

70104769

K I V O N A T

ELJÁRÁS TISZTA MELAMIN ELŐÁLLÍTÁSÁRA

A találmány tárgya eljárás tiszta melamin előállítására.

A találmányt az jellemzi, hogy a melaminolvadékot, amelyet ^{állítanak} ~~állítunk~~ karbamidból elő nagynyomású eljárás során, opcionálisan a melléktermékként keletkező gázok kiűzése után és opcionálisan az öregítő tartályban való állás után olyan hőmérsékletre hűtik le ammónia hozzáadásával, amely kb. 1-50°C-kal haladja meg a melamin olvadáspontját, mely az adott ammónianyomástól függ, és ezután vagy

a) a kvencselést vízzel vagy vizes ammónia- és/vagy melamin-tartalmú oldattal vagy szuszpenzióval végzik, és a melamin megszilárdul, vagy

b) a kvencselést hideg cseppfolyós vagy gázállapotú ammóniával végzik, a melamin megszilárdul, és egy második lépésben tovább hűtik vízzel vagy vizes ammónia- és/vagy melamintartalmú oldattal vagy szuszpenzióval, és

c) a melamint ezután elválasztják.

jellemző ábrák száma: 0

2001 NOV. 28

Köszönet

P0104769

ELJÁRÁS TISZTA MELAMIN ELŐÁLLÍTÁSÁRA

A találmány tárgya eljárás tiszta melamin előállítására nagynyomású folyamatban, amelyben a melaminolvadékot a megszilárdulás előtt ammóniával hűtjük, majd vizes közegben dolgozzuk fel. Az az eljárás, amelynek során a melamint karbamid pirolízisével állítják elő, például a következő irodalomból ismert: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A16. kötet, 5. kiadás (1990), 171-185. oldal. A Montedison-eljárásban, amelyet ott példaképpen írnak le, a karbamidot 20 perc alatt bontják el ammóniával együtt 370 °C-on, 70 bar nyomáson a reaktorban. A reakcióelegy fölött, amely lényegében melaminolvadékot, ammóniát és szén-dioxidot tartalmaz, a nyomást ezután 25 barra csökkentik a kvencselőben, és az elegyet 160°C-on kezelik vizes NH₃/CO₂ oldattal, így a szilárd melamin kicsapódik. Annak érdekében, hogy minden át nem alakult karbamid vagy melléktermék elbomoljon, a keletkező nyers melamin-szuszpenziót a kvencselőben hagyják egy ideig, ha szükséges. Ezután, ha szükséges, az NH₃-t és a CO₂-ot eltávolítják a melaminszuszpenzióból a sztripperben, és a suszpenziót az anyaoldattal felhígítják, hogy a melamin feloldódjon. Nátrium-hidroxid-oldat hozzáadása és aktív szénnel való kezelés után a melamin kikristályosodik.

Egy másik melamin-eljárásban (Nissan-eljárás) a karbamidot 100 baron és 400 °C-on bontják el, az alkalmazott karbamidolvadékot a melaminszintézis előtt arra használják, hogy a melaminból és a karbamidból kimossák a melaminreaktorban melléktermékként keletkező gázokat. A kapott melaminolvadékot

péllány

2001 NOV. 28



vizes ammóniaoldattal kvencselik, opcionálisan egy öregítési lépés után, ezáltal feloldódik, majd 180 °C-on hagyják állni, hogy a szennyezőanyagok elbomoljanak. Az ammónia kiűzése és az oldat szűrése után a melamint kristályosítják. A 3,637,686 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalom szerint a melaminolvadékot, mielőtt vizes ammóniaoldattal kvencselnék, első lépésben hideg cseppfolyós vagy gázállapotú ammóniával kvencselik 5-100 bar nyomáson, 200-270 °C hőmérsékleten, hogy a melamin megszilárduljon.

