



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **96-01159**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **06.06.1996**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate: **07.06.1995 US U.S.S.N. 08/478**

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
30.06.1997 BOPI nr. 6/1997

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
28.05.2004 BOPI nr. 5/2004

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 115221

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **MELAMINE CHEMICALS, INC., DONALDSONVILLE, LOUISIANA, US**

(73) Titular: **DSM MELAMINE B.V., HEERLEN, NL**

(72) Inventatori: **BEST DAVID, PRAIRIEVILLE, US; GUPTA AMIT, BATON ROUGE, US**

(74) Mandatar: **CABINET ENPORA S.R.L., BUCUREȘTI**

(54) **PROCEDEU NECATALITIC DE ÎNALTĂ PRESIUNE
PENTRU OBTINEREA MELAMINEI**

(57) **Rezumat:** Procedeul conform invenției constă în aceea că melamina se obține prin sinteză directă, la presiune ridicată, prin utilizarea unei unități de răcire care este menținută la o presiune de minimum 41 bari, rezultând un produs comercial

de puritate 99%, fără fazele de spălare sau purificare suplimentare.

Revendicări: 7
Figuri: 2

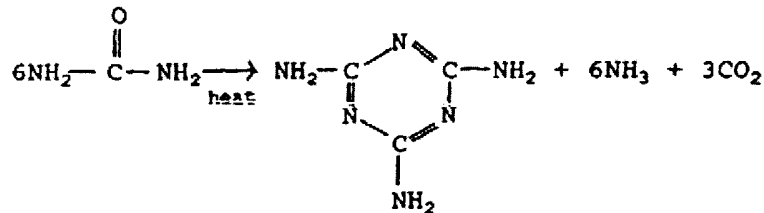
RO 119194 B1



RO 119194 B1

Invenția se referă la un procedeu necatalitic de înaltă presiune pentru obținerea melaminei din uree, în care melamina este recuperată direct sub forma unei pulberi uscate, fără spălare sau recristalizare, cu aplicabilitate la fabricarea rășinilor melamino-formaldehidice, la obținerea materialelor plastice, a adezivilor, precum și a lacurilor și vopselelor. În mod mai particular, prezenta invenție se referă la o îmbunătățire conform căreia melamina așa cum este furnizată are o puritate de minimum 99,0%.

Este cunoscut că melamina se prepară industrial prin încălzirea ureei rezultând melamină și amoniac și dioxid de carbon ca produse secundare. Reacția de bază este următoarea:



Din literatura de specialitate sunt cunoscute mai multe procedee de preparare a melaminei, în care materia primă preferată este ureea, care se transformă în melamină, amoniac și bioxid de carbon, la presiune ridicată, fără catalizator, sau la presiune joasă, în prezență de catalizator. În special la procedeele care se desfășoară la presiune ridicată, se obțin diverși produși secundari, cum ar fi: melem, melam, amelină, amelidă sau ureidomelamină, care afectează puritatea melaminei.

Este cunoscut un procedeu de purificare a melaminei (**RO 115521**), în care melamina impurificată cu melam și ureidomelamină, în stare solidă, este menținută la o temperatură care se situează între 200°C și punctul de topire al melaminei, dependentă de presiunea amoniacului, în domeniul 10...100 bari, timp de 1 min până la 20 h, când melamina este în stare topită, apoi vasul de reacție se destinde și se răcește la temperatura camerei, obținându-se o melamină pură sub formă de pulbere.

Până în prezent, procedeele de purificare, cum ar fi recristalizarea sau alte tratamente chimice prezintă dezavantaje, cum ar fi faptul că impuritățile se acumulează în soluția alcalină mamă și de aceea, o parte considerabilă din aceasta, care conține și melamină, se elimină sau necesită prelucrări suplimentare.

