

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90748

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.03.73 (P. 161223)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1977

MKP
C07d 19/00

Int. Cl.²
C07D 323/06

Twórcy wynalazku: Henryk Ryszawy, Elżbieta Regulska, Maria Tomaszewicz, Jerzy Fejgin, Jacek Cieślak, Zbigniew Szponarski, Roman Jezior, Zygmunt Kobiński

Uprawniony z patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy (Polska)

Sposób oczyszczania trioksanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania trioksanu do takiej czystości, aby trioksan ten nadawał się do polimeryzacji lub kopolimeryzacji z dioksolanem na wysokocząsteczkowe związki acetalowe będące termoplastycznymi tworzywami sztucznymi o wyjątkowo cennych właściwościach użytkowych.

Trioksan, poddawany znanymi sposobami polimeryzacji lub kopolimeryzacji z dioksolanem, nie powinien sumarycznie zawierać więcej niż 0,005% wagowych zanieczyszczeń takich jak: woda, kwas mrówkowy, metanol, formaldehyd i metylal.

Powszechnie stosowanymi metodami w technologii chemicznej nie można otrzymać trioksanu o tak wysokiej czystości. Szczególnie trudno jest usunąć wodę, której obecność w czasie polimeryzacji trioksanu nie pozwala na osiągnięcie dostatecznie wysokiego ciężaru cząsteczkowego polimeru, a ponadto woda bardzo niekorzystnie wpływa na wydajność procesu polimeryzacji.

W znanych sposobach oczyszczania trioksanu stosuje się kombinację różnych metod znanych w technice chemicznej jak krystalizacja, ekstrakcja i rektyfikacja jako procesy wstępnego oczyszczania, a do dokładnego oczyszczania stosuje się destylację z nadmetalicznego sodu lub wodoru wapnia, które reagują chemicznie z zawartą w trioksanie wodą.

Znany jest też sposób wstępnego oczyszczania trioksanu przez traktowanie stężonymi roztworami wodorotlenku sodu lub potasu na stopiony trioksan w temperaturze około 70°C. Sposób ten służy do dokładnego usuwania z trioksanu zanieczyszczeń kwasu mrówkowego i formaldehydu ale

2

w tak oczyszczonym trioksanie pozostaje metanol oraz około 3% H₂O.

Inny znany sposób polega na ekstrakcji trioksanu z produktów syntezy benzenem i następnie poddanie bezwodnego roztworu trioksanu rektyfikacji na bardzo sprawnych kolumnach rektyfikacyjnych.

Benzen tworząc z zanieczyszczeniami niskowrzące azeotropy ułatwia ich usunięcie na drodze rektyfikacji. Wadą tego sposobu jest to, że trioksan zanieczyszcza się benzenem który wpływa na pogorszenie się własności przetworczych polimeru, a ponadto w procesie konieczne jest używanie dużych ilości lotnego i szkodliwego rozpuszczalnika jakim jest benzen.

Wad tych nie posiada sposób według wynalazku, którego istota polega na tym, że wstępnie oczyszczony trioksan znanymi metodami przez traktowanie go stężonymi roztworami wodorotlenku sodu lub potasu, a następnie oddzieleniu części metanolu i wody na drodze rektyfikacji, miesza się z cykloheksanem w proporcji 50–150 kg cykloheksanu na 1000 kg trioksanu i mieszaninę tę poddaje się destylacji. Po oddestylowaniu niżej wrzącego cykloheksanu destyluje się trioksan którego czystość jest bardzo wysoka, gdyż zawiera on tylko około 0,001% CH₂O oraz około 0,002% H₂O.

Tak oczyszczony trioksan pozwala na otrzymanie polimeru lub kopolimeru z dioksolanem o ciężarze cząsteczkowym do 100000.

Ze względu na to, że polimeryzację trioksanu prowadzi się w roztworze cykloheksanu nie zachodzi konieczność dokładnego oczyszczania trioksanu od cykloheksanu. Spo-

sób oczyszczania trioksanu według wynalazku można realizować w sposób periodyczny lub ciągły.

Na rysunku fig. 1 przedstawiono schemat periodycznego oczyszczania trioksanu.