A nyers melamin azonban, amely a melaminszintézis során keletkezik - és kb. 94-97 tömeg% melamint tartalmaz az előállítására szolgáló eljárástól függően, valamint elsősorban melamot, melemet, mellont, ureidomelamint, ammelint és ammelidet tartalmaz fő szennyezőként -, nem alkalmas vagy nem kellőképpen alkalmas általában a felhasználásra a vele keletkező gyanták elégtelen minősége miatt. A tiszta melamin előállításához további lépések szükségesek, ilyen például az átkristályosítás.

Ennek megfelelően a cél olyan egyszerűbb eljárás megalkotása, amellyel tisztább melamin nyerhető jó kitermeléssel. A találmány szerint ez a cél elérhető, ha a melaminreaktorból érkező nyers melaminolvadékot éppen az olvadáspontja fölé hűtjük azelőtt, hogy megszilárdulna és további ammónia beépítésével vizes közegben feldolgoznánk.

Ennek megfelelően a jelen találmány tárgya eljárás tiszta melamin előállítására, azzal jellemezve, hogy a melaminolvadékot, amelyet karbamidból állítunk elő nagynyomású eljárással, opcionálisan a melléktermékként keletkező gázok



előzése után és opcionálisan azután, hogy egy öregítő tartályban állni hagyjuk, ammónia hozzáadásával olyan hőmérsékletre hűtjük, amely kb. 1-50 °C-kal van a melamin olvadáspontja fölött, mely az adott ammónianyomástól függ, és ezután vagy

a) a kvencselést vízzel vagy vizes ammónia- és/vagy melamintartalmú oldattal vagy szuszpenzióval végezzük, és a melamin megszilárdul, vagy

b) a kvencselést hideg cseppfolyós vagy gázállapotú ammóniával végezzük, a melamin megszilárdul, majd egy második lépésben tovább hűtjük vízzel vagy vizes ammónia- és/vagy melamintartalmú oldattal vagy szuszpenzióval, és

c) a melamint ezután elválasztjuk.

A nagynyomású melamineljárásban a melamint folyékony állapotban, olvadékként állítjuk elő 70-800 bar nyomáson és legalább kb. 370 °C hőmérsékleten. Azok a gázok, amelyek a melaminszintéziskor keletkeznek melléktermékként, elsősorban NH_3 -t és CO_2 -ot tartalmaznak, és vagy az olvadék lehűtése előtt, vagy az olvadék lehűtése után választhatók el. Ezeket a melléktermékként keletkező gázokat előnyösen karbamidolvadékon való átbocsátással mossuk; ilyenkor főként a gázok által elragadott melaminrészecskék és át nem alakult karbamidrészecskék mosódnak ki. A karbamidolvadékot a melléktermékként keletkező forró gázokkal hevítjük, és előnyösen a melaminreaktorba vezetjük be a melaminszintézishez, míg a tisztított, melléktermékként keletkező gázokat előnyösen a karbamidreaktorba vezetjük be. A melléktermékként keletkező gázokat vagy közvetlenül vezethetjük be a karbamidreaktorba, vagy a gázokat kondenzáltatjuk például



ammónium-karbonát vagy ammónium-karbamát oldatokkal, amelyeket például a melaminüzemben vagy a karbamidüzemben kapunk. A keletkező hőt például a karbamidüzemben használt ammónia előmelegítésére vagy gőz előállítására használhatjuk.

