



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.10.1967 (P 123 084)

Pierwszeństwo: 19.10.1966 Francja

Opublikowano: 01.06.1974

Kl. 12q,25

MKP C07d 19/00

Twórca wynalazku: Pierre Decitre

Właściciel patentu: Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais,
Douai (Francja)

Sposób krystalizacji trioksanu i urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób krystalizacji trioksanu oraz urządzenie do stosowania tego sposobu.

W procesie wytwarzania trioksanu przez polimerizację formaldehydu otrzymuje się, po oczyszczeniu, gorący produkt stanowiący ciecz o wysokiej prężności par. W temperaturze otoczenia trioksan jest konsystencji stałej i w tej postaci jest on najczęściej magazynowany i przerabiany.

Z uwagi na duży wpływ zanieczyszczeń na właściwości trioksanu oraz ze względu na wysoką prężność jego par, operacja zestalania trioksanu nastrocza poważne trudności. W znanych dotychczas urządzeniach o działaniu ciągłym nie udało się uzyskiwać odpowiednio grubych płytek trioksanu o homogenicznej strukturze krystalograficznej. Dlatego produkowano te płytki metodą półciągłą, polegającą na krystalizowaniu trioksanu w oddzielnie chłodzonych formach. Jednakże metoda ta jest trudna w stosowaniu, a jej efektywność jest niewystarczająca w większej skali produkcyjnej. Ponadto uzyskiwany produkt ma na ogół niejednorodną strukturę krystalograficzną.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania jednorodnych taśm ze stałego trioksanu w ciągłym procesie krystalizacji trioksanu oraz urządzenie do stosowania tego sposobu, umożliwiające wyeliminowanie wymienionych trudności. Sposób według wynalazku polega na doprowadzeniu ciekłego trioksanu o temperaturze 62—65°C

2

w co najmniej jedno miejsce na chłodzoną powierzchnię utrzymywaną w temperaturze 20—55°C, wzdłuż której może on swobodnie spływać.

Stwierdzono, że w celu otrzymania kryształów trioksanu o odpowiednich wymiarach i mających jednakowe ukierunkowanie (oś główna kryształu prostopadła do powierzchni otrzymywanej taśmy) niezbędne jest stosowanie progresywnego zasilania ciekłym trioksanem wytworzonej już warstwy stałego trioksanu. W sposobie według wynalazku krystalizację trioksanu przeprowadza się więc na pochyłej powierzchni, wzdłuż której ciekły trioksan może swobodnie pływać. Wskutek tego warstwa stałego trioksanu ulega stopniowemu pogrubieniu z tym, że nie odkłada się na niej nadmiernie gruba warstwa ciekłego trioksanu. W sposobie według wynalazku można stosować powierzchnie chłodzone stanowiące pochyłe płaszczyzny albo chłodzone walce zasilane trioksanem w ich części górnej. Można także zasilać warstwę stałego trioksanu w różnych punktach chłodzonej powierzchni, stosując system niezależnych zasilających bądź recyrkulujących niewykryształizowany trioksan.

Podczas krystalizacji trioksanu występuje ponadto istotna trudność polegająca na przyleganiu zestalonego trioksanu do ochłodzonej powierzchni. Ważnym zagadnieniem było więc znalezienie metody krystalizacji, w której wytworzony stały trioksan dawałby się łatwo oddzielać od powierzchni, na której uległ zestaleniu. W sposobie według wy-

nalazku osiągnięto wysoce korzystne rozwiązanie tego problemu utrzymując temperaturę chłodzonej powierzchni na odpowiednim poziomie. W tych warunkach, stosując powierzchnie chłodzone scharakteryzowane poprzednio, otrzymuje się stały trioksan dający się łatwo oddzielić od powierzchni, na której się wytworzył.