Brevetul **US. 4.565.867** din ianuarie 21, 1986 aparținând solicitanților prezentei invenții, descrie un procedeu la presiune ridicată în care melamina este recuperată la o puritate relativ ridicată și utilizată în această formă, fără recristalizare. Procedeu este foarte eficient și asigură o melamină cu preț de cost scăzut. În efectuarea procedurii, ureea topită este alimentată la o unitate scrubber la o presiune de aproximativ 103,4 până la 172,4 bari, preferabil de la aproximativ 117,2 până la 151,7 bar și la o temperatură peste punctul de topire al ureei. În unitatea scrubber, ureea în stare lichidă contactează gazele rezultate din reacție în principal compuse din dioxid de carbon și amoniac, cât și melamina. Ureea, în stare topită, spală melamina de gazele secundare de reacție. În procesul de spălare gazele reziduale sunt răcite de la temperatura reactorului, de exemplu, de la aproximativ 354 până la 427°C la aproximativ 177 până la 232°C. Temperatura și presiunea sunt în relație de interdependență. Dacă presiunea este la limita inferioară, de exemplu 103,4 până la 117,2 bari, temperatura minimă a scrubberului va varia de la aproximativ 177 până la 182°C, în timp ce dacă presiunea în scrubber este la limita superioară a domeniului de presiune, de exemplu, de la 137,9 până la 151,7 bari temperatura minimă poate fi mărită de la aproximativ 182 până la 193°C. La temperaturi mai scăzute decât cele menționate mai sus, amoniacul și dioxidul de carbon condensează la baza scrubberului și pot forma carbamat care constituie un dezavantaj. Peste aproximativ 260°C, ureea poate reacționa formând produși intermediari care pot

RO 119194 B1

fi nocivi. Un separator de gaz este prevăzut în sistem în care melamina lichidă este separată de gazele secundare și este colectată la baza separatorului. Separatorul este menținut la o temperatură peste cea a punctului de topire al melaminei. Amoniacul gazos și dioxidul de carbon saturați cu melamina vapori se îndepărtează pe la partea superioară și sunt alimentați în scruberul de uree. Melamina lichidă este îndepărtată din separatorul de gaz la nivel controlat și este injectată în unitatea de răcire a produsului.

O caracteristică unică a procesului descris în brevetul **US. 4.565.867** este unitatea de răcire în care melamina recuperată din separator este depresurizată și răcită rapid cu un mediu lichid care va forma un gaz la temperatura melaminei lichide. Prin utilizarea depresurizării rapide și a răcirii, melamina lichidă este direct convertită la o pulbere solidă având o puritate ridicată fără spălare sau purificări suplimentare. După cum este prezentat în brevetul american **US. 4.565.867**, agentul lichid de răcire este un lichid cu punct scăzut de fierbere care se transformă în gaz simultan cu gazul separat din produsul melamină solidă. Agenți de răcire corespunzători sunt amoniacul, apa, sau alcoolii cu punct scăzut de fierbere.

După cum se prezintă în continuare în brevetul **US. 4.565.867**, presiunea de răcire poate fi presiunea atmosferică sau o presiune mai mare de 41,4 bari. Conform brevetului **US. 4.565.867**, este de preferat să se opereze la presiuni de aproximativ 13,8 până la 27,6 bari și temperaturi de 49 până la 74°C În procedeul prezentat, presiunea este cea menționată mai sus și este aceeași cu cea din scruber, reactor, și separatorul de gaz. Gazele reziduale îndepărtate din separatorul de gaz au aceeași temperatură cu temperatura de lucru din reactor și separator până în momentul în care ajung în scruber unde sunt răcite în procedeul de spălare cu uree topită. Melamina lichidă transferată din separatorul de gaz intră în unitatea de răcire a produsului având aceeași temperatură cu temperatura de lucru din reactor și din separatorul de gaz.

