



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 p, 10/05

Zgłoszono: 3.IV.1967 (P 119 822)

Pierwszeństwo: 5.IV.1966 Austria

MKP C 07 d 55/28

Opublikowano: 25.VIII.1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr Ferdinand Weinrotter, dr Alfred Schmidt,
dr Walter Müller, dr Walter Böhler

Właściciel patentu: Österreichische Stickstoffwerke Aktiengesellschaft,
Linz (Austria)

**Sposób katalitycznego wytwarzania melaminy z mocznika lub
z produktów jego termicznego rozkładu**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego wytwarzania melaminy z mocznika lub z produktów jego termicznego rozkładu.

Znane są liczne sposoby wytwarzania melaminy z mocznika lub produktów jego termicznego rozkładu, jak kwas cyjanowy, kwas cyjanurowy, biuret, triuret, amelina lub amelid, w obecności amoniaku. Jeżeli syntezę tę prowadzi się w skali przemysłowej, pod ciśnieniem atmosferycznym lub niewiele wyższym od atmosferycznego, to w celu uzyskania korzystnej wydajności, konieczne jest stosowanie katalizatora.

W literaturze opisano dotychczas dwa zasadniczo różne typy katalizatorów, stosowanych do tego celu, a mianowicie katalizatory bezpostaciowe o bardzo dużej powierzchni wewnętrznej i krystaliczne, nie wykazujące praktycznie wewnętrznej powierzchni.

W brytyjskim opisie patentowym nr 767344 omówiono katalizatory bezpostaciowe o wewnętrznej powierzchni 180—650 m²/g, takie jak żel krzemionkowy, żel tlenku glinowego, żel tlenku tytanu, żel tlenku cyrkonu, krzemionkę, pumeks itp. W zależności od warunków prowadzenia reakcji i ilości katalizatorów, uzyskuje się wydajności wynoszące 10—92% wydajności teoretycznej, wynikającej z równania:



2

W innych opisach patentowych omówiono katalizatory nie mające szczególnie dużej powierzchni wewnętrznej. Na przykład według austriackiego opisu patentowego nr 243804 przy użyciu fosforanu boru i fosforanu glinowego uzyskuje się wydajność do 90%. Według belgijskiego opisu patentowego nr 607305 stosuje się do wspomnianego celu katalizatory mieszane, składające się z tlenków glinu, tytanu, krzemu, cyrkonu, wanadu, chromu i żelaza lub z węgla i tlenowego związku fosforu, boru, siarki albo arsenu.

Substancje te nie wykazują wcale wewnętrznej powierzchni i przy ich użyciu uzyskuje się melaminę z wydajnością do 90% wydajności teoretycznej. W austriackim opisie patentowym nr 242152 omówiono katalizatory, składające się z tlenku glinowego jako nośnika i naniesionych nań związków fosforu, boru, siarki lub arsenu. Katalizatory te umożliwiają wytwarzanie melaminy z wydajnością wynoszącą do 90,8% wydajności teoretycznej.

Przykłady podane we wspomnianych wyżej opisach patentowych ilustrują procesy, w których czas trwania reakcji wynosi od kilku godzin do jednej doby. Według danych zamieszczonych w tych opisach jest więc całkowicie niemożliwe ocenić przydatność techniczną katalizatora, który pełną lub niewiele tylko zmniejszoną aktywność powinien zachować co najmniej w ciągu kilku miesięcy. Wszystkie podane wyżej dane, dotyczące wydajności

ci, należy przeto porównywać bardzo ostrożnie, gdyż dopiero wyniki próby prowadzonej przez dłuższy okres czasu pozwalają na prawidłową ocenę wartości katalizatora.

Przy prowadzeniu procesu na skalę techniczną, żaden ze znanych katalizatorów nie zachowuje się w sposób zadowalający. Bezpostaciowe substancje o dużej powierzchni wewnętrznej, na skutek ich dużej siły absorpcji zatrzymują znaczną ilość melaminy tak, że przebywa ona dłuższy czas na gorącej powierzchni katalizatora zanim zostanie wyblimowana ze strumienia gazowego amoniaku jako nośnikiem. Ponieważ zaś melamina w temperaturze 350–470°C stosowanej w tych procesach nie jest trwała, przeto mała część jej rozpada się tworząc wyżej skondensowane produkty, nie sublimujące, a katalizator traci po pewnym czasie swe właściwości. Poza tym katalizatory o dużej powierzchni wewnętrznej są bardzo wrażliwe i tracą swe właściwości katalityczne już przy nieznacznych wahaniach warunków syntezy, których nie daje się unikać przy pracy w skali przemysłowej. Wiadomo również, że bezpostaciowy kwas krzemowy w wyższej temperaturze łatwo przekształca się w wyższą temperaturze łatwo przekształca się, przy czym proces ten jest przyspieszony nawet przez śladowe ilości amoniaku. Na skutek przekształcania cząsteczki krzemionki tracą swą zwartość i rozpadają się tworząc pył. W przypadku syntezy malaminy powoduje to zanieczyszczenie produktu pyłem katalizatora, a po upływie pewnego czasu pył ten powoduje zatkanie katalizatora.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że substancją mającą zalety wspomnianych wyżej katalizatorów, a nie mającą ich wad, jest krystaliczny tlenek glinowy, który w przeciwieństwie do żelów tlenku glinowego o dużej powierzchni wewnętrznej ma wewnętrzną powierzchnię wynoszącą tylko 50–150 m²/g. Dzięki krystalicznej budowie tlenku glinowego, ka-

talizator ten jest znacznie trwalszy, a tym samym znacznie odporniejszy od katalizatorów znanych.

