

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

147 690

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 86 11 28 /P.262659/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 88 06 09

Opis patentowy opublikowano: 89 10 31



Int. Cl.⁴ C07D 323/06

Twórcy wynalazku: Henryk Ryszawy, Aleksander Włodarczyk, Konstanty Makal,
Marek Żyliński, Zygmunt Kobiński, Bolesław Szybalski,
Kazimierz Hebda, Marian Jurkiewicz, Marian Rudnicki

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe im.F.Dzierżyńskiego, Tarnów /Polska/

SPOSÓB OCZYSZCZANIA SUROWEGO TRIOKSANU

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania surowego trioksanu, wydzielonego przez krystalizację z destylatów polimeryzacji formaldehydu. Surowy trioksan, wydzielony przez krystalizację z destylatów syntezy, oprócz głównego produktu, zawiera także 0,1 - 3% formaldehydu, 4 - 10% wody oraz inne zanieczyszczenia, jak kwas mrówkowy, metanol, metylal, mrówczan metylu.

Według sposobu, znanego z polskiego opisu patentowego nr 55 640, stopiony surowy trioksan miesza się w temperaturze 62 - 110°C ze stężonymi roztworami wodorotlenków sodu lub potasu, albo też z mieszaniną tych wodorotlenków z ich solami, jak mrówczany, węglany, chlorki, siarczany i inne. Po wymieszaniu roztworu wodorotlenku z surowym trioksanem, zawartość mieszalnika pozostawia się w spokoju. Mieszanina się rozwarstwia, przy czym górną warstwę stanowi trioksan, zawierający 1 - 3% wody, a dolną roztwór wodorotlenku wraz z zanieczyszczeniami wyekstrahowanymi z surowego trioksanu. Po rozdzieleniu trioksan poddaje się dalszemu oczyszczaniu na drodze destylacji frakcyjnej, a roztwór wodorotlenku, po oddestylowaniu rozpuszczonego w nim trioksanu i lotnych organicznych zanieczyszczeń, zatęża się w wyparce do stężenia 40 - 50%. Zatężony roztwór pozostawia się do dekantacji w celu wydzielenia zawiesiny. Po oddzieleniu zawiesiny klarowny roztwór zatężonego wodorotlenku zwraca się do procesu.

Opisany sposób oczyszczania trioksanu mimo, że pozwala uzyskać produkt wysokiej czystości, nie jest wolny od niedogodności. Mianowicie podczas mieszania surowego trioksanu z wodorotlenkiem, ten ostatni rozcieńcza się zawartą w trioksanie wodą. W celu ponownego użycia roztworu wodorotlenku do oczyszczania trzeba go przedtem zatężyć w wyparce.

Okazało się jednak, że roztwór wodorotlenku można zawrócić do procesu tylko dwukrotnie, gdyż podczas zatężenia wytrąca się w wyparce żelowata zawiesina, która zatyka rurociągi prześływowe roztworu. Z tego powodu w procesie oczyszczania trioksanu powstają duże ilości zanieczyszczonego, odpadowego wodorotlenku, którego nie można zawrócić, ani zużyć do innych celów. Stanowi on uciążliwy, trudny do zniszczenia ściek.

Według wynalazku, sposób oczyszczania surowego trioksanu, wykrystalizowanego z destylatów polimeryzacji formaldehydu, przez ekstrakcję stężonym roztworem wodorotlenku sodowego, potasowego lub innych wodorotlenków silnie zasadowych, albo mieszaniną wodorotlenków z ich solami, jak mrówczany, węglany, chlorki, siarczany w temperaturze 62 - 110°C, oddzielenie górnej warstwy stanowiącej trioksan i poddanie jej destylacji frakcyjnej, polega na tym, że surowy trioksan przed ekstrakcją poddaje się wstępnej destylacji w temperaturze 93 - 110°C na początku destylacji do 104 - 110°C, korzystnie 106 - 108°C, pod koniec destylacji.

Po tej wstępnej destylacji, trioksan zawiera nie więcej niż 1 - 3% wody. Taka jej ilość nie powoduje rozcieńczania roztworu wodorotlenku, który można zawracać do procesu bez zatężenia. Ponadto ta wstępna destylacja pozbawia surowy trioksan części tych zanieczyszczeń, które powodują wytrącanie się żelowatej zawiesiny. Nie przechodzą one zatem do roztworu wodorotlenku i w razie potrzeby - jego zatężanie można prowadzić bez opisanych kłopotów. Okazało się, że prowadząc proces oczyszczania surowego trioksanu według wynalazku, można roztwór wodorotlenku zawracać do procesu stukrotnie bez pogorszenia czystości wytwarzanego trioksanu.