Deși procedeul descris în brevetul **US. 4.565.867** produce melamină în domeniul de puritate 96 până la 99,5% cu conținut scăzut de melem și melam, procedeul brevetului **US. 4.565.867** în exploatare industrială produce melamină de puritate 97,5% în greutate, impuritățile principale fiind melem, melam, ureidomelamină și amelină. Deși acest produs este utilizabil pe majoritatea piețelor de melamină este limitat uneori deoarece prezintă aceste impurități. În tehnologiile de preparare a melaminei la presiuni ridicate, altele decât cele descrise în brevetul **US. 4.565.867**, îndepărtarea impurităților se face prin tratament chimic și apoi prin procedeul de recristalizare. Impuritățile sunt convertite în componenți ce pot fi îndepărtați din produs fie prin filtrare sau sedimentare, fie prin ambele. Aceasta reduce randamentul de melamină din uree prin îndepărtarea acestor impurități și de asemenea mărinnd costul disponibil trebuind să fie îndepărtată turta de filtrare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este elaborarea unui procedeu de obținere a melaminei cu puritate de minimum 99%, prin care cantitatea de impurități insolubile sau greu solubile în apă sau soluții alcaline apoase să fie redusă considerabil din melamina care se purifică, concomitent cu evitarea pierderii unor cantități mari de produs finit.

Procedeul necatalitic de înaltă presiune pentru obținerea melaminei din uree, conform invenției, constând din piroliza ureei într-un reactor la o presiune de 103.4...241.3 bari și la temperatura de 354...454°C rezultând un produs de reacție care conține melamină lichidă, dioxid de carbon și amoniac, trecerea acestuia sub formă de flux la o unitate de separare care operează în aceleași condiții cu reactorul, rezultând dioxid de carbon și amoniac care conțin melamină vapori și melamină lichidă, transferarea acestora la o unitate scruber și spălarea cu uree topită pentru preîncălzirea ureei și răcirea gazelor secundare rezultând melamină, amoniac și dioxid de carbon, alimentarea reactorului cu uree topită pentru preîncălzirea ureei și răcirea gazelor secundare cu recuperarea melaminei, urmată de îndepărtarea amoniacului și dioxidului de carbon din unitatea scruber la temperatura de

RO 119194 B1

177...232°C și alimentarea reactorului cu uree topită preîncălzită conținând melamină și
100 transferarea melaminei lichide la o unitate de răcire pentru depresiurizare și răcire cu ajutorul
unui mediu lichid care va forma un gaz la temperatura melaminei în unitatea de răcire, eli-
mină dezavantajele prezentate anterior, prin aceea că, unitatea de răcire este menținută la
o presiune de peste 41.4 bari rezultând produsul melamină solidă de uz comercial cu o puri-
tate de peste 99%, fără spălare sau purificare suplimentară.

105 Procedeul, conform invenției produce melamină cu puritate de 99,5...99,8% și
conținut de maximum 1,5% melem și melam. Produsul care rezultă din unitatea de răcire
este menținut la o presiune de 82,7...96,5 bari și la temperatura de 177...232°C, de prefe-
rință, presiunea este în domeniul 68,9...100,3 bari, preferat în mod special fiind domeniul în
care presiunea este de 68,9...172,4 bari.

110 Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

-se obține melamină de puritate minimum 99%, printr-un procedeu continuu care
poate fi cuplat cu orice alt procedeu cunoscut de obținere a melaminei;

-conținutul de impurități al produsului este substanțial scăzut -sunt eliminate etapele
suplimentare de spălare și purificare-procedeul este eficient, asigurând un sistem industrial
115 îmbunătățit care se poate aplica și altor sisteme catalitice care funcționează la presiuni
ridicate.

Un prim obiectiv al prezentei invenții este de a produce melamină de puritate ridicată
printr-un procedeu continuu de sinteză directă în mediu anhidru, la presiune ridicată fără
obținere de impurități și care elimină etapa de recristalizare. Obiectivele mai sus menționate
120 cât și altele, ale prezentei invenții sunt realizate prin utilizarea unei unități de răcire continue
în legătură cu un sistem necatalitic, la presiune ridicată, în particular cel aparținând Mela-
mine Chemicals, Inc. Anhydrous High-Pressure Melamine Synthesis, prezentat în brevetul
US. 4.565.867, încorporat în prezenta descriere.

