

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46193

Kl. 12 p, 10

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania melaminy o wysokiej czystości

Patent trwa od dnia 20 października 1960 r.

Pierwszeństwo: 22 października 1959 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania melaminy z mocznika, przy czym otrzymuje się produkt o zawartości melaminy wyższej od 99%.

Melaminę otrzymuje się znanymi sposobami przez ogrzewanie mocznika w odpowiednich warunkach temperaturowych i ciśnieniowych, z dodatkiem lub bez amoniaku z dobrą wydajnością, lecz o czystości na ogół nie wyższej od 94 — 96%.

Oczyszczanie produktu w celu otrzymania czystej melaminy, stosowanej np. w wytwarzaniu żywicy jest kosztowne i można je przeprowadzić tylko za pomocą specjalnego skomplikowanego traktowania.

Przedmiotem wynalazku jest otrzymywanie melaminy o wysokiej czystości z mocznika bez dodatkowego oczyszczania.

Jak wiadomo przemiana mocznika w melaminę zachodzi według schematu uwidocznionego na fig. 1.

Razem z tworzeniem się melaminy zachodzi także tworzenie się HN_3 , CO_2 i innych niezidentyfikowanych pośrednich i drugorzędnych gazowych produktów, które są rozpatrywane jako włączone pod pozycję CO_2 .

Znany jest korzystny wpływ obecności amoniaku w trakcie reakcji, zapobiegającego rozkładowi melaminy w warunkach reakcji. Z tego powodu w wielu znanych sposobach wprowadzano NH_3 razem z mocznikiem do reaktora,

Literatura dotycząca wytwarzania melaminy z mocznika nie wyjaśnia wpływu CO_2 na przebieg reakcji i wskutek tego na skład końcowego produktu.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że CO_2 stanowi główną przyczynę obecności zanieczyszczeń w melaminie. Ponadto stwierdzono, że jeśli te zanieczyszczenia traktuje się amoniakiem w odpowiednich warunkach temperatury i ciś-

nienia, wyszczególnionych poniżej, można jej przekształcić w melaminę.

Wytwarzania melaminy z mocznika sposobem według wynalazku prowadzi się w dwóch stadiach: w pierwszym stadium mocznik przekształca się w melaminę, produkty pośrednie i uboczne. Wśród tych ostatnich produktów CO_2 i NH_3 są w postaci gazów. W drugim stadium reakcję zakończy się w obecności NH_3 samego, po usunięciu CO_2 .

W ten sposób otrzymuje się melaminę o wysokiej czystości bez dalszego oczyszczania.

Usuwanie CO_2 sposobem według wynalazku z mieszaniny reakcyjnej można prowadzić każdą fizyczną lub chemiczną metodą, np. przez przepuszczanie mieszaniny gazowej, otrzymanej w pierwszym stadium reakcji, przez roztwór alkaliczny lub tym podobny, aktywowany lub nie aktywowany, który jest selektywny w stosunku do CO_2 lub przez aktywowane wapno palne.

Według korzystnej postaci wynalazku jednakże stwierdzono, że korzystnie jest oddzielić, natychmiast po pierwszym stadium reakcji, gaz składający się z CO_2 i NH_3 od surowego produktu i traktować ten ostatni samym NH_3 .

Szkodliwy wpływ CO_2 na czystość otrzymywanego produktu i korzystne traktowanie amoniakiem w nieobecności CO_2 potwierdzone zostało szeregiem prób. Przez ogrzewanie czystej melaminy (90,5%) z CO_2 i NH_3 w stosunku 1 : 2 moli, do temperatury 380°C w ciągu 3 godzin, w warunkach temperatury i ciśnienia normalnie stosowanych w wytwarzaniu melaminy z mocznika (ciśnienie cząstkowe NH_3 60 atm., ciśnienie cząstkowe CO_2 30 atm.), otrzymano końcowy produkt o zawartości melaminy 95%, zawierający zanieczyszczenia charakterystyczne dla melaminy wytwarzanej z mocznika.

