



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **103755** (13) **C2**
(51) МПК
C07D 251/60 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2010 05864	(72) Винахідник(и):	Керн Андреас (DE), Прьобстле Ханс-Ульріх (DE), Йон Тіло (DE), Штайнер Вольфганг (DE), Маас Хайко (DE/CN)
(22) Дата подання заявки:	14.10.2008	(73) Власник(и):	БАСФ СЕ, 67056 Ludwigshafen, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.11.2013	(74) Представник:	Шамріна Олена Олексіївна, реєстр. №141
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	07118498.0	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	DE 2060929 A1, 16.06.1971 DE 3302833 A1, 02.08.1984 EP 0018695 A, 12.11.1980 Ripperger W. The World Melamine Industry // Nitrogen. - 1997. - No. 228. - P. 43-51 WO 2004065371 A, 05.08.2004
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	15.10.2007		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.06.2010, Бюл.№ 12		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.11.2013, Бюл.№ 22		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/EP2008/063804, 14.10.2008		

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МЕЛАМІНУ

(57) Реферат:

Спосіб одержання меламіну шляхом перетворення сечовини в присутності твердого каталізатора в одному чи кількох послідовно підключених реакторах у діапазоні температур від 370 °С до 430 °С, охолодження та фільтрації газу, утворюваного в процесі перетворення сечовини, відокремлення меламіну шляхом десублімації та повернення частини газу, який залишився після відокремлення меламіну ("циркуляційного газу"), у реактор або реактори, причому всі вищезазначені стадії здійснюють під тиском у діапазоні від 4 бар абс. до 10 бар абс.

UA 103755 C2

Винахід стосується вдосконаленого способу одержання меламіну (2,4,6-триаміно-1,3,5-триазину) шляхом термічного перетворення сечовини в присутності каталізатора.

Меламін використовують для виготовлення меламінових смол шляхом перетворення із застосуванням карбонільовмісних сполук. Ці смоли застосовують зокрема як полімери, а також у фарбах і лаках.

Реакція одержання меламіну шляхом розкладу сечовини відома і в різних варіантах застосовується в хімічній промисловості. Огляд можливих варіантів наведений в "Енциклопедії промислової хімії Ульманна" (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), 5-е видання 1990 р., т. А 16, стор. 171-185.

Принципово розрізняють способи синтезу під високим та під низьким тиском. Далі значення тиску наведені в барах (абс.).

Спосіб синтезу під високим тиском зазвичай здійснюють під тиском, що перевищує приблизно 80 бар (абс.), при температурі вище 370 °С, причому синтез меламіну відбувається в розплаві без застосування каталізаторів.

Спосіб синтезу під низьким тиском зазвичай здійснюють під тиском від приблизно 1 бар (абс.) до приблизно 10 бар (абс.) при температурі від 370 до 430 °С шляхом гетерогенного каталізу.

Згідно з сучасним рівнем знань реакція при здійсненні каталітичного способу синтезу під низьким тиском протікає у дві стадії. На першій, ендотермічній стадії сечовина розпадається на аміак та ізоціанову кислоту, тримеризація яких відбувається на другій, екзотермічній стадії з утворенням меламіну та вивільненням діоксиду вуглецю. Реакція в цілому (перша плюс друга стадії) є ендотермічною.

В основному існує три варіанти способу синтезу під низьким тиском, стислий опис яких наведено далі. Докладний опис наведено в "Енциклопедії промислової хімії Ульманна" (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), 5-е видання 1990 р., т. А 16, стор. 171-185.

Спосіб, розроблений компанією Linz-Chemie, передбачає здійснення перетворення в дві стадії. На першій стадії при температурі 350 °С під тиском 3,5 бар (абс.) у псевдозрідженому шарі піску відбувається розкладення розплавленої сечовини на аміак та ізоціанову кислоту. Потім у реакторі з нерухомим шаром здійснюють каталітичне перетворення ізоціанової кислоти на меламін при температурі 450 °С під атмосферним тиском. При цьому як універсальний каталізатор застосовують оксид алюмінію. Реакційний газ, що містить газоподібний меламін, охолоджують водою (швидке охолодження, англ. quench), видаляючи в такий спосіб меламін з газу реактора. Наступною стадією є розділення водної суспензії меламіну на тверду і рідку фази, що потребує відносно великих витрат.

