

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

78384

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.08.1972 (P. 157 289)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.06.1975

Kl. 12q,25

MKP C07d 19/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Henryk Ryszawy, Witold Janiczek, Roman Jezior,
Antoni Stachowski, Ludmiła Gerc

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

Sposób otrzymywania trioksanu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania trioksanu przez ogrzewanie wodnego roztworu formaldehydu zawierającego 0,5–3% metanolu w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora, w taki sposób, aby powstały w wyniku reakcji ubocznych kwas mrówkowy estryfikował się z metanolem na mrówczan metylu, a następnie powstały mrówczan metylu wraz z nadmiarem metanolu oddziela się od produktów reakcji na drodze destylacji.

Znane są sposoby wytwarzania trioksanu – 1,3,5 trimeru cyklicznego formaldehydu w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora. Według znanych sposobów, wytwarzanie trioksanu prowadzi się w sposób ciągły, doprowadzając do reaktora stężony wodny roztwór formaldehydu o zawartości 50–70% CH_2O , odbierając z reaktora opary zawierające 15–20% trioksanu, 33–40% wolnego formaldehydu, parę wodną oraz pewne ilości produktów ubocznych, wśród których zidentyfikowano kwas mrówkowy i metanol. Mieszaninę reakcyjną zatęża się na sprawnych kolumnach destylacyjnych, odbierając ze szczytu kolumn w temperaturze 90–92°C azeotrop trioksanu z wodą i formaldehydem, zawierającym do 70% trioksanu.

Trioksan z destylatu wyodrębnia się dwoma metodami, przez krystalizację z fazy wodnej lub na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi, nie mieszającymi się z wodą. W wypadku krystalizacji trioksanu z fazy wodnej destylat chłodzi się do temperatury 0–5°C, a wykrystalizowany trioksan oddziela się od ługu macierzystego przez sączenie lub wirowanie na wirówce. Ług macierzysty zawiera jeszcze 10–15% rozpuszczonego trioksanu, 20–32% formaldehydu, produkty uboczne i wodę. W celu odzyskania trioksanu od ługu macierzystego poddaje się go regeneracji na drodze destylacji lub ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym, niemieszającym się z wodą.

W przypadku stosowania regeneracji na drodze destylacji, odbiera się ze szczytu kolumny mieszaninę azeotropową trioksanu z wodą i formaldehydem i poddaje krystalizacji. Oddzielony od trioksanu roztwór formaliny odprowadza się na zewnątrz. W reakcji syntezy trioksanu, oprócz reakcji głównej trimeryzacji formaldehydu na trioksan, pod wpływem silnie kwasowego katalizatora i temperatury zachodzą reakcje uboczne, głównie reakcja Cannizzaro, w wyniku której powstaje kwas mrówkowy i metanol.

Warunkiem ekonomicznego prowadzenia produkcji trioksanu jest zawracanie formaliny odpadkowej do procesu, gdyż formalina ta jest silnie zanieczyszczona produktami ubocznymi i nie nadaje się do innych celów.

Zawracanie formaliny odpadkowej do procesu jest możliwe po zateżeniu oraz usunięciu produktów ubocznych, aby nie dopuścić do nadmiernej koncentracji ich w środowisku reakcji, gdyż jest to szkodliwe dla procesu.

W czasie zateżniania formaliny odpadkowej usuwane są łatwo wszystkie produkty uboczne, które są bardziej lotne od formaldehydu i wody za wyjątkiem kwasu mrówkowego, który tworzy z wodą azeotrop o składzie: 77,6% wagowych HCOOH , wrzący w temperaturze $107,1^{\circ}\text{C}$ i koncentrujący się w kubie kolumny destylacyjnej. Kwasu mrówkowego nie można usunąć na drodze destylacji; można stosować wymianę jonową, co z uwagi na stosunkowo dużą ilość powstałego kwasu mrówkowego jest procesem drogim i niedogodnym. Wad tych nie posiada proces według wynalazku, który polega na tym, że do syntezy trioksanu stosuje się formalinę stężoną zawierającą pewną ilość metanolu.

Okazało się przy tym, że można tak dobrać czas reakcji i stężenie kwasu siarkowego, aby powstały w wyniku reakcji Cannizzaro kwas mrówkowy reagował z metanolem który wprowadza się w nadmiarze w stosunku do ilości kwasu mrówkowego, powstającego w wyniku reakcji Cannizzaro. Powstaje lotny mrówczan metylu, którego temperatura wrzenia wynosi $31,5^{\circ}\text{C}$ i z produktami reakcji nie daje azeotropów. W tak prowadzonym procesie stężenie kwasu mrówkowego w środowisku reakcji utrzymuje się na stałym i niskim poziomie i nie przekracza 1% wagowego.

