

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

55640

Patent dodatkowy
do patentu: _____

Zgłoszono: 28. IX. 1966 (P 116 654)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10. IX. 1968

Kl. 12 o, 7/01

MKP C 07 d 19/00

CZYTELNIA

UKD
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

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

Właściciel patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Tarnów (Polska)

Sposób oczyszczania trioksanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania surowego trioksanu otrzymywanego z formaldehydu, od zanieczyszczeń przeszkadzających w przerobieniu go na tworzywa sztuczne.

Trioksan jest polimerem formaldehydu otrzymywanym przez polimeryzację formaldehydu w stężonym roztworze wodnym w obecności kwasu siarkowego lub też innych kwasów spełniających rolę katalizatora.

Proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze wrzenia, przy czym wydzielające się pary wzbogaca się w zawartość trioksanu na kolumnie destylacyjnej.

Otrzymany produkt zawierający około 50% trioksanu, formaldehyd, wodę i inne zanieczyszczenia poddaje się krystalizacji. Otrzymany kryształ stanowi surowy trioksan zawierający 85—95% wagowych trioksanu, 1—3% formaldehydu, 7—4% wody oraz inne zanieczyszczenia jak kwas mrówkowy, mrówczan metylu, metanol i metylal.

Dla uzyskania trioksanu o wysokiej czystości odpowiedniego jako surowiec do przetwórstwa na tworzywa sztuczne, surowy trioksan poddaje się procesowi oczyszczania przez przemylanie. Proces ten prowadzi się zwykle w dwóch etapach stosując wstępne oczyszczanie przez przemylanie kryształu lub ekstrakcję trioksanu rozpuszczalnikami oraz końcowe oczyszczanie przez destylację frakcyjną. W znany sposób kryształ surowego trioksanu przemylwa się rozpuszczalnikami orga-

2

nicznymi takimi jak metanol, alkohol etylowy i inne. W operacji pewna część trioksanu przechodzi do roztworu i powstają dość duże straty w rozpuszczalnikach.

5 Nie jest pozbawiona wad również inna znana metoda oczyszczania polegająca na oddzielaniu trioksanu od wody i innych zanieczyszczeń przez ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi, takimi jak benzen itp.

15 Przy oddestylowaniu rozpuszczalnika duża ilość trioksanu przechodzi z rozpuszczalnikiem, obniżając wydajność frakcji czystego trioksanu. Ponadto metoda pod względem technologicznym jest kłopotliwa, gdyż zwykle stosuje się rozpuszczalniki łatwo palne o właściwościach toksycznych.

20 Znany jest również sposób oczyszczania trioksanu przez destylację ekstrakcyjną, przy czym czynnikiem ekstrakcyjnym jest woda. Tym sposobem usuwa się z trioksanu formaldehyd i niektóre inne zanieczyszczenia, zaś wodę oddziela się innymi sposobami.

25 Stwierdzono nieoczekiwanie, że stężone roztwory wodorotlenku sodowego, potasowego jak również innych wodorotlenków silnie zasadowych i sole tych wodorotlenków, takie jak mrówczany, węglany, chlorki, siarczany, szczególnie sole o właściwościach wysoce higroskopijnych z dodatkami wodorotlenków lub soli wiążącej formaldehyd wysalają trioksan z roztworów wodnych 30 i jednocześnie usuwają zanieczyszczenia takie

jak formaldehyd, kwas mrówkowy, mrówczan metylu zawarte w surowym trioksanie.

Właściwości te jak również własności chemiczne wodorotlenków pozwalają na stosunkowo wysoki stopień odwodnienia surowego triksanu i całkowite usunięcie wolnego formaldehydu, kwasu mrówkowego, mrówczanu metylu, zaś pozostałe zanieczyszczenia w triksanie jak metanol, metylal wraz z wodą zostają usnięte przy destylacji frakcyjnej. Ułatwia to w końcowym procesie oczyszczania przez destylację otrzymanie triksanu z dużą wydajnością i o wysokiej czystości.

Według wynalazku surowy triksan poddaje się traktowaniu stężonym roztworem wodnym wodorotlenku sodowego, potasowego lub też innymi wodorotlenkami silnie zasadowymi albo mieszaniną tych wodorotlenków z ich solami takimi jak mrówczany, węglany, chlorki, siarczany itd.

