



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 402 296 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 186/95

(51) Int.Cl.⁶ : **C07D 261/62**

(22) Anmeldetag: 3. 2.1995

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1996

(45) Ausgabetag: 25. 3.1997

(56) Entgegenhaltungen:

AT 229876 AT 272355 DE 1217964B

(73) Patentinhaber:

AGROLINZ MELAMIN GMBH
A-4021 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

MÜLLNER MARTIN DR.
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).
CANZI LORENZO DR.ING.
MILANO (IT).
COUFAL GERHARD DIPL.ING.
APPIANO GENTILE (IT).
FINGRHUT HELMUT DIPL.ING.
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON MELAMIN

(57) Verfahren zur Reinigung von Melamin, bei welchem verunreinigtes Melamin für 5 Minuten bis zu 20 Stunden bei einem Ammoniakpartialdruck von 150 bis 400 bar in einem Temperaturbereich von 280 bis 430°C verweilen gelassen wird, worauf zuerst rasch auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend entspannt oder gleichzeitig abgekühlt und entspannt wird und reines Melamin in Pulverform erhalten wird.

AT 402 296 B

Aus der Literatur ist bereits eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Melamin bekannt. Ein bevorzugtes Ausgangsmaterial ist dabei Harnstoff, der entweder bei hohem Druck und nichtkatalytisch oder bei niedrigem Druck und unter Verwendung eines Katalysators zu Melamin, Ammoniak und CO_2 umgesetzt wird. Es ist auch bekannt, daß bei diesen Verfahren, insbesondere bei den Hochdruckverfahren, verschiedene Nebenprodukte bzw. Verunreinigungen, wie beispielsweise Melem, Melam, Ammelin, Ammelid oder Ureidomelamin, entstehen, die die Reinheit des Melamins beeinträchtigen.

Die Aufarbeitung des durch ein Hochdruckverfahren hergestellten Melamins erfolgt beispielsweise nach US 3,116,294 (Montecatini) durch Abtrennung der CO_2 - und NH_3 -Abgase vom flüssigen Melamin, das anschließend, um noch gelöstes CO_2 zu entfernen, im Gegenstrom mit NH_3 behandelt, in einem weiteren Reaktor gesammelt und eine bestimmte Zeit darin verweilen gelassen wird. Die Trennkolonnen und der zweite Reaktor werden dabei unter den gleichen Temperatur- und Druckbedingungen wie der Harnstoffreaktor, nämlich bei 250 bis 500 °C und einem Druck von etwa 40 bis 150 at, gehalten. Das so erhaltene Melamin wird aus dem zweiten Reaktor entnommen und durch Abschrecken mit Wasser oder durch Mischen mit kalten Gasen rasch abgekühlt. Die Reinheit von Melamin, das durch dieses Verfahren gewonnen wird, ist jedoch für viele Anwendungen, etwa bei der Herstellung von Melamin-Formaldehydharzen für Oberflächenbeschichtungen, nicht ausreichend, da insbesondere der Gehalt an Melem zu hoch ist. Wie aus CH 345.894 bekannt ist, sind Verunreinigungen wie Melem und Melam in Wasser und wäßrigen Alkalilösungen unlöslich bzw. schwer löslich, sodaß diese Verbindungen bei einer Umkristallisation von Melamin, beispielsweise im Anschluß an die Aufarbeitung gemäß Montecatini, nur schwer und mit Melaminverlusten aus dem zu reinigenden Melamin entfernt werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach ein Verfahren zu finden, bei welchem der Gehalt an Verunreinigungen, insbesondere an den in Wasser oder in wäßrigen Alkalilösungen unlöslichen oder schwer löslichen Verunreinigungen, ohne Melaminverluste deutlich reduziert werden kann.

