

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 100321

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.07.75 (P. 182181)

Pierwszeństwo: 22.07.74 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.76

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1979

Int. Cl.² C07C 129/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Chemie Linz AG.,
Linz (Austria)

Sposób otrzymywania węglanu guanidyny z rozcieńczonych roztworów wodnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania węglanu guanidyny z rozcieńczonych roztworów wodnych.

Znana jest od dawna nietrwałość guanidyny, względnie jej węglanu i mocznika w gorących roztworach wodnych. W opisie patentowym RFN DOS nr 2234732, opisano sposób obróbki rozcieńczonych roztworów wodnych, które obok guanidyny zawierają jeszcze mocznik i jego produkty pirolizy, takie jak melamina a między innymi też amoniak i dwutlenek węgla, występujące przeważnie w postaci węglanu amonu. Zgodnie z tym opisem patentowym guanidynę otrzymuje się z wysoką wydajnością w postaci węglanu i o dużej czystości w ten sposób, że powstające ługi macierzyste zatęcza się w temperaturze co najwyżej 80°C pod obniżonym ciśnieniem, aż do pozostawienia znikomej ilości resztek wody, a węglan guanidyny wytrąca się przez dodanie ciekłego amoniaku i następnie oczyszcza się jedynie przez zwykłe szlamowanie. Ponadto według tego sposobu udaje się równocześnie odzyskać stosunkowo mało rozłożony mocznik, znajdujący się w pierwotnych ługach macierzystych i zwracać go do ponownego użycia. Wybranie tej drogi odzyskiwania guanidyny jest jednakże w niektórych przypadkach mniej korzystne, a to np. wówczas, gdy otrzymywane ilości mocznika są stosunkowo małe, tak że jego możliwie najdalej posunięta hydroliza na amoniaku i dwutlenek węgla oraz dalsze stosowanie tych produktów, ewentualnie w obiegu syntezy początkowej, są bardziej racjonalne. Takie przypadki może ewentualnie zachodzić przy katalitycznym wytwarzaniu melaminy z mocznika.

Jeżeli sposób, w którym otrzymuje się te roztwory wodne, przebiega pod ciśnieniem normalnym lub pod nieznacznym nadciśnieniem, to w tych warunkach należy dążyć, aby obróbka macierzystych ługów była przeprowadzana wielokrotnie, co od strony technicznej i ekonomicznej jest bardziej korzystne od zatężania pod próżnią. Wreszcie, niezbędne przy tej metodzie daleko idące zatężanie oraz zużywanie dużych ilości ciekłego amoniaku, wiążące się z nakładami, są uzasadnione tylko wtedy, jeżeli mocznik jest pożądanym produktem.

Stwierdzono obecnie, że możliwe jest wedle uznania częściowe lub całkowite rozkładanie mocznika, to jest rozszczepianie go na amoniak i dwutlenek węgla, i mimo to otrzymywanie jeszcze z wysoką wydajnością węglanu guanidyny, obecnego w ługach macierzystych. Osiąga się to, jeśli, w przeciwieństwie do sposobu według

zgłoszeniowego opisu patentowego RFN DOS nr 2234732, ług macierzysty ogrzewa się nie pod próżnią i nie w temperaturze poniżej 80°C lecz pod ciśnieniem normalnym lub nieco podwyższonym i w temperaturze powyżej 80°C, przy czym nie wolno przekroczyć dokładnie określonej temperatury najwyższej i dokładnie określonego czasu trwania ogrzewania. Następnie odsąca się różne produkty pirolizy, takie jak melanina, amelid, amelina oraz ewentualnie melon i melem, a w tak odparowanym i odsączonym ługu macierzystym nastawia się określone stężenie amoniaku za pomocą stężonego wodnego roztworu amoniaku, przy czym więc, w przeciwieństwie do zgłoszeniowego opisu patentowego RFN DOS nr 2234732, nie jest niezbędny ciekły amoniak. Po ochłodzeniu do określonego przedziału temperaturowego, wytrącający się przy tym, czysty, to jest nie zawierający omówionych produktów pirolizy i mocznika, węglan guanidyny odsąca się.