Astfel, conform prezentei invenții, melamina topită, sau melamina lichidă, se îndepăr-
125 tează din separatorul de gaz și se transferă în unitatea de răcire a produsului. În unitatea de
răcire a produsului lichidul este rapid răcit și depresiurizat utilizând un mediu lichid care este
sub formă de vapori în condițiile din unitatea de răcire, preferabil amoniacul. Astfel se for-
mează pulberea de melamină. Pulberea de melamină este îndepărtată pe la baza unității de
răcire. Unitatea de răcire a produsului este menținută de preferință la o temperatură sub cea
130 a punctului de topire a melaminei și temperatura de reacție a ureei. Temperatura minimă
este temperatura de vaporizare de echilibru a lichidului de răcire. Presiunea unității de răcire
este o caracteristică critică a prezentei invenții alături de cea de răcire rapidă a melaminei.
Astfel, surprinzător, s-a descoperit că, mai degrabă decât a păstra unitatea de răcire la pre-
siune atmosferică sau mai mare de 41,4 bari, o presiune de cel puțin 41,4 bari este esențială
135 pentru prevenirea formării de melam, melem, și altor impurități în obținerea melaminei de
puritate 99%. Presiunea preferată este presiunea de la aproximativ 82,7 până la 110,3 bari.
Este teoretic cunoscut că presiunea ridicată previne reacțiile secundare și deaminarea pe
măsură ce au loc răcirea și răcirea rapidă astfel prevenindu-se formarea oricăror impurități
nedorite.

140 În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției în legătură cu figurile
care reprezintă:

-fig.1 reprezintă o diagramă de principiu a sistemului complet al unității conform
prezentei invenții destinată fabricării produsului melamină din uree; și

-fig.2 reprezintă o vedere în secțiune a unității de răcire a produsului.