Спосіб, застосовуваний компаніями DSM/Stamicarbon, здійснюють в одну стадію під тиском приблизно 7 бар (абс.). Як каталізатори у псевдозрідженому шарі застосовують силікати алюмінію або цеолітовмісні каталізатори. Як газ для утворення псевдозрідженого шару застосовують чистий аміак, який одержують зі стадії регенерації. Реакційний газ, що містить газоподібний меламін, охолоджують водою, видаляючи в такий спосіб меламін з газу реактора. Наступною стадією є розділення суспензії меламіну на тверду і рідку фази, що потребує відносно великих витрат.

Насамкінець, у застосовуваному до цього часу способі компанії BASF реакцію під низьким тиском (прибл. 2 бар (абс.)) також здійснюють у псевдозрідженому шарі, причому як каталізатори використовують оксид алюмінію або оксид алюмінію та діоксид кремнію, а як газ для утворення псевдозрідженого шару (називаний також технологічним газом) використовують аміак та діоксид вуглецю. Гарячий газоподібний меламін на відміну від способів, розроблених компаніями Linz-Chemie та DSM-Stamicarbon, десублімують у так званому кристалізаційному апараті (називаному також "крісталізатором") шляхом охолодження до температури приблизно 200 °С, в результаті одержують дрібнокристалічний порошок, який потім у газовому потоці транспортують у циклон, в якому відокремлюють від газу. Після цього газ, який окрім аміаку та діоксиду вуглецю може містити інші домішки, подають на так званий скруббер для очищення сечовини, в якому його потім при температурі приблизно 135 °С очищають від домішок і охолоджують. Частину газу потім подають до реактору як газ для утворення псевдозрідженого шару, тобто повертають його в контур циркуляції. Іншу частину газу вводять у кристалізатор для охолодження, а останню частину газу відводять з контуру циркуляції як відпрацьований газ.

Незважаючи на те, що існуючі способи застосовують у промислових масштабах, можливості їх вдосконалення ще не вичерпані.

Продуктивність однієї технологічної лінії синтезу меламіну під високим тиском є відносно невеликою і сягає близько 30 000 т/рік.

Продуктивність однієї технологічної лінії синтезу відповідає максимальній кількості меламіну, яку можна одержати в результаті експлуатації одного реакційного і регенераційного блоку протягом одного року.

5 Продуктивність однієї технологічної лінії в разі застосування способу синтезу під низьким тиском, наприклад компанії BASF, також є поки що відносно низькою і становить приблизно 40 000 т/рік.

10 Спосіб компанії DSM, який здійснюють під дещо збільшеним тиском, дозволяє досягти продуктивності однієї технологічної лінії, що сягає приблизно 80 000 т/рік. Проте, недоліком цього способу, особливо з урахуванням аспектів, що стосуються апаратурного оснащення та енерговитрат, є відокремлення меламіну шляхом швидкого охолодження водою (мокрый спосіб регенерації), що потребує великих витрат.

15 Досі не всі процеси, що відбуваються при синтезі меламіну, які наведені в описі рівня техніки, є зрозумілими. Великий простір для міркувань залишається, наприклад, у разі спроби пояснити місце, суть і умови реакцій, в результаті яких утворюються побічні та похідні продукти меламіну. Похідними продуктами меламіну залежно від умов реакцій можуть бути, наприклад, описані в "Енциклопедії промислової хімії Ульманна" (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), 5-е видання 1990 р., т. А 16, стор. 171-185, мелем, мелон і мела́м, які, ймовірно, утворюються в процесі реакції молекул мела́міну.

