

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 150 606

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

			Int. Cl. ³	
(11)	150 606	(44)	09.09.81	3(51) C 07 D 251/60
(21)	AP C 07 D / 221 017	(22)	09.05.80	
(31)	7907368	(32)	04.10.79	(33) NL

(71) siehe (73)
(72) van Hardeveld, Rudolf, NL
(73) Stamicarbon B.V., Geleen, NL
(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von Melamin

(57) Es ist das Ziel der Erfindung, kaum welche oder überhaupt keine Aminenierungsprodukte zu bilden bei der Herstellung von Melamin. Die Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Melamin, indem man Harnstoff und/oder thermische Zersetzungsprodukte dieses Stoffes in einem Fließbett mit katalytisch aktiver Masse in Anwesenheit eines NH_3 und CO_2 enthaltenden Gasgemisches umsetzt zu ermöglichen. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß der Partialdruck von Ammoniak im Fließbett zumindest 70 kPa beträgt.

221017

1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MELAMIN

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Melamin, indem man Harnstoff und/oder thermische Zersetzungsprodukte dieses Stoffes in einem aus katalytisch aktiver Masse bestehenden

5 Fließbett in Anwesenheit eines NH_3 und CO_2 enthaltenden Gasgemisches umsetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus Hydrocarbon Processing, September 1969, Seite 184-186 ist bekannt, dass sich Melamin bei atmosphärischem Druck herstellen und

10 anschliessend mittels eines sog. 'Trockenfangverfahrens' aus den anfallenden Reaktionsgasen abscheiden lässt. Die nunmehr melaminfreien und im wesentlichen aus NH_3 und CO_2 bestehenden Gase werden teilweise als Fließgas für das aus katalytisch aktiver Masse bestehende Fließbett zurückgewälzt.

15 Dieses Verfahren zeigt den Nachteil, dass beim jeweiligen Druck und dem entsprechenden Partialdruck von Ammoniak soviel Entaminierungsprodukte von Melamin anfallen, dass diese Produkte vor der Melaminabscheidung unbedingt aus dem Reaktionsgasen entfernt werden müssen. Dies bedingt eine Heissgasfiltration, die einen sehr hohen Aufwand an

20 Investitionen und Arbeit erfordert.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist nunmehr ein Verfahren zur Herstellung von Melamin, bei dem sich kaum welche oder überhaupt keine Entaminierungsprodukte bilden.

25

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zur Herstellung von Melamin, indem man Harnstoff und/oder thermische Zersetzungsprodukte dieses Stoffes in einem Fließbett mit katalytisch aktiver Masse in Anwesenheit eines NH_3 und CO_2 enthaltenden Gasgemisches

umsetzt zu verschaffen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass der Partialdruck von Ammoniak im Fliessbett zumindest 70 kPa beträgt.

Überraschenderweise hat sich nämlich ergeben, dass bei Partial-
5 drücken von Ammoniak von minimal 70 kPa schon sehr wenig Entaminierungs-
produkte erhalten werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens beträgt der Partialdruck von Ammoniak minimal 100 kPa und insbesondere 350 kPa.

10 Die Abscheidung von Melamin aus von dem Reaktor stammenden Gasen kann durch direkte oder indirekte Kühlung vorgenommen werden. So können kaltes NH_3 -Gas oder Gasgemisches von NH_3 und CO_2 mit den Reaktionsgasen vermischt werden.

Eine andere Möglichkeit ist eine Entsublimierung von Melamin in
15 einem oder mehreren aus Melaminteilchen bestehenden Fliessbetten unter Anwendung von indirekter Kühlung. Diese indirekte Kühlung wird vorzugsweise mit Kühlwasser erfolgen, wobei sich durch Leiten dieses Kühlwassers im Gegenstrom zu den Melaminreaktionsgasen hochwertiger Wasserdampf bildet.

Ein solches Verfahren zeigt den Vorteil, dass verhältnismässig
20 grosse Melaminteilchen mit relativ schmaler Verteilung der Teilchengrösse erhalten werden. Ausserdem ist das auf diese Weise erhaltene Melamin freifliessend, so dass Beförderung als Massengut möglich ist, was bei Anwendung einer direkten Kühlung nicht der Fall ist.

Dass als Fliessgas im Reaktor benutzte NH_3 - CO_2 -Gasgemisch
25 besteht vorzugsweise zu 90 Gew.% aus NH_3 und CO_2 , während das Volumenverhältnis zwischen NH_3 und CO_2 zwischen 1,5-1 und 2,5-1 liegen kann.

Der Gesamtdruck im Fliessbett beträgt vorzugsweise maximal 2.500 kPa und insbesondere maximal 1.250 kPa.

