

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

248213
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 07 D 487/18

[22] Prihlášené 07 03 85
[21] {PV 1615-85}

[40] Zverejnené 12 06 86

[45] Vydané 15 07 88

[75]

Autor vynálezu

OLEJNÍK VINCENT ing., BUTKOVSKÝ LUDOVÍT, STRÁŽSKE,
OLEÁRNÍK MIROSLAV, MICHALOVCE, JUHÁS STANISLAV ing., STRÁŽSKE

(54) Spôsob výroby hexametyléntetramínu

1

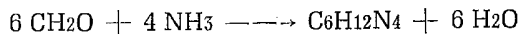
2

Účelom vynálezu je zníženie energetickej náročnosti pri výrobe hexametyléntetramínu a zvýšenie výrobnosti na danom technologickom zariadení pri zachovaní kvalitatívnych parametrov finálneho produktu.

Uvedeného účelu sa dosiahne tým, že v procese prípravy vodného roztoku hexametyléntetramínu v stupni kondenzácie vodného roztoku formaldehydu a amoniaku sa používa koncentrácia formaldehydu 38,1 až 60 % hmot.

Vynález sa týka spôsobu výroby hexametyléntetramínu z vodných formalínových roztokov a amoniaku.

Výroba hexametyléntetramínu sa v priemyselnom meradle uskutočňuje najčastejšie kondenzačnou reakciou formaldehydu a amoniaku vo vodnom prostredí, z ktorého sa potom hexametyléntetramín izoluje. Priebeh vzájomnej reakcie týchto zlúčenín možno vyjadriť nasledovnou rovnicou:



$$\Delta H = -400 \text{ kJmol}^{-1}$$

Vodný roztok HMT získaný v procese kondenzácie reakciou vodného roztoku formaldehydu a amoniaku, najčastejšie v cirkulačnom okruhu, kde sa chladením pri atmosférickom tlaku udržiava teplota 320 až 340 K, je v závislosti od pomeru a kvalitatívnych parametrov privádzaných surovín, ako aj zdržnej doby, v podstate zmes hexametyléntetramínu, medziproduktov (najčastejšie trimetyléntriámín a trimetyloltrimetyléntriámín) a nezreagovaného amoniaku a formaldehydu. Ukončenie reakcie medzi produktov a nezreagovaného amoniaku a formaldehydu na hexametyléntetramín prebieha v procese dozrievania po dobu 2 až 16 hodín pri 310 až 340 K.

Izolácia hexametyléntetramínu sa uskutočňuje postupne kryštalizačným odparovaním za zníženého tlaku, aby nebol vystavovaný, na jeho kvalitatívne parametre nepriaznivo pôsobiacej, zvýšenej tepelnej expozícii, v ďalšom odfiltrovaním hexametyléntetramínu zo suspenzie, najčastejšie odstreďovaním a vysušením vlhkého hexametyléntetramínu na obsah vlhkosti pod 0,3 % hmot. Takto získaný produkt sa finalizuje, pričom sa expeduje s atispekavou úpravou alebo bez nej.

Reakcia formaldehydu a amoniaku v plynnom stave, resp. v prítomnosti iných prevažne organických rozpúšťadiel, nie sú tak bežnými spôsobmi výroby hexametyléntetramínu, pre zvýšenú náročnosť: na odvod reakčného tepla kondenzácie, na strojno-technologické zariadenie, na ďalšie pomocné látky a ich regeneráciu, na zachovanie vysokých kvalitatívnych parametrov kryštalického hexametyléntetramínu, prípadne ďalšie vplyvy.

Vhodnou voľbou technologických parametrov v jednotlivých stupňoch výroby, t. j. teploty, tlaku, zdržnej doby v kondenzácii, pomeru a kvalitatívnych parametrov nasadzovaných surovín a iných, možno dosiahnuť veľmi dobré technicko-ekonomické parametre výroby, ako sú merná spotreba surovín, energií, maximálna výrobnosť jednotky, vysoké výťažky a iné.

K najdôležitejším technologickým parametrom patria pomerové relácie nasadzovaných surovín do procesu kondenzácie, ktoré rozhodujúcim spôsobom ovplyvňujú

už uvádzané technicko-ekonomické parametre.

Doterajšie spôsoby výroby hexametyléntetramínu sú založené na použití vodných roztokov s pomerne nízkou koncentráciou formaldehydu, napr. spôsob podľa (Chmittins F., Chem. Ztg. 52, 1928/735) je prevádzaný tak, že do 180 kg vodného roztoku formaldehydu o koncentrácii 30 % hmot. s koncentráciou metanolu 1 až 2 % hmot., sa zavádza 21 až 22 kg amoniaku, pričom výťažok 96 % hexametyléntetramínu sa dosahuje dodatočnou kryštalizáciou.

Podľa (Chem. Mat. Eng. 53 /1946/, 218) sa ku 2 kg roztoku s obsahom 30 % hmot. formaldehydu a 1 až 2 % hmot. metanolu pridáva 1 kg vodného roztoku s obsahom 27 % hmot. amoniaku.

Z hľadiska energetickej náročnosti, najmä pri kryštalizačnom odparovaní, ako aj mennej spotreby surovín v procese výroby hexametyléntetramínu je výhodnejší spôsob podľa čs. AO č. 230 110, kde sa vodný roztok hexametyléntetramínu, z ktorého sa v ďalšom kryštalický produkt izoluje, pripraví z vodného roztoku formaldehydu s obsahom 34 až 38 % hmot. formaldehydu, 0 až 3 % hmot. metanolu a amoniaku tak, aby obsahoval 1 až 6,8 kg nezreagovaného amoniaku v 1 m³ roztoku.

