



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 289 069 1

(22) 14.04.86

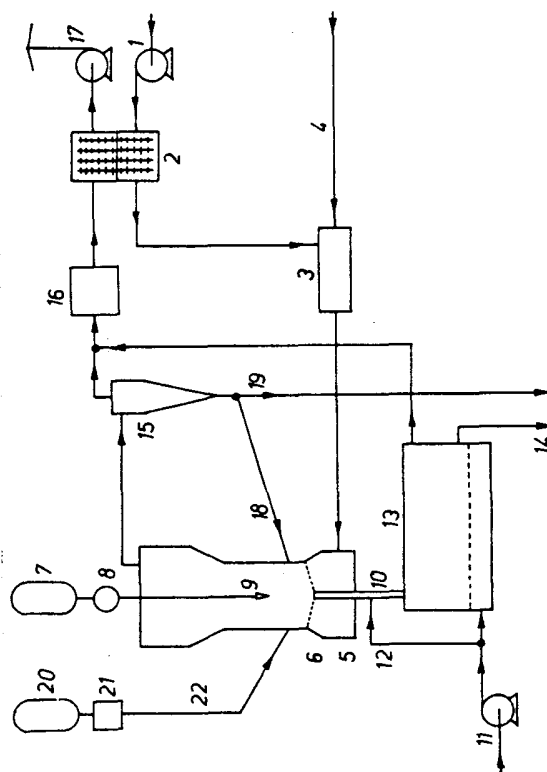
(44) 29.07.87

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Grobler, Rainer, Dr. Dipl.-Phys.; Klukas, Kurt, Dipl.-Ing.; Böber, Reinhard, Dipl.-Ing.; Wand, Bernhard, Dipl.-Ing.; Brandt, Hans-Jürgen, Dipl.-Ing.; Enderl, Siegfried, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von granuliertem Hexamethylentetramin

(57) Verfahren zur Herstellung von granuliertem Hexamethylentetramin kugelförmiger Form, das gut lager- und rieselfähig ist, mit einem dem Verwendungszweck angepaßten engen Korngrößenbereich und gewünschten Zusatzstoffen in definierter Menge. Durch gleichzeitiges Einbringen von aufkonzentriertem Reaktionsprodukt, festem Hexamethylentetramin und gewünschten Zusatzstoffen in einstellbarem Verhältnis in eine Wirbelschicht wird granuliertes und feinkörniges Hexamethylentetramin mit guter Lager- und Rieselfähigkeit in einstellbaren Anteilen erzeugt. Granulat mit engem Korngrößenbereich wird über Abzugsrohre aus der Wirbelschicht ausgebracht und in einer nachfolgenden Stufe gekühlt. Feinkörniges Hexamethylentetramin wird mit dem gasförmigen Medium aus der Wirbelschicht ausgetragen und in Abscheidestufen abgetrennt. Die im Gasstrom verbleibende Wärme wird weitgehend zur Vorwärmung des gasförmigen Mediums genutzt. Nach dem Verfahren wird wegen der angewendeten hohen Temperaturen und der Abwärmenutzung Hexamethylentetramin mit guter Qualität energiesparend und ohne Umweltbelastung erzeugt. Figur



Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von granuliertem Hexamethylentetramin aus einem durch Umsetzung von wäßriger Formaldehydlösung und gasförmigem Ammoniak in einem Reaktor und anschließender Eindampfung und Kristallisation erzeugten schadstofffreien aufkonzentrierten Reaktionsprodukt aus Hexamethylentetramin in Wasser in einer in einem Behälter mit konisch erweitertem Oberteil befindlichen Wirbelschicht, in der Feststoffteilchen aus Hexamethylentetramin mit einem durch einen porösen Anströmboden am Unterteil des Behälters hindurchströmenden gasförmigen Medium im Schwebezustand gehalten werden, welche durch Benetzung mit dem in die Wirbelschicht eingesprühten aufkonzentrierten Reaktionsprodukt und Trocknung im erwähnten gasförmigen Medium und/oder Zusammenballung feiner Feststoffteilchen mit Tropfen des Reaktionsproduktes zu kugelförmigen Agglomeraten und deren Verfestigung durch Austrocknen des Wassers und Bildung von Feststoffbrücken zwischen den feinen Feststoffteilchen granuliert und aus der Wirbelschicht ausgebracht werden, **gekennzeichnet dadurch**, daß durch gleichzeitiges Einbringen des schadstofffreien, aufkonzentrierten Reaktionsproduktes mit einer Hexamethylentetramin-Konzentration von 40% bis 75% und feinkörnigen Teilchen aus Hexamethylentetramin sowie gegebenenfalls gewünschten festen oder flüssigen Zusatzstoffen in die Wirbelschicht bei Temperaturen des gasförmigen Mediums unterhalb des porösen Anströmbodens von 140°C bis 240°C, in der Wirbelschicht von 110°C bis 160°C und von 70°C bis 120°C im konisch erweiterten Oberteil gleichzeitig und durch Einstellung des Verhältnisses der Menge von feinkörnigen Hexamethylentetramin zur Menge des aufkonzentrierten Reaktionsproduktes auf Werte zwischen 0% und 15%, sowie der Menge und Temperatur des gasförmigen Mediums in einstellbaren Anteilen grobkörniges, granuliertes, schadstofffreies Hexamethylentetramin mit guter Lagerungs- und Rieselfähigkeit und Korngrößen zwischen 1 und 3 mm, welches kontinuierlich über ein oder mehrere im unteren Teil des Behälters durch den porösen Anströmboden hindurchführende und von einem gasförmigen Medium in einstellbarer Menge mit einer Temperatur unterhalb 120°C durchströmte Rohre in einen darunter angeordneten Kühlapparat fällt und feinkörniges schadstofffreies Hexamethylentetramin kugelförmiger Form mit geringer Verbackungsneigung und Korndurchmessern unter 0,15 mm erzeugt wird, das mit dem gasförmigen Medium durch das konisch erweiterte Oberteil des Behälters ausgetragen und in mindestens zwei nachgeordneten Abscheidestufen aus dem Gasstrom abgetrennt wird, während die im gasförmigen Medium verbleibende Wärme weitgehend zur indirekten Vorwärmung des dem Behälter zugeführten gasförmigen Mediums genutzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem aus dem konisch erweiterten Oberteil des Behälters austretenden, mit feinen Hexamethylenteilchen beladenen gasförmigen Medium in einer als Schaumwäscher gestalteten Abscheidestufe durch zirkulierendes, aus dem Reaktor entnommenes Reaktionsprodukt mit einer Konzentration von etwa 30% gleichzeitig die noch enthaltenen Feststoffteilchen und Wärme entzogen werden und die Wärme aus dem zirkulierenden Reaktionsprodukt in einem Wärmeübertrager indirekt an das dem Behälter zugeführte gasförmige Medium abgegeben wird und das zirkulierende Reaktionsprodukt nach Erhöhung seiner Konzentration auf 40% bis 45% durch aufgenommenes Hexamethylentetramin in die Kristallisationsstufe eingeleitet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine indirekte Vorwärmung des dem Behälter zugeführten gasförmigen Mediums mit der dem aus dem konisch erweiterten Oberteil des Behälters abgeleiteten gasförmigen Medium entzogenen Wärme in einem Wärmerohr-Wärmeübertrager erfolgt.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das über die durch den porösen Anströmboden hindurchführenden Rohre ausgetragene granuliert Hexamethylentetramin in einem darunter angeordneten, als rinnenförmiger Wirbelschichtapparat ausgebildeten Kühlapparat in einem Strom gasförmigen Mediums mit einer Temperatur unterhalb 40°C gekühlt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung wird angewendet zur Erzeugung von schadstofffreiem Hexamethylentetramin mit guter Lager- und Rieselfähigkeit sowie einem einstellbaren und engen Korngrößenbereich. Sie wird auch angewendet, wenn bei der Herstellung von Hexamethylentetramin gleichzeitig Zusatzstoffe in gewünschter Menge in das Produkt eingebracht werden sollen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Hexamethylentetramin aus wäßriger Formaldehydlösung und gasförmigem Ammoniak wird aus der durch Eindampfung und Kristallisation erzeugten Suspension kristallines Hexamethylentetramin mechanisch abgetrennt, thermisch getrocknet und konfektioniert (Ullmann, Encyclopädie d. techn. Chemie, VII [1974], 386).

