



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **102521** (13) **C2**

(51) МПК (2013.01)

C07D 251/60 (2006.01)

B01J 21/00

B01J 23/76 (2006.01)

B01J 29/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2010 00304	(72) Винахідник(и):	Курс Крістіан (DE), Керн Андреас (DE), Йон Тіло (DE), Штайнер Вольфганг (DE), Маас Хайко (DE/CN)
(22) Дата подання заявки:	21.05.2008	(73) Власник(и):	БАСФ СЕ, D-67056 Ludwigshafen, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.07.2013	(74) Представник:	Шамріна Олена Олексіївна, реєстр. №141
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	07110305.5	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 92/09585 A, 11.06.1992 WO 2004/065371 A, 05.08.2004 Jiang Yi et al. Study on the preparation of the catalysts for synthesis of melamine from urea // Tianranqi Huagong. - 2001, 26(2). - P.23-25
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	14.06.2007		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.02.2010, Бюл.№ 4		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.07.2013, Бюл.№ 14		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/EP2008/056223, 21.05.2008		

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МЕЛАМІНУ

(57) Реферат:

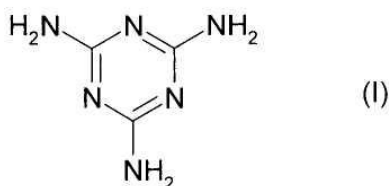
Спосіб одержання меламіну шляхом розкладання карбаміду при використанні каталізатора, причому каталізатор містить: а) від 15 до 40 мас. % цеоліту, б) від 50 до 85 мас. % матриці, що містить діоксид кремнію, оксид алюмінію, оксиди кремнію-алюмінію та/або глинисті мінерали; загальний вміст нікелю і ванадію у каталізаторі становить менше 500 м. ч., а середній розмір d_{50} частинок каталізатора становить менше 300 мкм.

UA 102521 C2

Винахід стосується способу одержання меламіну шляхом термічного розкладення карбаміду та каталітичного перетворення одержаної при цьому ізоціанової кислоти, а також застосування спеціального каталізатора у такому способі.

Меламін (2,4,6-триаміно-1,3,5-триазин (I)),

5

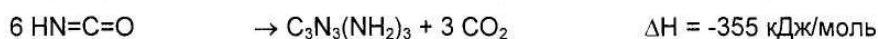
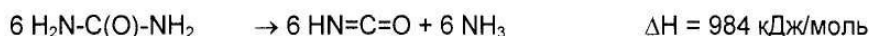


використовують для одержання меламінових смол шляхом взаємодії зі сполуками, що містять карбоніл. Смоли використовують зокрема як полімерний матеріал, а також у фарбах та лаках. Одержання меламіну шляхом розкладення карбаміду - відома реакція, яка використовується у хімічній промисловості в кількох варіантах. Загалом розрізняють спосіб високого та низького тиску. Спосіб високого тиску здійснюють при тиску > прибіл 80 бар (абс.) та температурі > 370°C, причому синтез меламіну здійснюють некаталітичним способом.

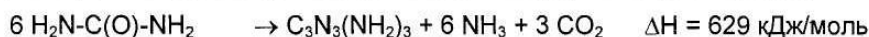
10

15

Спосіб низького тиску здійснюють при тиску від прибіл. 1 до 10 бар (абс.) та температурі від 370 до 430°C при каталізі. При цьому реакція проходить в дві стадії. На першій ендотермічній стадії карбамід розкладається на аміак та ізоціанову кислоту, яка на другій екзотермічній стадії тримеризується до меламіну при вивільненні CO₂. Наведені нижче рівняння відображають окремі реакції.



20



В основному існують три варіанти способу низького тиску, які більш детально описані нижче.

У випадку способу компанії Linz-Chemie перетворення здійснюють в дві стадії. На першій стадії розплавлений карбамід при температурі 350°C та тиску 3,5 бар (абс.) у піщаному псевдозрідженому шарі розкладають на аміак та ізоціанову кислоту. Після цього ізоціанову кислоту у реакторі зі стаціонарним шаром при температурі 450°C та атмосферному тиску каталітично перетворюють на меламін. Як каталізатор при цьому загалом використовують каталізатор на основі оксиду алюмінію.

25

30

Спосіб компанії DSM-Stamicarbon є включас одну стадію, яку здійснюють при тиску прибіл. 7 бар (абс.). Як каталізатори використовують силікати алюмінію або цеолітвмісні каталізатори, які використовують у псевдозрідженому шарі. Як зріджувальний газ використовують чистий аміак, одержаний на стадії переробки.