Sposób według wynalazku został wyjaśniony bliżej w przykładach wykonania zilustrowanych rysunkiem, stanowiącym schemat technologiczny, przy czym przykład pierwszy, ilustrowany fig.1 dotyczy przebiegu periodycznego, a przykład drugi, ilustrowany fig.2 - przebiegu ciągłego.

P r z y k ł a d I. Rurociągiem 1 doprowadza się do kotła destylacyjnego 2 stopiony surowy trioksan w ilości 8,8 kg o następującym składzie: formaldehydu 0,7%, wody 7,6%, metanolu 1,1%, metylalu 0,4% i mrówczanu metylu 0,2%. Opary wytworzone w kotle, wprowadza się do kolumny destylacyjnej 3, a następnie po przejściu przez kolumnę skrapla w kondensatorze 4. Destylację prowadzi się przy stosunku orosienia do destylatu 1:1. Orosienie zawraca się rurociągiem 5 na szczyt kolumny, a pozostałą ilość odprowadza się rurociągiem 6 jako destylat i kieruje do krystalizatora trioksanu. Podczas destylacji odprowadza się z destylatem zanieczyszczenia o niskiej temperaturze wrzenia jak metanol, metylal, mrówczan metylu. Ponadto odprowadza się też część wody w postaci azeotropu trioksan - woda - formaldehyd.

Wstępną destylację trioksanu kontroluje się przy pomocy termometru zainstalowanego w kotle destylacyjnym 2. Destylację rozpoczyna się w temperaturze około 93°C, a kończy się, gdy temperatura w kotle osiągnie około 104 - 110°C. Na szczycie kolumny 3 utrzymuje się temperaturę około 92°C. Z wprowadzonej ilości trioksanu otrzymuje się 2,36 kg destylatu, który zawracany jest do procesu krystalizacji oraz 6,44 kg wstępnie destylowanego trioksanu o zawartości: 0,07% formaldehydu, 0,1% metanolu oraz 2,5% wody. Po zakończeniu destylacji zawartość kotła 2 spuszcza się rurociągiem 7 do mieszalnika 8. Następnie do mieszalnika tego doprowadza się rurociągiem 9 2,2 kg roztworu wodorotlenku sodu, potasu lub mieszaniny tych wodorotlenków z ich solami. Stężenie wodorotlenków lub ich mieszaniny z solami wynosi 25-50%, korzystnie 40%. Ilość roztworów wodorotlenków dobiera się tak, aby na jedną część roztworu przypadało 1 - 10 części trioksanu, korzystnie 3 części trioksanu. Zawartość mieszalnika 8 intensywnie miesza się z jednoczesnym chłodzeniem do temperatury 70°C za pomocą wody o temperaturze około 50°C.

Czas mieszania wynosi 3 - 90 minut, korzystnie 20 - 30 minut. Następnie wyłącza się mieszadło i pozostawia zawartość do rozwarstwienia na okres 30 - 120 minut, korzystnie 90 minut. Po rozwarstwieniu górną warstwę oczyszczanego trioksanu odprowadza się rurociągiem 10 i kieruje do dalszego oczyszczania, natomiast dolną warstwę roztworu wodorotlenku pozostawia się w aparacie. Następne porcje wstępnie destylowanego trioksanu miesza się z roztworem wodorotlenku pozostawionym w aparacie 8. Przy użyciu tej samej porcji wodorotlenku, proces wstępnej destylacji można powtórzyć 100-krotnie, ładując za każdym razem do kotła 2 po 8,8 kg surowego trioksanu. Po oczyszczeniu 100 porcji trioksanu zanieczyszczony roztwór wodorotlenku odprowadza się z aparatu 8 rurociągiem 11 do ścieków.

P r z y k ł a d II. Stopiony surowy trioksan o składzie: trioksan 89,1%, woda 8,1%, formaldehyd 0,8%, metanol 1,6%, metylal 0,3%, mrówczan metylu 0,1%, w ilości