Miután a melléktermékként keletkező gázokat elválasztottuk, a melaminolvadékból a gázokat előnyösen elűzhetjük, például NH_3 -val, aminek eredményeként elsősorban a maradék CO_2 távozik. Előnyös továbbá, ha a melaminolvadékat öregítő tartályban hagyjuk állni, amint például a WO96/23778 vagy a WO96/20182 számú szabadalmi leírásban szerepel. A találmány szerint a melaminolvadékat kb. 1-50 °C-ra a melamin olvadáspontja fölé hűtjük, amely az adott ammónianyomástól függ, és a hűtést vagy hőcserélőkkel hajtjuk végre, vagy úgy, hogy hideg cseppfolyós vagy gázállapotú vagy szuperkritikus NH_3 -t vezetünk a gáztérbe az olvadék fölé vagy előnyösen az olvadékba, vagy ezeket a hűtőeljárásokat kombináljuk, valamint előnyös az alapos keverés, például NH_3 bevezetésével, lehetőleg további keverési módokkal, például keverőkkel, statikus keverőberendezésekkel stb. együtt alkalmazva. Ideális esetben NH_3 -val telített melaminolvadékat kapunk. A találmány szerint azonban NH_3 -val túltelített vagy telítetlen olvadékat is kaphatunk az adott nyomáson és az adott hőmérsékleten a folyamat körülményeitől és a betáplált NH_3 mennyiségétől függően. Az olvadékat előnyösen 1-30 °C-kal a melamin olvadáspontja fölé hűtjük, amely az adott ammónianyomástól függ. Különösen előnyösnek bizonyult, ha az olvadékat úgy hűtjük le, hogy hőmérséklete - az olvadáspont fölött - a lehető legközelebb kerüljön az olvadásponthoz, amely



az adott ammónianyomástól függ. A hűtés előnyösen kb. 1 perc - 10 óra időtartamú, különösen előnyösen kb. 1 perc - 1 óra. Ebben a hőmérséklet-tartományban az állási idő kb. 1 perc - 10 óra időtartamú, különösen előnyösen kb. 1 perc - 1 óra. Az ammónianyomás a hűtés alatt előnyösen kb. 50-1000 bar, különösen előnyösen kb. 50-400 bar. Előnyös, ha a nyomásnövekedést az ammóniabetáplálással egy időben érjük el.

Az olvadékot lehűthetjük például az öregítő tartályban vagy egy külön álló, megfelelő tartályban vagy hőcserélőben. A kvencselésre azután kerül sor, hogy a lehűtött melaminolvadékot vízzel vagy vizes oldattal vagy szuszpenzióval (az a) szerint) vagy ammóniával és azután vízzel vagy vizes oldattal vagy szuszpenzióval (a b) szerint) keverve lehűtöttük. A keverés különösen előnyös és alapos, ha az egyes anyagokat vagy az olvadékot az először bevezetett oldatba vagy szuszpenzióba fecskendezzük vagy vezetjük a nyomás egyidejű csökkentésével. A melaminolvadák a) lépésbeli kvencseléséhez a melamin megszilárdulásakor vagy kristályosításakor és elválasztásakor kapott anyaoldatot különösen előnyösen és gazdaságosan recirkulálhatjuk és újrahasznosíthatjuk. Ha a melaminolvadékot az a) lépés szerint kvencseljük vízzel vagy vizes ammónia- és/vagy melamintartalmú oldattal vagy szuszpenzióval, a hőmérséklet előnyösen kb. 25-300 °C, különösen előnyösen kb. 50-200 °C, és a nyomás kb. 1-100 bar, különösen előnyösen kb. 1-50 bar. A hőmérséklet a kvencselő működési körülményeitől függ, különösen a nyomástól, a koncentrációktól és az áramlási sebességektől. A b) lépés szerinti, ammóniás kvencselést kb.



200-270 °C-on, kb. 1-100 bar nyomáson, különösen előnyösen kb. 1-50 bar nyomáson hajtjuk végre, és ezután, egy második hűtési lépésben vízzel vagy vizes ammónia- és/vagy melamintartalmú oldattal vagy szuszpenzióval hűtünk tovább, előnyösen kb. 50-200 °C-ra. A hűlés során kapott kikristályosodott vagy megszilárdult melaminhoz ezután úgy jutunk hozzá, hogy az anyaoldattól például szűréssel vagy centrifugálással elválasztjuk, és azután megszáritjuk. A melamint jó kitermeléssel és jó tisztasággal kapjuk kb. 99% tartományában, elsősorban a további tisztítási lépések kihagyásának köszönhetően.

