

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62291

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 25.IX.1967 (P 122 735)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 20.III.1971

Kl. 12 p, 10/05

MKP C 07 d, 55/28

UKD

Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Wojtowicz, Andrzej Mańkowski, Alfons Grzesik, Marek Galantowicz, Eugeniusz Sługocki, Henryk Struzik

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe Kędzierzyn, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania melaminy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania melaminy z mocznika lub produktów jego termicznego rozkładu na przykład z kwasu cyjanowego, w temperaturze 300—450°C pod ciśnieniem 1—10 ata, w obecności amoniaku i katalizatora.

W znanych sposobach wytwarzania melaminy najczęściej stosowane są katalizatory takie jak: silikażele, żele glinowe i tlenek glinu krystaliczny lub glinokrzemiany naturalne i syntetyczne.

Katalizatory te wytwarza się różnymi metodami, na przykład silikażele otrzymywane są przeważnie ze szkła wodnego sodowego przez żelowanie z dodatkiem kwasu siarkowego.

Żele zawierające SiO_2 i Al_2O_3 znane i stosowane między innymi jako katalizatory krakingowe otrzymywane są ze szkła wodnego przez strącanie hydrożelu krzemoglinowego dodatkiem roztworu siarczanu glinu w kwasie siarkowym i następną obróbkę termiczną powstałego hydrożelu.

Istotną wadą znanych katalizatorów jest ich mała odporność mechaniczna, zwłaszcza na ścieranie, co w dużym stopniu ogranicza lub wręcz uniemożliwia zastosowanie ich do prowadzenia procesu syntezy melaminy z mocznika przy użyciu złoża fluidalnego.

Nie mniej ważną wadą jest także mała selektywność pracy w złożu fluidalnym, wyrażająca się nadmiernym tworzeniem trudno lotnych substancji stałych na powierzchni katalizatora. Prowadzi to najczęściej do szybkiej dezaktywacji złoża kontaktowego i zmniejszenia

2

wydajności melaminy. Niedogodności tych można uniknąć stosując sposób według wynalazku.

Stwierdzono, że wbudowanie w strukturę żeli krzemoglinowych nawet małych ilości Fe_2O_3 i P_2O_5 powoduje zwiększenie odporności na ścieranie oraz zwiększa aktywność i selektywność pracy katalizatora w złożu fluidalnym.

Stwierdzono również, że z wielu możliwych sposobów wprowadzenia Fe_2O_3 i P_2O_5 do struktury żeli krzemoglinowych najlepsze właściwości katalizatora zapewnia następujący sposób postępowania.

Roztwór sodowego, potasowego lub sodowo-potasowego szkła wodnego o gęstości 1,163 oraz roztwór zawierający do 70 g (1 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, do 110 g (1 H_2SO_4 i do 30 g (1 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ miesza się w takim stosunku aby pH mieszaniny wynosiło 6—8 najlepiej 7,1—7,6. Otrzymany hydrożel po wymyciu wodą zawartych w nim siarczanów alkalicznych suszy się w temperaturze 80—250°C. Następnie masę impregnuje się roztworem zawierającym do 100 g/l H_3PO_4 , suszy się ponownie w temperaturze 80—250°C i praży w temperaturze 500—900°C. Utworzona szklista twarda masa po rozdrobnieniu do odpowiedniego składu granulometrycznego stanowi katalizator dla procesu syntezy melaminy z mocznika. Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania melaminy z mocznika lub kwasu cyjanowego, w obecności amoniaku, w temperaturze 300—450°C pod ciśnieniem 1—10 ata w obecności katalizatora opartego na związkach krzemoglinowych zawierającego: 60—95% wagowych SiO_2 , 5—30% wagowych Al_2O_3 , 0,01—5% wagowych Fe_2O_3 i 0,01—5%

wagowych P_2O_5 o powierzchni właściwej powyżej 100 m²/g. i zawierającego co najmniej 50% porów o średnicy większej od 20 Å.

Stwierdzono, że pracując w złożu fluidalnym, katalizator ten wykazuje odporność na ścieranie około 5 razy większą w porównaniu z odpornością znanych katalizatorów, a selektywność pracy w warunkach porównawczych jest około 12 razy większa.

Porównawczą odporność na ścieranie oznaczano ilością procentową przyrostu pyłu w fluidyzującym złożu katalizatora, w ciągu 1 godziny.

Stwierdzono również, że sposobem według wynalazku otrzymuje się produkt o wysokiej czystości, powyżej 99,5% z wydajnością przekraczającą 90% w odniesieniu do wydajności teoretycznej, przy obciążeniu mocznikiem lub kwasem cyjanowym średnio o 20% większym w porównaniu do procesów prowadzonych na znanych katalizatorach.

Przedstawione wyżej właściwości chemiczne i fizyczne nowego katalizatora są bardzo interesujące z punktu widzenia ekonomicznego.

Wysoka odporność na ścieranie zmniejsza straty katalizatora, a więc udział kosztu katalizatora w kosztach wytwarzania melaminy.

Wynalazek wyjaśniają następujące przykłady, które nie ograniczają jego zakresu. Procesy opisane w przykładach prowadzono w reaktorze rurowym o średnicy 100 mm, zawierającym 5000 cm³ katalizatora w postaci złoża fluidalnego.