260 kg/h doprowadza się w sposób ciągły rurociągiem 12 do kolumny destylacyjnej 13. Destylację prowadzi się przy stosunku orosienia 2:1, utrzymując temperaturę szczytu kolumny około 92°C oraz kuba kolumny 108°C . Opary odprowadzane z kolumny 13 kondensuje się w skraplaczu 14 chłodzonym wodą o temperaturze około 50°C . Część wykroplin zawraca się rurociągiem 15 na szczyt kolumny 13 jako orosienie, a pozostałą ilość odprowadza się rurociągiem 16 do krystalizacji. Z destylatem odprowadza się zanieczyszczenia o niskiej temperaturze wrzenia, jak metanol, metylal, mrówczan metylu oraz część wody i formaldehydu w postaci azeotropu trioksan - woda - formaldehyd. Z dołu kolumny 13 rurociągiem 17 odprowadza się w sposób ciągły do mieszalnika 18 wstępnie destylowany trioksan w ilości 171 kg/h o składzie: trioksan 98,16%, formaldehyd 0,04%, metanol 0,1%, woda 1,7%. Do mieszalnika 18 doprowadza się w sposób ciągły ze zbiornika 19 za pomocą pompy 20 roztwór wodorotlenku w ilości 60 kg/h. Ilość wodorotlenku reguluje się tak, aby na 1 część roztworu wodorotlenku przypadało 1 - 10, korzystnie 3 części trioksanu. Zawartość aparatu 18 miesza się intensywnie z jednoczesnym chłodzeniem do temperatury około 70°C za pomocą wody o temperaturze około 50°C . Rurociągiem 21 odprowadza się emulsję trioksanu i roztworu wodorotlenku do odstoju 22 pracującego w sposób ciągły. Po rozwarstwieniu odprowadza się górną warstwę oczyszczonego trioksanu rurociągiem 23 do dalszego oczyszczania oraz warstwę dolną, stanowiącą roztwór ługu sodowego rurociągiem 24 do zbiornika 19. Jednocześnie do zbiornika 19 rurociągiem 25 doprowadza się w sposób ciągły 0,6 kg/h świeżego 40%-go roztworu wodorotlenku sodu, a rurociągiem 26 odprowadza się zużyty roztwór wodorotlenku sodu w takich ilościach, aby poziom w zbiorniku 19 nie ulegał zmianom.

Zgodnie z tym sposobem instalacja pracowała w ciągu 6 miesięcy, a czystość trioksanu była wysoka i stabilna.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób oczyszczania surowego trioksanu, wykrystalizowanego z destylatów polimeryzacji formaldehydu, przez ekstrakcję stężonym roztworem wodnym wodorotlenku sodowego, potasowego lub innych wodorotlenków silnie zasadowych, albo mieszaniną wodorotlenków z ich solami, jak mrówczań, węglany, chlorki, siarczany, w temperaturze $62 - 110^{\circ}\text{C}$, oddzielnie górnej warstwy stanowiącej trioksan i poddanie jej destylacji frakcyjnej, z n a m i e n n y t y m, że surowy trioksan przed ekstrakcją poddaje się wstępnej destylacji w temperaturze $93 - 110^{\circ}\text{C}$ na początku destylacji do $104 - 110^{\circ}\text{C}$, korzystnie $106 - 108^{\circ}\text{C}$, pod koniec destylacji.

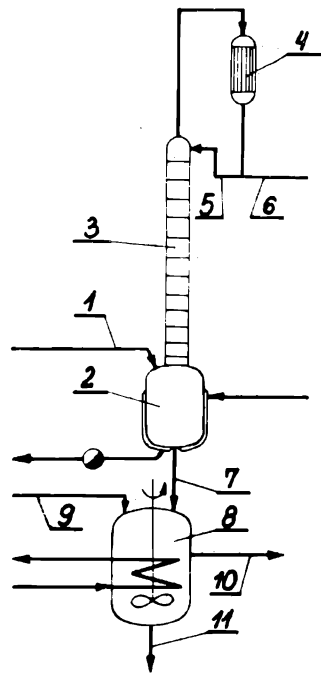


Fig. 1

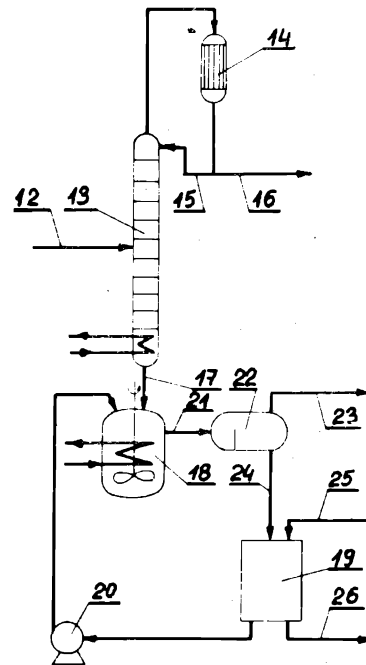


Fig. 2