



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.XII. 1966 (P 118045)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.X.1968

Kl. 12 o, 7/01

MKP C 07 d/19/00

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Henryk Ryszawy, inż. Jan Zygańło

Właściciel patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy (Polska)

Sposób wytwarzania trioksanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania trioksanu. Znanie metody wytwarzania trioksanu polegają na polimeryzacji formaldehydu w roztworze wodnym, w obecności kwasu siarkowego lub też innych kwasów spełniających rolę katalizatora. Do tego celu stosuje się formalinę o zawartości formaldehydu 60—80% wagowych albo paraformaldehyd będący spolimeryzowaną odmianą formaldehydu. Formalinę taką najczęściej sporządza się przez destylację próżniową formaliny o niższym stężeniu produkowanej znanymi metodami.

Syntezę trioksanu prowadzi się w temperaturze wrzenia.

Odprowadzone pary z reaktora dają destylat o dużej zawartości formaldehydu w stosunku do zawartości trioksanu, który w celu oddzielenia trioksanu od formaliny kieruje się do destylacji frakcyjnej na kolumnie pracującej w sposób ciągły. Otrzymany destylat zawiera około 50% wagowych trioksanu, około 18% wagowych formaldehydu i około 32% wagowych wody oraz pewną ilość ubocznych związków organicznych tworzących się w reaktorze.

Trioksan zawarty w destylacie poddaje się krystalizacji, w wyniku której otrzymuje się kryształ surowego trioksanu i ług pokrystaliczny zawierający oprócz formaldehydu także trioksan.

Zawarty w ługach pokrystalicznych trioksan odzyskuje się w znany sposób.

2

W wyniku destylacji frakcyjnej produktu syntezy, oprócz destylatu kierowanego do krystalizacji, otrzymuje się formalinę o zawartości około 48% wagowych formaldehydu, którą odprowadza się z kuba kolumny jako produkt odpadkowy.

Formaliny tej nie można zwracać do reaktora syntezy bez zateżenia, gdyż stężenie formaldehydu w reaktorze obniżyłoby się w sposób niekorzystny.

W celu zwiększenia stopnia wykorzystania formaldehydu w przeróbce na trioksan, a tym samym zmniejszenia ilości odpadkowej formaliny, formalinę odpadkową zateża się na drodze destylacji próżniowej, albo miesza z formaliną świeżą ale o wyższym stężeniu, tak aby w wyniku otrzymać formalinę o stężeniu najkorzystniejszym dla warunków powstawania trioksanu.

Zarówno zateżanie formaliny na drodze destylacji próżniowej, jak i wytwarzanie i manipulowanie z formaliną o stężeniu wyższym od 60% wagowych formaldehydu są procesami kłopotliwymi i kosztownymi.

Sposób wytwarzania trioksanu według wynalazku pozwala na całkowite wykorzystanie formaliny odpadkowej powstałej przy wytwarzaniu trioksanu przez zateżanie na drodze absorpcji formaldehydu gazowego i zwracanie do syntezy trioksanu. W tym celu otrzymany po oddzieleniu wytworzonego trioksanu roztwór wodny nieprereagowanego formaldehydu zateża się do 50—60%

wagowych przez absorpcję formaldehydu zawarte-
tego w gazach poreakcyjnych z katalitycznego
utleniania metanolu, prowadzoną w temperaturze
55—95°C i zawraca do syntezy trioksanu. Sposób
ten: pozwala na wykorzystanie formaliny odpad-
kowej oraz na stosowanie do syntezy trioksanu
formaliny o dogodnych stężeniach nie większych
niż jest to potrzebne do utrzymania korzystnego
stężenia formaliny w reaktorze, przy zateżeniu
całej ilości formaliny odpadkowej. Praktycznie
oprócz strat technicznych i chemicznych cały for-
maldehyd doprowadzony do syntezy można prze-
robić na trioksan. Ponadto sposób według wynalazku
stwarza korzystne warunki dla oddzielenia
ubocznych związków organicznych w toku desty-
lacji produktu syntezy.

Wytwarzanie trioksanu przebiega w urządzeniu
przedstawionym schematycznie na rysunku.

Syntezę trioksanu prowadzi się w reaktorze 2
w sposób znany. Formalinę o stężeniu 55—60%
wagowych formaldehydu wprowadza się przewo-
dem 15 do reaktora syntezy trioksanu 2. Wydzie-
lającą się w reaktorze parę formaliny i trioksanu
skrapla się w chłodnicy 3, a otrzymany produkt
kieruje w sposób ciągły do kolumny destylacyj-
nej 4 w celu oddzielenia trioksanu od formaliny.
Pary trioksanu odebrane ze szczytu kolumny kie-
ruje się po skropleniu do krystalizacji gdzie w
sposób znany wydziela się surowy trioksan, który
następnie przesyła się do oczyszczenia. Formalinę
odpadową o stężeniu około 36—48% wagowych
formaldehydu pozbawioną trioksanu, odprowadza
się z dolnej części kolumny 4 przewodem 21 do
kolumny absorpcyjnej 1. Do kolumny tej wprowa-
dza się formaldehyd zawarty w gazach po katali-
tycznym utlenianiu metanolu. Gazy te kontaktują
się najpierw z formaliną odpadową doprowadza-
ną przewodem 21, a następnie z wodą doprowadza-
ną na szczyt kolumny przewodem 23.

