

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 618**

51 Int. Cl.:

C07D 323/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2008 E 08863030 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2234996**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de trioxano crudo**

30 Prioridad:

19.12.2007 EP 07150114

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SIEGERT, MARKUS;
LANG, NEVEN;
THIEL, JOACHIM;
STROEFER, ECKHARD y
SIGWART, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 430 618 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de trioxano crudo

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de trioxano crudo con una concentración en el intervalo de un 50 a un 75 % en peso mediante trimerización de formaldehído a partir de una disolución acuosa de formaldehído en presencia de un catalizador ácido, y concentración por destilación de trioxano a partir de la mezcla de reacción de trimerización.

10 Trioxano se obtiene predominantemente mediante trimerización de formaldehído a partir de disoluciones acuosas de formaldehído en catálisis homogénea o heterogénea, en presencia de catalizadores ácidos. En este caso es problemático que el formaldehído tiende a la precipitación de producto sólido, bajo formación de para-formaldehído, aumentando la temperatura a la que el producto sólido comienza a precipitar con contenido creciente en formaldehído en una disolución acuosa. Aproximadamente es válido, al menos para concentraciones de formaldehído en el intervalo de un 30 a un 70 % en peso, que las disoluciones acuosas de formaldehído se deban calentar a una temperatura que se sitúa aproximadamente 10°C por encima de la concentración de formaldehído en % en peso, para evitar una precipitación de producto sólido. De este modo se debe calentar una disolución acuosa de formaldehído al 50 % a aproximadamente 60 hasta 70°C, o bien una disolución de formaldehído al 60 % a aproximadamente 70 hasta 80°C, para mantener el formaldehído en disolución.

El trioxano accesible mediante trimerización de formaldehído, en caso dado junto con otros monómeros, se emplea predominantemente como monómero para la obtención de homo- o copolímeros de polioximetileno.

20 El trioxano polimerizable debe cumplir determinados requisitos de especificación, y a continuación se denomina trioxano puro. En este caso se trata de una corriente con un contenido mínimo de un 97,5 % en peso de trioxano, o también un 99 % en peso de trioxano o un 99,5 % en peso de trioxano. Una corriente con un contenido mínimo de un 99,9 % en peso de trioxano se puede denominar trioxano purísimo.

25 La obtención de trioxano puro mediante concentración de la mezcla de reacción de trimerización de formaldehído se dificulta desde el punto de vista técnico de procedimiento debido a que trioxano, formaldehído y agua forman un azeótropo, que presenta, a una presión de 1 bar, la composición 69,5 % en peso de trioxano, 5,4 % en peso de formaldehído y 25,1 % en peso de agua, y cuya composición es dependiente de la presión en gran medida, siendo elevada la fracción de trioxano a presiones más reducidas.

30 Por lo tanto, la concentración de la mezcla de trioxano/formaldehído/agua para dar trioxano puro se lleva a cabo técnicamente evitando la problemática de azeótropos, a modo de ejemplo mediante extracción, como se describe en la DE-A 1668867, o mediante per-evaporación, como se describe en la DE-A 197 32 291. No obstante, estos procedimientos de separación son costosos debido a los costes para agentes de extracción o unidad de per-evaporación, y el manejo de la misma.

35 Por lo tanto, en la DE 103 61 516 se propuso una separación por rectificación mediante rectificación a presión alternante, separándose por destilación la mezcla de trioxano/formaldehído/agua de la trimerización de formaldehído en varias columnas a diferentes presiones. En este caso, en una primera columna se separa en primer lugar formaldehído a presión más reducida, es decir, una corriente de formaldehído/agua esencialmente exenta de trioxano, y una corriente acuosa que contiene trioxano, con poco formaldehído. Esta corriente acuosa que contiene trioxano con poco formaldehído se separa en una segunda columna, que se acciona a presión más elevada frente a la primera columna, en trioxano puro y una mezcla de trioxano/formaldehído/agua con contenido en trioxano más reducido, a partir de la cual se separa agua esencialmente pura en una columna adicional, y se obtiene una mezcla de trioxano/formaldehído/agua, que se recicla de nuevo en la primera columna de destilación.