Als Katalysator im Fliessbett des Reaktors kann einer der
30 bekannten Katalysatoren dienen, wie Aluminiumoxid, Aluminiumoxid-auf-Siliciumoxid, Siliciumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Borphosphat oder Aluminiumphosphat oder ein Gemisch aus 2 oder mehr dieser Katalysatoren. Mit Katalysator oder katalytisch wirksamer Substanz wird hier jeder Stoff gemeint, der unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen die Umsetzung von
35 Harnstoff in Melamin fördert.

Die Temperatur, bei der sich aus Harnstoff das Melamin bildet, beträgt im allgemeinen mehr als 325 °C. Gewöhnlich wird diese Temperatur

460 °C nicht übersteigen, und es werden Temperaturen zwischen 370 und 400 °C bevorzugt. Die jeweilige Temperatur wird zum Teile auch durch den Druck im Reaktor bedingt.

Ausführungsbeispiel

5 Die vorliegende Erfindung wird anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert. In den zugehörigen Zeichnungen zeichnen

Fig. 1 ein Diagramm, in dem der Gehalt an Entaminierungsprodukten in den Reaktorgasen als Funktion des natürlichen Logarithmus des Partialdrucks von Ammoniak im Fliessbett eingetragen ist, und

10 Fig. 2 eine schematische Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung von Melamin, in der das erfindungsgemässe Verfahren verwendet wird.

Aus Fig. 1, wo der relative Gehalt an Entaminierungsprodukten im melaminhaltigen Reaktionsgas als Funktion des natürlichen Logarithmus
15 des Partialdrucks von Ammoniak (in kPa) in diesem Gas eingetragen ist, geht klar hervor, dass dieses Gehalt bei Zunahme des Partialdrucks erheblich nachlässt. Der Gehalt an Entaminierungsprodukten ist auf den auf 1 angesetzten Wert beim NH_3 -Partialdruck von 100 kPa bezogen.

Fig. 2 zeigt schematisch eine Ausführungsform des erfindungs-
20 gemassen Verfahrens.

In Reaktor 1 wird über Düsen 2 und 3 Harnstoff in ein aus Katalysatorteilchen bestehendes Fliessbett verspritzt. Dieses Bett wird mit Hilfe eines durch Zufuhr 4 und Verteilerplatte 5 zufließenden Gasgemisches aufgewirbelt. Das Fliessbett wird mit Hilfe von
25 Warmmetauschrohren 6 (hier schematisch eingezeichnet) auf der gewünschten Temperatur gehalten. Die melaminhaltigen Reaktorgase werden durch Zyklon 7 und Leitung 8 dem Entsublimiergefäss 9 zugeführt. In diesem Gefäss 9, ausgeführt in Form von ein oder mehr Fliessbetten von Melaminteilchen, wird Melamin entsublimiert.

30 Durch Warmmetauschrohre 10 wird die anfallende Wärme abgeführt und in Hochdruckdampf umgesetzt.

Unten aus dem Entsublimiergefäss 9 werden durch die Leitung 11 feste Melaminteilchen abgeführt. Im Abscheider 12 wird das Melamin von den Gasen getrennt. Diese werden durch Leitung 13 in das entsublimiergefäss
35 zurückgeführt. Das Melamin wird durch die Leitung 14 und nach Druckablass über Ventil 15 abgeführt.

Das melaminfreie Abgasgemisch geht über Zyklon 16 und Leitung 17 ab. Ein Teil des Abgasgemisches kann durch die Leitung 18 einer Harnstoffsynthese, einem NH_3/CO_2 -Scheider oder einer Düngemittelanlage zugeführt werden. Der Rest wird durch die Leitung 19, Verdichter 20, 5 Leitung 21 und Wärmetauscher 22 in den Reaktor zurückgewälzt.

Die vorliegende Erfindung wird anhand eines Beispiels erläutert, beschränkt sich aber nicht dazu.

Ausführungsbeispiel 1

Die Melaminherstellung erfolgt in der in Fig. 2 dargestellten 10 Anlage.

Dem bei einem Druck von 900 kPa und einer Temperatur von 375°C betriebenen Melaminreaktor werden stündlich 20.000 kg Harnstoff und 30.000 kg gasförmiges NH_3 und CO_2 zugeführt. Der Partialdruck von NH_3 beträgt 600 kPa.

15 Die melamindampfhaltigen Reaktionsgase werden dem Entsublimierungsgefäß 9 zugeführt, das gleichfalls bei einem Druck von 900 kPa betrieben wird. In diesem Gefäß befindet sich ein Fließbett mit Melaminteilchen. Stündlich werden ungefähr 7000 kg Melamin mit guten freifließenden Eigenschaften und einem Reinheitsgrad von 99,9 % aus dem 20 Entsublimierungsgefäß abgeführt.