Absorpcję prowadzi się w temperaturze 55—
—95°C i w tej temperaturze duża część pary wod-
nej opuszcza urządzenie absorpcyjne wraz z ga-
zami. Stężenia otrzymanej formaliny reguluje się
ilością wody podawanej na szczyt absorbera 1.
Otrzymaną formalinę o zawartości formaldehydu
55—60% wagowych kieruje się przewodem 15 do
reaktora syntezy 2.

Przykład. Do kolumny absorpcyjnej 1 do-
prowadza się przewodem 13 około 250 Nm³ gazów
z zawartością około 52 kg formaldehydu i około
33 kg pary wodnej oraz około 219 kg formaliny
odpadowej o zawartości około 45% wagowych
formaldehydu. Na szczyt absorbera wprowadza się
przewodem 23 około 40 kg wody. Absorpcję pro-
wadzi się w temperaturze około 70°C.

Z kolumny absorpcyjnej odprowadza się prze-
wodem 14 około 173 Nm³ gazów odpadkowych, w
których znajduje się około 60 kg pary wodnej
oraz około 273 kg formaliny o stężeniu 55% wago-

wych formaldehydu, którą w całości kieruje się
przewodem 15 do reaktora syntezy trioksanu 2.

W reaktorze utrzymuje się stężenie formalde-
hydu około 55—60% wagowych, kwasu siarkowe-
go około 2—6% wagowych. Temperatura reakcji
wynosi około 102°C. Z reaktora wydziela się prze-
wodem 16 około 273 kg par, które kieruje się do
chłodnicy 3 gdzie ulegają wykropleniu. Wykrople-
nie zachodzi w temperaturze około 60—80°C. W
tych warunkach pary niskowrzących produktów
ubocznych głównie metylalu mrówczanu metylu
i metanolu w ilości około 1 kg, nie ulegają wy-
kropleniu lecz są odprowadzane z chłodnicy w po-
staci pary. Skroplony destylat w całości przewo-
dem 17 kieruje się do kolumny destylacyjnej 4.
Do tej samej kolumny wprowadza się równocześ-
nie przewodem 20 77 kg ługów pokrystalicznych
po krystalizacji trioksanu. Temperatura szczytu
kolumny 4 wynosi około 91—93°C. Z kolumny
tej odprowadza się przewodem 19 około 128 kg
par o zawartości około 50% wagowych trioksanu,
około 15% wagowych formaldehydu i około 35%
wagowych wody oraz około 1 kg niżej wrzących
produktów ubocznych, które po skropleniu w tem-
peraturze 60—80° za pomocą chłodnicy 5 odpro-
wadza się do krystalizatora 6 w celu wykrystal-
lizowania trioksanu. Z dołu kolumny 4 odprowa-
dza się około 219 kg formaliny odpadkowej, którą
w całości przesyła się przewodem 21 do absorbera
1.

Krystalizację surowego trioksanu prowadzi się
w temperaturze około 20°C w krystalizatorze 6.
Zawiesinę kryształów w ługach pokrystalicznych
kieruje się na wirówkę 7 gdzie następuje oddzie-
lenie kryształu od cieczy. Kryształ z wirówki
kieruje się do zasobnika 8, a roztwór odprowadza
się do zbiornika 9. Ze zbiornika 9 ługi pokrystal-
iczne przesyła się w sposób ciągły za pomocą
pompy 10 przewodem 20 do kolumny destylacyj-
nej 4, w której destyluje się je łącznie z produk-
tem otrzymanym z reaktora.

Niewykrupione w chłodnicach 3 i 5 pary nisko-
wrzących produktów ubocznych zawierających
głównie mrówczan metylu, metanol i metylal od-
prowadza się przewodami 18 i 22 do chłodnicy 11,
w której w temperaturze około 20°C ulegają wy-
kropleniu i po wykropleniu odprowadza się je
przewodem 24 do zbiornika 12.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania trioksanu przez polimery-
zację formaldehydu w roztworze wodnym, w obec-
ności katalizatora, **znamienny tym**, że otrzymany
po oddzieleniu utworzonego trioksanu roztwór
wodny nieprzereagowanego fo. maldehydu, zateża
się do 50—60% wagowych, na drodze absorpcji
formaldehydu zawartego w gazach poreakcyjnych
z katalitycznego utleniania metanolu, prowadzonej
w temperaturze 55—95°C i zawraca do syntezy
trioksanu.