Durch die starke Beanspruchung in den letzten Prozeßschritten werden die Kristalle zerstört, und man erhält wegen der dabei gebildeten großen, ungleichmäßigen Teilchenoberfläche und des breiten Korngrößenbereiches ein schlecht rieselfähiges, zum Verbacken neigendes Hexamethylentetramin. Zur Verbesserung der Eigenschaften werden Antibackzusätze eingemischt, die bei verschiedenen Anwendungen aber störend wirken.

In der DE-OS 1 965 404 soll dieser Nachteil dadurch vermieden werden, daß die bei der Reaktion der Ausgangsstoffe entstehende Hexamethylentetraminlösung ohne vorherige Eindampfung und Kristallisation unmittelbar in eine Wirbelschicht aus Hexamethylentetraminteilchen eingedüst und auf diese Weise granuliertes Hexamethylentetramin erzeugt wird. Dieses Verfahren hat den entscheidenden Nachteil, daß die mit den Einsatzstoffen in die Reaktionslösung gelangenden oder im Reaktor entstehenden Schadstoffe, die bei den bekannten Verfahren in den Stufen Eindampfung und Kristallisation aus der Reaktionslösung ausgetrieben und problemlos aufgearbeitet werden können, teilweise mit der Abluft aus dem Wirbelschichtgranulator an die Umwelt abgegeben werden.

Darüber hinaus hat das in DE-OS 1 965 404 beschriebene Verfahren den Nachteil, daß nur grobkörniges, rieselfähiges Granulat erzeugt werden kann, welches bei verschiedenen Verwendungen von Hexamethylentetramin nicht unmittelbar anwendbar ist. Wegen der in DE-OS 1 965 404 angewendeten niedrigen Lufttemperaturen und der geringen Konzentration der eingesprühten Lösung sind für die Einbringung der erforderlichen Wärme in die Wirbelschicht große Luftmengen erforderlich. Dadurch werden große Wirbelschichtapparate und Abscheider für Staub und gasförmige Schadstoffe benötigt. Mit den großen Abluftmengen gehen auch erhebliche Energiemengen verloren, und das Verfahren wird gegenüber den herkömmlichen Verfahren unökonomisch.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein von Schadstoffen freies, gut lager- und rieselfähiges Hexamethylentetramin mit einer dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßten Korngröße, das gewünschte Zusatzstoffe in definierter Menge enthält.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, ein die Umwelt nicht belastendes Verfahren zur Herstellung von festem Hexamethylentetramin zu entwickeln, mit dem aus aufkonzentriertem und von Schadstoffen befreitem Reaktionsprodukt kontinuierlich, energiesparend und in wenigen Prozeßschritten Hexamethylentetramin kugelförmiger Form mit ausreichender mechanischer Festigkeit, guten Lagereigenschaften und dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßten engen Korngrößenbereich sowie in gewünschter Menge eingebrachten Zusatzstoffe erzeugt werden kann.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß kontinuierlich in einem Reaktor aus eingespeistem gasförmigem Ammoniak und wäßriger Formaldehydlösung mit einer Massekonzentration bis 40% bei Temperaturen von 60°C bis 80°C und einem pH-Wert von 7 bis 8 Hexamethylentetramin in Lösung gebildet wird. Die Aufkonzentrierung dieses Reaktionsproduktes erfolgt durch Eindampfung bei Grobvakuum von 15 bis 20 kPa auf eine Konzentration von 40% bis 45% und in einer anschließenden Kristallisation auf bis zu 75% Hexamethylentetramin. Bei der Aufkonzentrierung werden gleichzeitig die aus dem Reaktor mitgeführten Schadstoffe ausgetrieben und mit dem Brüden zur Aufarbeitung abgegeben. So wird ein schadstofffreies, aufkonzentriertes Reaktionsprodukt erhalten. Diese Verfahrensstufen sowie die in ihnen eingestellten Parameter sind bekannt und bei der Herstellung von Hexamethylentetramin gebräuchlich.

