

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 31112

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Bazyleja

Kl. 12 P 10
MKP 55/26
Cofd

MS

Sposób wytwarzania melaminy

Patent dodatkowy do patentu nr 26822

Zgłoszono 2 czerwca 1938

Udzielono 5 listopada 1942

Pierwszeństwo: 5 czerwca 1937 (Szwajcaria)

Najdłuższy czas trwania patentu do 13 czerwca 1953

Przedmiotem patentu nr 26822 jest między innymi sposób wytwarzania melaminy z dwucyjanodwuamidu względnie cyjanamidu w obecności amoniaku, polegający na tym, że reakcję przeprowadza się bez wody lub w obecności nieznacznej ilości wody w temperaturze powyżej 100°C w naczyniu zamkniętym, dodając lub nie dodając NH_3 , w obecności lub nieobecności lotnych lub nielotnych środków buforowych, albo w naczyniu zamkniętym bez dodatku NH_3 , w obecności nielotnych środków buforowych.

Przy dalszym rozwinięciu tego sposobu odnoszącego się do przypadku prowadzenia reakcji w naczyniu zamkniętym wykry-

to obecnie, że zawartość melaminy w produktach reakcji, zwłaszcza jeżeli pracuje się w nieobecności rozpuszczalników, zależy w znacznym stopniu od stopnia napełnienia naczyń reakcyjnych. Ten nowy efekt uwydatnia się zwłaszcza wtedy, gdy stosuje się zaledwie mały dodatek amoniaku albo pracuje się zupełnie bez niego. W tym ostatnio podanym przypadku proces następuje jedynie w obecności amoniaku powstającego z reakcji ubocznych. Jak wielki wpływ posiada stopień napełnienia naczyń reakcyjnych w wyżej wyszczególnionych warunkach uwydatnia się wyraźnie zwłaszcza w poniższym przykładzie I.

Reakcję można prowadzić w jakich-

kolwiek naczyniach ciśnieniowych, pod warunkiem jednak, żeby podczas procesu utrzymywane było ciśnienie amoniaku.

Zależnie od wyboru temperatury reakcyjnej czas trwania reakcji jest bardzo różny. Wobec tego, zgodnie z warunkami reakcji można procesowi nadawać najrozmaitsze mechaniczne postacie wykonania. Przy krótkim czasie trwania reakcji można np. w celu dobrego wyzyskania aparatury zamknięcie ciśnieniowe naczyń reakcyjnych osiągać nie przy pomocy śrub, lecz za pomocą ciśnienia hydrostatycznego. Można oczywiście stosować również procesy ciągłe, przy czym np. masę reakcyjną w sposób ciągły przetłacza się przez rurę reakcyjną; przy tym zamknięciem ciśnieniowym może być np. korek wytworzony przez sam przetłaczany materiał, albo też — jeśli chodzi o ciekłe mieszaniny reakcyjne — np. przy użyciu rozpuszczalników lub rozcieńczalników, jak alkoholi, ciekłego amoniaku, amin, węglowodorów ciekłych, jak benzyny, oleju parafinowego, względnie ciał upłynniających się przy reakcji, jak antracenu, można zamknąć naczynie za pomocą zaworów.

Przykład I. 600 g dwucyjanodwuamidu stłacza się w ten sposób w naczyniu blaszanym, zaopatrzonym w pokrywę i mającym kształt talerza, żeby objętość naczynia została praktycznie biorąc całkowicie wypełniona dwucyjanodwuamidem. Naczynie to przechodzi następnie do ogrzewanej prasy, której forma prasująca jest dostosowana do kształtu naczynia. Następnie prasę się zamyka, przy czym zawartość naczynia zostaje uszczelniona od zewnątrz tak, żeby amoniak, powstający podczas reakcji, nie mógł uchodzić. Wykonanie tego uszczelnienia może być oczywiście rozmaite. Dobrze jest stosować np. stalowy pierścień uszczelniający, który dociska zachodzące na siebie i pokrywające się wzajemnie brzegi pokryw i dolnej części na-

czynia w rowku uszczelniającym. W ten sposób osiąga się nie tylko doskonałe uszczelnienie, ale oprócz tego zapewnia się czystą robotę, ponieważ masa reakcyjna w ten sposób zupełnie nie styka się z prasą. Stosowane ciśnienia są szeregu wielkości kilkuset atmosfer. Po skończonej reakcji prasę się otwiera i wyjmuje płatek reakcyjny.