Das nunmehr weitgehend melaminfreie Abgasgemisch wird zu 80 % nach Verdichtung zum Ausgleich der Druckverluste im Reaktor und Entsublimierungsgefäß und nach Wärmeaustausch in den Melaminreaktor zurückgeführt. Der Rest (20 %) geht einem NH_3/CO_2 Scheider zu.

ERFINDUNGSANSPRUCH

1. Verfahren zur Herstellung von Melamin, indem man Harnstoff und/oder Zersetzungsprodukte dieses Stoffes in einem Fliessbett mit katalytisch aktiver Masse in Anwesenheit eines NH_3 und CO_2 enthaltenden Gasgemisches umsetzt, dadurch gekennzeichnet, dass der Partialdruck von Ammoniak im Fliessbett zumindest 70 kPa beträgt.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Partialdruck von NH_3 mindestens 100 kPa beträgt.
3. Verfahren nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Partialdruck von NH_3 zumindest 350 kPa beträgt.
- 10 4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gasgemisch zumindest zu 90 % aus NH_3 und CO_2 besteht.
5. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumenverhältnis zwischen NH_3 und CO_2 zwischen 1,5-1 mol 2,5-1 liegt.
6. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtdruck
- 13 im Fliessbett höchstens 2.500 kPa, insonderheit aber 1.250 kPa beträgt.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