Erfindungsgemäß wird das von Schadstoffen befreite, aufkonzentrierte Reaktionsprodukt in eine in einem Behälter mit konisch erweitertem Oberteil befindliche Wirbelschicht eingesprüht. In der Wirbelschicht wird durch ein von unten durch einen porösen Anströmboden eintretendes, auf 140°C bis 240°C erwärmtes gasförmiges Medium festes Hexamethylentetramin im Schwebzustand gehalten. Das in diese Schicht eingesprühte aufkonzentrierte Reaktionsprodukt kann sich auf der Oberfläche der festen Teilchen als dünner Film absetzen, der im erwärmten Gasstrom getrocknet wird, wobei das enthaltende Hexamethylentetramin auf den Teilchen zurückbleibt und zu einer Durchmesserergrößerung der Teilchen führt. Eingesprühte Tropfen können sich aber auch mit in der Schicht vorhandenen feinen Teilchen zu Agglomeraten zusammenlagern, welche im Gasstrom trocknen, wobei sich feste Brücken aus Hexamethylentetramin zwischen den Teilchen bilden. Eingesprühte Tropfen des aufkonzentrierten Reaktionsproduktes können außerdem unmittelbar durch das erwärmte gasförmige Medium zu feinen Feststoffteilchen getrocknet werden. Alle drei Prozesse laufen gleichzeitig und gekoppelt in der Wirbelschicht ab und bewirken die Bildung gleichmäßiger, kugelförmiger, mechanisch fester Hexamethylentetraminteilchen.

Die für die Verdampfung des mit dem aufkonzentrierten Reaktionsprodukt in den Wirbelschichtapparat eingesprühten Wassers erforderliche Wärme wird dem gasförmigen Medium entzogen, dessen Temperatur sich dadurch und wegen der guten Vermischung des Feststoffes in der Schicht durch entsprechende Gestaltung des porösen Anströmbodens auf die mittlere Schichttemperatur von 110 bis 160°C einstellt. Abweichungen der mittleren Temperatur in der Wirbelschicht vom eingestellten Sollwert können bei konstant gehaltener Eintrittstemperatur des gasförmigen Mediums über die eingesprühte Menge konzentrierten Reaktionsproduktes ausgeglichen werden.

Die Ausbringung der in der Wirbelschicht durch fortlaufende Beschichtung und/oder Agglomeration gebildeten kugelförmigen Teilchen mit dem gewünschten Durchmesser erfolgt über ein oder mehrere von unten durch den porösen Anströmboden hindurchgeführte Rohre (Abzugsrohre), in welche gasförmiges Medium mit einer vorgewählten Temperatur unterhalb 120°C in einer solchen Menge in den Raum der Wirbelschicht eingeblasen wird, daß die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in den Rohren annähernd gleich der Sinkgeschwindigkeit der granulierten Feststoffteilchen des gewünschten Durchmessers ist und diese sowie zufällig in der Schicht gebildete größere Teilchen oder Klumpen kontinuierlich durch diese hindurchfallen können und ausgetragen werden (Prinzip des Aufstromsichters).

Die in der Wirbelschicht gebildeten feinen Hexamethylentetraminteilchen sind die Keime für die Bildung größerer Teilchen oder werden mit dem Gasstrom aus dem Bereich der Wirbelschicht in den oberen, konisch erweiterten Bereich des Behälters getragen und fallen von dort in die Schicht zurück oder werden mit dem Gasstrom, der im konisch erweiterten Oberteil eine Temperatur von 70 bis 120°C hat, mitgerissen und in mindestens zwei nachgeschalteten Abscheidestufen abgetrennt.

Reicht die Menge der in der Schicht gebildeten Keime nicht aus, kann von außen in den Bereich der Wirbelschicht unterhalb der Einsprühvorrichtungen für aufkonzentriertes Reaktionsprodukt feinkörniger Feststoff, zum Beispiel ein Teil des in den Abscheidern abgeschiedenen feinkörnigen Hexamethylentetramins und/oder mechanisch zerkleinertes Hexamethylentetramin, als Keimmateriale eingebracht werden. Ist es für einen bestimmten Verwendungszweck des granulierten Hexamethylentetramins wünschenswert, für diese Verwendung erforderliche Zusatzstoffe in das Granulat einzuarbeiten, so ist das nach dem Verfahren dadurch möglich, daß der Zusatzstoff gemeinsam mit dem aufkonzentrierten Reaktionsprodukt eingesprüht, über gesondert angeordnete Düsen in die Wirbelschicht gesprüht oder als festes Keimmateriale in die Wirbelschicht unter den Sprühvorrichtungen eingegeben wird.