Przeciwnie — przez ogrzewanie do temperatury 380°C w ciągu 3 godzin w obecności samego NH_3 , pod ciśnieniem 60 atm., surowej melaminy otrzymanej z mocznika według konwencjonalnych sposobów, posiadającej czystość 95%-ową, otrzymuje się z ilościową wydajnością produkt posiadający zawartość melaminy wyższą od 99%.

Z drugiej strony ta sama surowa melamina o czystości 95% traktowana mieszaniną składającą się z 1 części CO_2 i 2 części NH_3 w powyższych warunkach temperatury i ciśnienia, (przy cząstkowym ciśnieniu amoniaku 60 atm.) nie wykazuje zwiększenia czystości i posiada te same charakterystyczne zanieczyszczenia me-

laminy wytworzonej z mocznika.

Dla dalszego potwierdzenia możliwości otrzymywania melaminy wolnej od zanieczyszczeń przy prowadzeniu procesu w nieobecności CO_2 , oddzielono zanieczyszczenia (w ilości 5%) obecne w melaminie otrzymanej z mocznika i traktowano je w obecności samego NH_3 w warunkach wyżej podanych. Większość tych zanieczyszczeń została przekształcona w melaminę.

Na podstawie nieoczekiwanych wyników, które udawadniają szkodliwy wpływ CO_2 na czystość melaminy otrzymanej z mocznika, opracowano sposób wytwarzania melaminy z mocznika, stanowiący przedmiot wynalazku. Sposób ten umożliwia otrzymywanie melaminy o bardzo wysokiej czystości, nie wymagającej dalszego oczyszczenia. Ponadto wydajność melaminy w stosunku do mocznika wynosi 5 — 6 jednostek więcej od wydajności otrzymywanych w znanych procesach. Zwiększenie wydajności melaminy jest jeszcze wyższe, jeżeli weźmie się pod uwagę straty melaminy, wynikające w znanych procesach z oczyszczania surowego produktu w celu otrzymania 99%-owej melaminy.

Wynalazek wyjaśniają rysunki, w których fig. 1 daje schematyczne przedstawienie procesu prowadzonego sposobem według wynalazku, podczas gdy fig. 2 i 3 wyjaśniają korzystne postacie procesu ciągłego, nie ograniczając jednak zakresu wynalazku.

Na fig. 1 A1 oznacza się pierwszy reaktor, do którego wprowadza się mocznik z U i w którym zachodzi przemiana mocznika w melaminę, NH_3 i CO_2 i inne produkty pośrednie oraz uboczne. S oznacza urządzenie do oddzielania CO_2 od gazów wytworzonych w A1; A2 oznacza drugi reaktor, w którym reakcja przemiany jest doprowadzana do końca w obecności samego amoniaku.

Ciekły produkt utworzony w A1 przechodzi (np. prosto siłą ciężkości) przez przewód M do A2, w którym w tym samym czasie przez przewód N przesyła się amoniak regenerowany w S z mieszaniną gazowej wytworzonej w A1 (lub świeży amoniak pochodzący z zewnątrz); oddzielony CO_2 usuwa się z S przez rurę wydechową lub przewód Q.

Warunki prowadzenia operacji w dwóch stadiach reakcyjnych są korzystnie takie same, lecz mogą się zmieniać w szerokich granicach. Ciśnienie może wynosić od 10 atm. wzwyż, korzystnie 40 — 150 atm, podczas gdy temperatura może wynosić 250°C — 500°C , korzystnie 340 — 400°C w celu utrzymywania melaminy

w stanie ciekłym, a także ażeby uniknąć w wyższych temperaturach nadmiernego ciśnienia. Korzystnie jest oczywiście zwiększyć optimum ciśnienia reakcyjnego w reaktorze jeśli wzrasta temperatura. Proces można prowadzić w sposób ciągły lub okresowo.

Na fig. 2 stopiony mocznik w temperaturze około 150°C, wychodzący ze źródła U przepompowuje się w sposób ciągły za pomocą pompy dozującej PD1 do pierwszego reaktora (A1) w odpowiednich warunkach ciśnieniowych i temperaturowych, w celu osiągnięcia przemiany w melaminę i produkty pośrednie oraz uboczne.