20 Іншими побічними або похідними продуктами мела́міну є також описані в "Енциклопедії промислової хімії Ульманна" (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), 5-е видання 1990 р., т. А 16, стор. 171-185, амелін, амелід або ціанурова кислота (формальна заміна однієї, двох або трьох груп NH_2 мела́міну на групу $-\text{OH}$). Не з'ясовано, чи утворюються ці продукти з менших молекул в умовах процесу одержання мела́міну, та/або виникають в результаті (часткового) гідролізу вже утвореного мела́міну.

25 Отже, складною задачею є відокремлення невеликої кількості побічних та похідних продуктів мела́міну від бажаного головного продукту – мела́міну або недопущення утворення побічних та похідних продуктів мела́міну навіть у несуттєвій кількості, та все це – при високій річній продуктивності ліній синтезу мела́міну в промисловому масштабі.

30 Існує ризик зміни кількості одержуваного мела́міну та інших його характеристик (наприклад морфології, ступеня чистоти) в разі зміни одного чи кількох суттєвих параметрів (наприклад тиску і температури) процесу одержання мела́міну на стадії синтезу та/або регенерації.

Задачею винаходу була розробка економічно ефективного способу одержання мела́міну із сечовини без погіршення характеристик продукту, наприклад морфології та ступеня чистоти мела́міну.

35 Задача вирішена у способі згідно з формулою винаходу.

Докладний опис відповідного винаходіві способу наведений далі. В основних аспектах відповідний винаходіві спосіб є аналогічним способу, розробленому компанією BASF і описаному в "Енциклопедії промислової хімії Ульманна" (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), 5-е видання 1990 р., т. А 16, стор. 171-185.

40 Технологічний газ, що складається з аміаку та CO_2 у масовому співвідношенні приблизно 1:1, утворюється в процесі синтезу мела́міну з сечовини. Зазвичай газ згущують приблизно на 0,5-2 бара, після чого нагрівають до температури від 370 °C до 430 °C перед його введенням у реактор із псевдозрідженим шаром для утворення псевдозрідженого шару. Цей потік газу надходить зі скрубера для очищення сечовини, у переважній формі виконання винаходу безпосередньо з контуру циркуляції газу після відокремлення мела́міну, як докладно описано далі.

50 Реакцію перетворення сечовини на мела́мін можна здійснювати в одному чи кількох послідовно підключених реакторах. Переважно реакцію здійснюють в одному реакторі чи двох послідовно підключених реакторах. Якщо реакцію здійснюють у двох послідовно підключених реакторах, каталізатор у формі псевдозрідженого шару може бути закладений як у перший, так і в другий реактор, проте, переважно каталізатор закладають в другий реактор як нерухомий шар. В разі застосування двох послідовно підключених реакторів один із них називають головним реактором, а інший – допоміжним.

Переважно процес одержання мела́міну здійснюють в одному реакторі.

55 Особливо переважно процес одержання мела́міну здійснюють в одному реакторі в псевдозрідженому шарі.

Під дією гарячого газу, застосовуваного для утворення псевдозрідженого шару, що складається з аміаку та діоксиду вуглецю у масовому співвідношенні приблизно 1:1, який подають у реактор, заповнений каталізатором, відбувається флюїдизація твердої речовини.

У реакторі з псевдозрідженим шаром застосовують стандартний каталізатор для каталітичного синтезу меламіну на основі неорганічних кислот Льюїса (Lewis), переважно оксиди металів кислот Льюїса (Lewis), такі як оксиди алюмінію або оксиди кремнію та алюмінію.

Розплав сечовини разом з аміаком як газом для розпилювання розбризкують у реакторі.
5 Температура в реакторі становить від 370 °C до 430 °C, переважно від 390 °C до 420 °C, тиск у реакторі становить від 4 бар (абс.) до 10 бар (абс.), переважно від 5 бар (абс.) до 8 бар (абс.).