Według wynalazku do syntezy trioksanu używa się formalinę o zawartości 50–70% wagowych formaldehydu oraz 0,5–3% wagowych metanolu.

Powstały w wyniku reakcji mrówczan metylu oraz nadmiar metanolu oddziela się od produktów reakcji na drodze destylacji na specjalnie do tego celu zamontowanej kolumnie. Okazało się przy tym, że stosując wyodrębnienie trioksanu na drodze krystalizacji, można regenerować ługi pokrystaliczne razem z produktami reakcji w jednej kolumnie zateżniającej, przez co nie zachodzi potrzeba budowy do tego celu osobnej kolumny destylacyjnej.

Sposób wytwarzania trioksanu według wynalazku pokazano na załączonym rysunku.

Do zbiornika 1 przewodem 15 doprowadza się handlową formalinę stabilizowaną metanolem. Do zbiornika tego przewodem 29 doprowadza się formalinę odpadkową z kolumny 8. Ze zbiornika 1 przewodem 16 za pomocą pompy 14 kieruje się formalinę do kolumny 2, pracującej pod zmniejszonym ciśnieniem, służącej do zateżniania formaliny.

Opłaty z kolumny 2 odprowadza się przewodem 17 do skraplacza 3, w którym wykrapla się rozcieńczony roztwór formaldehydu. Część tego roztworu zawraca się przewodem 20 na szczyt kolumny 2 jako orosienie, a pozostałą ilość odprowadza się przewodem 18 na zewnątrz. Instalacja do zateżniania formaliny podłączona jest do instalacji próżniowej, nie pokazanej na rysunku, przewodem 19. Parametry pracy kolumny zateżniającej ustala się tak, aby do reaktora syntezy trioksanu 4 przesłać przewodem 21 zateżnioną formalinę o żądanym stężeniu formaldehydu i metanolu.

W reaktorze 4 znajduje się oprócz formaliny kwas siarkowy jako katalizator w ilości takiej, aby jego stężenie wynosiło 3–7% wagowych, korzystnie 4–6% wagowych.

Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury $101\text{--}103^{\circ}\text{C}$ i odbiera w sposób ciągły opary z taką szybkością, aby czas reakcji wynosił 3–4 godz. Opary z reaktora odprowadza się przewodem 22 do skraplacza 5, gdzie ulegają wykropleniu w temperaturze $40\text{--}60^{\circ}\text{C}$. Skład produktów reakcji, wyrażony w % wagowych, przedstawia się następująco: 16–20% trioksanu, 33–40% formaldehydu, 0,5–3% metanolu, 0,1–0,4% mrówczanu metylu i niewielkie ilości blizej nieokreślonych produktów.

Skropliny ze skraplacza 5 doprowadza się przewodem 23; do kolumny destylacyjnej 6, do której doprowadza się też przewodem 34 ługi pokrystaliczne.

Na szczycie kolumny 6 utrzymuje się temperaturę $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$, korzystnie $70\text{--}75^{\circ}\text{C}$, a opary z tej kolumny kieruje się przewodem 24 do skraplacza 7, w którym w temperaturze około 25°C ulegają wykropleniu. Część wykroplin przewodem 26 zawraca się na szczyt kolumny 6 jako orosienie, a pozostałą ilość odprowadza się przewodem 25 na zewnątrz. Przeciętny skład destylatu z kolumny 6 przedstawia się następująco w procentach wagowych: 10–30% trioksanu, 3–10% formaldehydu, 40–60% metanolu, 3–8% mrówczanu metylu.

Pozostałość poddestylacyjną z kolumny 6 odprowadza się przewodem 27 w temperaturze $95\text{--}99^{\circ}\text{C}$ do kolumny 8. Ze szczytu kolumny 8 odprowadza się opary o temperaturze $92\text{--}94^{\circ}\text{C}$, zawierające 45–48% wagowych trioksanu oraz około 10–15% wagowych formaldehydu i parę wodną. Opary te skrapla się w temperaturze $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$ w skraplaczu 9 i wprowadza przewodem 30 do krystalizatora 10. Zawartość krystalizatora chłodzi się do temperatury $5\text{--}10^{\circ}\text{C}$ i następnie kieruje przewodem 31 do wirówki 11. Odwirowane kryształy surowego trioksanu odprowadza się przewodem 32 na zewnątrz, natomiast ługi pokrystaliczne, które zawierają jeszcze około 10–20% rozpuszczonego trioksanu oraz około 20–25% formaldehydu i wodę, kieruje się przewodem 33 do zbiornika 12, skąd zawraca się je za pomocą pompy 13 przewodem 34 do kolumny 6. Z dołu kolumny 8 w temperaturze $99\text{--}105^{\circ}\text{C}$ odprowadza się przewodem 29 do zbiornika 1 formalinę odpadkową, wolną od trioksanu.