Ze spustu tego reaktora produkt przechodzi do cyklonu rozdzielającego (SC), w którym fazę gazową, składającą się z CO_2 i NH_3 , utworzoną w trakcie reakcji i usuwa się przez fizycznie oddzielenie od fazy ciekłej. Ta ostatnia następnie przechodzi do kolumny (C), w której traktuje się ją w przeciwnym kierunku, wprowadzonym z A2 tak, ażeby wyeliminować jeszcze rozpuszczony CO_2 . Następnie produkt zbiera się w drugim reaktorze A2, w którym pozostają w obecności NH_3 , wprowadzonego z dna reaktora przez czas, potrzebny do odprowadzenia do końca reakcji.

Melaminę o wysokiej czystości zebraną w reaktorze A2 wyladowuje się i oziębia w znany sposób, jednakże tak, żeby nie spowodować rozkładu podczas prowadzenia tych operacji np. przez gwałtowne chłodzenie wodą lub zmieszanie z zimnymi gazami.

Mieszaninę gazową, składającą się CO_2 i NH_3 , utworzoną podczas reakcji i oddzieloną od melaminy w separatorze SC można traktować oddzielnie, w celu zregenerowania obecnej w niej przesublimowanej melaminy, po czym stosować ją znowu tak, jak do wytwarzania mocznika, ponieważ zawiera składniki w odpowiednim stechiometrycznym stosunku. Mieszaninę tę można także rozfrakcjonować na jej dwa składniki znanymi sposobami np. przez traktowanie dwuetanolaminą lub innymi selektywnymi rozpuszczalnikami i te dwa składniki można zużytkować niezależnie od siebie.

Ponadto tę mieszaninę można zawracać z powrotem w sposób ciągły do reaktora A1 za pomocą kompresora (CR) w celu ułatwienia homogenizowania produktu reagującego.

W tych warunkach zastosowanie mieszadeł lub innych środków obracających wewnątrz reaktora A1 jest bezużyteczne i wskutek tego konstrukcja reaktora jest prostsza. Mieszaninę CO_2 — NH_3 zawracaną do obiegu można ogrze-

wać w wymienniku ciepła F3 do temperatury 100 — 200°C powyżej temperatury reakcji, tak ażeby dostarczyć w ten sposób części ciepła, wymaganego do reakcji.

NH_3 uwolniony na wierzchołku kolumny odpadowej (C) można dodawać do mieszaniny gazowej CO_2 — NH_3 wychodzącej z separatora SC lub może być traktowany w celu usunięcia małych ilości CO_2 , zawartych w nim np. za pomocą wapna palonego i z powrotem zawracać go do A2.

W ten sposób zużycie NH_3 do traktowania surowego produktu jest praktycznie równe zeru.

W schemacie na fig. 2 PD2 oznacza pompę zasilającą do bezwodnego amoniaku, F1 oznacza odparowywacz, a F2 oznacza przegrzewacz amoniaku, N oznacza przewód dla amoniaku, M — przewód dla melaminy, a N + Q przewód dla mieszaniny NH_3 + CO_2 .

Fig. 3 przedstawia inną postać wynalazku, jako procesu ciągłego. Mocznik pompuje się systemem ciągłym przez PD1 do reaktora A1, w którym mocznik ulega częściowej przemianie. Cały produkt reakcyjny przechodzi następnie przewodem M + Q + N do drugiego reaktora A2, faza gazowa, składająca się z CO_2 i NH_3 zostaje natychmiast oddzielona na wierzchołku reaktora A2 i usuwa się ją przewodem N + Q.

Pozostająca faza ciekła schodzi w dół reaktora i styka się w przeciwnym kierunku z amoniakiem, wtryskiwanym przez dno A2 wprowadzonym z N przez PD2, F1 i F2, który usuwa CO_2 (jeśli jest) jeszcze rozpuszczony w cieczy.