Реакційний газ виводять з реактора через вбудований циклонний сепаратор, який відокремлює від каталізатора захоплені ним дрібні частинки і повертає їх у псевдозріджений шар. Технологічний газ на виході реактора складається з меламіну, побічних продуктів, не
10 перетвореної ізоціанової кислоти, а також аміаку і діоксиду вуглецю.

Кількість сечовини, перетвореної на меламін, становить від 70 мас. % до 97 мас. % відносно загальної маси сечовини; переважно кількість сечовини, перетвореної на меламін, становить від 80 мас. % до 97 мас. % відносно загальної маси сечовини, насамперед кількість сечовини, перетвореної на меламін, становить від 90 мас. % до 97 мас. % відносно загальної маси сечовини.
15

Гарячий реакційний газ температурою від 370 °C до 430 °C із реактора, в якому утворюється меламін, або, залежно від конкретних обставин, із допоміжного реактора протікає через газоохолодник, в якому відбувається охолодження меламіновмісного реакційного газу до температури в діапазоні від 320 °C до 380 °C, переважно в діапазоні від 330 °C до 370 °C. При
20 цій температурі починається десублімація висококиплячих побічних продуктів та/або їх осадження на пилоподібному каталізаторі, не затриманому циклонами в реакторі псевдозрідженого шару. У такий спосіб забезпечується ефективне очищення меламіну, який ще перебуває у газоподібному стані, від висококиплячих побічних компонентів. Згідно з сучасним рівнем знань, від температури в газоохолоднику залежить вміст меламіну в меламіні та вміст меламіну в пилоподібному каталізаторі, який містить побічні продукти. При цьому несподівано
25 було виявлено, що загальна кількість побічних компонентів, які залишаються в газоподібній формі (відносно меламіну), у реакційному газі не перевищує їх кількість у разі здійснення застосовуваних до цього часу способів.

Потім реакційний газ підводять до фільтру гарячого газу. В цьому фільтрі відбувається осадження пилоподібного каталізатору, не затриманого циклонами в реакторі з псевдозрідженим шаром, а також побічних продуктів, десублімованих у газоохолоднику. Температура газу, який виходить з фільтру гарячого газу, у звичайному випадку становить від 320 °C до 380 °C; крім меламіну, цей газ містить зазвичай лише сліди висококиплячих побічних продуктів, таких як мелам, мелем, а також ще не перетворену ізоціанову кислоту. Пилоподібний
30 каталізатор у звичайному випадку виводять із фільтру через шлюз високого тиску і утилізують.

Установка може містити газоохолодник і фільтр гарячого повітря як резервне устаткування, експлуатацію якого здійснюють за схемою А–В.

Реакційний газ, який виходить з фільтра гарячого газу, змішують у кристалізаторі під тиском в діапазоні від 4 бар (абс.) до 7 бар (абс.), переважно в діапазоні від 5 бар (абс.) до 6 бар (абс.),
40 із охолодженням у скрубєрі для очищення сечовини до температури в діапазоні від 130 °C до 150 °C, переважно від 135 °C до 150 °C та промитим газом (так званим "охолоджувальним газом", склад якого є аналогічним складу газу для утворення псевдозрідженого шару), в результаті чого охолоджують його до температури в діапазоні від 150 °C до 250 °C, переважно в діапазоні від 200 °C до 250 °C, особливо переважно в діапазоні від 210 °C до 230 °C. При цьому
45 зазвичай меламін майже повністю десублімується і випадає в осад, як правило, у вигляді дрібнозернистого білого порошку.

Так, наприклад, морфологія кристалів меламіну, визначена методом растрової електронної мікроскопії (REM), аналогічна морфології кристалів сучасних технічно чистих продуктів. Спосіб визначення морфології за допомогою растрової електронної мікроскопії (REM) відомий.
50 Морфологія кристалів меламіну може бути визначена описаним далі способом. Порошок меламіну насипають на електропровідну клейку підкладку і для підвищення електропровідності зверху напилюванням наносять шар платини завтовшки 2,5 нм, після чого одержують зображення поверхні за допомогою растрового електронного мікроскопа. Прискорювальна напруга дорівнює 3 кВ, зйомку здійснюють із нахилом під кутом 13 градусів із застосуванням
55 детектора вторинної електронної емісії.

