



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.10.73 (P. 165791)

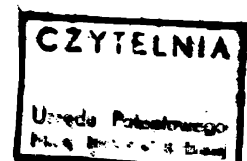
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.09.75

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

MKP C07d 19/00

Int. Cl.² C07D 323/06



Twórcy wynalazku: Henryk Ryszawy, Zbigniew Szponarski, Aleksander
Włodarczyk

Uprawniony z patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy; Zakłady
Azotowe im. Feliksa Dzierżyńskiego, Tarnów
(Polska)

Urządzenie do ciągłej krystalizacji trioksanu z roztworu

1

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do ciągłej krystalizacji trioksanu z roztworu.

Trioksan jest cyklicznym polimerem formaldehydu o sumarycznym wzorze chemicznym $C_3H_6O_3$, jest substancją bezbarwną, o przyjemnym estetycznym zapachu. Kryształy trioksanu są miękkie i plastyczne. Trioksan posiada wysoką prężność par i w temperaturze otoczenia łatwo sublimuje.

Własności fizykochemiczne trioksanu nie pozwalają na zastosowanie znanych z literatury (J. Ciborowski: „Podstawy Inżynierii Chemicznej”, WNT Warszawa 1963, A. G. Kasatkin: „Osnovnyje Procesy i Aparaty Chemiczeskoj Technologii”, Moskwa 1973, J. H. Perry: „Chemical Engineers Handbook”, New York — Toronto — Londyn — Sydney 1963) urządzeń i aparatów do krystalizacji trioksanu, takich jak: urządzenia korytkowe, ślimakowe, kołyskowe, bębnowe, wieżowe lub szybowe. Dużą przyczepność kryształów trioksanu do ścianek urządzeń, szczególnie przy schładzaniu roztworu i skłonność do tworzenia się na ściankach jednolitej zwartej i plastycznej powłoki trioksanu o niskim współczynniku przewodzenia ciepła, uniemożliwia po pewnym czasie odbiór ciepła, co prowadzi do zatrzymania procesu krystalizacji.

Znane również krystalizatory ze zgarniaczami kryształu nie mogą być zastosowane do krystalizacji trioksanu ze względu na silną przyczepność produktu do ścianek aparatu, co powoduje zasadniczą trudność zeskrobania jednolitej plastycznej warstwy trioksanu i prowadzi do zablokowania urządzenia zgarniającego w wyniku dużego oporu tarcia.

2

Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2465489 trioksan otrzymuje się w następujący sposób: do emalowanego reaktora będącego kotłem destylacyjnym wprowadza się 60% roztwór wodny formaldehydu wolny od metanolu, oraz kwas siarkowy w ilości 2—4%. Nad reaktorem zainstalowana jest kolumna destylacyjna o zdolności rozdzielczej odpowiadającej 2—3 półkom teoretycznym. Wstępnie zateżone opary z reaktora wprowadza się do drugiej kolumny o zdolności rozdzielczej odpowiadającej 5 półkom teoretycznym, gdzie trioksan zateża się do stężenia 50%. Destylat ten wprowadza się do bliżej nieopisanego krystalizatora, w którym destylat schładza się do 5°C a zawartość po krystalizacji wprowadza się na wirówkę w celu oddzielenia i przemycia kryształu trioksanu.

W literaturze nie napotkano opisu krystalizatora stosowanego wyłącznie do krystalizacji trioksanu.

Dotychczas proces krystalizacji trioksanu prowadzono periodycznie. Do krystalizatora w kształcie pionowego zbiornika, wyposażonego w płaszcz chłodzący i mieszadło wprowadza się destylat zawierający 30—60% trioksanu o temperaturze ok. 50°C. W czasie mieszania i chłodzenia zawartości zbiornika przebiega proces krystalizacji trioksanu, podczas którego część trioksanu wypada w postaci zawiesziny kryształu w ługu macierzystym, natomiast pewna jego ilość osadza się w postaci zwartej warstwy na chłodzonych ściankach krystalizatora. Po zakończeniu cyklu krystalizacji, zawartość krystalizatora jest odprowadzana do wirówki, lub filtra w celu oddzielenia kryształu trioksanu od ługu macierzystego. Przed każdym następnym cyklem krystalizacji musi się zdjąć ściśle przylegającą warstwę

trioksanu z wewnętrznych chłodzonych ścianek krystalizatora. Operacja ta w dotychczasowym stanie techniki nastręczała duże trudności w usuwaniu tej warstwy. Bez wykonania takiego zabiegu przeprowadzenie następnej krystalizacji było niemożliwe.