Melaminę o wysokim stopniu czystości, utworzoną w A2 wyladowuje się z A2 przewodem M. Ta postać wynalazku jest oczywiście prostsza od poprzedniej opisanej w oparciu o fig. 2, lecz wymaga większego zużycia amoniaku w celu oddzielenia CO_2 , jeszcze rozpuszczonego w melaminie i ten amoniak regeneruje się tylko jako mieszaninę NH_3 + CO_2 .

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek bez ograniczenia go.

Przykład I. 120 kg/godzinę mocznika ogrzewanego do 150°C wprowadza się do reaktora na 65 litrów, odpornego na korozję, wywoływaną przez produkty reakcji. Ciśnienie w reaktorze wynosi 60 atm, temperatura 380°C, otrzymana przez ogrzewanie rtęciowe.

Produkt opuszczający reaktor przechodzi do cyklonu rozdzielającego, w którym NH_3 i CO_2 wydzielające się w trakcie reakcji oddzielają się od stopionej melaminy. Melamina przecho-

dzi do kolumny odpędowej, do której amoniak wprowadza się w przeciwnym kierunku, w stosunku 0,5 kg NH_3 na 1 kg melaminy.

Melamina zbiera się w drugim naczyniu, w którym pozostaje około 3 godzin w obecności NH_3 . Kolumnę odpędową i to drugie naczynie utrzymuje się w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem co reaktor. Produkt ozlebia się i wyładowuje. Otrzymuje się melaminę o czystości 99,3% z praktycznie teoretyczną wydajnością (98,5%).

Przykład II. 120 kg/godz. mocznika, ogrzanego do temperatury 150°C wprowadza się do odpornego na korozję reaktora na 65 litrów.

Ciśnienie w reaktorze wynosi 96 atm., a temperatura reakcji, otrzymana przez ogrzewanie rtęciowe, wynosi 380°C.

Produkt opuszczający reaktor przechodzi do cyklonu rozdzielającego, w którym NH_3 i CO_2 wydzielone w trakcie reakcji oddzielają się od stopionej melaminy. Melamina przechodzi do kolumny odpędowej, do której doprowadza się NH_3 w przeciwnym kierunku, w ilości 0,3 amoniaku na 1 kg melaminy. Melamina zbiera się w drugim naczyniu i pozostaje w nim około 3 godzin w obecności NH_3 . Produkt wyładowuje się i ozlebia wodą. Także w tym przypadku kolumna E i zbiornik są utrzymywane w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem, co i reaktor.

Otrzymuje się 99,5% melaminę stałą z teoretyczną wydajnością. Prowadząc proces w takich znanych warunkach, lecz przy wyeliminowaniu cyklonu oddzielającego i wyładowując melaminę zmieszaną z CO_2 i NH_3 otrzymuje się melaminę o 94% czystości.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania melaminy o wysokiej czystości, wyższej od 90%, przez ogrzewanie

mocznika pod ciśnieniem, znamieny tym, że reakcję przemian prowadzi się w dwóch stadiach, przy czym po usunięciu ubocznych produktów reakcji drugie stadium prowadzi się w nieobecności CO_2 .

2. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że z mieszaniny gazowej CO_2 — NH_3 stanowiącej uboczny produkt reakcji w pierwszym stadium usuwa się CO_2 za pomocą substancji absorbujących, korzystnie roztworów alkalicznych, aktywowanych lub nieaktywowanych, które są selektywne w stosunku do CO_2 .
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że CO_2 i NH_3 usuwa się z produktów reakcji w pierwszym stadium przez oddzielenie, korzystnie za pomocą cyklonu.
4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że surową cieklą melaminę z pierwszego stadium procesu po usunięciu CO_2 i NH_3 traktuje się w przeciwnym kierunku NH_3 w celu usunięcia resztkowego CO_2 o ile jeszcze znajduje się rozpuszczony w cieczy.
5. Sposób według zastrz. 3 — 4, znamieny tym, że surowy produkt reakcji z pierwszego stadium po usunięciu CO_2 w drugim stadium procesu traktuje się NH_3 w celu doprowadzenia do końca przemiany w melaminę w warunkach zbliżonych do warunków pierwszego stadium reakcji.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że mieszaninę NH_3 — CO_2 i (albo) usuniętą z niej amoniak stosuje się do homogenizacji produktu wyjściowego w pierwszym stadium procesu.