No obstante, este procedimiento requiere costes de inversión y operación elevados para la pluralidad de columnas de destilación.

45 Por consiguiente, era tarea de la invención poner a disposición un procedimiento sencillo desde el punto de vista técnico, según el cual se obtiene trioxano crudo con una concentración de trioxano lo más elevada posible mediante trimerización de formaldehído, de modo que la concentración adicional para dar trioxano puro polimerizable es menos costosa.

50 La solución consiste en un procedimiento para la obtención de trioxano crudo con una concentración en el intervalo de un 50 a un 75 % en peso de trioxano, mediante trimerización de formaldehído a partir de una disolución acuosa de formaldehído en presencia de un catalizador ácido, y concentración por destilación de trioxano a partir de la mezcla de reacción de trimerización, caracterizado porque

- la trimerización de formaldehído y la concentración de trioxano a partir de la mezcla de reacción de trimerización se llevan a cabo en una única columna,
 - que está separada a través de una chapa de separación horizontal en una zona de columna inferior A y una zona de columna superior B, estando unidas la zona de columna inferior A y la zona de columna inferior B a través de un conducto de vapor externo y un conducto de líquido externo,
 - llevándose a cabo una destilación de reactivos en la zona de columna inferior A a una presión entre 1 y 5 bar, trimerizándose el formaldehído para dar trioxano, y concentrándose el trioxano en la mezcla de reacción hasta límite de solubilidad de formaldehído, y
 - llevándose a cabo una destilación en la zona de columna superior B a una presión entre 200 y 900 mbar, concentrándose el trioxano crudo a una concentración en el intervalo de un 50 a un 75 % en peso.
- Se descubrió que es posible llevar a cabo síntesis y concentración de trioxano en una única columna, que, mediante selección apropiada de parámetros de operación temperatura y presión, ajustados al comportamiento de solubilidad de formaldehído y trioxano en mezclas acuosas, se acciona de tal manera que en ningún punto de la columna precipita el producto sólido. La disponibilidad de la instalación es correspondientemente más elevada.
- Poniéndose a disposición un procedimiento según la invención, según el cual se puedan llevar a cabo síntesis y concentración de trioxano en una única instalación, los costes de inversión son más reducidos frente a procedimientos conocidos.
- Para la síntesis de trioxano se parte en general de una disolución acuosa de formaldehído, que contiene un 45 a un 75 % en peso de formaldehído, resto agua. Esta disolución, en caso necesario, se puede obtener a partir de una disolución acuosa de formaldehído con concentración de formaldehído más reducida. El paso de concentración se puede llevar a cabo, a modo de ejemplo, en un evaporador, preferentemente un evaporador molecular por gravedad, como se describe, a modo de ejemplo, en la DE-A 199 25 870.
- La trimerización de formaldehído se lleva a cabo en presencia de catalizadores ácidos, homogéneos o heterogéneos, como intercambiadores de iones, resinas, zeolitas, ácido sulfúrico o ácido para-toluenosulfónico.
- La síntesis de trioxano mediante trimerización de formaldehído se efectúa según la invención en la zona de columna inferior A de una columna K, a una presión entre 1 y 5 bar, y a una temperatura correspondiente a esta presión, en el intervalo de aproximadamente 100 a 200°C.
- Mediante trimerización de formaldehído se produce una mezcla de reacción que contiene trioxano, que se concentra en trioxano en la zona de columna inferior, en elementos de inserción eficaces para la separación, por rectificación.
- El número de etapas de separación teóricas en la zona de columna inferior se diseña en el intervalo de aproximadamente 1 a 20, de tal manera que la mezcla de reacción en el extremo superior de la zona de columna inferior se concentra en trioxano tanto como sea posible, pero debiéndose garantizar que la corriente de vapores extraída del extremo superior de la zona de columna inferior no conduzca a precipitación de producto sólido tras introducción a través de un conducto externo en la zona inferior de la zona de columna superior, que se acciona a presión más reducida frente a la zona de columna inferior.
- La columna está separada de manera hermética a líquidos y gases por medio de una chapa de separación horizontal en una zona de columna inferior, y una zona de columna superior. El extremo superior de la zona de columna inferior, y el extremo inferior de la zona de columna superior, están unidos entre sí respectivamente a través de un conducto externo, dispuesto fuera de la columna.
- En la zona de columna superior tiene lugar una concentración adicional de trioxano bajo presión atmosférica, en el intervalo entre 200 y 900 mbar. Además se lleva a cabo preferentemente la concentración por destilación a una presión entre 500 y 700 mbar.
- El número de etapas de separación teóricas en la parte de destilación de la columna, es decir, en la zona de columna superior, se diseña de modo que en la cabeza de la columna se puede extraer trioxano crudo lo más altamente concentrado posible, pero debiéndose garantizar que en ningún punto de la columna precipite producto sólido. El número de etapas de separación teóricas en la zona de columna superior puede ascender preferentemente a 1 hasta 25.
- Ventajosamente, a partir de la zona de columna superior o inferior se extrae una corriente que contiene agua en forma líquida o gaseosa, y se recicla en una etapa de procedimiento subsiguiente.