Unerwarteterweise konnte diese Aufgabe durch ein Verfahren gelöst werden, bei welchem verunreinigtes Melamin eine gewisse Zeit bei einem Ammoniakpartialdruck von über 150 bar bei einer Temperatur von über 280 °C verweilen gelassen und anschließend rasch abgekühlt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Reinigung von Melamin durch Verweilenlassen von verunreinigtem, flüssigem Melamin für 5 Minuten bis zu 20 Stunden bei einem erhöhten Ammoniakpartialdruck in einem Temperaturbereich von 280 bis 430 °C, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Ammoniakpartialdruck zwischen 150 und 400 bar liegt, und im Anschluß an das Verweilenlassen zuerst rasch auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend entspannt oder gleichzeitig abgekühlt und entspannt wird und reines Melamin in Pulverform erhalten wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Reinigung von Melamin, das in einem beliebigen aus dem Stand der Technik bekannten Prozeß anfällt und insbesondere Verunreinigungen wie Melem und Melam enthält. Das zu reinigende Melamin wird, im Falle, daß es in kristalliner Form oder als Pulver vorliegt, zuerst auf eine Temperatur innerhalb des Temperaturbereiches von 280 bis 430 °C vorzugsweise auf oder über den Schmelzpunkt von Melamin bis 400 °C, erwärmt und bei einem Ammoniakpartialdruck von über 150 bar für eine bestimmte Zeit in diesem Bereich verweilen gelassen. Liegt das zu reinigende Melamin bereits als Schmelze bzw. als Flüssigphase, wie beispielsweise im Anschluß an einen Hochdruckreaktor zur Melaminsynthese durch Harnstoffumsetzung, vor, so kann diese Aufwärmphase entfallen, und die Temperatur der Schmelze wird auf den gewünschten Wert innerhalb des oben definierten Temperaturbereichs gebracht.

Die Temperatur des zu reinigenden Melamins kann während der Verweilzeit des Melamins konstant gehalten werden, sie kann jedoch auch innerhalb des oben definierten Temperaturbereiches verändert werden. So kann die Temperatur beispielsweise kontinuierlich oder stufenweise innerhalb der Grenzen des Temperaturbereiches abgesenkt bzw. erhöht werden. Die Verweilzeit kann in einem weiten Bereich variieren. Sie hängt hauptsächlich vom gewünschten Endwert an Verunreinigungen, sowie vom Ammoniakpartialdruck und von wirtschaftlichen Faktoren ab und liegt zwischen 5 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt zwischen 10 Minuten und 10 Stunden, besonders bevorzugt zwischen 30 Minuten bis 4 Stunden. Längere Verweilzeiten sind gewünschtenfalls auch möglich. Der Ammoniakpartialdruck kann ebenfalls in einem großen Bereich variieren und liegt zwischen 150 und 400 bar. Bevorzugt wird ein Ammoniakpartialdruck bis 360 bar, besonders bevorzugt bis 300 bar eingestellt. Es ist auch möglich den Druck während der Verweilzeit zu variieren. Weiters ist es möglich, andere unter den Reaktionsbedingungen inerte Gase, z. B. Stickstoff, zuzumischen. Nach Ende der Verweilzeit kann, je nach den technischen Gegebenheiten, zuerst abgekühlt und dann entspannt, oder gleichzeitig entspannt und abgekühlt werden. Das Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt beispielsweise durch Abschrecken mit einem kalten flüssigen Medium, etwa mittels Wasser oder flüssigem Ammoniak oder durch Mischen mit kalten Gasen.

Melamin wird durch das erfindungsgemäße Verfahren in kristalliner Form bzw. als Pulver erhalten und weist insbesondere einen deutlich reduzierten Gehalt an Melem und Melam auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann an jeden beliebigen, aus dem Stand der Technik bekannten Melaminprozeß gekoppelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren mit einem der aus dem Stand der Technik bekannten Hochdruckprozesse, wie etwa in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A-16, pp 174-179 beschrieben, kombiniert. Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren im Anschluß an bereits bekannte Aufarbeitungsschritte der

10 Hochdruckverfahren durchgeführt. Diese Aufarbeitungsschritte beinhalten

a) Abtrennen des bei der Umsetzung von Harnstoff erhaltenen NH_3/CO_2 -Gasgemisches vom flüssigen Melamin, sowie

b) Reduktion des im Melamin gelösten CO_2 durch Einbringen von NH_3 .

Diese Aufarbeitungsschritte sind beispielsweise in US 3,116,294 beschrieben. Das erfindungsgemäße
15 Verfahren kann dabei somit direkt an den Reaktor für die Harnstoffumsetzung anschließen oder im Anschluß an die oben beschriebenen Aufarbeitungsschritte durchgeführt werden, wobei die Aufarbeitung sowohl die Schritte a) in Kombination mit b), als auch nur einen dieser Schritte umfassen kann.