При здійсненні способу компанії BASF також працюють у псевдозрідженому шарі при низькому тиску (прибіл. 2 бар абс), причому використовують каталізатори на основі оксиду алюмінію або оксиду алюмінію/діоксиду кремнію. Як газ для псевдозрідженого шару використовують газ-носії, що виходить з реактора та містить NH₃ і CO₂, які перед використанням очищують від домішок.

35

Незважаючи на те, що існуючі способи здійснюють у промисловому масштабі, є великий потенціал для удосконалення, наприклад, з огляду на ступінь перетворення при здійсненні зазначених вище способів низького тиску. Зокрема при використанні суміші аміаку і діоксиду вуглецю як зріджувального газу окремі показники перетворення є частково незадовільними.

40

Тому бажано використовувати інші каталізатори для синтезу меламіну, за допомогою яких, зокрема при використанні аміаку і CO₂ як зріджувального газу, вдасться підвищити ступінь перетворення при здійсненні способу.

45

У Thianranqi Huagong, 2001, том 26, стор. 23-25 (цитован. згідно з СА 136:135396) описано, що активні каталізатори для синтезу меламіну можуть бути одержані шляхом змішування Al₂O₃ з цеолітами або цеолітами, що містять катіони металів.

Цеолітвмісні каталізатори для синтезу меламіну також доступні як продукт компанії Albemarle Corporation (США) під назвою CAMEL 25®.

Задача винаходу полягала у розробці способу, за допомогою якого зокрема при використанні суміші аміаку та CO_2 як зріджувального газу можна було б досягти високого ступеню перетворення та великих кількостей меламіну на виході.

Задача вирішується за допомогою способу каталітичного одержання меламіну шляхом розкладення карбаміду на цеолітвмісних каталізаторах, які характеризуються незначним вмістом нікелю та ванадію.

Тому об'єктом даного винаходу є спосіб одержання меламіну шляхом розкладення карбаміду при використанні каталізатора, причому каталізатор містить:

- а) від 10 до 90 мас. % цеоліту,
- б) від 10 до 90 мас. % матриці, що містить діоксид кремнію, оксид алюмінію, оксиди кремнію-алюмінію та/або глинисті мінерали, та
- с) від 0 до 10 мас. % добавок

та причому загальний вміст нікелю і ванадію у каталізаторі становить менше 500 м.ч..

Іншим об'єктом винаходу є застосування зазначеного каталізатора для одержання меламіну.

За допомогою способу згідно з винаходом можна досягти високих ступенів перетворення в ході синтезу меламіну при незмінно високій якості продукту.

Використовуваний згідно з винаходом каталізатор як основні компоненти містить цеоліт, матрицю із оксиду кремнію та/або алюмінію та/або глинистих матеріалів, а також необов'язково добавки.

Цеолітний компонент (а) включає переважно синтетичні цеоліти типу фожазит, особливо переважно Y- та збагачені кремнієм Y-цеоліти, необов'язково також у суміші.

Загалом використовують цеоліти, які були піддані іонообміну, тобто первинні атоми натрію замінені воднем та/або рідкоземельними металами (P3) (H-, P3- або H, P3-Y цеоліти). Вміст натрію (у вигляді Na_2O) становить загалом < 1 мас. %. Для іонообміну з метою одержання H- і P3-форми загалом використовують розчини сульфату амонію або відповідно хлориду рідкоземельних металів. NH_4 -форму, яку загалом одержують шляхом іонообміну з розчинами сульфату амонію, для перетворення в H-форму нагрівають, причому NH_3 випаровується.

Вміст рідкоземельних металів (у вигляді оксиду P_3O_3) становить загалом від 0 до 20, переважно від 0 до 15 мас. %. Як рідкоземельні метали переважно використовують лантан (La), церій (Ce), неодим (Nd) та празеодим (Pr). Особливу перевагу надають суміші лантану і церію з незначним вмістом неодиму і празеодиму.

Співвідношення Si/Al цеоліту становить загалом від 2 до 8, переважно від 3 до 6, зокрема приблизно 5 у випадку звичайного Y-цеоліту та від 10 до 15, переважно від 11 до 12 у випадку збагачених кремнієм Y-цеолітів (3K-Y).

