

URZĄD PATENTOWY



CO7d 55/26

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26822.

Kl. 12 p, 10.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel
(Bazyleja, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania 2,4,6-trójamino-1,3,5-trójazyny (melaminy).

Zgłoszono 10 listopada 1936 r.

Udzielono 13 czerwca 1938 r.

Pierwszeństwo: 14 grudnia 1935 r. (Szwajcaria).

Wiadomo, że melaminę można otrzymać z dwucyjano - dwuaminu z wydajnością 26 względnie 35%, jeśli dwucyjano - dwuamid ogrzeje się w autoklawie z mniej więcej taką samą liczbą części wagowych wodnego amoniaku do 160° względnie 120°C (porówn. I. Am. Chem. Soc. 43, 2 233 (1921); Ber. 46, 2 337 [1913]).

Wykryto, że wydajność melaminy można znacznie zwiększyć, jeśli zmniejszy się znacznie ilość roztworu wodnego amoniaku względnie wody, albo też jeśli w ogóle proces otrzymywania melaminy przeprowadzi się za pomocą bezwodnego amoniaku. Tak np. przy zmniejszeniu ilości wody względnie ilości roztworu wodnego amo-

niaku do 10% lub mniej w stosunku do użytego dwucyjano - dwuamidu osiąga się zwiększenie wydajności melaminy do mniej więcej podwójnej ilości w stosunku do osiągalnej dotychczas ilości maksymalnej tego związku.

Ze względu na egzotermiczny charakter reakcji korzystnie jest regulować temperaturę przez zastosowanie substancji buforowych. Jako takie substancje można stosować zarówno substancje lotne, jak i nie-lotne, które są pozbawione wody lub są ubogie w wodę, np. benzynę, alkohol metylowy, etylowy, nitrobenzen, żelazo sproszkowane, brąz miedziany, pył cynkowy, tlenek magnezu i substancje podobne. Jako

środek buforowy wchodzi w grę również amoniak ciekły, którego użycie okazało się szczególnie korzystne. Osiągnięto przy tym wydajność, wynoszącą powyżej 90% wydajności teoretycznej.

Temperatury reakcji, wchodzące w grę, znajdują się powyżej 100°C i mogą wzrastać do około 250°C. Najkorzystniejsze okazały się temperatury znajdujące się w granicach 120 — 200°C.

Melaminę można otrzymywać w stanie czystym z mieszanin, wytworzonych np. przez krystalizację z wody lub przez sublimowanie.

W sposób podobny do wytwarzania melaminy można również stosować cyjanoamid.

Do wytwarzania melaminy może służyć również techniczny Ca - cyjanoamid po przeprowadzeniu go w dwucyjanoamid albo w cyjanoamid względnie mieszanina obu tych związków.

Wydajności melaminy, przytoczone w przykładach poniżej umieszczonych, odnoszą się do czystej melaminy, bezpośrednio zważonej, wytworzonej z mieszaniny reakcyjnej. Przekrystalizowywanie uskutecznia się we wrzącej wodzie, do której podczas ochładzania dodaje się ługu sodowego w celu zapobieżenia wydzielaniu się ewentualnie obecnej ammeliney.

Przykład I. 200 g dwucyjano - dwuamidu miesza się z 20 cm³ stężonego amoniaku i poddaje reakcji w bombie w ciągu 12 godzin w temperaturze 135°C. Produkt ostateczny zawiera 60% melaminy, obrachowanej w stosunku do użytego dwucyjano - dwuamidu.

Przykład II. 7 kg dwucyjanodwuamidu i 6 litrów alkoholu metylowego po wtłoczeniu gazowego amoniaku w takiej ilości, aby ciśnienie wynosiło 3 atm, ogrzewa się w autoklawie, zaopatrzonym w mieszało, w ciągu 12 godzin w temperaturze 150°C, przy czym temperaturę poczynając od 100°C podnosi się po upływie każdej go-

dziny o 10°C. Ciśnienie wzrasta do 30 atm. Po ukończonej reakcji mieszaninę reakcyjną odsącza się od alkoholu, przemywa początkowo świeżym alkoholem metylowym, po czym nieznaczłą ilością wody i suszy. Zawiera ona 83% melaminy, obrachowanej w stosunku do dwucyjanodwuamidu. Podobne wyniki otrzymuje się, jeśli zamiast alkoholu metylowego stosuje się odpowiednią ilość benzyny, nitrobenzenu lub alkoholu etylowego.

Przykład III. 300 g dwucyjano - dwuamidu ogrzewa się z 300 g ciekłego amoniaku w autoklawie w ciągu 6 godzin do temperatury 160°C, przy czym ciśnienie największe wynosi około 200 atm. Sucha pozostałość zawiera 91% melaminy, obrachowanej w stosunku do dwucyjanodwuamidu.