Sposób krystalizacji trioksanu według wynalazku polega na tym, że ciekły trioksan o temperaturze 62–65°C doprowadza się w co najmniej jednym miejscu chłodzonej powierzchni metalowego walca, obracającego się dookoła osi poziomej, przy czym temperaturę powierzchni walca utrzymuje się na poziomie 20–55°C, a zasilanie ciekłym trioksanem prowadzi się w taki sposób, że zestalony trioksan nie styka się z nadmiarem gorącego trioksanu.

Dolna graniczna temperatura ciekłego trioksanu — 62°C jest temperaturą topnienia trioksanu; temperatura 65°C jest uwarunkowana szybkością przenikania ciepła od trioksanu do powierzchni metalowej w relacji z szybkością krystalizacji trioksanu, a także możliwością zanieczyszczenia trioksanu.

Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku składa się z gładkiego walca metalowego, obracającego się dookoła osi poziomej ruchem jednostajnym, otoczonego dwuosiowym płaszczem metalowym, do którego doprowadzana i odprowadzana jest termostadowana ciecz. Brzegi płaszcza metalowego dochodzą niemal do powierzchni walca, pozostawiając wolne powierzchnie boczne i kończą się wydrążonymi przewodnikami zaopatrzonymi w rurki doprowadzające odpowiednio termostadowaną ciecz. Ponadto urządzenie składa się z przewodu doprowadzającego ciekły trioksan z zasobnika i wprowadzającego trioksan w miejsce bliskie linii wierzchołkowej walca. Płaszcz metalowy otaczający walec może być również wykonany w taki sposób, że ciekły trioksan zbiera się w jego części wewnętrznej i jej podawany na powierzchnię chłodzonego walca za pomocą wiatraczka, którego łopatki zanurzają się w ciekłym trioksanie.

W urządzeniu według wynalazku taśma stałego trioksanu, która oddziela się od walca, może być automatycznie cięta w regularne płytki o regulowanej długości przez odpowiednie ustawienie innego walca, utrzymującego taśmę stałego trioksanu w zetknięciu z walcem chłodzonym i za pomocą odpowiednio wygiętej powierzchni metalowej, zaopatrzonej na końcu w nóż, kierującej jednocześnie płytki zestalonego trioksanu na transporter taśmowy.

Średnica walca chłodzonego i jego szybkość obrotów są parametrami mającymi duży wpływ na uzyskiwanie stałego trioksanu o strukturze homogenicznej. Parametry te mają jednocześnie istotne znaczenie z punktu widzenia zdolności produkcyjnej urządzenia, bowiem, im większa jest średnica walca i im szybsze są jego obroty, tym większa jest wydajność urządzenia.

Aby zapewnić wystarczająco długi czas krystalizacji trioksanu konieczne jest odpowiednie dostosowanie szybkości obrotów walca do jego średnicy. Na przykład w przypadku walca o promieniu

14 cm liczba jego obrotów powinna wynosić 1/10–1/3 na minutę.

Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku jest przykładowo wyjaśnione na rysunkach fig. 1–4. Podane przykłady nie wyczerpują wszystkich możliwości realizacji sposobu według wynalazku.

Przykład I. (fig. 1). Walec C wykonany ze stali nierdzewnej, chłodzi się od wewnątrz przepływającą wodą tak intensywnie, aby utrzymać jego powierzchnię w niezmienniej temperaturze 23°C. Średnica walca wynosi 18 cm, a szybkość jego obrotów 1/6–2/3 na minutę. W odległości x od pionowej płaszczyzny symetrii walca umieszczona jest pionowo rura zasilająca T, przez którą doprowadza się ciekły trioksan. Rura ta porusza się ruchem wahadłowym pokrywając cieczą całą szerokość walca. Rura zasilająca jest połączona z pojemnikiem stopionego trioksanu, w którym utrzymywany jest on w temperaturze 65°C. Taśma stałego trioksanu o grubości e oddzielana jest od cylindra w punkcie D. Pod cylindrem umieszczony jest króciec umożliwiający odprowadzanie nie zestalonego trioksanu.