Розмір пор у випадку Y-цеолітів становить загалом від 2,460 до 2,465 нм, у випадку збагачених кремнієм Y-цеолітів - приблизно 2,450. Розмір кристалів цеоліту становить загалом від 0,5 до 5 мкм.

Цеолітний компонент каталізатора може містити також суміші різних цеолітів, наприклад, суміш Y-цеоліту та збагаченого кремнієм Y-цеоліту або добавки ZSM-5 цеоліту, морденіту, офретиту або силікаліту.

Вміст цеоліту в каталізаторі становить загалом від 10 до 90 мас. %, переважно від 10 до 60 мас. %, особливо переважно від 12,5 до 50 мас. %, найбільш переважно від 15 до 40 мас. %.

Цеолітний компонент одержують відомими фахівцям методами, які описані, наприклад, в Atlas of Zeolite Structure Types, W.H. Meier und D.H. Olson, 3 видання, Butterworth-Heineman, 1992.

Крім того цеолітний компонент може бути утворений in situ разом з матричним компонентом.

Матричний компонент (b) містить діоксид кремнію, оксид алюмінію, алюмосилікати та/або глинисті мінерали. При цьому йдеться про пористу, неорганічну оксидну матрицю, яка зв'язує інші компоненти, підтримує стійкість до стирання та в певних умовах сама впливає на каталітичну активність.

Матричний компонент (b) містить зазвичай синтетичний компонент, такий як аморфний діоксид кремнію, оксид алюмінію або алюмосилікат, та природний компоненти, зазвичай один або кілька глинистих мінералів. Якщо цеолітний компонент одержують in situ із кальцинованої глини, то матричний компонент зазвичай також містить кальциновану глину.

Матриця необов'язково містить беміт, псевдобеміт, діаспор, α -, β -, γ -, δ -, ϵ -, η - і ρ -оксид алюмінію або гідроксиди алюмінію, такі як гібсит, байерит, нордстрандит та дойелід.

Як інші природні складові матричний компонент необов'язково містить один або кілька необов'язково модифікованих глинистих мінералів, таких як каолін, бентоніт, атапульгіт, монморилоніт, гекторит та пірофіліт.

Глинисті мінерали перед застосуванням у матриці необов'язково піддають м'якій обробці основою або кислотою з метою видалення домішок та небажаних іонів металів. Крім того зазвичай здійснюють кальцинування глинистих мінералів, наприклад, перетворення каоліну у суміш шпінель/муліт шляхом кальцинування при температурі приблизно 1000°С та подальшого вилугування основою.

Загалом площа поверхні відповідних винаходу каталізаторів, визначена за методом БЕТ, становить від 50 до 800, переважно від 100 до 600, особливо переважно від 150 до 400 м²/г.

Перевагу надають чотирьом основним типам матричних компонентів: матричні компоненти, що містять аморфний діоксид кремнію, матричні компоненти, що містять, оксид алюмінію, матричні компоненти, що містять аморфні алюмосилікати, причому всі три зазначені типи зазвичай додатково містять один або кілька природних глинистих мінералів, та матричні компоненти із модифікованих, переважно кальцинованих глинистих мінералів.

Вміст матриці у використовуваному згідно з винаходом каталізаторі становить загалом від 10 до 90, переважно від 40 до 90, особливо переважно від 50 до 85 мас. %.

Поряд із цеолітним або матричним компонентом використовуваний згідно з винаходом каталізатор містить зазвичай від 0 до 10 мас. % добавок.

Як такі добавки використовують, наприклад, неорганічні оксиди, такі як оксид магнію, змішані оксиди рідкоземельних металів і шпінелі, наприклад, легована церієм шпінель.

Використовувані згідно з винаходом каталізатори відрізняються низьким вмістом Ni та V.

Загальний вміст цих металів становить < 500 м.ч., переважно < 200 м.ч., особливо переважно ≤ 100 м.ч., найбільш переважно від 0 до 50 м.ч.. Зокрема каталізатор в основному не містить Ni та V.

Каталізатор одержують відомими фахівцям способами. Так, наприклад, каталізатор може бути відомим способом одержаний із неорганічного золю, до якого примішаний цеолітний компонент, а також інші добавки, шляхом сушки, іонообміну, кальцинування та подальшої обробки водяною парою.

Матричний та цеолітний компоненти каталізатора мають загалом різний середній розмір пор.

Середній розмір пор матриці становить загалом від 0,4 до 500 нм, переважно від 0,5 до 250 нм, особливо переважно від 5 до 50 нм.