W szeregu doświadczeń, wykonanych w temperaturze prasy 240°C i podczas trwania reakcji około pół godziny, otrzymuje się przy różnych stopniach wypełnienia naczynia reakcyjnego następujące wyniki:

Nr	Dwucyjanodwuamid w g	Stopień napelnienia	Analiza masy reakcyjnej % składn. nierozp. i	% melaminy
1	600	100%	3,0	92
2	400	67%	6,5	85,5
3	200	33%	15,0	77
4	100	17%	42,0	52
5	50	8%	46,0	44

„Składniki nierozpuszczalne” w tym i w następnych przykładach oznaczają pozostałość otrzymywaną podczas rozpuszczania 5 g produktu surowego w 200 cm³ wrzącej wody.

W powyższym szeregu doświadczeń wysokość naczynia reakcyjnego wynosiła 25 mm. Jeżeli pracuje się z naczyniami o mniejszych wysokościach, to reakcja kończy się już w czasie krótszym, np. przy wysokości naczynia 10 mm i przy 100% wypełnieniu otrzymuje się już po 5 minutach produkty zawierające przeszło 90% melaminy.

Jeśli chodzi o czas trwania reakcji, to należy dalej zaznaczyć, że produkty, otrzymywane w ciągu krótszego czasu reakcji, mogą zawierać znacznie więcej składników nierozpuszczalnych. Jeżeli np. próbkę nr 2 powyższego szeregu potraktuje się w prasie tylko w ciągu 15 minut, a nie 30 minut,

to placek reakcyjny zamiast 6,5% składników nierozpuszczalnych oraz 85,5% melaminy będzie zawierał 19,5% składników nierozpuszczalnych oraz 71,5% melaminy, pomimo iż produkt początkowy jest zupełnie rozpuszczalny. A zatem przejściowo powstają produkty trudniej rozpuszczalne, które podczas dalszej reakcji przekształcają się w melaminę.

Jeżeli zamiast dwucyjanodwuamidu zastosuje się mieszaninę równych części dwucyjanodwuamidu oraz proszku żelaznego, to już w niższej temperaturze, np. w temperaturze 200°C, otrzymuje się podobne wydajności melaminy. Również i tutaj wpływ stopnia napełnienia występuje wyraźnie.

Zamiast proszku żelaznego można stosować również ciekłe środki rozcieńczające, np. olej parafinowy lub olej antracynowy.

Przykład II. Zamkniętą rurę reakcyjną o pojemności 10 części objętościowych, napełnioną całkowicie mieszaniną, złożoną z 10,8 części wagowych dwucyjanodwuamidu oraz 2,2 części objętościowych oleju parafinowego, ogrzewa się w ciągu 10 minut na kąpieli olejowej o temperaturze 265°C, a następnie chłodzi. Przy otwieraniu uchodzi amoniak. Otrzymany produkt po uwolnieniu od oleju za pomocą eteru naftowego składa się z 4% składników nierozpuszczalnych i 90% melaminy.

Aby otrzymać rzadką w temperaturze reakcji zawiesinę dwucyjanodwuamidu w oleju, należy stosować jednakowe części oleju i dwucyjanodwuamidu. W tych warunkach można stosować proces ciągły, przy czym zawiesinę przetłacza się przez rurę reakcyjną, ogrzaną do temperatury reakcyjnej, a produkt reakcji już poza strefą ogrzewania usuwa się przez zawór.

Przykład III. W zamkniętej rurze reakcyjnej o pojemności 10 części objętościowych traktuje się 7,5 części wagowych dwucyjanodwuamidu oraz 0,75 części wagowych ciekłego amoniaku w ciągu 10 minut w temperaturze 220°C. Produkt reakcji jest praktycznie biorąc wolny od składników nierozpuszczalnych i zawiera 96% melaminy.

Przykład IV. W zamkniętą rurę reakcyjną wtłacza się na jednostkę objętościową 1,35 części wagowych (0,96 części objętościowej) dwucyjanodwuamidu. Rurę następnie zatyka się śrubą przrzutową i ogrzewa w ciągu 8 minut na kąpieli olejowej w temperaturze 350—360°C. Produkt reakcji jest zupełnie biały i składa się z 5% produktu nierozpuszczalnego oraz 88% melaminy.

Przykład V. Naczynie reakcyjne napełnia się cyanoamidem, zamyka śrubą przrzutową i traktuje w ciągu 12 minut na kąpieli olejowej w temperaturze 225°C. Otrzymany produkt zawiera 9% składników nierozpuszczalnych i 74% melaminy.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e .

1. Sposób wytwarzania melaminy według patentu nr 26822 w przypadku przeprowadzania procesu w naczyniach zamkniętych, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w zamkniętych naczyniach reakcyjnych przy dużym stopniu napełnienia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w sposób ciągły.

Gesellschaft für
Chemische Industrie
in Basel
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy