한다. 트리옥산 합성 반응기로부터의 트리옥산/포름알데히드/물 혼합물(6)이 제1 증류탑(7)로 공급되고, 여기서 포름알데히드/물 스트림(8)(스트림 II)과 포름알데히드/물/트리옥산 스트림(9)(스트림 III)로 분리된다. 스트림(8)은 하부 배출 스트림으로서, 스트림(9)는 상부 배출 스트림으로서 얻어진다. 스트림(8)은 스트림(4)와 합쳐지고 반응기(5)로 스트림 (4a)로서 재순환된다. 스트림(9)는 포름알데히드/물 및 트리옥산으로 이루어진 재순환 스트림(19)(스트림 VII)와 합쳐져 스트림(10)(스트림 IIIa)을 제공한다. 저비점 물질 제거탑(11)에서는, 메틸 포르메이트, 메틸알, 디메톡시디메틸 에테르 및 메탄올을 포함하는 저비점 물질들이 스트림(10)으로부터의 오버헤드로 스트림(12)로서 회수될 수 있다. 하부 배출 스트림(13)은 증류탑(14)로 공급되고, 여기서 실질적으로 순수 트리옥산으로 이루어진 스트림(15)(스트림 IV)와 주로 트리옥산 및 추가로 물 및 포름알데히드를 포함하는 스트림(16)(스트림 V)으로 분리된다. 스트림(15)는 탑의 탈거 섹션에서 측면 배출 스트림으로서, 바람직하게는 탑저의 근방에서 기체상 형태로 얻어질 수 있다. 이 경우, 트리옥산은 특히 고순도이다. 얻어진 하부 배출 스트림은 테트라옥산 및 추가의 고비점 이차 성분들과 같은 고비점 물질들이 풍부한 스트림(15a)일 수 있다. 트리옥산 스트림(15)는 하부 배출 스트림으로서 얻어질 수도 있다.

스트림(16)은 제3 증류탑(17)로 공급되고 여기서 주로 물 및 추가로 포름알데히드를 포함하는 스트림(18)(스트림 VI)과 주로 트리옥산 및 추가로 물 및 포름알데히드를 포함하는 재순환 스트림(19)(스트림 VII)로 분리된다. 스트림(18)은 추가의 증류탑(20)으로 공급되고 여기서 실질적으로 물로 이루어진 스트림(21)과 포름알데히드가 풍부한 포름알데히드 수용액으로 이루어진 스트림(22)로 분리된다. 증발기(2)의 증기 배출 스트림(3)은 탑(20)으로 공급되어 여기에 함유된 포름알데히드를 농축시킬 수도 있다. 포름알데히드/물 스트림(22)는 공급 스트림(1)과 함께 증발기로 재순환된다.

실시예

도면에서 예시되는 공정의 시뮬레이션에서, 하기 표에 제시된 조성물의 스트림들(1, 4a, 6, 8, 9, 10, 15, 16, 18 및 19)이 얻어졌다. 하기 파라미터들이 취해졌다: 제1 증류 단계는 16개의 이론단을 갖는 탑(7)에서 1바의 압력하에 수행된다. 환류비는 1.8이고, 탑정 온도는 91℃, 탑저 온도는 103℃이다. 공급액(6)이 4번째 이론단의 높이에 위치한다. 제2 증류 단계는 8개의 이론단을 갖는 탑(14)에서 압력 4바 하에서 수행된다. 환류비는 1이고, 탑정 온도는 133℃이고, 첫번째 이론단의 높

이에 장착된 측면 배출(15)의 온도는 165℃이다. 공급액(13)은 5번째 이론단의 높이에 위치한다. 제3 증류 단계는 5개의 이론단을 갖는 탑(17)에서 0.2바 하에 수행된다. 환류비는 0.7이고, 탑정 온도는 51℃, 탑저 온도는 62℃이다. 공급액(16)은 세번째 이론단 높이에 위치한다. 제4 증류 단계는 4 바의 압력 하에 수행된다.

실시예 1

스트림	1	4a (X)	6 (I)	8 (II)	9 (III)	10 (IIIa)	15 (IV)	16 (V)	18 (VI)	19 (VII)
질량 유량 [kg/h]	1408	4361	4361	2952	1408	8148	1000	7148	408	6739
포름알데히드 [중량%]	0.76	0.71	0.48	0.69	0.05	0.11	0.00	0.13	0.17	0.13
물 [중량%]	0.24	0.29	0.29	0.31	0.24	0.19	0.00	0.21	0.83	0.17
트리옥산 [중량%]	0.00	0.00	0.23	0.00	0.71	0.70	1.00	0.66	0.00	0.70

실시예 2

스트림	1	4a (X)	6 (I)	8 (II)	9 (III)	10 (IIIa)	15 (IV)	16 (V)	18 (VI)	19 (VII)
질량 유량 [kg/h]	1456	5041	5041	2952	1408	8148	1000	4494	456	6739
포름알데히드 [중량%]	0.74	0.65	0.45	0.61	0.05	0.12	0.00	0.15	0.16	0.15
물 [중량%]	0.26	0.35	0.35	0.39	0.26	0.18	0.00	0.22	0.83	0.15
트리옥산 [중량%]	0.00	0.00	0.20	0.00	0.69	0.70	1.00	0.63	0.01	0.70

실시예 3

스트림	1	4a (X)	6 (I)	8 (II)	9 (III)	10 (IIIa)	15 (IV)	16 (V)	18 (VI)	19 (VII)
질량 유량 [kg/h]	1493	6280	6280	4787	1493	5785	1000	4785	493	4292
포름알데히드 [중량%]	0.774	0.60	0.44	0.55	0.10	0.10	0.00	0.12	0.30	0.10
물 [중량%]	0.23	0.40	0.40	0.45	0.23	0.22	0.00	0.27	0.70	0.22
트리옥산 [중량%]	0.00	0.00	0.16	0.00	0.67	0.68	1.00	0.61	0.00	0.68

실시예 4

스트림	1	4a (X)	6 (I)	8 (II)	9 (III)	10 (IIIa)	15 (IV)	16 (V)	18 (VI)	19 (VII)
질량 유량 [kg/h]	1449	5579	5579	4129	1449	4594	1000	3594	449	3145
포름알데히드 [중량%]	0.71	0.63	0.45	0.60	0.02	0.08	0.00	0.10	0.06	0.11
물 [중량%]	0.29	0.37	0.37	0.40	0.29	0.21	0.00	0.27	0.94	0.17
트리옥산 [중량%]	0.00	0.00	0.18	0.00	0.69	0.71	1.00	0.63	0.00	0.72

도면

도면1