Середній розмір d₅₀ частинок каталізатора становить загалом нижче 300 мкм, переважно від 10 до 200 мкм, особливо переважно від 40 до 100 мкм, причому вміст дрібних фракцій (d < 10 мкм) переважно є мінімальним.

Для оцінки механічної стабільності одержаних каталізаторів по відношенню до навантажень, яким їх піддають у псевдозрідженому шарі газу/твердої речовини, каталізатори можуть бути випробувані на стирання відповідно до описаного нижче дослідження. В результаті одержують показник стирання, який визначає міцність частинок.

Для визначення стирання приблизно 20 г точно зваженого зразка каталізатора (m₀ каталізатор), попередньо просіяного через 45 мкм сито, поміщають у 32 мкм сито діаметром 192 мм. Під ситом на відстані 10 мм крутиться щілинне сопло (ширина щілини 0,5 мм) при швидкості обертання 32 об./хв., з якого виходить 100 м³ год⁻¹ азоту зі швидкістю звуку. Каталізатор, який прискорюється струменем із сопла, ударяється об кришку із плексигласу, який знаходить на 8 мм вище сита. Таким чином матеріал зразка піддають інтенсивному механічному навантаженню. Тривалість дослідження становить 3 години. Утворені розбиті частинки (частинки діаметром < 32 мкм) разом з газом проходять через сито. Масу частинок, що залишилися, кількісно визначають шляхом зважування через прибл. 15 хвилин. Показник стирання ПС, виражений у г·кг⁻¹·год.⁻¹, є відношенням втрати маси протягом останньої години дослідження m_{стирання} [г год.⁻¹] до маси каталізатори, який ще залишився після завершення дослідження m_{каталізатора після завершення дослідження} [кг]:

$$ПС = (m_{\text{стирання}} / m_{\text{каталізатора після завершення дослідження}})$$

Чим менше показник стирання, тим вищою є механічна стабільність каталізатора.

Показник стирання придатних для способів псевдозрідження каталізаторів становить менше 60 г·кг⁻¹·год.⁻¹, переважно менше 30 г·кг⁻¹·год.⁻¹.

Показник стирання каталізатора становить загалом < 20 г/кг·год., переважно < 15 г/кг·год., особливо переважно < 10 г/кг·год., зокрема від 1 до 7 г/кг·год.

Загалом каталізатор належить до так званої групи А за класифікацією Гелдарта (D. Kunii, A. Levenspiel, Fluidization Engineering, 2 видання, Butterworth-Heinemann, 1991).

У способі згідно з винаходом на першій стадії карбамід термічно розкладають на ізоціанову кислоту та аміак, після чого утворена ізоціанова кислота каталітично тримеризується до меламіну при вивільненні CO₂.

Переважно обидві стадії реакції здійснюють в одному реакторі, однак їх можна здійснювати також в двох окремих реакторах.

Спосіб здійснюють переважно у псевдозрідженому шарі. Загалом працюють при температурах від 350 до 450°C, переважно від 380 до 420°C, абсолютному тиску загалом від 1 до 15 бар, переважно від 1 до 10 бар, зокрема від 1,5 до 8 бар, часі перебування у псевдозрідженому шарі від 1 до 50 секунд, переважно від 2 до 30 секунд та навантаженні на каталізатор від 20 до 700 кг карбаміду/т (кат.) · год., переважно від 50 до 500 кг карбаміду/т (кат.) · год..

Як зріджувальний газ використовують чистий NH_3 або суміш NH_3/CO_2 , причому в останньому випадку використовують переважно утворену в ході синтезу суміш.

Едукт карбамід вводять у реактор переважно як розплав.

З метою підведення енергії, необхідної для здійснення першої ендотермічної стадії реакції, у реакційну суміш подають тепло, переважно через нагрівальні змійовики, в яких циркулює розплав солі.

Перевагу надають формі виконання способу згідно з винаходом, в якій карбамід при здійсненні способу у псевдозрідженому шарі піддають взаємодії із сумішшю NH_3 і CO_2 як зріджувального газу при температурі від 380 до 420 °C та абсолютному тиску від 1,5 до 8 бар в присутності каталізатора згідно з винаходом до одержання меламіну.

Частинки каталізатора можна утримувати у реакторі за допомогою циклонного сепаратора.