W celu porównania katalizatora stosowanego w sposobie według wynalazku, ze znanymi katalizatorami, przeprowadzono szereg prób. Do badań zastosowano aparaturę próbną, będącą w dużej mierze kopią aparatury, jaką stosuje się na skalę przemysłową. Aparatura ta składa się z urządzenia do doprowadzania mocznika, umożliwiającego bardzo dokładnie regulowanie doprowadzanych ilości z suszarki i dozowarki amoniaku, urządzenia do rozkładu mocznika, wykonanego w postaci rurowego tygla z aluminium i wyposażonego w zewnętrzne ogrzewanie elektryczne i termoelement oraz z połączonego z tym tygłem pieca kontaktowego, wykonanego z bloku aluminiowego i wyposażonego w uzwojenie grzejne i termoelement. Z piecem kontaktowym jest połączony bezpośrednio oddzielacz melaminy. W celu uzyskania właściwych wyników przeciętnych, wszystkie wspomniane części aparatury są podwójne, przy czym oba piece kontaktowe są wykonane obok siebie w tym samym bloku aluminiowym i tak, jak oba urządzenia od rozkładu mocznika są utrzymywane w tej samej temperaturze. Otwory w komorach obu pieców kontaktowych mają taki sam przekrój wewnętrzny 12,5 m² i wypełnione są jednakową ilością masy kontaktowej, a mianowicie po 200 ml. Próby prowadzono w sposób ciągły w dzień i w nocy, a wydajność melaminy określano codziennie. We wszystkich próbach stosowano obciążenie gazem w ilości 5 litrów/cm², godz., w przeliczeniu na normalne warunki ciśnienia i temperatury, zawartość kwasu cyjanowego w gazie końcowym do syntezy wynosiła 15% w stosunku objętościowym, a temperatura bloku aluminiowego 380–385°C. W tabeli 1 wymieniono badane katalizatory, a w tabeli 2 podano wyniki prób.

Tabela 1

Nr Katalizator	Budowa	Wewnętrzna powierzchnia	Nazwa handlowa
1. Żel krzemionkowy	bezpostaciowy	650 m ² /g	Utikon
2. Krzemian glinowy	„	570 „	Silikagel M Kalichemie Weissperlen W 700
3. Żel tlenku glinowego	„	500 „	Giulini SL 11-H
4. Żel tlenku glinowego	„	380 „	Alcoa H 151
5. Fosfor boru	krystaliczny	5 „	Patent austriacki nr 243804
6. Kwas krzemowy i kwas fosforowy	bezpostaciowy	1 „	Patent austriacki nr 242153
7. Tlenek glinowy	krystaliczny	100 „	Ugine S 17
8. Tlenek glinowy	„	50 „	Giulini AGL

Tabela 2

Nr katalizatora z tabeli 1	Wydajność maksymalna %%	Wydajność średnia 25 prób %%
1	94,3	89,8 (średnia z 90 dni)
2	90,0	88,1
3	91,5	90,1
4	91,0	90,4
5	81,2	82,8
6	83,0	81,1
7	95,0	93,1 (średnia z 90 dni)
8	91,1	90,3

Z tabeli tej wynika, że wprowadzie żel krzemionkowy jako katalizator umożliwia uzyskanie wysokiej wydajności maksymalnej, ale średnia wydajność jest znacznie niższa, ponieważ występuje silny spadek aktywności katalizatora. Z tabeli widoczna jest również niska aktywność katalizatorów zawierających fosforany, a także niska aktywność katalizatorów z żelu tlenku glinowego.

Porównanie tych wyników uwidoczniło na wykresie, na którym na osi poziomej oznaczono liczbę dni pracy, a na osi pionowej aktywność katalizatorów w procentach.

Z krzywej 1 dla bezpostaciowego żelu krzemionkowego wynika, że katalizator ten już po 12 dniach pracy wykazuje wyraźny, a po 20 dniach bardzo silny spadek aktywności. Po upływie 90 dni roboczych przeważająca część tego żelu rozpada się na pył.

Krzywa 2 dla krzemianu glinowego ma podobny

przebieg, ale wydajności są niższe, przeważnie o około 9% niż w przypadku czystego żelu krzemionkowego.

Krzywa 3 dla krystalicznego tlenku glinowego o wewnętrznej powierzchni 100 m²/g wyraźnie wykazuje większą trwałość katalizatora według wyznaczenia w porównaniu ze znanymi.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób katalitycznego wytwarzania melaminy z mocznika lub z produktów jego termicznego rozkładu, pod ciśnieniem atmosferycznym lub nieco wyższym od atmosferycznego w obecności gazowego amoniaku i przy zastosowaniu tlenku glinowego jako katalizatora **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się krystaliczny tlenek glinowy o wewnętrznej powierzchni 50—150 m²/g.