145 Diagrama din figura 1 reprezintă schematic prezenta invenție.

RO 119194 B1

Materia primă pentru obținerea melaminei constând din uree este alimentată prin conducta **20** la unitatea scruber **22** la o temperatură mai mare decât cea a punctului de topire al ureei, și preferabil de aproximativ 138°C și la o presiune de la aproximativ 117,2 până la 243,1 bari. În procedeul continuu, unitatea scruber **22** este de asemenea alimentată prin conducta **23** cu gaze de ieșire (secundare) de la separatorul **24**. Gazele secundare constau în principal din amoniac, dioxid de carbon și melamină, vor fi la o temperatură de 371 până la 427°C și la o presiune de 117,2 până la 243,1 bari. de exemplu, condițiile de reacție din reactor și unitatea de separare. Compoziția fluxului din unitatea separator va fi de aproximativ 45% la 65% amoniac, 30% până la 50% dioxid de carbon și 3% până la 10% melamină. Ureea topită se utilizează pentru "spălarea" melaminei de gaze secundare, furnizând energia pentru a preîncălzi ureea și pentru a reduce temperatura gazelor secundare la aproximativ 177 până la 232°C. Ureea conținând melamină se va sedimenta la baza scruberului **22**. Amoniacul purificat și gazele de dioxid de carbon la temperatura redusă se alimentează prin conducta **26** la unitatea de uree pentru utilizarea în obținerea ureei, sau la orice altă unitate ce utilizează amestec NH_3/CO_2 sau componentele separate astfel ca amoniacul să poată fi utilizat. Colectările bazei scruberului sunt îndepărtate din baza scruberului și alimentate prin conducta **27** prin intermediul pompei **28** la o temperatură de la 177 până la 232°C și o presiune de la 117,2 până la 243,1 bari în reactorul **29**. Amoniacul de la o sursă corespunzătoare de amoniac este pompat prin conducta **32** în fluxul de uree din scruber. Amoniacul cald care este injectat în conducta ce antrenează colectările de la baza scruberului acționează ca o purje pentru menținerea bazei reactorului în afara pericolului de înfundare și furnizează amoniac în exces care să reacționeze cu orice produs consumator de amoniac ce poate fi prezent. Reactorul va fi de asemenea menținut la o temperatură de operare de la 371 până la 427°C și la o presiune de la 117,2 până la 241,3 bari. Reactorul care este rezistent la coroziune, de exemplu, este construit din material de oțel carbon aliat cu titan și preferabil include mijloace de recirculare a reactanților în interiorul reactorului. Temperatura preferată din reactor este de 410°C (770°C) și presiunea preferată de 137,9 bari. Controlul temperaturii reactorului se realizează cu mijloacele uzuale de control a temperaturii inclusiv termocuple. Produsul din reactor cuprinde în principal amoniac, dioxid de carbon și melamină și este alimentat la separatorul de gaz **24**. Produsul de reacție este evacuat pe la partea superioară a separatorului. În separator gazele secundare constând din amoniac, dioxid de carbon și melamină ce sunt alimentate în unitatea scruber **22** prin conducta **23** sunt îndepărtate pe la vârful separatorului. Melamina lichidă este îndepărtată la distanța de o treime de la baza separatorului controlat prin indicator de nivel, la o temperatură de la aproximativ 371 până la 243 bari și o presiune de aproximativ 117,2 până la 243 bari și alimentat prin conducta **36** la unitatea de răcire a produsului **38**. Unitatea de răcire a produsului cuprinde trei compartimente **45**, **46** și **47**. Melamina lichidă din conducta **36** este coborâtă prin robinetul **44** în compartimentul **45** cu amoniac lichid fiind simultan spălată în compartimentul **45** prin conducta **40** pentru a se răci rapid melamina lichidă și a se obține melamina solidă. Amoniacul este răcit și recirculat din compartimentul **45** prin robinetul **51**. Presiunea în interiorul compartimentului **45** după răcire este de aproximativ 82,7 bari și temperatura este de 177 până la 232°C. Presiunea compartimentelor **45** și **46** este egalizată prin alimentarea de amoniac lichid prin conducta **52** în compartimentul **46**. Când cele două compartimente sunt la presiune aproximativ egală, melamina solidă este trecută din compartimentul **45** în compartimentul **46** prin robinetul **50**. După ce melamina solidă este în compartimentul **46** la o presiune de aproximativ 82,7 bari robinetul **50** este închis și presiunea din compartimentul **46** este redusă la presiunea atmosferică prin eliminarea amoniacului prin robinetul **53** pentru recirculare. După aceea, robinetul **54** este deschis și produsul melamina solidă este îndepărtat în mod continuu din compartimentul **47** prin robinetul rotativ **60** controlat prin indicatorul de nivel **64**. Produsul melamină este îndepărtat prin robinetul rotativ **60** într-un transportor corespunzător **66** pentru ambalarea ulterioară sau alte operații impuse.

200 Eficiența prezentului procedeu este ilustrată prin datele prezentate în tabel. Astfel, în tabel, proba nr.1 este cea dintr-un procedeu definit în brevetul **US. 4.565.867** unde unitatea de răcire este la o presiune de aproximativ 41,4 bari și la o temperatură de 66°C. Probele nr 2 până la 6 sunt obținute conform procedurii prezentei invenții, în care presiunea în interiorul unității de răcire este în domeniul de 51,2 până la 96,5 bari și la o temperatură de 177 până la 232°C. După cum este evident, conținutul de impurități este redus substanțial. Acest nivel de reducere a conținutului de impurități este surprinzător și neașteptat, asigurând un sistem industrial îmbunătățit.