Natomiast próby zastosowania krystalizatorów o znanych rozwiązaniach konstrukcyjnych pracujących w sposób ciągły zakończyły się zupełnym niepowodzeniem, gdyż chłodzone ścianki krystalizatorów w krótkim czasie zaczęły obrastać zwartą warstwą kryształu trioksanu, pogarszała się wymiana ciepła i proces krystalizacji ustawał.

Również zastosowanie znanych krystalizatorów próżniowych, chłodzonych adiabatycznie zakończyło się niepowodzeniem, gdyż lotny trioksan uciekł z oparami do pompy próżniowej powodując duże straty produktu.

Przeprowadzone badania procesu krystalizacji trioksanu wykazały, że najkorzystniej można dokonać krystalizacji trioksanu z roztworu o stężeniu 20—65% wagowych trioksanu, najkorzystniej 48%, przy jego ciągłym mieszaniu co przyspiesza proces krystalizacji, ciągłym schładzaniu wodą, solanką lub innym czynnikiem chłodzącym od temperatury wyjściowej, najkorzystniej 48°C do temperatury 10°C, stosując przedmuch urządzenia gazem obojętnym, korzystnie dwutlenkiem węgla albo azotem, z mechanicznym zabezpieczeniem ścianek naczyń przed osadzaniem się na ich wewnętrznych powierzchniach zwartej plastycznej powłoki trioksanu. Wyniki prowadzonych badań pozwoliły skonstruować urządzenie do ciągłej krystalizacji trioksanu z roztworu, w którym wyeliminowano całkowicie znane dotychczas trudności krystalizacji trioksanu.

Urządzenie według wynalazku składa się z cylindrycznego poziomego naczyń z płaszczem chłodzącym, zaopatrzonego w mieszadło, którego wał uszczelniony dławnicą jest osadzony w pokrywach tego naczyń, na wale są zamocowane skrobki o opisanej niżej konstrukcji.

Na wale mieszadła są umocowane na stałe parami ramiona, których przedłużeniem są ramiona wahlwe, połączone przegubowo z ramionami stałymi. Na końcu każdej pary ramion wahlwowych jest umocowana listwa miesząca i jednocześnie zgarniająca. Listwy są dociskane do ścianek krystalizatora sprężynami. Każda następna para ramion jest przestawiona w stosunku do poprzedniej o 90°, a długość listew jest dobrana tak, że cała wewnętrzna powierzchnia chłodzona krystalizatora objęta jest ich zasięgiem. Wahlwe ramiona skrobaków są ustawione pod kątem 2—80°, korzystnie 45° w stosunku do osadzonych na wale nieruchomych ramion. Listwy skrobaków są dociskane sprężynami z siłą 1—20 kG, korzystnie 7 kG do wewnętrznych wypolerowanych ścian naczyń. Skrobaki służą do zeszkrobывania powłoki trioksanu ze ścian naczyń oraz do mieszania roztworu wewnątrz naczyń. Naczynie posiada na jednym końcu zamontowany króciec do doprowadzania roztworu trioksanu i króciec do doprowadzania gazu obojętnego, a na drugim końcu króciec do odprowadzania kryształów trioksanu w ługu macierzystym oraz króciec do odprowadzania gazu obojętnego.

Urządzenie schładzane jest przeponowo wodą, solanką lub innym czynnikiem chłodzącym, oraz jest przedmuchiwane gazem obojętnym, najkorzystnie dwutlenkiem węgla lub azotem i jest izolowane cieplnie. Urządzenie można łączyć w baterie w sposób szeregowy, równoległy lub mieszany. Urządzenie zapewnia higieniczne i bezpieczne warunki pracy przy toksycznych i palnych właściwościach oparów trioksanu. Urządzenie jest proste w obsłudze i niezawodne

w działaniu. Uzyskuje się na nim jednorodne pod względem wielkości kryształy trioksanu o dużej czystości, z dobrą wydajnością.

Przedmiot wynalazku jest uwidoczniony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia przekrój podłużny urządzenia, fig. 2 — przekrój poprzeczny urządzenia, a fig. 3 szczegóły skrobaka.

