

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **212166**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **390301**

(22) Data zgłoszenia: **28.01.2010**

(51) Int.Cl.

C07C 53/02 (2006.01)

C07D 323/04 (2006.01)

G01N 31/16 (2006.01)

(54) **Sposób oznaczenia zawartości kwasu p-toluenosulfonowego i kwasu mrówkowego
w reaktorze syntezy trioksanu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
01.08.2011 BUP 16/11

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.08.2012 WUP 08/12

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT NAWOZÓW SZTUCZNYCH,
Puławy, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ANDRZEJ ŁODYGA, Puławy, PL
PIOTR TYŃSKI, Lutoryż, PL
ZBIGNIEW MAJERCZYK, Tarnów, PL**

PL 212166 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób oznaczenia zawartości kwasu p-toluenosulfonowego i kwasu mrówkowego w reaktorze syntezy triksanu.

Triksan, będący cyklicznym trimerem formaldehydu, jest głównym surowcem do otrzymania liniowego kopolimeru acetalowego. Kopolimeryzację prowadzi się z kilkoma procentami cyklicznego acetalu, najczęściej dioksolanu. Łańcuchy tego kopolimeru zbudowane są z powtarzających się jednostek $-\text{CH}_2\text{O}-$, stąd ich synonimowa nazwa - polioksymetylen (POM). Tworzywa z poliacetali zaliczane są do tworzyw konstrukcyjnych i ze względu na swoje bardzo dobre właściwości mechaniczne, termiczne, elektryczne i chemiczne są stosowane na szeroką skalę w wielu gałęziach przemysłu, a szczególnie w motoryzacji, elektronice, elektrotechnice, przemyśle maszynowym i innych.

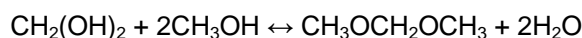
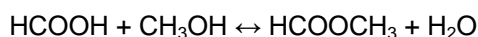
Metody otrzymywania triksanu polegają na trimeryzacji formaldehydu w roztworze wodnym w obecności katalizatora. Sumarycznie reakcję otrzymywania triksanu można zapisać:



Jako źródło formaldehydu stosuje się formalinę stężoną zawierającą około 60% formaldehydu. Syntezę prowadzi się w temperaturze wrzenia cieczy w reaktorze wynoszącej około 100-108°C.

Jako katalizator można stosować kwas siarkowy, kwas p-toluenosulfonowy $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ (KPTS) lub inne nietłote kwasy, mieszaniny kwasu siarkowego z chlorkami Li, Ni, Fe, Zn, Mg, Mn, Cd, Al, a także mieszaniny kwasu siarkowego i kwasu p-toluenosulfonowego.

Proces otrzymywania triksanu nie jest w pełni selektywny. W reaktorze zachodzą reakcje uboczne, w wyniku których powstają m. in. kwas mrówkowy, alkohol metylowy, mrówczan metylu i metylal:



Reakcja syntezy triksanu jest reakcją odwracalną. Równowaga reakcji jest silnie przesunięta na korzyść substratu, a równowagowe stężenie triksanu w mieszaninie jest stosunkowo niskie i wynosi do 4% wagowych. Triksan z mieszaniny reakcyjnej jest wyprowadzany poprzez ciągłe odparowywanie. W tym przypadku wykorzystywane jest zjawisko tworzenia się dodatniego azeotropu z wodą oraz formaldehydem. Szybkość tworzenia się triksanu w mieszaninie reakcyjnej zależy m. in. od:

- stężenia i typu katalizatora,
- stężenia formaldehydu w mieszaninie reakcyjnej,
- szybkości usuwania triksanu z mieszaniny reakcyjnej,
- temperatury reakcji.