Tabel

Analiza						
Proba nr	1	2	3	4	5	6
Amelidă	0	0	0	141	0	0
Amelină	11	98	225	470	225	183
Melamină	975	9996	9954	9984	9904	9951
Ureido	65	0	0	0	0	0
Melem	139	132	417	3182	1295	4507
Melam	192	145	13	1354	8009	140

215 Prezenta invenție nu se referă la un anume procedeu specific la temperatură ridicată, dar, preferabil se referă la un procedeu la presiune ridicată cum ar fi cel prezentat în brevetul **US 4.565.867**. Prezenta invenție poate fi utilizată cuplată și cu alte procese necatalitice, la presiuni ridicate.

220 Revendicări

225 1. Procedeu necatalitic de înaltă presiune pentru obținerea melaminei din uree prin piroliza ureei într-un reactor la o presiune de 103,4...241,3 bari și la temperatura de 354...454°C rezultând un produs de reacție care conține melamină lichidă, dioxid de carbon și amoniac, trecerea acestuia sub formă de flux la o unitate de separare care operează în aceleași condiții cu reactorul, rezultând dioxid de carbon și amoniac care conțin melamină vapori și melamină lichidă, transferarea acestora la o unitate scruber și spălarea cu uree topită pentru preîncălzirea ureei și răcirea gazelor secundare rezultând melamină, amoniac și dioxid de carbon, alimentarea reactorului cu uree topită pentru preîncălzirea ureei și răcirea gazelor secundare cu recuperarea melaminei, urmată de îndepărtarea amoniacului și dioxidului de carbon din unitatea scruber la temperatura de 177...232°C și alimentarea reactorului cu uree topită preîncălzită conținând melamină și transferarea melaminei lichide la o unitate de răcire pentru depresurizare și răcire cu ajutorul unui mediu lichid care va forma un gaz la temperatura melaminei în unitatea de răcire, **caracterizat prin aceea că** unitatea de răcire este menținută la o presiune de peste 41,4 bari, rezultând produsul melamină solidă de uz comercial cu o puritate de peste 99%, fără spălare sau purificare suplimentară.

235 2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** melamina rezultată are puritate de 99,5...99,8% și conținut de maximum 1,5% melem și melam.

240 3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** reactorul funcționează la o presiune de 117,2...241 bari și la o temperatură de 371...454°C, separatorul de gaz fiind menținut la aceleași condiții de lucru și unitatea scruber fiind menținută la aceeași presiune ca și reactorul.

RO 119194 B1

4. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** lichidul de răcire a melaminei lichide este amoniacul lichid anhidru.

245

5. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** produsul care rezultă din unitatea de răcire este menținut la o presiune de 82,7...96,5 bari și la temperatura de 177...232°C.

6. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** presiunea este de 68,9...100,3 bari și temperatura de 177...232°C.

250

7. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** presiunea este de 68,9...172,4 bari și temperatura de 177...232°C.

Președintele Comisiei de Examinare: **ing. Mirela Georgescu**

Examinator: **ing. Ana Prejbeanu**

(51) Int.Cl.⁷ C 07 C 323/62;
C 07 C 323/63; C 07 C 323/67;
C 07 D 207/16; C 07 D 239/42;
C 07 D 295/18; A 61 K 31/165;
A 61 K 31/105