A kvencselést előnyösen folyamatosan hajtjuk végre a kvencselő tartályban az olvadék hűlésével azonos irányban. Például a folyékony melamin a kvencselő tartályba fönt lép be olyan hőmérsékleten, amely kb. 370 °C-ig terjed közvetlenül az olvadáspont fölötti értéktől, amely az adott ammónianyomástól függ, és kb. 100-400 bar nyomáson, és vízzel, valamint a szilárd melamin recirkulált vizes szuszpenziójával kvencseljük, amely a kvencselő tartályból kikerült vizes melaminoldatban vagy a recirkulált anyafolyadékban van, és ezeket hasonlóképpen a kvencselő tartály tetején fecsekendezünk be. A befecskendezett víz például kb. 25-90 °C-os, és a befecskendezett szuszpenzió vagy anyaoldat kb. 25-150 °C-os, nyomása kb. 1-10 bar. Eszerint a példa szerint a kvencselő tartály hőmérsékletét közelítőleg állandóan tartjuk, a kvencselő tartályban a melamin-szuszpenziót előnyösen keverjük, a melamin-szuszpenziónak azt a részét, amelyiket nem recirkuláltatjuk, és amely a szilárd melaminon kívül szintén tartalmaz oldott melamint és ammóniát,



folyamatosan elvezetjük a kvencselő tartály alsó részéből, a melamint szűréssel vagy centrifugálással elválasztjuk és megszáritjuk, az anyaoldatot részben recirkuláltatjuk, részben eltávolítjuk.

Annak érdekében, hogy nagyobb és nagyon nagy tisztaságot érjünk el, a melamint átkristályosíthatjuk. Az is járható út, hogy az a) vagy b) lépés szerint kapott melamint előzetes elválasztás nélkül közvetlenül a szuszpenzióban oldjuk fel úgy, hogy vizes ammóniás oldatot táplálunk be, különösen előnyösen és gazdaságosan azt az anyaoldatot, amelyet a melamin ilyen megszilárdulása és kristályosodása során kapunk, recirkulálunk és oldásra használunk. A hidrolízissel keletkező összes mellékterméket, különösen az oxi-amino-triazinokat, mint például az ammelint és az ammelidet, ha szükséges, oldatban tarthatjuk lúg, például NaOH hozzáadásával. Ha szükséges, az oldatot állni hagyjuk, ha szükséges, a feloldott NH_3 -t szintén kiűzzük, és ha szükséges, aktív szenes kezelést alkalmazunk. Ezt követi a szűrés, és a melamint úgy kristályosítjuk ki, hogy például tovább hűtjük és/vagy csökkentjük a nyomást vagy vákuumot alkalmazunk, és elválasztjuk az anyaoldattól, majd megszáritjuk.

A jelen találmány szerint előállított melamin nagyobb tisztaságú, mint a hagyományos melamin a vizes kvencselés után, és az átkristályosítás után nagyobb a kitermelés.

Száritás után a melamint öregíthetjük a minőség további növelése érdekében. Az elválasztott, opcionálisan átkristályosított melamint állni hagyjuk (hőkezelés), előnyösen kb. 5-600 bar, előnyösebben kb. 5-100 bar NH_3 -nyomás alatt és

olyan hőmérsékleten, amely kb. 100 °C-tól a melamin olvadáspontja alatti értékig terjedő tartományba esik - az olvadáspont az adott NH_3 -nyomás függvénye -, kb. 5 perc - 10 óra, előnyösen kb. 5 perc - 5 óra időtartamig.