Beispiel 1 - 13

20

In einen Miniautoklaven mit 10 ml Volumen wurde eine bestimmte Menge (EW) an Melamin mit einem definierten Anfangsgehalt an Verunreinigungen sowie die zur Aufrechterhaltung eines bestimmten Druckes p nötige Ammoniakmenge eingebracht.

Anschließend wurde der Autoklav auf eine Temperatur T durch Eintauchen in ein Wärmeträgermedium
25 rasch aufgeheizt und t Minuten bei dieser Temperatur verweilen gelassen. Danach wurde der Autoklav rasch durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt und dann entspannt. Das so gereinigte Melamin wurde auf den Endgehalt an Verunreinigungen, insbesondere an Melem, untersucht. Als Vergleich wurden Versuche bei Drücken unter 150 bar (V1 bis V3) durchgeführt.

Die Verfahrensparameter, wie Einwaage an Melamin (EW), Druck p, Zeit t, Temperatur T, Anfangsgehalt an
30 Melem (MEo), Melam (MAo), Ammelin (ANo), Ammelid (ADo), und Ureidomelamin (UMo), sowie der Endgehalt an Melem (ME), Melam (MA), Ureidomelamin (UM) und teilweise an Ammelin (AN) und Ammelid (AD) sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

35

40

45

50

55

Tabelle 1:

	Bsp.	EW	p	T	t	MEo	ME	MAo	MA	UMo	UM	ANo	AN	ADo	AD
		(mg)	(bar)	(°C)	(min)	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
5	1	268	350	290	10	5600	1100	18300	320	10600	170	-	-	-	-
	2	268	350	290	100	5600	150	18300	220	10600	290	-	-	-	-
10	3	80	350	370	180	13000	90	22000	1600	3300	710	6700	350	1000	150
	4	51	250	400	180	13000	130	22000	2000	3300	820	6700	400	1000	120
	5	159	250	340	10080	13000	40	22000	1200	3300	410	6700	290	1000	50
	6	176	250	310	960	13000	40	22000	930	3300	420	6700	460	1000	50
15	7	159	250	340	10	13000	330	22000	3600	3300	590	6700	830	1000	150
	8	126	200	330	100	12000	190	-	-	-	-	-	-	-	-
	9	115	200	400	60	16000	980	-	-	-	-	-	-	-	-
20	10	113	200	370	100	12000	450	-	-	-	-	-	-	-	-
	11	90	150	370	240	16000	670	-	-	-	-	-	-	-	-
	12	84	150	340	1740	12000	270	-	-	-	-	-	-	-	-
	13	67	150	350	180	12000	890	-	-	-	-	-	-	-	-
25	V1	38	60	310	960	16000	11500	90	270	-	-	-	-	-	-
	V2	45	80	370	240	16000	10500	-	-	-	-	-	-	-	-
	V3	54	100	400	120	16000	4330	-	-	-	-	-	-	-	-
30	- nicht bestimmt														

35 **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Reinigung von Melamin durch Verweilenlassen des verunreinigten, flüssigen Melamins für 5 Minuten bis zu 20 Stunden bei einem erhöhten Ammoniakpartialdruck in einem Temperaturbereich von 280 bis 430 °C, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Ammoniakpartialdruck zwischen 150 und 400 bar liegt und im Anschluß an das Verweilenlassen rasch auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend entspannt oder gleichzeitig abgekühlt und entspannt wird und reines Melamin in Pulverform erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Melamin in einem Temperaturbereich zwischen den Schmelzpunkt von Melamin und 400 °C verweilen gelassen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Ammoniakpartialdruck von bis zu 360 bar eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verweilzeit 10 Minuten bis zu 10 Stunden beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verfahren an einen Prozeß zur Herstellung von Melamin angeschlossen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verfahren an einen Hochdruckprozeß zur Herstellung von Melamin aus Harnstoff angeschlossen wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verfahren im Anschluß an die Aufarbeitung eines Hochdruckverfahrens angeschlossen wird, wobei die Aufarbeitung die Schritte

a) Abtrennen des bei der Umsetzung von Harnstoff erhaltenen NH_3/CO_2 -Gasgemisches vom flüssigen Melamin und/oder

5 b) Reduktion des im Melamin gelösten CO_2 durch Einbringen von NH_3 umfaßt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55