Ze zbiornika 4 przewodem 13 do kotła destylacyjnego 1 wprowadza się, stopiony wstępnie oczyszczony trioksan, a następnie ze zbiornika 3 przewodem 12 wprowadza się cykloheksan w ilości 50–150 kg korzystnie 100 kg na 1000 kg trioksanu. Kocioł destylacyjny 1 ogrzewa się parą za pomocą węzownicy 17. Pary przepływają przez kolumnę 2 następnie przewodem 8 do skraplacza 5. Część wykroplin zawraca się przewodem 9 na szczyt kolumny 2 jako orosienie. Najpierw w temperaturze około 80°C oddestylowuje się cykloheksan który przewodem 11 kieruje się do odbieralnika 6 skąd odprowadza się go na regenerację przewodem 15. Wraz z cykloheksanem destylują zanieczyszczenia które tworzą w nim niskowrzące azeotropy. Po podniesieniu się temperatury szczytu kolumny do 114°C, destylat odbiera się przewodem 10 do odbieralnika czystego trioksanu 7 skąd odprowadza się go przewodem 14 do polimeryzacji. Pozostałość kotła destylacyjnego odprowadza przewodem 16 na regenerację zawartego w pozostałości trioksanu. Na rysunku fig. 2 przedstawiono schemat ciągłego oczyszczania trioksanu sposobem według wynalazku.

Do kolumny 18 wprowadza się w sposób ciągły przewodem 24 wstępnie oczyszczony stopiony trioksan oraz przewodem 23 cykloheksan w proporcji 50–150 kg korzystnie 100 kg cykloheksanu na 1000 kg trioksanu. Kolumnę ogrzewa się parą za pomocą wymiennika 22. Opary z kolumny kieruje się przewodem 10 do skraplacza 19.

Na szczycie kolumny 18 utrzymuje się temperaturę około 80°C. Część wykroplin zawraca się przewodem 26 jako orosienie a pozostała ilość przewodem 27 do regeneracji cykloheksanu. W dolnej części kolumny 18 wprowadza się do kolumny 21 ogrzewanej parą za pomocą wymiennika ciepła 32. Opary z kolumny 21 wprowadza się przewodem 28 do skraplacza 20 chłodzonego wodą o temperaturze około 70°C. Temperatura szczytu kolumny 21 wynosi około 114°C. Część wykroplonego trioksanu ze skraplacza 20 zawraca się na szczyt kolumny 21 przewodem 29, a pozostałą ilość przewodem 30 odprowadza się do polimeryzacji. Z dołu kolumny 21 przewodem 31 odprowadza się na zewnątrz część pogonu do regeneracji zawartego w nim trioksanu.

Przykład I. W instalacji przedstawionej na rysunku fig. 1 ze zbiornika 4 przewodem 13 wprowadza się do kotła

destylacyjnego 1 około 100 kg stopionego trioksanu zawierającego około 0,3% wody, około 0,1% metanolu oraz około 0,1% metylatu. Następnie do kotła 1 wprowadza się ze zbiornika 3 przewodem 12 około 10 kg cykloheksanu. Rozpoczyna się ogrzewanie kotła. Na szczycie kolumny 2 utrzymuje się temperaturę około 80°C przy liczbie flegmowej około 4. Po oddestylowaniu cykloheksanu, który się zbiera w odbieralniku 6 i osiągnięciu temperatury szczytu kolumny około 114°C, destylat będący trioksanem zawierającym około 1% cykloheksanu, zbiera się w odbieralniku 7 skąd odprowadza się go do polimeryzacji. Po zakończeniu destylacji, z kotła destylacyjnego 1 przewodem 16 odprowadza się około 7 kg pogonu, który kieruje się do regeneracji trioksanu. Oczyszczony trioksan zawiera około 0,002% H₂O oraz około 0,001% CH₂O przy braku innych zanieczyszczeń a użyty do polimeryzacji daje polimer o ciężarze cząsteczkowym w granicach 40000–100000.

Przykład II. W instalacji pokazanej na rysunku fig. 2, do kolumny 18 wprowadza się w sposób ciągły przewodem 24 wstępnie oczyszczony trioksan o czystości podobnej jak w przykładzie I w ilości około 100 kg/h. Przewodem 23 dozuje się około 10 kg/h cykloheksanu. Kolumna 18 pracuje przy liczbie flegmowej około 2. Na szczycie kolumny 18 utrzymuje się temperaturę około 80°C a w dole kolumny 18 temperaturę około 115°C.

Przewodem 27 odprowadza się w sposób ciągły na regenerację cykloheksanu około 12 kg/h destylatu.