Bardzo ważnym parametrem kontroli procesu syntezy triksanu jest określenie stężenia katalizatora w cieczy reakcyjnej. Wzrost stężenia katalizatora zwiększa szybkości tworzenia triksanu, ale zbyt duże jego stężenie obniża selektywność procesu, co przekłada się niekorzystnie na ekonomię technologii produkcji POM. Obecność kwasu mrówkowego, jako produktu ubocznego trimeryzacji formaldehydu w cieczy reakcyjnej, powoduje trudności w ścisłym określeniu stężenia kwaśnego katalizatora, czyli optymalizacji procesu.

W cieczy z reaktora syntezy triksanu oznacza się, metodą miareczkowania mianowanym roztworem NaOH, sumę kwasów, tzw. kwasowość oraz zawartość formaldehydu metodą siarczynową, oraz okresowo oznacza się sumaryczne stężenie jonów siarczanowych.

W cieczy reakcyjnej, nie oznaczano dotychczas stężenia kwasu mrówkowego. Podjęte próby oznaczeń zawartości HCOOH w destylacie otrzymanym w wyniku destylacji cieczy z reaktora nie powiodły się. Tak więc, rozwiązanie problemu oznaczania obok siebie kwasu p-toluenosulfonowego i kwasu mrówkowego jest zagadnieniem ważnym dla kontroli prowadzenia procesu syntezy triksanu.

W wyniku badań opracowano nową metodę oznaczania kwasu p-toluenosulfonowego i kwasu mrówkowego w cieczy reakcyjnej metodą miareczkowania alkacymetrycznego. Metoda polega na miareczkowaniu analizowanej próbki cieczy z reaktora syntezy triksanu po odpowiednim rozcieńczeniu, bez destylacji cieczy, roztworem wodorotlenku sodowego przy zastosowaniu potencjometrycznej detekcji punktu końcowego miareczkowania.

Istota wynalazku polega na tym, że próbkę cieczy z reaktora syntezy o temperaturze 100-110°C rozcieńcza się wodą destylowaną o temperaturze 60-80°C w proporcji od 0,5:1 do 5:1, miesza się i miareczkuje przy pomocy roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,5-2,0 mol/l, korzystnie o stężeniu 1,00 mol/l i wyznacza się punkty końcowe miareczkowania dla poszczególnych kwasów. Pierwszy punkt odpowiada odmiareczkowaniu kwasu p-toluenosulfonowego, a drugi punkt końcowy odpowiada odmiareczkowaniu kwasu mrówkowego, a następnie ze znanych zależności matematycznych wylicza się zawartość kwasów oraz kwasowość całkowitą w przeliczeniu na kwas p-toluenosulfonowy.

Jak wiadomo, miareczkowanie mieszaniny kwasów prowadzi do uzyskania jednego punktu końcowego miareczkowania PK, odpowiadającego odmiareczkowaniu wszystkich protonów, albo też umożliwia uzyskanie kolejnych PK miareczkowania, odpowiadających poszczególnym protonom. Pierwszy przypadek występuje wtedy, gdy kolejne stałe dysocjacji kwasów różnią się między sobą niewiele. Przypadek drugi występuje wtedy, gdy różnice między poszczególnymi stałymi dysocjacji są znaczne. Jako różnicę między stałymi dysocjacji niezbędną do dość dokładnego odmiareczkowania poszczególnych kwasów wymienia się zwykle różnicę wynoszącą nie mniej niż 4-5 rzędów wielkości.

Kwas p-toluenosulfonowy jest mocnym kwasem, którego stała dysocjacji w temperaturze 25°C wynosi $K = 2 \times 10^{-1}$ (pK = 0,7). Natomiast kwas mrówkowy jest słabym kwasem, którego stała dysocjacji wynosi $K = 1,77 \times 10^{-4}$ (pK = 3,75). Różnica w wielkościach stałych dysocjacji kwasu p-toluenosulfonowego i HCOOH może zapewnić odmiareczkowanie każdego z nich osobno, choć nie osiąga wymaganych 4-5 rzędów wielkości.