Montecatini Società
Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

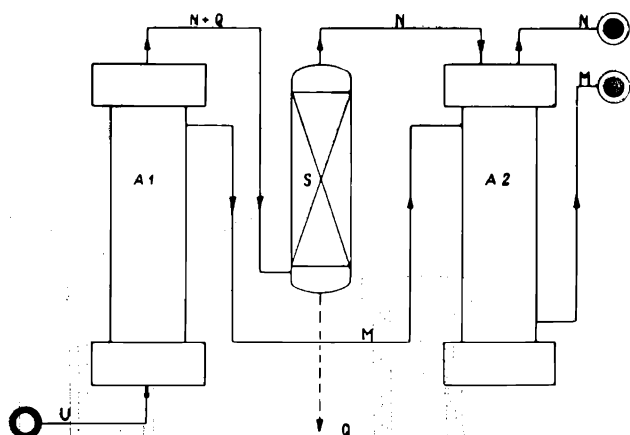
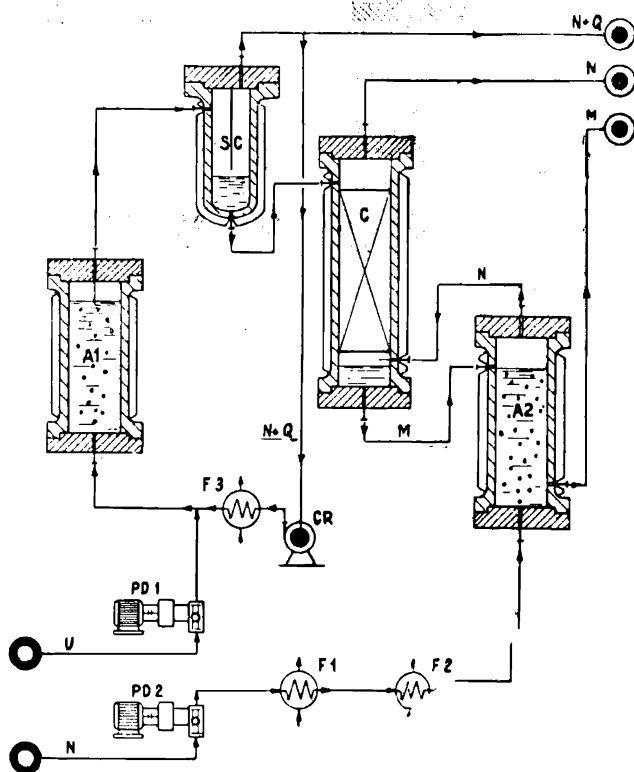


FIG 1



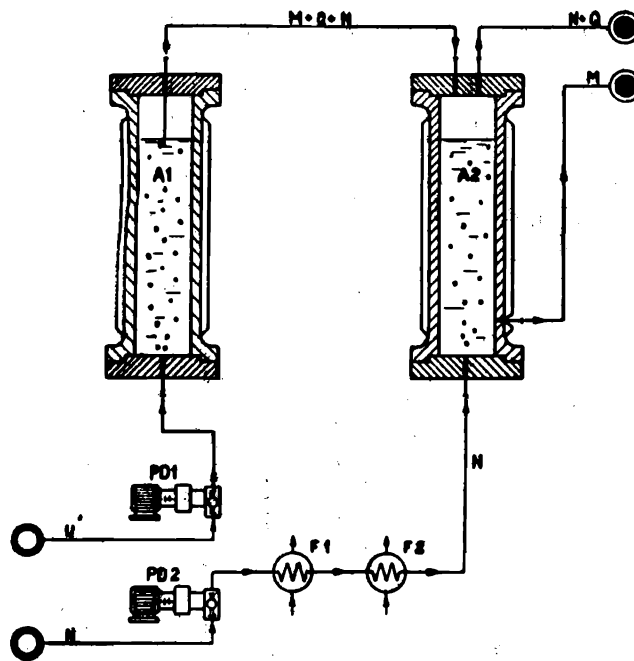


FIG. 3