Odciek z kolumny 18 wprowadza się w sposób ciągły do kolumny 21 pracującej przy liczbie flegmowej około 1. Na szczycie kolumny 21 utrzymuje się temperaturę około 114°C. Przewodem 30 odprowadza się około 94 kg/h czystego trioksanu który kieruje się do polimeryzacji. Z dołu kolumny 21 przewodem 31 odprowadza się około 3 kg/h pogonu, który kieruje się do regeneracji trioksanu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania trioksanu do czystości wymaganej przy polimeryzacji trioksanu lub jego kopolimeryzacji z dioksalanem, znamienny tym, że wstępnie oczyszczony trioksan miesza się z cykloheksanem w stosunku 50–150 części wagowych na 1000 części wagowych trioksanu, następnie mieszaninę tę poddaje się destylacji, odbierając najpierw cykloheksan wraz z zanieczyszczeniami a następnie oczyszczony trioksan.

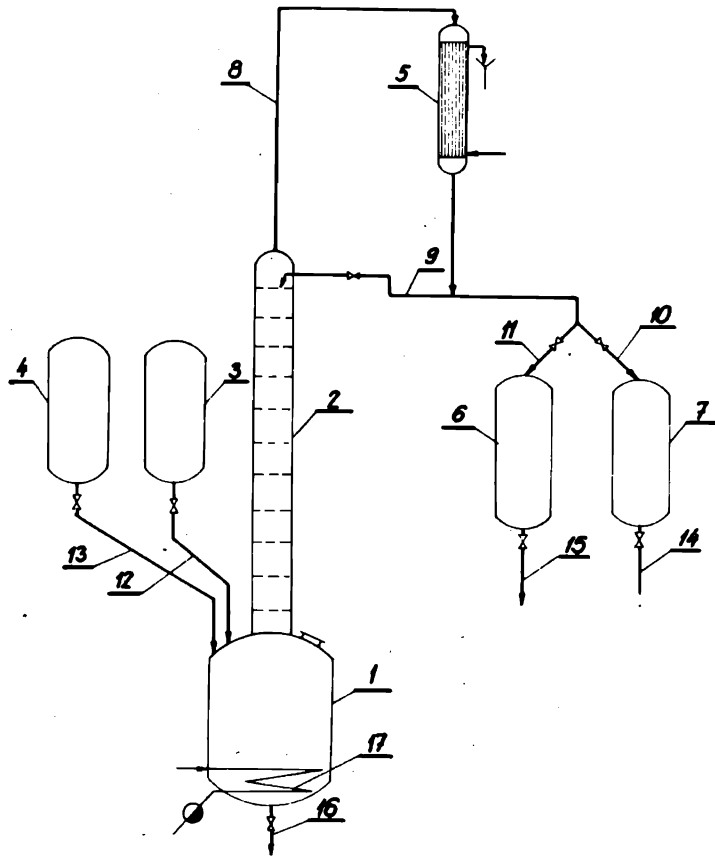


Fig. 1.

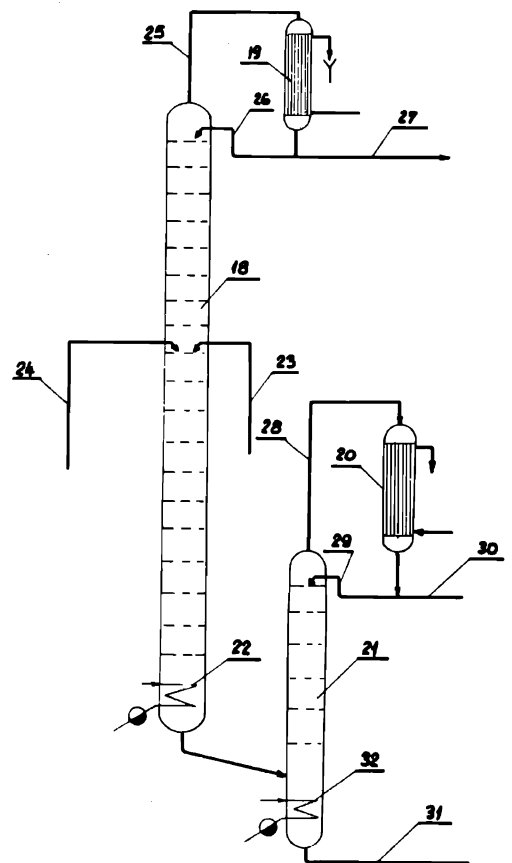


Fig. 2