Triksan surowy i wodorotlenek w dowolnym stosunku, korzystnie na jedną część wagową triksanu 0,5—1 części wodorotlenku w temperaturze 62—110°C, korzystnie 70—80°C po wymieszaniu pozostawia się w spokoju na pewien czas dla rozwarstwienia się cieczy.

Górną warstwę stanowi triksan zawierający jeszcze nieco wody, dolną warstwę roztwór wodorotlenku lub wodorotlenku i zastosowanej soli wraz z zanieczyszczeniami wyekstrahowanymi z triksanu. Triksan poddaje się destylacji frakcyjnej dla usunięcia resztek wody, a roztwór wodorotlenku po oddestylowaniu resztkowego triksanu i organicznych zanieczyszczeń w temperaturze do około 99°C i zateżeniu do około 40—50% zawartości wodorotlenku oraz oddzieleniu występującej zawiesiny zwraca się do procesu oczyszczania surowego triksanu.

Przykład I. Do zbiornika ekstrakcyjnego doprowadza się około 300 kg roztworu wodorotlenku sodowego o zawartości około 40% wagowo wodorotlenku i 600 kg surowego triksanu o zawartości około 93% wagowo triksanu, około 2% wagowo formaldehydu oraz 5% wody łącznie z zanieczyszczeniami organicznymi. Zawartość zbiornika ogrzewa się do temperatury około 70°C i po wymieszaniu pozostawia do rozwarstwienia. Po rozdzielaniu warstw otrzymuje się 554 kg triksanu stanowiącego warstwę górną o zawartości około 99% wagowo triksanu czystego i około 1% wagowo wody wraz z innymi pozostałymi zanieczyszczeniami. Triksan ten poddaje się destylacji w celu oddzielenia pozostałych w nim resztkowych zanieczyszczeń, które stanowi woda, metanol, metylal.

Pozostałą warstwę dolną stanowiącą roztwór wodny wodorotlenku sodowego w ilości około 350

kg o zawartości około 30% wodorotlenku poddaje się destylacji. W pierwszej frakcji odbieranej do temperatury około 99°C otrzymuje się około 25 kg destylatu w tym około 10 kg triksanu, który kieruje się do krystalizacji surowego triksanu. W drugiej frakcji odbiera się około 63 kg wody. Pozostaje w kubie destylacyjnym około 260 kg roztworu wodorotlenku sodowego o zawartości wodorotlenku około 40% wagowo, który po oddzieleniu zawiesiny i uzupełnieniu strat zwraca się do procesu oczyszczania triksanu.

Przykład II. Do zbiornika doprowadza się około 600 kg roztworu wodnego zawierającego około 20% wagowo wodorotlenku sodowego i około 20—23% wagowo węglanu sodowego oraz 600 kg triksanu sodowego o składzie jak w przykładzie I. Po wymieszaniu w temperaturze około 70°C i rozwarstwieniu cieczy otrzymuje się w górnej warstwie około 550 kg triksanu o zawartości około 97% wagowo czystego triksanu i około 3% wagowo wody. Triksan ten poddaje się destylacji frakcyjnej dla oddzielenia resztek wody i pozostałych zanieczyszczeń. Dolną warstwę stanowiącą roztwór wodny wodorotlenku sodowego w ilości około 650 kg poddaje się destylacji, przy czym w temperaturze do około 99°C odpędza się resztkowy triksan, a pozostałość zateża się do zawartości około 20% wagowo wodorotlenku sodowego i około 23% wagowo węglanu sodowego i zwraca się do procesu oczyszczania surowego triksanu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania triksanu, **znamienny tym**, że surowy triksan zanieczyszczony formaldehydem, kwasem mrówkowym, mrówczanem metylu, metanolem i metylalem traktuje się w fazie ciekłej stężonym roztworem wodnym wodorotlenku sodowego, potasowego lub innych wodorotlenków silnie zasadowych albo mieszaniną wodorotlenków z ich solami jak mrówczanami, chlorkami, siarczanami w temperaturze 62—110°C, korzystnie 70—80°C i po rozwarstwieniu otrzymanej mieszaniny, warstwę górną stanowiącą triksan wolny od formaldehydu, kwasu mrówkowego i mrówczanu metylu poddaje się destylacji frakcyjnej dla usunięcia resztek wody i innych pozostałych zanieczyszczeń, a następnie krystalizacji, zaś warstwę dolną zawierającą roztwór wodorotlenku lub mieszaninę wodorotlenku i soli po oddestylowaniu resztkowego triksanu i zateżeniu zwraca się z powrotem do procesu.