ES 2 430 618 T3

En la cabeza de la columna se extrae una corriente de trioxano cruda, que contiene un 50 a un 75 % en peso de trioxano, o también un 60 a un 75 % en peso de trioxano.

La invención se explica más detalladamente a continuación por medio de un ejemplo de ejecución y un dibujo.

5 La única figura 1 muestra una columna K con pared separadora horizontal T, que divide la columna en una zona de columna inferior A y una zona de columna superior B.

En la cabeza de la columna se extrae trioxano crudo, corriente 1. En la parte inferior de la zona de columna inferior A se alimenta una disolución acuosa de formaldehído, corriente 2, y corriente de catalizador ácido 3. La zona de columna inferior A está unida a la zona de columna superior B a través de un conducto de vapor externo y un conducto de líquido externo 5.

10 En la forma de ejecución preferente representada en la figura, de la zona de columna superior B se extrae una corriente que contiene agua 6 en forma líquida.

Como se representa en la figura, en la zona de columna superior B se puede alimentar preferentemente una corriente que contiene trioxano y/o formaldehído 7.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de trioxano crudo (1) con una concentración en el intervalo de un 50 a un 75 % en peso de trioxano, mediante trimerización de formaldehído a partir de una disolución acuosa de formaldehído (2) en presencia de un catalizador ácido (3), y concentración por destilación de trioxano a partir de la mezcla de reacción de trimerización, caracterizado porque
- la trimerización de formaldehído y la concentración de trioxano a partir de la mezcla de reacción de trimerización se llevan a cabo en una única columna (K),
 - que está separada a través de una chapa de separación horizontal (T) en una zona de columna inferior (A) y una zona de columna superior (B), estando unidas la zona de columna inferior (A) y la zona de columna inferior (B) a través de un conducto de vapor externo y un conducto de líquido externo,
 - llevándose a cabo una destilación de reactivos en la zona de columna inferior (A) a una presión entre 1 y 5 bar, trimerizándose el formaldehído para dar trioxano, y concentrándose el trioxano en la mezcla de reacción hasta límite de solubilidad de formaldehído, y
 - llevándose a cabo una destilación en la zona de columna superior (B) a una presión entre 200 y 900 mbar, concentrándose el trioxano crudo a una concentración en el intervalo de un 50 a un 75 % en peso.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se obtiene trioxano crudo con una concentración en el intervalo de un 60 a un 75 % en peso.
- 20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la destilación de reactivos en la zona de columna inferior (A) se lleva a cabo a una presión entre 1,25 y 1,75, y la destilación en la zona de columna superior (B) se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 500 a 700 mbar.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la zona de columna inferior (A) están previstas 1 a 20 etapas de separación teóricas, y en la zona de columna superior (B) están previstas 1 a 25 etapas de separación teóricas.
- 25 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque de la zona de columna superior (B) o de la zona de columna inferior (A) se extrae una corriente que contiene agua, en forma líquida o gaseosa, y se recicla en una etapa de procedimiento post-conectada.

FIG.1