Утворений в ході синтезу газоподібний меламін виділяють зі зріджувального газу шляхом гасіння водним маточним лугом („вимивання водою”) та подальшої кристалізації або шляхом охолодження реакційних газів холодним реакційним газом (десублімація)

Так, наприклад, газова суміш при вивантаженні із реактора у перший охолоджувач газу може бути охолоджена до температури, при якій побічні продукти (наприклад, мелем) викристалізуються, осаджені побічні продукти разом із каталізаторним пилом, що містяться у газовому потоці, відокремлюють за допомогою газових фільтрів Після цього профільований газовий потік у кристалізаторі може бути змішаний із технологічним газом, температура якого становить приблизно 140°C, при цьому викристалізовується меламін чистотою щонайменше 99,9 %.

Одержаний таким чином меламін може бути безпосередньо без додаткового очищення введений у подальшу реакцію, наприклад, з метою одержання меламінових смол шляхом взаємодії з карбонільними сполуками.

Наведені нижче приклади більш детально пояснюють винахід, не обмежуючи обсяг його охорони.

Приклад

У пілотному реакторі, діаметр якого становить 50 см, а висота шару каталізатора складає при бл 3 м, при температурі приблизно 400 °C карбамід перетворюють на меламін. Кількість зріджувального газу (NH_3/CO_2) становить при бл 110 $\text{Nm}^3/\text{год.}$. Відношення зріджувальний газ/карбамід (WHV) становить 1,8; навантаження на каталізатор складає 0,15 $\text{г}_{\text{карбаміду}}/\text{г}_{\text{каталізатора}}$ год.. Тиск становить 3 бар.

Використовують три різні типи каталізаторів:

Каталізатор 1 (порівняльний приклад 1) представляє собою цеолітвмісний наявний у продажу для синтезу меламіну каталізатор, вміст Ni/V в якому становить 3900 м ч при досліджуваному завантаженні.

Каталізатор 2 (порівняльний приклад 2) представляє собою каталізатор, що не містить цеоліт, на основі $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, вміст Ni/V в якому становить нижче межі виявлення, яка становить 100 м ч (метод вимірювання рентгено-флуоресцентний).

Каталізатор 3 (приклад 1) представляє собою відповідний винаходу цеолітвмісний каталізатор, вміст Ni/V в якому становить < 100 м ч

Результати наведені нижче в таблиці 1. Ступінь перетворення визначають через вміст меламіну, а також кількість карбаміду та нормують.

Таблиця 1

	Порівняльний приклад 1	Порівняльний приклад 2	Приклад 1
Нормований ступінь перетворення [%]	96	100	100
Фракція (група за класифікац. Гелдарта)	A	B	A
Показник стирання [г/кг год.]	5	20	6

Як видно з таблиці, за допомогою каталізаторів згідно з винаходом вдається досягти більш високих ступенів перетворення порівняно із наявним у продажу мелаїновим каталізатором. За допомогою каталізатора, що не містить цеоліт, досягають такого ж ступеню перетворення, як і у випадку каталізатора згідно з винаходом, однак він має інші недоліки, такі як розмір фракції (фракція „групи В за класифікацією Гелдарта” призводить до погіршення коефіцієнтів тепловіддачі і як наслідок - до погіршення переносу тепла у псевдозріджений шар) та невідповідний показник стирання.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання мелаїну шляхом розкладання карбаміду при використанні каталізатора, причому каталізатор містить:

а) від 15 до 40 мас. % цеоліту,
 б) від 50 до 85 мас. % матриці, що містить діоксид кремнію, оксид алюмінію, оксиди кремнію-алюмінію та/або глинисті мінерали;
 загальний вміст нікелю і ванадію у каталізаторі становить менше 500 м. ч., а середній розмір d_{50} частинок каталізатора становить менше 300 мкм.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що використовують каталізатор, який містить с) до 10 мас. % добавок.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що загальний вміст нікелю і ванадію у каталізаторі становить < 200 м. ч.

4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що каталізатор містить синтетичний цеоліт типу фожазит.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що площа поверхні каталізатора за БЕТ становить від 50 до 800 м²/г.

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що показник стирання каталізатора становить < 20 г/кг • год.

7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, який **відрізняється** тим, що працюють при температурах від 350 до 650 °С та абсолютному тиску від 1 до 15 бар.

8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що працюють у псевдозрідженому шарі.

9. Спосіб за п. 8, який **відрізняється** тим, що як зріджувальний газ використовують суміш NH₃ і CO₂.

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601