Nieoczekiwanie okazało się, że możliwe jest oznaczenie zawartości kwasu p-toluenosulfonowego oraz kwasu mrówkowego w cieczy z reaktora syntezy triksanu, zawierającej 45-60% formaldehydu, 0,5-2,5% metanolu, 2-6% triksanu, w wyniku miareczkowania roztworem wodorotlenku sodu rozcieńczonych próbek, przy czym pierwszy punkt końcowy miareczkowania odpowiada odmiareczkowaniu kwasu p-toluenosulfonowego, a drugi punkt końcowy miareczkowania odpowiada odmiareczkowaniu kwasu mrówkowego.

Celem sprawdzenia poprawności zaproponowanej metody przygotowano szereg mieszanin modelowych zawierających różne stężenia kwasów. Miareczkowano również roztwory rzeczywiste z reaktora syntezy stosując zmienne wielkości analizowanych próbek. Próbki miareczkowano roztworem wodorotlenku sodu o $C(\text{NaOH}) = 1,00 \text{ mol/l}$. Miano roztworu NaOH nastawiano na kwaśny ftalan potasu.

Przygotowano ciecz modelową odważając 0,59 g kwasu mrówkowego o stężeniu 84,0%, 2,05 g kwasu p-toluenosulfonowego o stężeniu 89,0 % oraz 22,57 g wody destylowanej. Mieszaninę modelową miareczkowano przy pomocy 1,00 mol/l NaOH. W tabeli 1 przedstawiono otrzymane wyniki.

Tabela 1

Oznaczany kwas	% wagowy	NaOH [ml]	% wagowy	Kwasowość % wagowy
Kwas mrówkowy	1,97	10,56	1,93	14,44
Kwas p-toluenosulfonowy	7,24	10,60	7,23	

Ponadto, próbki cieczy z reaktora syntezy triksanu analizowano metodą chromatografii gazowej w celu oznaczenia w nich zawartości formaldehydu, metanolu i triksanu. W tabeli 2 przedstawiono wyniki analiz chromatograficznych próbek cieczy z reaktora.

Tabela 2

Próbka	Formaldehyd % wagowy	Metanol % wagowy	Triksan % wagowy
1.	46,38	1,98	2,80
2.	46,72	1,82	3,06
3.	50,12	0,94	3,48
4.	50,76	0,89	4,44
5.	48,44	0,95	4,17
6.	50,95	1,08	4,23

Wyliczenia wskazane jako dokonywane „ze znanych zależności matematycznych wyliczono ...” są obliczane automatycznie wg poniższych wzorów wpisanych do pamięci aparatu w czasie programowania metody analitycznej zgodnie z instrukcją aparatu.

Zawartość kwasu p-toluenosulfonowego obliczana jest wg wzoru:

$$RS1 = \frac{EP1 \times 0,172 \times 100}{m_p}$$

w którym:

RS1 -zawartość kwasu p-toluenosulfonowy, % (m/m);

EP1 - objętość roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu $C(\text{NaOH}) = 1,0000 \text{ mol/l}$ zużyta do miareczkowania kwasu p-toluenosulfonowego w analizowanej próbce, pierwszy punkt, ml;

m_p - naważka analizowanej próbki, g.

Zawartość kwasu mrówkowego obliczana jest wg wzoru:

$$RS2 = \frac{(EP2-EP1) \times 0,406 \times 100}{m_p}$$

w którym:

RS2 -zawartość kwasu mrówkowego, HCOOH , % (m/m);

EP1- objętość roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu $C(\text{NaOH}) = 1,0000 \text{ mol/l}$ zużyta do miareczkowania kwasu p-toluenosulfonowego w analizowanej próbce, pierwszy punkt, ml;

EP2 - objętość roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu $C(\text{NaOH}) = 1,0000 \text{ mol/l}$ zużyta do miareczkowania sumy kwasów w analizowanej próbce, drugi punkt, ml;

m_p - naważka analizowanej próbki, g.