Möglicherweise wegen der bei höheren Temperaturen zunehmenden Sublimation und befürchteter Zersetzung sind in den bekannten Verfahren zur Trocknung von Hexamethylentetraminen Temperaturen oberhalb 115°C für das Trocknungsmedium nicht angewendet worden. Bei so niedrigen Temperaturen konnte in durchgeführten Versuchen Granulat mit hinreichender mechanischer Festigkeit nicht erhalten werden. Überraschend erhält man aber bei Gastemperaturen von 140°C bis 240°C und Schichttemperaturen im angegebenen Bereich von 110°C bis 160°C mit zunehmender Temperatur Granulat mit anwachsender Festigkeit. In der Wirbelschicht sublimiertes Hexamethylentetramin wird wahrscheinlich weitgehend auf den befeuchteten Teilchen abgeschieden. Zersetzung von Hexamethylentetramin wurde nicht beobachtet. Überraschend ist auch, daß das mit dem gasförmigen Medium aus der Wirbelschicht ausgetragene Hexamethylentetramin trotz seiner Feinheit von unter 0,15 mm besser riesel- und lagerfähig ist, als das nach bekannten Verfahren durch mechanische Entwässerung der Kristallsuspension und Trocknung gewonnene kristalline Hexamethylentetramin mit vergleichbarer Korngröße. Durch Erhöhung der Luftgeschwindigkeit und durch Konzentration des aufkonzentrierten Reaktionsproduktes kann der Anteil dieses feinen, mit dem Gasstrom ausgetragenen und in den Abscheidestufen abgetrennten Produktes gegenüber der erzeugten Granulatmenge erhöht werden. Die günstigen Lager- und Rieseleigenschaften erlauben den Einsatz dieses feinkörnigen Hexamethylentetramins auch für Anwendungen, die bisher den Zusatz von Antibackmitteln zu kristallinem Produkt erforderlich machten.

Eine Verringerung des spezifischen Energieverbrauches wird dadurch erreicht, daß in einer als Schaumwäscher ausgebildeten Abscheidestufe dem Strom des aus dem Wirbelschichtapparat austretenden gasförmigen Mediums neben staubförmigem und sublimiertem Hexamethylentetramin auch Wärme entzogen wird. Hexamethylentetramin und Wärme werden von einer im Wäscher zirkulierenden Hexamethylentetramin-Lösung aufgenommen. Die Wärme wird in einem Wärmeübertrager indirekt von der zirkulierenden Lösung an das der Wirbelschicht zugeführte gasförmige Medium abgegeben, welches dadurch vorgewärmt wird. Die wäßrige Lösung wird dem Schaumwäscher mit einer Konzentration von ca. 30% aus dem Reaktionsbehälter zugeführt und nach Aufkonzentrierung auf 40 bis 45% in die Kristallisationsstufe abgegeben.

So wird der Einsatz zusätzlich zu verdampfender Wassermengen im Herstellungsprozeß vermieden.

Eine indirekte Vorwärmung des dem Behälter zugeführten gasförmigen Mediums wird weiterhin dadurch erreicht, daß in einem Wärmerohr-Wärmeübertrager dem gereinigten und teilweise abgekühlten gasförmigen Medium weitere fühlbare Wärme entzogen wird, bevor es an die Umgebung abgegeben wird. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde bemerkt, daß eine Kühlung des in der Wirbelschicht granulierten und getrockneten Produktes eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zur Folge hatte. Deshalb wurde vorgesehen, das Granulat beim Durchtritt der die Abzugsrohre und/oder in einem nachgeschalteten Kühlapparat in Form eines an sich bekannten rinnenförmigen Wirbelschichtapparates gleichmäßig in einem Strom gasförmigen Mediums mit einer Temperatur unterhalb 40°C abzukühlen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel und der dazugehörigen Zeichnung erläutert werden. Luft wurde im Ventilator 1 verdichtet, nach Vorwärmung im Wärmerohr-Wärmeübertrager 2 im Lufterhitzer 3 durch Verbrennen von Ferngas 4 auf eine Temperatur von 215°C erwärmt und durch den porösen Anströmboden 5 in die Wirbelschicht im Behälter 6 mit konisch erweitertem Oberteil geleitet. Aufkonzentriertes Reaktionsprodukt mit einer Konzentration von 40%