Cylindryczne naczynie 1, usytuowane poziomo, wykonane ze stali 1H18N9T jest zaopatrzone w płaszcz chłodzący i jest izolowane cieplnie 5. Wewnątrz naczyń 1 znajduje się mieszadło, którego wał 2 jest napędzany silnikiem elektrycznym 6 poprzez przekładnię 7. Wał 2 jest osadzony w pokrywach naczyń 1. Na obu końcach wału znajdują się łożyska 8 i odpowiednie dławnice 9, zabezpieczające urządzenie przed wydostawaniem się na zewnątrz toksycznych i palnych oparów trioksanu. Na wale 2 są umieszczone skrobaki 3 w ilości np. dziewięciu sztuk w każdym członie urządzenia. Przekładnia 7 jest tak dobrana, aby szybkość liniowa skrobaka wynosiła od 0,1 m/sek do 2 m/sek, najkorzystnie 0,62 m/sek. Urządzenie ustawione jest poziomo na podstawie 4. Urządzenie jest zaopatrzone w króciec: króciec A do doprowadzania roztworu trioksanu do krystalizacji, króciec B do odprowadzania zawiesiny kryształów trioksanu w ługu macierzystym, króciec C do doprowadzania medium chłodzącego, króciec D do odprowadzania czynnika chłodzącego, króciec F do doprowadzania gazu obojętnego i króciec G, do odprowadzania gazu obojętnego. Urządzenie jest ponadto wyposażone we wzornik E oraz w dodatkowy króciec H do spustu czynnika chłodzącego i w dodatkowy króciec I do spustu kryształu trioksanu.

Skrobak 3, uwidoczniony na fig. 2 posiada cztery ramiona 10, do których są przymocowane listwy 11. Listwy 11 są zamocowane wahlwie i są wykonane np. z tworzywa sztucznego, korzystnie z alikalicznego polikaproamidu, albo poliesterofluoroetyleny, o grubości 3—14 mm, korzystnie 10 mm. Docisk listwy 11 do wewnętrznej ścianki naczyń 1 zapewniają sprężyny 12 wykonane z brązu krzemowego. Stałe ramie skrobaka 10 oraz ramie wahlwe 13 mieszadła są wykonane ze stali 1H18N9T. Ramie wahlwe 13 jest ustawione najkorzystnie pod kątem 45°. Listwa 11 skrobaka, usytuowana alternatywnie względem wewnętrznej ścianki naczyń 1 jest zamocowana za pomocą wkrętów 14.

Przykład. Do urządzenia wprowadza się w sposób ciągły roztwór trioksanu w ilości 120 kg/godz. o składzie w procentach wagowych: 49% trioksanu, 17% formaldehydu, 0,5% metanolu, 0,06% eteru dwumetylowego, dwumetylenoglikolu, resztę stanowi woda. Wprowadzony roztwór trioksanu schładza się od temperatury początkowej 48°C do temperatury 18°C w ciągu 80 minut przy użyciu czynnika chłodniczego. Przez cały czas czynne jest mieszadło przy prędkości liniowej 0,62 m/sek. Do przedmuchu kieruje się dwutlenek węgla o stałym przepływie 4 Nm³/godz. Na wylocie z urządzenia odbiera się zawiesinę kryształów trioksanu w ługu macierzystym o uziarnieniu kryształów 1,5 mm w ilości 44 kg/godz. i kieruje do wirówki dla oddzielenia kryształów trioksanu od ługu macierzystego i przemycia kryształów wodą.

Zastrzeżenie patentowe

Urządzenie do ciągłej krystalizacji trioksanu z roztworu, schładzane przeponowo wodą, solanką lub czynnikiem chłodzącym i przedmuchiwane gazem obojętnym, najkorzystnie dwutlenkiem węgla lub azotem, posiadające króciec do doprowadzania roztworu trioksanu i króciec do doprowadzania gazu obojętnego, a na drugim końcu posiadające

5

króciec do odprowadzania zawiesiny kryształów trioksanu w ługu macierzystym oraz króciec do odprowadzania gazu obojętnego, **znamiennie tym**, że składa się z cylindrycznego, poziomego naczynia (1) z płaszczem chłodzącym, zaopatrzonego w mieszadło skrobiące, którego wał (2) uszczelniony dławnicami (9) jest osadzony w pokrywach naczynia (1), a na wale mieszadła skrobiącego, są umocowane, na stałe parami ramiona (10), których przedłużeniem są ramiona wahlwe (13), połączone przegubowo z ramionami stałymi (10), natomiast na końcu każdej pary ramion

6

wahlwe (13) jest umocowana listwa mieszająco — skrobiąca (11), a każda listwa dociskana jest sprężynami (12) z siłą 1—20 kG, korzystnie 7 kG do wewnętrznych wypolerowanych ścian naczynia (1), przy czym każda następna para ramion stałych (10) jest przestawiona w stosunku do poprzedniej o 90°, a długość listew jest dobrana tak, że cała wewnętrzna powierzchnia chłodzona krystalizatora objęta jest ich zasięgiem, natomiast wahlwe ramiona (13) są ustawione pod kątem 2—80°, korzystnie 45° w stosunku do osadzonych na wale nieruchomych ramion (10).