Przykład: Do zbiornika 1 przewodem 15 dozuje się formalinę o następującym składzie wyrażonym w procentach wagowych: CH_2O —45%, CH_3OH —6%, H_2O —49%, w ilości 198 kg oraz przewodem 29 formalinę odpadkową o składzie: CH_2O —47%, CH_3OH —1,5%, H_2O —51,5% w ilości 194 kg. Formalinę ze zbiornika 1 podaje się przewodem 16 za pomocą pompy 14 do kolumny 2. Kolumna 2 pracuje pod ciśnieniem bezwzględnym 300 mm Hg przy liczbie flegmowej 1:2. Przewodem 18 odprowadza się na zewnątrz 160 kg formaliny o składzie: 28% wagowych CH_2O , 5% wagowych CH_3OH i 66,5% wagowych wody.

Z kolumny 2 przewodem 21 odprowadza się do reaktora syntezy triksanu 4 246 kg formaliny o składzie 55% wagowych CH_2O , 2,8% wagowych CH_3OH i 42,2% wagowych wody.

Stężenie kwasu siarkowego (katalizatora) w reaktorze 4 wynosi 5% wagowych. Z reaktora 4 odprowadza się przewodem 22 do skraplacza 5 w sposób ciągły opary w ilości 246 kg o składzie wyrażonym w procentach wagowych: triksan — 17,5%, formaldehyd 37,4% metanol — 2,8%, mrówczan metylu 0,16% oraz parę wodną.

Opary skrapla się w temperaturze 40°C i wprowadza w sposób ciągły przewodem 23 do kolumny 6. Do kolumny 6 doprowadza się w sposób ciągły przewodem 34 75 kg ługów pokrystalicznych o składzie 18,4% wagowych triksanu, 21% wagowych formaldehydu, 5,3% wagowych metanolu, resztę stanowi woda.

Ze szczytu kolumny 6 w temperaturze 75°C odprowadza się przewodem 24 do skraplacza 7 16 kg produktów odpadkowych o składzie wyrażonym w procentach wagowych: 27,5% triksanu, 7,5% formaldehydu, 48,8% metanolu 5% mrówczanu metylu, resztę stanowi para wodna. Opary z kolumny 6 skrapla się w temperaturze 25°C, a około 8 kg powstałych kropliń zawraca się przewodem 26 na szczyt kolumny jako orosienie, a pozostałą ilość odprowadza się przewodem 25 na zewnątrz.

Odcinek z kolumny 6 odprowadza się przewodem 27 na szczyt kolumny 8, skąd w temperaturze 94°C odprowadza się przewodem 28 opary do skraplacza 9 w ilości 120 kg o składzie wyrażonym w procentach wagowych: 45% triksanu, 13,5% formaldehydu 3,3% metanolu, resztę stanowi para wodna. Skraplanie oparów odbywa się w temperaturze 45°C, a wykropliny kieruje się przewodem 30 do krystalizatora 10. Zawartość krystalizatora chłodzi się do temperatury 10°C i kieruje przewodem 31 do wirówki 11, skąd odprowadza się przewodem 32 kryształy surowego triksanu w ilości 42 kg o składzie wyrażonym w procentach wagowych 94% triksanu, 0,4% formaldehydu, oraz 5,6% wody. Natomiast ługi pokrystaliczne kieruje się przewodem 33 do zbiornika 12 skąd pompą 13 i przewodem 34 zawraca się je do kolumny 6.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania triksanu przez ogrzewanie stężonego wodnego roztworu formaldehydu w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora, wykraplanie produktów reakcji i ich zatężenie na drodze destylacji, a następnie wydzielanie triksanu na drodze krystalizacji i wirowania, znamieny tym, że do reakcji wprowadza się formalinę o zawartości 50–70% wagowych formaldehydu oraz 0,5–3% wagowych metanolu, przy czym reakcję prowadzi się w czasie 3–4 godzin, po czym mieszaninę poreakcyjną przesyła się do kolumny destylacyjnej, w której przy temperaturze szczytu kolumny 70–80°C korzystnie 70–75°C, oddestylowuje się produkty uboczne syntezy triksanu, a odciek z dołu kolumny, w temperaturze 95–99°C, zawierający główną ilość triksanu, poddaje się ponownej destylacji, utrzymując na szczycie kolumny temperaturę 92–94°C, a na wylocie 99–105°C, po czym opary kondensuje się i z kondensatu wykrystalizowuje i oddziela w znany sposób triksan.