Гранулометричний склад також відповідає звичайному стандарту. Гранулометричний склад меламіну може бути визначений за допомогою лазерного дифракційного спектрометра (метод згідно зі стандартом ISO 13320). Для цього меламіновий порошок піддають сухому диспергуванню під тиском 2 бара і досліджують, наприклад, за допомогою аналізатора марки
60 Mastersizer S (компанія Malvern) із такими параметрами вимірювання: швидкість потоку газу 157

м/с; модель розсіяння 3\$A (Фраунгофер) (Fraunhofer); фокусна відстань 300 мм; робоча довжина променя 10,00 мм.

Так, наприклад, параметр d-50 (середній діаметр частинок) порошку меламіну, який можна одержати відповідним винаходів способом, дорівнює від 10 мкм до 30 мкм, а параметр d-90 дорівнює від 30 мкм до 50 мкм.

Десублімований меламін у загальному випадку за допомогою пневматичної системи подають у циклони, в яких його відокремлюють, пропускають через шлюз і транспортують далі для розфасовування.

Температура реакційного газу, який виходить із циклону для одержання меламіну ("циркуляційного газу"), становить від 200 °C до 250 °C, переважно від 210 °C до 230 °C; цей газ окрім аміаку та діоксиду вуглецю містить також залишки порошку меламіну, ізоціанову кислоту та інші побічні продукти. Кількість ізоціанової кислоти становить від 0,1 об. % до 2,0 об. %, переважно від 0,1 об. % до 1,0 об. %.

У переважній формі виконання винаходу частину цього гарячого циркуляційного газу – переважно кількість газу становить від 5 % до 50 %, особливо переважно від 10 % до 20 % відносно загальної кількості газу, що виходить із циклону – після відокремлення меламіну не пропускають через скруббер для очищення сечовини, а повертають у реактор для синтезу меламіну з псевдозрідженим шаром як газ для утворення псевдозрідженого шару ("теплий газ для утворення псевдозрідженого шару").

Відведення цього теплового газу для утворення псевдозрідженого шару може бути здійснене в будь-якому місці контуру циркуляції газу після відокремлення меламіну та перед промиванням циркуляційного газу в скруббері для очищення сечовини. Наприклад, теплий газ для утворення псевдозрідженого шару можна відводити в напрямку руху потоку безпосередньо після газодувки для подачі охолоджувального газу, яка у звичайному випадку транспортує циркуляційний газ до скруббера для очищення сечовини, і подавати у реактор для синтезу меламіну. Проте, переважно теплий газ для утворення псевдозрідженого шару відводять в напрямку руху потоку перед газодувкою для подачі охолоджувального газу, яка у звичайному випадку транспортує циркуляційний газ до скруббера для очищення сечовини, і подають у реактор для синтезу меламіну.

Залишок циркуляційного газу, тобто частину циркуляційного газу після відокремлення меламіну, яка не була відведена згідно з винаходом, у звичайному випадку за допомогою газодувки для транспортування охолоджувального газу подають до скруббера для очищення сечовини. Насамкінець залишок циркуляційного газу за допомогою скруббера, що функціонує в контурі циркуляції сечовини, охолоджують до температури в діапазоні від 130 °C до 150 °C, переважно від 135 °C до 140 °C.

У цьому апараті в звичайному випадку відбувається рекомбінація залишку ізоціанової кислоти з аміаком, у результаті чого утворюється сечовина, яку знову подають у реактор для синтезу меламіну.