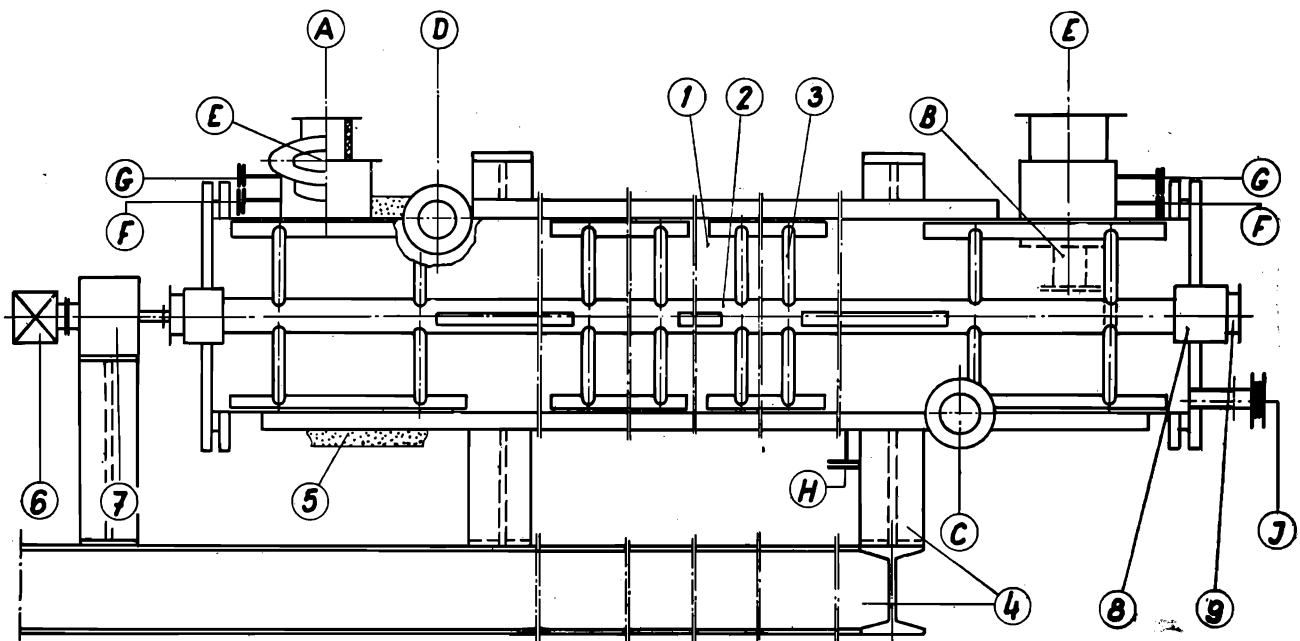


fig. 1

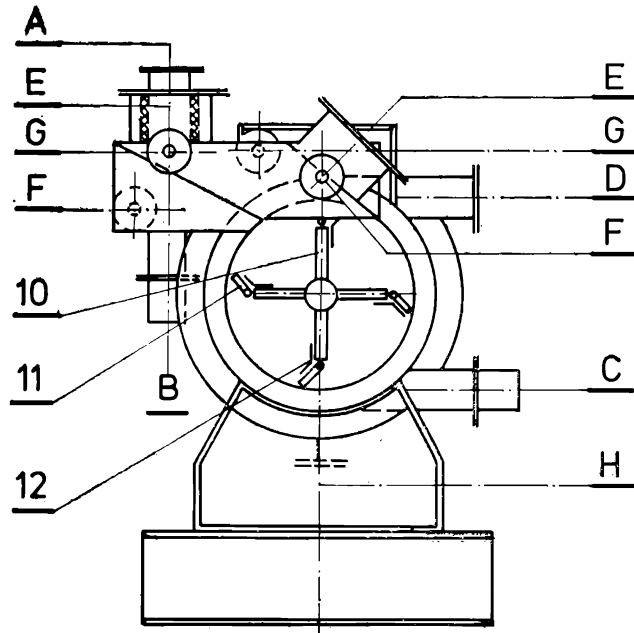


fig. 2

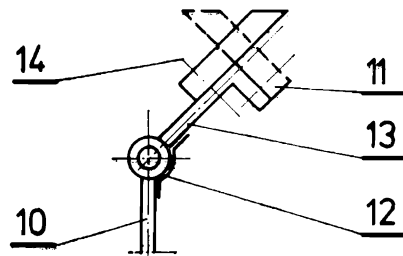


fig. 3