Ilości doprowadzanego ciekłego trioksanu i odprowadzanego nie zestalowanego trioksanu były różne w poszczególnych próbach, których warunki i wyniki zestawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Miejsce zasilania ciekłym trioksanem x (cm)	Ilość doprowadzanego ciekłego trioksanu a (g/min)	Ilość odprowadzanego nie zestalowanego trioksanu r (g/min)	Szybkość obrotów walca (1/min)	Grubość warstwy stałego trioksanu C (mm)
2,5	118	48	1/6	5
2,5	280	150	1/6	5,3
2,5	460	360	1/6	4,5
0	200	60	1/6	5,3
0	265	105	1/6	5,3
0	265	105	1/3	4,1
0	265	105	2/3	3
11	190	90	1/6	4

We wszystkich próbach stwierdzono ponadto, że jeżeli stosunek r/a (to znaczy stosunek nie zestalowanego trioksanu do doprowadzanego) jest niższy od 0,4 — to uzyskiwany stały trioksan nie jest jednorodny, a jego powierzchnia jest gruboziarnista. Jeżeli stosunek ten jest większy od 0,4 lecz mniejszy od 0,5 — to warstwa stałego trioksanu staje się regularniejsza, lecz jej powierzchnia zewnętrzna jest nierówna, a powierzchnia wewnętrzna wykazuje strukturę krystalograficzną odmienną od struktury masy. Jeżeli natomiast stosunek r/a jest większy od 0,5, to wymienione poprzednio wady produktu nie występują — otrzymany produkt, spolimerizowany po napromieniowaniu, daje surowy polioksymetylen o strukturze homogenicznej.

Opisane w niniejszym przykładzie urządzenie, jakkolwiek może być stosowane w procesie według wynalazku, wykazuje wiele wad. Są to: trudności

spowodowane sposobem zasilania, powodujące, że grubość warstwy zestalonego trioksanu jest niejednakowa; brak zabezpieczenia przed zanieczyszczeniem gorącego trioksanu; konieczność zawracania znacznych ilości stopionego trioksanu; znaczne straty trioksanu spowodowane wysoką prężnością jego par i możliwością spływania ciekłego produktu po bocznych powierzchniach walca.

Niedostatków tych nie wykazuje urządzenie opisane w przykładzie II i przedstawione na rysunkach fig. 2 i 3.

Przykład II. (fig. 2 i 3). Walec C wykonany ze stali nierdzewnej moliбdenowej chłodzi się od wewnątrz przepływającą wodą utrzymującą jego powierzchnię w temperaturze 23°C. Średnica walca wynosi 28 cm, a szybkość obrotów — $\frac{1}{6}$ — $\frac{2}{3}$ na minutę. Walec ten jest zaopatrzony w płaszcz E, ogrzewany przepływem termostатовanej cieczy. Płaszcz ten otacza jedynie główną powierzchnię walca, nie pokrywa zaś jego powierzchni bocznych, co przedstawiono na rysunku fig. 3. W miejscach połączenia płaszcza z cylindrem znajdują się wydrążone prowadnice T, utrzymywane w temperaturze o 2—3°C wyższej od temperatury w płaszczu grzejnym. Dzięki takiemu rozwiązaniu unika się spływania trioksanu na boczne powierzchnie walca; warstwa stałego trioksanu formuje się wyłącznie na jego głównej powierzchni, w kontrolowanej temperaturze. Pary trioksanu nie kondensują na wewnętrznej powierzchni płaszcza grzejącego, bowiem jego temperatura jest odpowiednio wysoka. Warstwę zestalonego trioksanu oddziela od ścianek płaszcza cienka warstewka stopionego trioksanu, która tworzy się przy zetknięciu z prowadnicami T, utrzymywanymi w kontrolowanej temperaturze. Rozwiązanie takie zapobiega przyleganiu warstwy stałego trioksanu powodowanemu tarciem o ścianki płaszcza i przedwczesnemu odpadaniu stałego trioksanu od powierzchni walca.