Kwasowość, w przeliczeniu na kwas p-toluenosulfonowy, obliczana jest wg wzoru:

$$RS3 = \frac{EP2 \times 0,172 \times 100}{m_p}$$

w którym:

RS3 -zawartość kwasów w przeliczeniu na kwas p-toluenosulfonowy, % (m/m);

EP2 - objętość roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu $C(\text{NaOH}) = 1,0000 \text{ mol/l}$ zużyta do miareczkowania sumy kwasów w analizowanej próbce, drugi punkt, ml;

m_p - naważka analizowanej próbki, g.

P r z y k ł a d

Analizowano próbki cieczy z reaktora syntezy trioksanu zawierające 45-60% formaldehydu, 0,5-2,5% metanolu, 2-6% trioksanu oraz 10-20% kwasu p-toluenosulfonowego i 2-6% kwasu mrówkowego.

Próbki cieczy z reaktora o temperaturze około 100°C pobierano do termosów, aby zapobiec ich krystalizacji w niższych temperaturach. Do 6 zlewek o pojemności 100 ml każda dodano, przy pomocy pipety zanurzeniowej, 17 ml wody destylowanej o temperaturze około $60-80^\circ\text{C}$ i zważono na wadze laboratoryjnej.

Następnie, przy pomocy gorącej pipety zanurzeniowej pobrano z termosu 17 ml próbki analizowanej cieczy, w zależności od posiadanej pipety, przeniesiono do zlewki i całość ponownie zważono, uzyskano rozcieńczenie próbek w stosunku objętościowym 1:1. Zlewkę umieszczono na mieszadle magnetycznym, włączono mieszanie i rozpoczęto miareczkowanie przy pomocy roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu $1,00 \text{ mol/l}$.

Wyznaczano pierwszy punkt końcowy miareczkowania odpowiadający odmiareczkowaniu kwasu p-toluenosulfonowego i kontynuowano miareczkowanie do uzyskania drugiego punktu końcowego miareczkowania odpowiadającego odmiareczkowaniu kwasu mrówkowego. Ze znanych zależności matematycznych wyliczano zawartości poszczególnych kwasów oraz kwasowość całkowitą w przeliczeniu na kwas p-toluenosulfonowy.

W tabeli 3 przedstawiono otrzymane wyniki analiz uzyskane dla 6 różnych próbek cieczy z reaktora syntezy trioksanu.

Tabela 3

Próbka nr	Próbka: woda, [g]	ml NaOH kwas p-toluenosulfonowy	ml NaOH HCOOH	% kwas p-toluenosulfonowy	% HCOOH	Kwasowość %
1.	17,53:17,26	16,07	15,49	15,77	4,06	30,97
2.	17,88:17,99	17,18	13,96	16,53	3,59	29,96
3.	16,81:17,83	15,88	11,72	16,25	3,21	28,24
4.	17,45:17,12	15,56	12,04	15,34	3,17	27,20
5.	17,05:17,55	15,46	12,14	15,60	3,28	27,84
6.	16,63:17,44	14,75	9,78	15,26	2,71	25,37

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oznaczania zawartości kwasu p-toluenosulfonowego i kwasu mrówkowego w reaktorze syntezy triksanu metodą miareczkowania, zawierającym 45-60% formaldehydu, 0,5-2,5% metanolu, 2-6% triksanu oraz 10-20% kwasu p-toluenosulfonowego i 2-6% kwasu mrówkowego, **znamienny tym**, że próbkę cieczy z reaktora syntezy o temperaturze 100-110°C rozcieńcza się wodą destylowaną o temperaturze 60-80°C w proporcji od 0,5:1 do 5:1, miesza się i miareczkuje przy pomocy roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,5-2,0 mol/l, korzystnie o stężeniu 1,00 mol/l i wyznacza się punkty końcowe miareczkowania dla poszczególnych kwasów, przy czym pierwszy punkt odpowiada odmiareczkowaniu kwasu p-toluenosulfonowego, a drugi punkt końcowy odpowiada odmiareczkowaniu kwasu mrówkowego, a następnie ze znanych zależności matematycznych wylicza się zawartość kwasów oraz kwasowość całkowitą w przeliczeniu na kwas p-toluenosulfonowy.