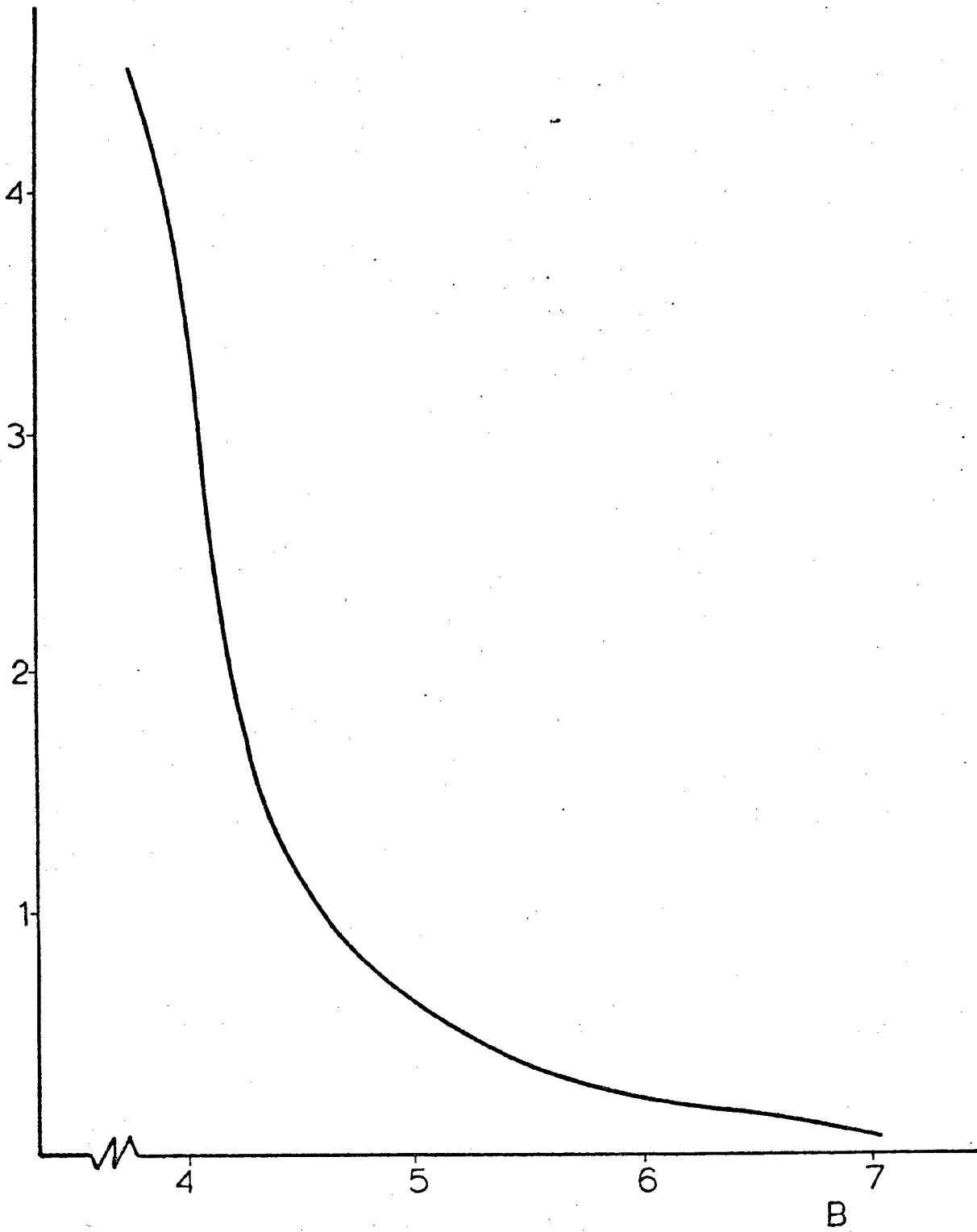


FIG.1

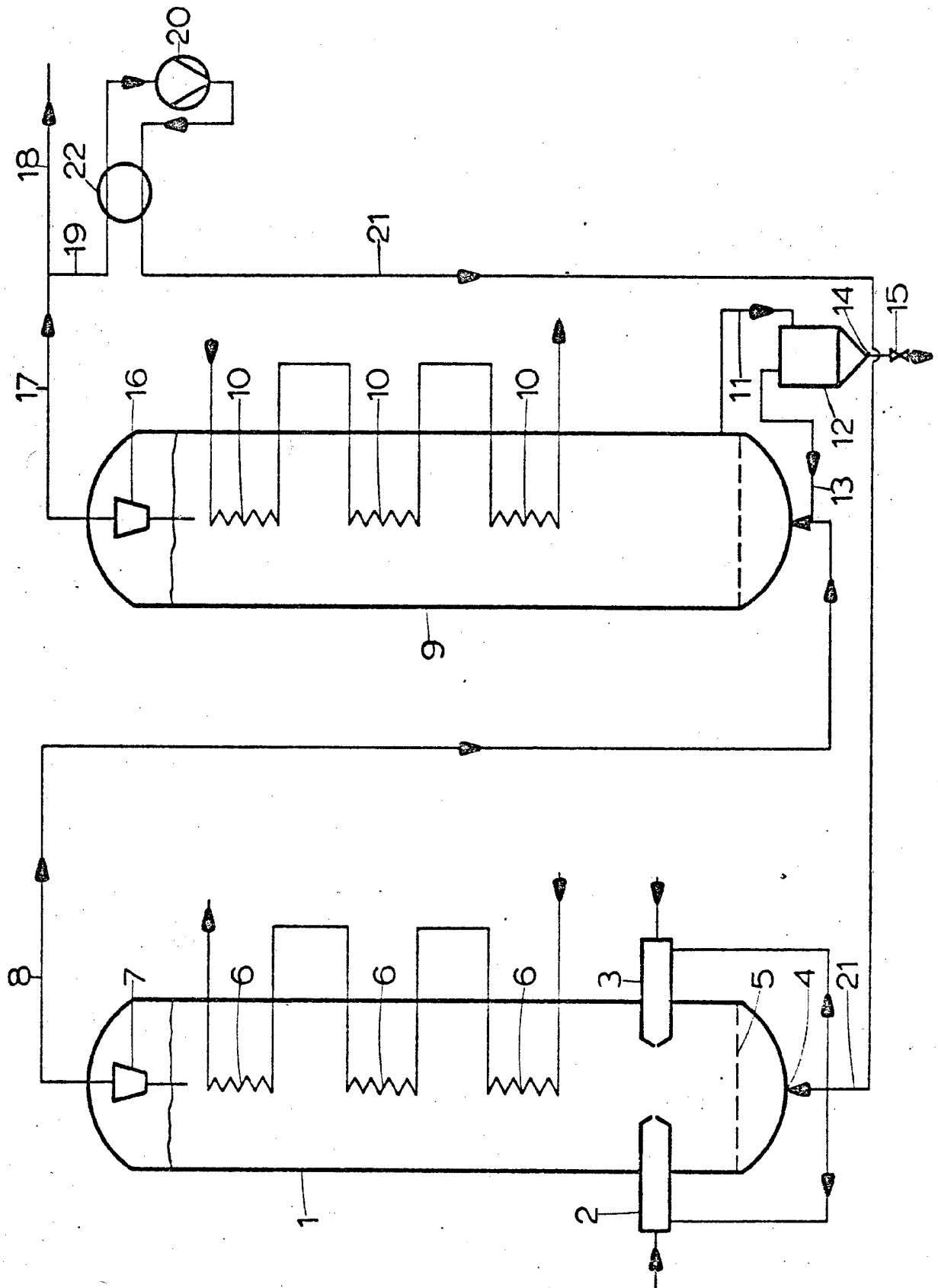


FIG.2