Sposób otrzymywania węglanu guanidyny z rozcieńczonych roztworów wodnych, zawierających obok guanidyny mocznik i jego produkty pirolizy oraz amoniak i dwutlenek węgla, zwłaszcza z ługów macierzystych, powstałych przy katalitycznej syntezie melaminy z mocznika względnie kwasu cyanowego i amoniaku, na drodze zateżnienia tych roztworów, usuwania wytrąconych produktów pirolizy, zwłaszcza przez sączenie i wyodrębnianie węglanu guanidyny przez wytrącanie za pomocą amoniaku, polega według wynalazku na tym, że rozcieńczony wodny roztwór lub ług macierzysty, który oprócz mocznika i węglanu guanidyny ewentualnie może zawierać melaminę, amelid, amelinę, melon i melem, zateżnia się w temperaturze 80–130°C do osiągnięcia zawartości węglanu guanidyny co najmniej 20 g/l oraz zawartości produktów pirolizy co najwyżej 28 g/l przy temperaturze zateżnienia 80°C, względnie co najwyżej 28 g/l przy temperaturze zateżnienia 130°C, przy czym przy górnej temperaturze granicznej ogrzewanie prowadzi się w ciągu co najwyżej 6 godzin, po czym do otrzymanego roztworu po ochłodzeniu do temperatury co najwyżej 45°C, dodaje się amoniak w postaci gazowej lub ciekłej lub w postaci jego stężonego roztworu wodnego do osiągnięcia zawartości amoniaku równej 15–30% wagowych, a wytrącony węglan guanidyny oddziela się znanym sposobem i ewentualnie przemycia się wodnym roztworem amoniaku.

Szczególnie korzystne jest ogrzewanie do temperatury 105–115°C, przy czym niezbędne jest nieznaczne nadciśnienie co najwyżej równe 1,3 atmosfery. W normalnych warunkach czas reakcji 6 godzin, jaki został podany przy 130°C jako najwyższa granica, nie jest konieczny, aby osiągnąć niezbędny częściowy rozkład. Stwierdzono, że w warunkach normalnych wystarczający czas zateżnienia wynosi 2–4 godziny w temperaturze 130°C.

Jeżeli obniży się temperaturę, to może także czas ogrzewania zostać rozszerzony, jednakże przy temperaturze równej 110°C ogrzewanie w ciągu 5–6 godzin jest całkowicie wystarczające. W temperaturze 80°C może być naturalnie temperatura podgrzewania wydłużona jeszcze bardziej. Nawet przy czasie podgrzewania wynoszącym 10 godzin nie został zauważony jeszcze nadmierny rozkład znajdującego się w roztworze węglanu guanidyny. Po zakończeniu zateżnienia należy mieszaninę co najmniej tak daleko schłodzić, aby rozpuszczalność NH_3 odpowiadała przynajmniej wymaganemu stężeniu, wynoszącemu 15%. Ten przypadek osiąga się z reguły w temperaturze 45°C. Zaleca się ewentualnie jeszcze dalsze schłodzenie do temperatury otoczenia, ponieważ wyższe niż 15% stężenie NH_3 sprzyja wytrącaniu. Naturalnie mogą być również stosowane niższe temperatury, przy czym obserwuje się, że granica rozpuszczalności innych znajdujących się substancji nie zostaje przekroczona. Korzystnie utrzymuje się stężenie NH_3 równe 20–25%.

Wprowadzanie amoniaku jest możliwe każdym dowolnym sposobem. Zalecanym jest wprowadzanie amoniaku w postaci gazowej z jednej strony z przyczyn ekonomicznych, z drugiej zaś aby zapobiegać nadmiernemu powiększeniu się objętości, jakie wystąpiłyby przy dodaniu wody amoniakalnej. Wprowadzanie amoniaku gazowego pozwala przeprowadzić proces odparowania najbardziej korzystnie. W tym przypadku wystarcza często już odparowanie ługów macierzystych do podwójnego stężenia względnie do zawartości wody w roztworze wynoszącej 80–90%.

Po nastawieniu niezbędnego stężenia NH_3 węglan guanidyny wytrąca się, przy czym można zarówno go odsącać jak i odwirowywać.

Sposób może być przeprowadzony nie tylko metodą okresową lecz również bez większych problemów także metodą ciągłą.

Podany niżej przykład objaśnia bliżej sposób według wynalazku.