Doprowadzanie na powierzchnię walca ciekłego trioksanu o temperaturze 64°C odbywa się za pomocą dwóch wirników M₁ i M₂, których łopatki zanurzają się w ciekłym trioksanie, i z których jeden jest umieszczony nad górną częścią walca a drugi przeciwnie pod ścianą dolną.

Pracę opisanego urządzenia ilustrują wyniki zestawione w tablicy 2.

Tablica 2

Ilość doprowadzonego ciekłego trioksanu a (g/min)	Ilość odprowadzonego nie zestalonego trioksanu r (g/min)	Szybkość obrotów (1/min)	Grubość warstwy stałego trioksanu e (mm)
140	16	$\frac{1}{6}$	4,8
185	20	$\frac{1}{3}$	3,4

Najlepsze rezultaty z punktu widzenia wyglądu zewnętrznego warstwy i jej struktury krystalograficznej otrzymano przy stosunku r/a wynoszącym 0,05 do 0,15.

W opisanym urządzeniu ciekły trioksan jest doprowadzany na powierzchni walca w sposób znacznie równomierniejszy niż w urządzeniu zastosowanym w przykładzie I. Uzyskiwana taśma stałego trioksanu ma jednakową grubość. Jednocześnie nie zachodzi w tym przypadku zanieczyszczenie trioksanu, a ilości zwracanego nie zestalonego produktu są niewielkie.

W celu otrzymania stałego trioksanu w postaci indywidualnych płytek o ustalonych wymiarach stosuje się urządzenie dodatkowe przedstawione na rysunku fig. 4. Rysunek ten przedstawia dwa walce wykonane ze stali nierdzewnej, a mianowicie, walec chłodzony C i walec C₂, którego prędkość obwodowa jest równa prędkości posuwu taśmy stałego trioksanu w punkcie A. Odległość między walcami jest regulowana. W skład urządzenia wchodzi także walec r wykonany ze stali nierdzewnej poruszany przez taśmę transportera BT wykonaną z gumy pokrytej płótnem oraz nóż kierujący G, wykonany z blachy nierdzewnej, ukształtowany i ustawiony w sposób pokazany na rysunku. Nóż G nie styka się z powierzchnią walca, co mogłoby spowodować jej uszkodzenie, lecz jego koniec jest na tyle bliski tej powierzchni, że zbiera z niej stały trioksan. Sposób działania tego urządzenia jest następujący:

Walec C₂ dociska warstwę stałego trioksanu do cylindra C i powoduje jej przesuwanie. W momencie, gdy taśma osiąga brzeg noża G, następuje jej oderwanie od walca C na odcinku od końca noża do produktu A. Oderwany w ten sposób fragment I jest kierowany na transporter w sposób, który ilustrują na rysunku fragmenty oznaczone cyframi 2 i 3.

Realizacja sposobu według wynalazku w opisanym urządzeniu umożliwia otrzymywanie stałego trioksanu o wysokiej czystości, w postaci taśmy i ewentualnie płytek, charakteryzujących się wysokim stopniem jednorodności krystalograficznej w całej ich masie. Grubość taśmy trioksanu może być regulowana w granicach od około 2 do około 8 mm.

Otrzymany w ten sposób stały trioksan ma wiele zastosowań, np. może być on używany bezpośrednio jako monomer w produkcji polioksymetyleny znanymi metodami, a w szczególności przez napromieniowanie i polimeryzację w fazie stałej. W tym przypadku wysoki stopień jednorodności krystalograficznej umożliwia otrzymywanie w sposób odtworzalny homogenicznych polioksymetylenów o bardzo wysokich ciężarach cząsteczkowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób krystalizacji trioksanu, polegający na zetknięciu ciekłego trioksanu z zimną powierzchnią metalową do momentu zestalenia się trioksanu i uzyskania taśmy w stanie stałym, **znamienny tym**, że ciekły trioksan o temperaturze 62—65°C doprowadza się w co najmniej jednym miejscu chłodzonej powierzchni metalowego walca, obracającego się dokoła osi poziomej, przy czym temperaturę walca utrzymuje się na poziomie 20—55°C, a zasilanie ciekłym trioksanem prowadzi się w taki sposób, że

zestawiony trioksan nie styka się z nadmiarem gorącego trioksanu.

2. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że składa się z gładkiego walca metalowego (C), obracającego się dookoła osi poziomej ruchem jednostajnym, otoczonego dwuściennym płaszczem metalowym (E) do którego rurkami doprowadzana i odprowadzana jest termostatowana ciecz i którego brzegi dochodzą niemal do powierzchni walca, pozostawiając wolne powierzchnie boczne, przy czym brzegi te kończą się

wydrążonymi przewodnikami (T) zaopatrzonymi w rurki odprowadzające odpowiednio termostatowaną ciecz, oraz z przewodu (T) doprowadzającego ciekły trioksan z zasobnika i wprowadzającego trioksan w miejsce bliskie linii wierzchołkowej walca.

3. Urządzenie według zastrz. 2, **znamiennie tym**, że wewnątrz płaszcza metalowego (E) posiada co najmniej jeden wiatraczek (M_1 , M_2), którego łopatki zanurzają się w ciekłym trioksanie zbierającym się w części wewnętrznej płaszcza (E).

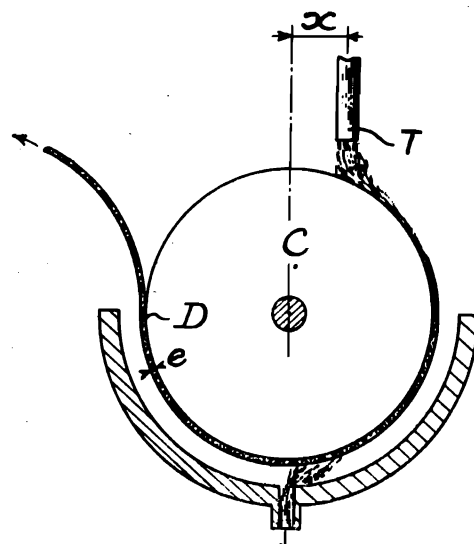


Fig-1

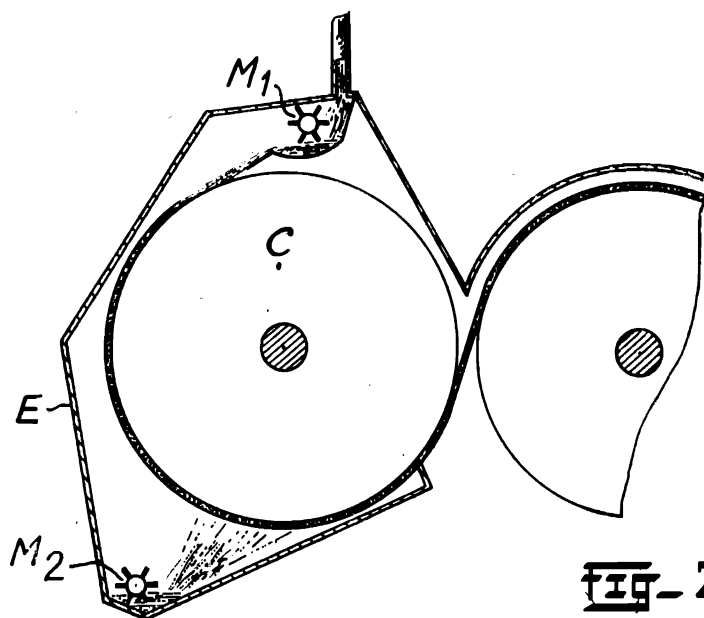


Fig-2