Przykład 1. Roztwór sodowego szkła wodnego o gęstości 1,163, zawierający 189,1 części wagowych Na_2SiO_3 , oraz roztwór 23,5 części wagowych $Al_2(SO_4)_3$ i 0,1253 części wagowych $Fe_2(SO_4)_3$ w 131,6 częściach wagowych H_2SO_4 doprowadzano oddzielnymi strugami do mieszalnika. pH otrzymanej mieszaniny wynosiło 7,4. Galaretowatą masę powstałego hydrożelu rozdrabniano i przemywano wodą do zniknięcia jonów siarczanowych w wodzie popłucznej, a następnie suszono w temperaturze 80—250°C przez 24 godziny. Z kolei żel impregnowano roztworem wodnym zawierającym 0,069 części wagowych H_3PO_4 , suszono ponownie w temperaturze 80—250°C przez 24 godziny i prażono w temperaturze 730—750°C przez 48 godzin.

Po prażeniu żel rozdrobniono do składu granulometrycznego 0,08—0,40 mm.

Otrzymany katalizator zawierał:

92,6% SiO_2 ; 6,93% Al_2O_3 ; 0,049% Fe_2O_3 i 0,048% P_2O_5 ; oraz posiadał powierzchnię właściwą 320 m²/g.

Warunki procesu:

temperatura w złożu katalizatora 405±5°C
obciążenie katalizatora mocznikiem . . . 120±5 g/kg.h
stosunek molowy mocznika do amoniaku
podawanego do fluidyzacji katalizatora 1 : 5
ciśnienie w reaktorze 1,6 ata

W tych warunkach otrzymywano melaminę o czystości 99,6% z wydajnością 87,4%. Przyrost pyłu w katalizatorze po 150 godzinach pracy wynosił 0,001% na godzinę.

Przykład II. Roztwór sodowego szkła wodnego o gęstości 1,163, zawierający 164,7 części wagowych Na_2SiO_3 , oraz roztwór 41,9 części wagowych $Al_2(SO_4)_3$ i 6,01 części wagowych $Fe_2(SO_4)_3$ w 91,7 częściach wa-

gowych H_2SO_4 doprowadzano oddzielnymi strugami do mieszalnika pH otrzymanej mieszaniny wynosiło 7,3.

Galaretowatą masę powstałego hydrożelu rozdrabniano i przemywano wodą do zniknięcia jonów siarczanowych w wodzie popłucznej, a następnie suszono w temperaturze 80—250°C przez 24 godziny. Z kolei żel impregnowano roztworem wodnym zawierającym 5,66 części wagowych H_3PO_4 , suszono ponownie w temperaturze 80—250°C przez 24 godziny i prażono w temperaturze 730—750°C przez 48 godzin.

Po prażeniu żel rozdrobniono do składu granulometrycznego 0,08—0,4 mm.

Otrzymany katalizator zawierał:

80,2% SiO_2 ; 12,20% Al_2O_3 ; 2,37% Fe_2O_3 i 3,91% P_2O_5 oraz posiadał powierzchnię właściwą 293 m²/g i 64% porów o średnicy 41 Å.

W takich samych warunkach prowadzenia procesu jak w przykładzie I otrzymano melaminę o czystości 99,8% z wydajnością 94,6%. Przyrost pyłu po 150 godzinach pracy w złożu fluidalnym wynosił 0,0007% na godzinę.

Przykład III. Roztwór sodowego szkła wodnego o gęstości 1,163, zawierający 138,2 części wagowych Na_2SiO_3 , oraz roztwór 80,5 części wagowych $Al_2(SO_4)_3$ i 10,0 części wagowych $Fe_2(SO_4)_3$ w 34,4 częściach wagowych H_2SO_4 doprowadzano oddzielnymi strugami do mieszalnika. pH otrzymanej mieszaniny wynosiło 7,3.

Powstały hydrożel przerabiano dalej jak w przykładzie I i II. Impregnację przeprowadzono roztworem wodnym zawierającym 5,53 części wagowych H_3PO_4 .

Otrzymany katalizator zawierał:

67,7% SiO_2 ; 23,8% Al_2O_3 ; 3,9% P_2O_5 i 4,0% Fe_2O_3 , oraz posiadał powierzchnię właściwą 271 m²/g.

W takich samych warunkach prowadzenia procesu jak w przykładzie I otrzymano melaminę o czystości 99,8% z wydajnością 95%. Przyrost pyłu po 150 godzinach pracy w złożu fluidalnym wynosił 0,0008% na godzinę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania melaminy z mocznika lub produktów jego termicznego rozkładu na przykład z kwasu cyjanowego w obecności amoniaku, w temperaturze 300—450°C pod ciśnieniem 1—10 ata, w obecności katalizatora opartego na związkach krzemo-glinowych **znamienny tym**, że stosuje się katalizator zawierający 60—95% wagowych SiO_2 , 5—30% wagowych Al_2O_3 , 0,01—5% wagowych Fe_2O_3 , 0,1—5% wagowych P_2O_5 o powierzchni właściwej powyżej 100 m²/g i zawierającego co najmniej 50% porów o średnicy większej od 20 Å.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności katalizatora otrzymanego przez zmieszanie szkła wodnego sodowego, potasowego lub sodowo-potasowego z kwasem siarkowym oraz z solami glinowymi i żelazowymi wymienionego kwasu lub z wodorotlenkami glinu i żelaza przy utrzymywaniu wartości pH środowiska w granicach 6—8 i następnie przez wymycie z utworzonego mieszanego hydrożelu siarczanów alkalicznych, impregnację kwasem fosforowym, wysuszenie produktu w temperaturze 80—250°C i wyprażenie w temperaturze 500—900°C.