1. példa

20 g melamint, amely 2 tömeg% melamot és 1 tömeg% melemet tartalmazott, 100 ml térfogatú autoklávba vezettünk be, és az autoklávot 370 °C hőmérsékletre állítottuk be 250 bar NH_3 -nyomás mellett végzett NH_3 -betáplálással, majd ezen a hőmérsékleten és nyomáson tartottuk 2 órán át. Ezután 320 °C-ra hűtöttük le 1 óra alatt NH_3 -betáplálással, miközben a 250 bar nyomást fenntartottuk; ezt a hőmérsékletet 30 percen át tartottuk fenn, majd a melaminolvadékot egy második (1000 ml térfogatú) autoklávba fecskendeztük be, amelyben 159 °C hőmérsékletű és 12 bar nyomású, vizes ammóniaoldat volt. A melamin megszilárdult, és a második autoklávban a hőmérséklet 168 °C-ra, a nyomás 24 barra nőtt. Az autokláv lehűtése, a szűrés és a szárítás után 99,1% tisztaságú melamint kaptunk.

2. példa

20 g melamint, amely 2 tömeg% melamot és 1 tömeg% melemet tartalmazott, 100 ml térfogatú autoklávba vezettünk be, és az autoklávot 370 °C hőmérsékletre állítottuk be 250 bar NH_3 -nyomás mellett végzett NH_3 -betáplálással, majd ezen a hőmérsékleten és nyomáson tartottuk 2 órán át. Ezután 330 °C-ra hűtöttük le 1 óra alatt NH_3 -betáplálással, miközben a 250 bar nyomást



fenntartottuk; ezt a hőmérsékletet 30 percen át tartottuk fenn, majd a melaminolvadékot egy második (1000 ml térfogatú) autoklávba fecskendeztük be, amelyben 62 °C hőmérsékletű és 1 bar nyomású, vizes ammóniaoldat volt. A melamin megszilárdult, és a második autoklávban a hőmérséklet 81 °C-ra, a nyomás 4 barra nőtt. Az autokláv lehűtése, a szűrés és a szárítás után 98,8% tisztaságú melamint kaptunk.

3. példa

20 g melamint, amely 2 tömeg% melamot és 1 tömeg% melemet tartalmazott, 100 ml térfogatú autoklávba vezettünk be, és az autoklávot 370 °C hőmérsékletre állítottuk be 250 bar NH_3 -nyomás mellett végzett NH_3 -betáplálással, majd ezen a hőmérsékleten és nyomáson tartottuk 2 órán át. Ezután 350 °C-ra hűtöttük le 1 óra alatt NH_3 -betáplálással, miközben a 250 bar nyomást fenntartottuk; ezt a hőmérsékletet 30 percen át tartottuk fenn, majd a melaminolvadékot egy második (1000 ml térfogatú) autoklávba fecskendeztük be, amelyben 63 °C hőmérsékletű és 1 bar nyomású, vizes ammóniaoldat volt. A melamin megszilárdult, és a második autoklávban a hőmérséklet 88 °C-ra, a nyomás 4 barra nőtt. Az autokláv lehűtése, a szűrés és a szárítás után 98,6% tisztaságú melamint kaptunk.

1. összehasonlító példa

20 g melamint, amely 2 tömeg% melamot és 1 tömeg% melemet tartalmazott, 100 ml térfogatú autoklávba vezettünk be, és az autoklávot 370 °C hőmérsékletre állítottuk be 250 bar NH_3 -nyomás

mellett végzett NH_3 -betáplálással, majd ezen a hőmérsékleten és nyomáson tartottuk 2 órán át. A melaminolvadékot ezután egy második (1000 ml térfogatú) autoklávba fecskendeztük be, amelyben $62\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletű és 1 bar nyomású, vizes ammóniaoldat volt. A melamin megszilárdult, és a második autoklávban a hőmérséklet $94\text{ }^\circ\text{C}$ -ra, a nyomás 5 barra nőtt. Az autokláv lehűtése, a szűrés és a szárítás után 97,5% tisztaságú melamint kaptunk.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás tiszta melamin előállítására, *azzal jellemezve, hogy a melaminolvadékot, amelyet karbamidból állítunk elő nagy-nyomású eljárás során, opcionálisan a melléktermékként keletkező gázok kiűzése után és opcionálisan az öregítő tartályban való állás után olyan hőmérsékletre hűtjük le ammónia hozzáadásával, amely kb. 1-50 °C-kal haladja meg a melamin olvadáspontját, mely az adott ammónianyomástól függ, és ezután vagy*

a) a kvencselést vízzel vagy vizes ammónia- és/vagy melamintartalmú oldattal vagy szuszpenzióval végezzük, és a melamin megszilárdul, vagy

b) a kvencselést hideg cseppfolyós vagy gázállapotú ammóniával végezzük, a melamin megszilárdul, és egy második lépésben tovább hűtjük vízzel vagy vizes ammónia- és/vagy melamintartalmú oldattal vagy szuszpenzióval, és

c) a melamint ezután elválasztjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve, hogy a melaminovadékot olyan hőmérsékletre hűtjük le, amely kb. 1-50 °C-kal haladja meg a melamin olvadáspontját, amihez hideg cseppfolyós vagy gázállapotú ammóniát vezetünk be.*

3. Az 1. és 2. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve, hogy az a) vagy b) lépés szerint előállított és szuszpenzióban jelen levő melamint vizes ammóniaoldat betáplálásával oldjuk fel, amely előnyösen a kristályosításkor kapott, recirkulált anyaoldat, az oldatot opcionálisan összekeverjük NaOH-dal, és ha szükséges, állni hagyjuk, ha*



szükséges, az oldott ammóniát kiűzzük, ezután szűrést végzünk, majd a melamint kristályosítjuk és elválasztjuk.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a melaminolvadékot az a) lépésben a kristályosításkor kapott, recirkulált anyaoldattal kvencseljük.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a melaminolvadékot olyan hőmérsékletre hűtjük, amely kb. 1-50 °C-kal haladja meg a melamin olvadáspontját, úgy, hogy kb. 50-1000 bar ammónianyomást tartunk fenn, miközben ammóniát táplálunk be.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a melaminolvadékot olyan hőmérsékletre hűtjük, amely kb. 1-30 °C-kal haladja meg a melamin olvadáspontját.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a melaminolvadékot olyan hőmérsékletre hűtjük, amely kb. 1-50 °C-kal haladja meg a melamin olvadáspontját, úgy, hogy ammóniát vezetünk be kb. 1 perc - 10 óra időtartamig.

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az a) lépésben a kvencselést kb. 25-300 °C, előnyösen 50-200 °C hőmérsékleten, és kb. 1-100 bar, előnyösen kb. 1-50 bar nyomáson végezzük.

9. Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a b) lépésben a kvencselést kb. 200-270 °C hőmérsékleten és kb. 1-100 bar, előnyösen kb. 1-50 bar nyomáson végezzük, majd a második lépésben tovább hűtünk kb. 50-200 °C-ra.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal



jellemezve, hogy a melamint és a karbamidot a melaminreaktorban melléktermékként keletkező gázoktól karbamidolvadékkal szabadítjuk meg, amely a folyamat közben felmelegszik, majd a karbamidolvadékot a melaminszintézishez melaminreaktorba tápláljuk be, és a melléktermékként keletkező gázokat karbamidreaktorba tápláljuk be.

11. Az 10. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a melamintól és a karbamidtól elválasztott, melléktermékként keletkező gázokat kondenzáltatjuk, ehhez opcionálisan olyan ammónium-karbonát oldatot és/vagy ammónium-karbamát oldatot használunk, amely a karbamidüzemből vagy a melaminüzemből származik, és a keletkező hőt a karbamidüzemben alkalmazott cseppfolyós ammónia előmelegítésére vagy gőz előállítására használjuk.

A meghatalmazott:

Rajt uins!

Derzsi

Derzsi Katalin
szabadalmi ügyvivő
az S.B.C. & K. Nemzetközi
Szabadalmi Iroda tagja
H-1062 Budapest, Andrássy út 113
Telefon/34-24-950, Fax: 34-24-32

2001 NOV. 28