Залишок охолодженого циркуляційного газу, який виходить із скруббера для очищення сечовини, після звичайного очищення, наприклад відокремлення краплинок сечовини в циклонах для сепарації сечовини, частково повертають у кристалізатор для використання як охолоджувального газу, а частково відводять як відпрацьований газ загального процесу.

Відповідний винаходів спосіб має, зокрема, такі переваги:

Застосування відповідного винаходу вищого діапазону тиску дозволяє значно зменшити питомий об'єм устаткування і спорудити установку з однією технологічною лінією, потужність якої в звичайному випадку становить щонайменше 60 000 т/рік. Завдяки підвищенню рівня тиску зменшуються виробничі об'ємні потоки і, разом із цим, питома енерговитрата (витрата енергії на тону меламіну) компресорів для газу для утворення псевдозрідженого шару та охолоджувального газу при незмінних втратах тиску в системі.

Застосування переважної форми виконання винаходу, а саме описаної вище модифікації контуру циркуляційного газу, порівняно з рівнем техніки дозволяє суттєво зменшити кількість циркуляційного газу, який раніше пропускали через газодувку для подачі охолоджувального газу, скруббер для очищення сечовини та циклон для сепарації сечовини.

Циркуляція сечовини через скруббер для очищення сечовини зменшується рівною мірою, отже, крім вищезазначеного устаткування, можна зменшити також розміри насоса (насосів) для подачі сечовини та теплообмінника.

Окрім цього, зменшується також теплове навантаження нагрівача газу для утворення псевдозрідженого шару, оскільки температура газу на виході збільшується від діапазону 140 °C до 200 °C до діапазону від 210 °C до 250 °C.

Зменшення капітальних витрат і витрат електроенергії (газодувка для подачі охолоджувального газу та насос (насоси) для подачі сечовини), а також витрат природного газу для системи нагрівання є перевагами модифікованого контуру циркуляційного газу.

Меламін, одержуваний відповідним винаходом способом, відрізняється високим ступенем чистоти, і його можна обробляти безпосередньо після одержання.

Чистота меламіну, якої можна досягти відповідним винаходом способом, визначена шляхом нефелометрії згідно зі стандартом (DIN) EN ISO 7027, становить менше ніж 15 нефелометричних одиниць каламутності (англ. Nephelometric Turbidity Unit, NTU). Каламутність зразка меламіну можна визначати, наприклад, за допомогою турбідиметра компанії HACH описаним далі способом. Закладають 14 г меламіну, 20,4 мл розчину формаліну концентрацією 30 % та 2 мл дистильованої води. Пробу нагрівають за допомогою електроенергії (нагрівальна плита або ковпак) і дають прокипіти протягом 30 секунд. Потім пробу охолоджують до температури приблизно 50 °C у термостаті, температура в якому встановлена на 35 °C, протягом 3 хвилин при періодичному перемішуванні, після чого виливають у круглу кювету і вимірюють каламутність у турбідиметрі.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання меламіну шляхом перетворення сечовини в присутності твердого каталізатора в одному чи кількох послідовно підключених реакторах у діапазоні температур від 370 °C до 430 °C, охолодження і фільтрації газу, утворюваного в процесі перетворення сечовини, відокремлення меламіну шляхом десублімації та повернення частини наявного після відокремлення меламіну газу (циркуляційного газу) в реактор або реактори, який **відрізняється** тим, що всі вищезазначені стадії здійснюють під тиском у діапазоні від 4 бар абс. до 10 бар абс., і після відокремлення меламіну відводять частину циркуляційного газу і без пропускання через скруббер для очищення сечовини подають у реактор як газ для утворення псевдозрідженого шару і подають іншу частину циркуляційного газу до скруббера за допомогою газодувки.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що каталітичний розклад сечовини і синтез меламіну здійснюють лише в реакторі з псевдозрідженим шаром.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що циркуляційний газ відводять в напрямку руху потоку перед газодувною.
4. Спосіб за пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що десублімацію здійснюють при температурі в діапазоні від 150 °C до 250 °C.

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

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