P r z y k ł a d. Melaminowy ług macierzysty ma następujący skład:

5% mocznika

1,75% guanidyny (w przeliczeniu na węglan)

0,45% produktów pirolizy (między innymi głównie melamina)

11,1% amoniaku

8,5% dwutlenku węgla

reszta % woda

1 t tego roztworu zagęszcza się do około 1/6 objętości, w temperaturze 107°C przy ciśnieniu 1,3 atm. W ciągu około 5 godzin. Otrzymuje się roztwór składający się z:

24,5 kg mocznika	12,75%
15,6 kg węglanu guanidyny	8,12%
4,5 kg produktów pirolizy	2,33%
5,0 kg amoniaku	2,60%
142,4 kg wody	74,20%
192,0 kg	100%

Stosownie do tego składu, po zagęszczeniu otrzymuje się w odniesieniu do stężenia w roztworze pierwotnym 51% rozkład mocznika oraz 11% węglanu guanidyny.

Roztwór schładza się, przy czym wytrąca się 3,5 kg produktów pirolizy, a zwłaszcza melamina. Te produkty odsąca się i przemycza 3,5 kg wody. Otrzymany roztwór ma następujący skład:

24,5 kg mocznika	12,75%
15,6 kg węglanu guanidyny	8,12%
1,0 kg melaminy	0,53%
5,0 kg amoniaku	2,60%
145,9 kg wody	76,00%
192,0 kg	100%

Do roztworu ochłodzonego do temperatury otoczenia wprowadza się amoniak, aż kiedy zostanie osiągnięte stężenie amoniaku wynoszące 25%. Węglan guanidyny wytrąca się w ilości 11,9 kg co odpowiada 68% wydajności w odniesieniu do ługu macierzystego melaminy, o czystości prawie 99%. Samo strącenie dochodzi do udziału procentowego wynoszącego 76,3%.

Po oddzieleniu węglanu guanidyny pozostały roztwór ma następujący skład:

24,5 kg mocznika
3,7 kg węglanu guanidyny
1,0 kg produktów pirolizy (zwłaszcza melamina)
61,3 kg amoniaku
154,9 kg wody
245,4 kg

Roztwór ten może być skierowany z powrotem do ogrzewanej w znany sposób metodą ciągłą wyparki ługów macierzystych. Przy czym mocznik po około 3—4 rotacji w podanych warunkach zostaje praktycznie całkowicie rozłożony, podczas gdy węglan guanidyny hydrolizuje jedynie w nieznacznej części, a część niehydrolizowana jest równocześnie odzyskana.

Zgodnie z tym przykładem, można w postaci węglanu w ten sposób odzyskać łącznie 86% guanidyny, zawartej pierwotnie w ługach macierzystych melaminy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania węglanu guanidyny z rozcieńczonych wodnych roztworów, zawierających obok guanidyny mocznik i jego produkty pirolizy oraz amoniak i dwutlenek węgla, zwłaszcza z ługów macierzystych powstałych przy katalitycznej syntezie melaminy z mocznika lub kwasu cyjanowego i amoniaku, na drodze zatężania tych roztworów, usuwania wytrąconych produktów pirolizy przez sączenie i wyodrębniania węglanu guanidyny przez wytrącanie za pomocą amoniaku, z n a m i e n n y t y m, że rozcieńczony wodny roztwór lub ług macierzysty, który oprócz mocznika i węglanu guanidyny ewentualnie może zawierać melaminę, amelid, amelinę, melon i melem, zatęża się w temperaturze 80—130°C do osiągnięcia zawartości węglanu guanidyny co najmniej 20 g/l oraz zawartości produktów pirolizy co najwyżej 28 g/l przy temperaturze zatężania 80°C, względnie co najwyżej 128 g/l przy temperaturze zatężania 130°C, przy czym przy górnej temperaturze granicznej ogrzewanie prowadzi się co najwyżej 6 godzin, po czym do otrzymanego roztworu po ochłodzeniu do temperatury co najwyżej 45°C dodaje się amoniak w postaci gazowej lub ciekłej lub w postaci jego stężonego roztworu wodnego do osiągnięcia zawartości amoniaku równej 15—30% wagowych, a wytrącony węglan guanidyny odziera się w znany sposób i ewentualnie przemycza wodnym roztworem amoniaku. ↓

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zatężanie prowadzi się w temperaturze 105—115°C.

3. Sposób według zastrz. 1, albo 2, z n a m i e n n y t y m, że zatężanie prowadzi się pod ciśnieniem 1—1,3 atm.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że ogrzewanie w temperaturze 130°C utrzymuje się w ciągu 2—4 godzin.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że utrzymuje się stężenie amoniaku równe 20—25%.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że roztwór, uwolniony od wytrąconego węglanu guanidyny, zawraca się do etapu zatężania.