Napriek vyššej úrovni technicko-ekonomických parametrov uvádzaného postupu je energetická náročnosť výroby hexametyléntetramínu týmto postupom vysoká, hlavne pri kryštalizačnom odparovaní.

Tento nedostatok riešia aj niektoré ďalšie známe spôsoby, ktoré sú charakteristické tým, že syntéza hexametyléntetramínu sa prevádza v prítomnosti iných rozpúšťadiel, napr. podľa švédskeho pat. č. 195 829, kde sa vedie syntéza reakcia v roztoku s obsahom minimálne 5 % hmot. metanolu z dôvodu uľahčenia kryštalizácie a zníženia strát.

Podľa francúzskeho pat. č. 1 167 435 sa reakcia vedie v prítomnosti málo rozpustných rozpúšťadiel vo vode (butanol a nonanol).

Azeotropické odvádzanie vody z reakčnej zmesi pri výrobe hexametyléntetramínu rieši americký pat. č. 3 061 608.

Nevýhodou týchto postupov je predovšetkým zvýšená náročnosť na strojno-technologické zariadenie, nevyhnutnosť regenerácie rozpúšťadiel, znečisťovanie odpadných vôd z procesu ďalšími organickými zlúčeninami a prípadne ďalšie.

Prevažnú časť nevýhod všetkých uvádzaných postupov rieši postup podľa predmetného vynálezu.

Podstatou tohto vynálezu je spôsob výroby hexametyléntetramínu z vodných roztokov formaldehydu a amoniaku, ktorý je charakterizovaný tým, že na prípravu vodného roztoku hexametyléntetramínu s obsahom nezreagovaného amoniaku 1 až 6,8

kilogramov na m^3 sa použije vodný roztok formaldehydu s obsahom metanolu pod 3 % hmot. a formaldehydu 38,1 až 60 % hmot., s výhodou 40 až 50 % hmot. Hexametylén-tetramín sa z pripraveného reakčného roztoku, po jeho dozretí získa kryštalizačným odparovaním za zníženého tlaku, oddelením kryštalického produktu z pripravenej suspenzie a vysušením na obsah vlhkosti pod 0,3 % hmot.

Výhodou postupu podľa vynálezu je zníženie mernej spotreby pary pri kryštalizačnom odparovaní, čím sa znižuje aj celková energetická náročnosť procesu výroby hexametyléntetramínu a zmenou hmotových prietokov vyvolaných účinkom vynálezu, možno zvýšiť kapacitu kryštalizačného odparovania pri nezhoršenej ekonomike procesu a tým aj celej výrobnej jednotky hexametyléntetramínu, ako aj sa zníži produkcia odpadných štiavných kondenzátov, čím sa znížia aj náklady na čistenie odpadných vôd z tejto výroby, čo vyplýva aj z uvedených príkladov.

Príklad 1 (porovnávací)

Do 148 kg vodného roztoku s obsahom 37 % hmot. formaldehydu a 0,5 % hmot. metanolu sa zavádza amoniak až do jeho obsahu 1,8 kg nezreagovaného amoniaku na m^3 vzniknutého roztoku. Koncentrácia hexametyléntetramínu v tomto roztoku je 25 percent hmot. Po šiestich hodinách sa kryštalizačným odparením za vákua, odstredením a vysušením izoluje 40 kg kryštalického hexametyléntetramínu s obsahom vlhkosti 0,3 % hmot. Energetická náročnosť

prípravy tohto množstva finálneho produktu uvedeným postupom je 0,448 GJ.

Príklad 2

Do 121,6 kg vodného roztoku s obsahom 45 % hmot. formaldehydu a 0,5 % hmot. metanolu sa zavádza amoniak až do jeho obsahu 1,8 kg nezreagovaného amoniaku na m^3 vzniknutého roztoku. Koncentrácia hexametyléntetramínu v tomto roztoku je 29,8 percent hmot. Po šiestich hodinách sa kryštalizačným odparením za vákua, odstredením a vysušením získa 40 kg kryštalického hexametyléntetramínu s obsahom max. 0,3 percent hmot. vlhkosti. Energetická náročnosť prípravy finálneho produktu týmto postupom a toho istého množstva ako podľa príkladu 1 je 0,394 GJ.

Príklad 3

Do 148 kg vodného roztoku s obsahom 45 percent hmot. formaldehydu a 0,5 % hmot. metanolu sa zavádza amoniak až do jeho obsahu 1,8 kg nezreagovaného amoniaku na m^3 vzniknutého roztoku s koncentráciou 29,8 % hmot. hexametyléntetramínu. Po šiestich hodinách sa kryštalizačným odparením za vákua, odstredením a vysušením získa 48,6 kg kryštalického hexametyléntetramínu s obsahom max. 0,3 % hmot. vlhkosti. Pri analogickej energetickej náročnosti na jednotku vyrobeného hexametyléntetramínu ako podľa príkladu 2 sa zvýši produkcia finálneho produktu o 12,1 % pri zachovaní vstupného hmotového prietoku roztoku formaldehydu do stupňa kondenzácie, ako uvádza príklad 1.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby hexametyléntetramínu kondenzačnou reakciou vodných roztokov formaldehydu s obsahom metanolu pod 3 % hmot. a amoniaku, ktorého nezreagovaný prebytok vo vzniknutom roztoku je 1 až 6,8 kg/ m^3 , pričom hexametyléntetramín sa z dozretého roztoku izoluje kryštalizačným

odparovaním za zníženého tlaku, odstredením a sušením, vyznačujúci sa tým, že obsah formaldehydu vo vstupujúcom roztoku formaldehydu do procesu kondenzácie je 38,1 až 60 % hmot., s výhodou 40 až 50 % hmot.