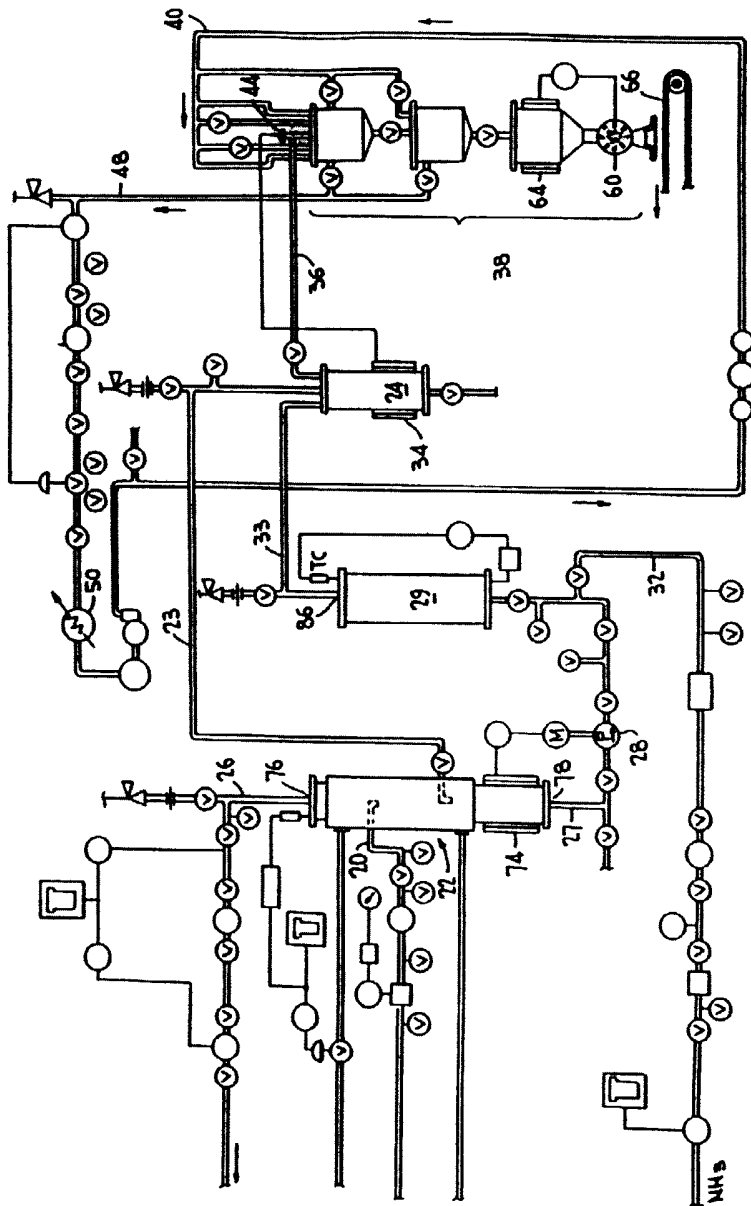


Fig. 1

RO 119194 B1

(51) Int.Cl.⁷ C 07 C 323/62;
C 07 C 323/63; C 07 C 323/67;
C 07 D 207/16; C 07 D 239/42;
C 07 D 295/18; A 61 K 31/165;
A 61 K 31/105

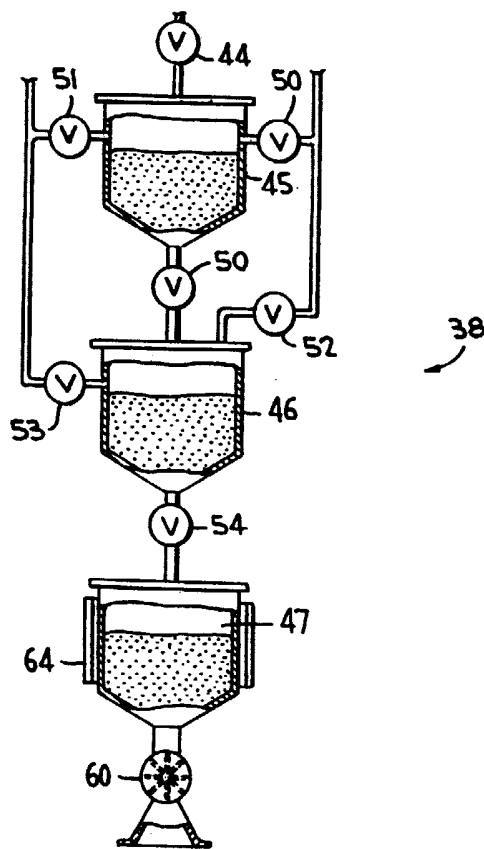


Fig. 2