Jeśli zamiast dwucyjano - dwuamidu surowego stosuje się czysty, dokładnie wysuszony dwucyjano - dwuamid, wówczas otrzymuje się w pozostałych takich samych warunkach pracy produkt reakcji, zawierający około 98% czystej melaminy, obrachowanej w stosunku do użytego dwucyjano - dwuamidu.

Przykład IV. 100 g wysuszonego dwucyjano - dwuamidu miesza się dokładnie ze 150 g sproszkowanego żelaza i umieszcza w autoklawie, zaopatrzonym w mieszało. Po wtłoczeniu amoniaku w stanie gazowym, aż do osiągnięcia 5 atm ciśnienia, ogrzewa się w ciągu godziny do 200°C. Ciśnienie wzrasta przy tym do około 23 atm. Otrzymany produkt reakcji zawiera 77,5% melaminy, obrachowanej w stosunku do dwucyjano - dwuamidu.

Jeśli doświadczenie przeprowadzi się jak w przykładzie powyższym bez wtłaczania jednak amoniaku, wówczas reakcja przebiega tylko w obecności amoniaku, utworzonego przez rozkład dwucyjano - dwuamidu, i wydajność jest wskutek tego nieco mniejsza (66%).

Jeśli reakcję przeprowadzi się w spo-

sób podobny jak w powyższym przykładzie, lecz pod ciśnieniem atmosferycznym, to jest w otwartym naczyniu, wówczas wydajność zmniejsza się do mniej więcej 50%.

Jeśli doświadczenie przeprowadzi się bez środka buforowego oraz nie pod ciśnieniem zwiększonym, wówczas wydajność melaminy nawet przy nadzwyczaj ostrożnym ogrzewaniu wynosi mniej niż 20%.

Przykład V. 1 g dwucyjano - dwuamidu i 1 g brązu miedzanego miesza się dokładnie w próbówce i ogrzewa na kąpieli olejowej do 185 — 190°C. Wkrótce następuje reakcja z wydzieleniem białego produktu sublimowania. Otrzymany stop rozdrabnia się i wyciąga wodą; zawiera on 50% melaminy, obrachowanej w stosunku do dwucyjano - dwuamidu.

Jak się wydaje, metale działają nie tylko jako środki buforowe, lecz jednocześnie również jako środki przyspieszające reakcję.

Przykład VI. 10 g cyjanoamidu i 10 cm³ alkoholu metylowego, nasyconego w temperaturze 0°C amoniakiem w stanie gazowym, utrzymuje się w zamkniętej rurze szklanej w ciągu 12 godzin w temperaturze 150°C. Produkt reakcji zawiera 73% melaminy, obrachowanej w stosunku do użytego cyjanoamidu.

Przykład VII. 10 g dwucyjano - dwuamidu i 10 g sproszkowanego żelaza po uprzednim zmieleniu utrzymuje się w zamkniętej rurze w ciągu 1 godziny w temperaturze 205 — 210°C. Produkt reakcji, pachnący amoniakiem, rozdrabnia się i przesiewa. Próbką tego produktu wykazuje 66% melaminy, obrachowanej w stosunku do użytego dwucyjano - dwuamidu.

Przykład VIII. 400 g dwucyjano - dwuamidu i 350 cm³ alkoholu metylowego umieszcza się w autoklawie, po czym z butli wprowadza się NH₃ dopóty, aż ciśnienie w autoklawie wzrośnie do 3 atm. Na-

stępnie autoklaw utrzymuje się w ciągu 44 godzin w temperaturze 110°C, po czym się go ochładza. Z zawartości autoklawu udaje się wydzielić 264 g melaminy, to jest 64% w stosunku do użytego dwucyjano - dwuamidu.

Przykład IX. 1,5 g dwucyjano - dwuamidu i 1 litr alkoholu metylowego umieszcza się w autoklawie. Następnie z butli wlewa się 485 g ciekłego amoniaku, przy czym w autoklawie w temperaturze pokojowej wytwarza się ciśnienie wynoszące 4 atm. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się następnie w ciągu 12 godzin do 120°C pod ciśnieniem wynoszącym najwyżej 35 atm; otrzymuje się przy tym z dwucyjano - dwuamidu melaminę z wydajnością 78%.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania 2,4,6 - trójamino - 1,3,5 - trójazyny (melaminy) z dwucyjano - dwuamidu względnie cyjanoamidu w obecności amoniaku, znamieny tym, że reakcję przeprowadza się bez wody albo w obecności nieznacznej ilości wody w temperaturze powyżej 100°C w naczyniu zamkniętym dodając lub nie dodając NH₃ w obecności lub w nieobecności lotnych lub nielotnych środków buforowych, albo — w naczyniu otwartym — bez dodatku NH₃ w obecności nielotnych środków buforowych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako substancje lotne stosuje się benzynę, alkohol metylowy, etylowy lub nitrobenzen, a jako substancje nielotne — żelazo sproszkowane, brąz miedziany, pył cynkowy, tlenek magnezu, azbestynę lub olej parafinowy.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.