Hexamethylentetramin wurde aus dem Misch- und Temperierbehälter 7 mittels Dosierpumpe 8 unter Druckerhöhung auf 4 MPa der Düse 9 zugeführt und in die Wirbelschicht eingesprüht. Bei einer durch die Menge des eingesprühten konzentrierten Reaktionsproduktes in der Wirbelschicht konstant auf 140°C gehaltenen Temperatur bildeten sich Granulate. Der poröse Anströmboden ist nach der Mitte hin geneigt und hat außerdem eine mit dem Abstand von der Mitte so variierende Porosität, daß in der Wirbelschicht eine zirkulierende Strömung der festen Hexaminteilchen erzeugt wird. So gelangten alle Teilchen in den Bereich des in der Mitte durch den Anströmboden hindurchgeführten Abzugsrohres 10, in das im Ventilator 11 verdichtete Luft mit einer Temperatur von 10°C bis 25°C in einer solchen Menge durch Leitung 12 eingeblasen wurde, daß feste Hexaminteilchen mit dem gewünschten Korndurchmesser durch dieses hindurchfallen konnten, während Teilchen kleineren Durchmessers in der Wirbelschicht verblieben. Die Teilchen fielen durch das Rohr 10 in den als rinnenförmige Wirbelschicht ausgebildeten Kühlapparat 13, wo sie mit Luft von 10°C bis 25°C, die im Ventilator 11 verdichtet wurde, auf eine Temperatur unter 30°C abgekühlt und über Rohrleitung 14 aus der Anlage ausgetragen wurden. Mit dem aus dem konischen Oberteil des Behälters 6 austretenden gasförmigen Medium wurde feinkörniges Hexamethylentetramin ausgetragen, welches zu etwa 95% im Zyklon 15 und weiter im nachgeschalteten Schaumwäscher 16 abgeschieden wurde. Durch den Schaumwäscher wurde auch die Luft aus dem Wirbelschichtkühler 13 geleitet. Die Abluft gab im Wärmerohr-Wärmeübertrager 2 ihre fühlbare Wärme weitgehend ab und wurde mit dem Ventilator 17 abgeblasen.

Im Zyklon 15 abgeschiedenes feinkörniges, gut rieselfähiges Hexamethylentetramin kann über Leitung 18 in die Wirbelschicht im Behälter 6 eingebracht oder über Leitung 19 als Endprodukt entnommen werden.

Feinkörniges Hexamin kann aber auch durch Mahlen von Hexamethylentetramin-Granulat aus Behälter 20 in der Mühle 21 erzeugt und durch Leitung 22 in die Wirbelschicht eingebracht werden. In der Anlage wurden unter diesen Bedingungen 65% des Endproduktes als kugelförmiges Granulat mit Korngröße zwischen 2 und 3 mm und 35% als feinkörniges Hexamethylentetramin mit etwa 95% unter 0,15 mm bei guter Riesel- und Lagerfähigkeit erzeugt. Beide Endprodukte waren weiß, hatten einen Glührückstand von 0,018%, und ihr Wassergehalt schwankte zwischen 0,18 und 0,24%.

Bei sonst gleichen Prozeßbedingungen wurde aufkonzentriertes Reaktionsprodukt mit einer Konzentration von 60% Hexamethylentetramin in die Wirbelschicht eingesprüht. Es erhöhte sich der Anteil des feinförmigen Hexamethylentetramins in verschiedenen Versuchen auf 45 bis 50%. Bei Erhöhung der Konzentration auf 73% stieg der Anteil feinkörnigen Hexamethylentetramins auf 60%.

Durch Änderung der Temperatur des anströmenden gasförmigen Mediums und/oder der Menge eingesprühter Hexamethylentetramin-Lösung mit einer Konzentration von 40% wurde außerdem die Temperatur in der Wirbelschicht auf verschiedene Werte eingestellt. Bei Temperaturen gleich oder oberhalb von etwa 110°C wurde für granuliertes und feinkörniges Hexamethylentetramin die geforderte Endfeuchte von 0,3% immer erreicht bzw. unterschritten.

