

## MASTER

### De bereiding van melamine uit ureum onder hoge druk

Thomsin, J.H.

*Award date:*  
1964

[Link to publication](#)

#### **Disclaimer**

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

#### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

#### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

T E C H N I S C H E   H O G E S C H O O L   E I N D H O V E N

S E C T I E   C H E M I S C H E   T E C H N O L O G I E

De bereiding van Melamine uit Ureum onder hoge druk.

Afstudeerverslag van : J.H.Thomsin.

Onderwerp: De bereiding van Melamine uit Ureum onder hoge druk.

Opsteller: J.H.Thomsin.

Datum: April 1964.

Doel van het onderzoek:

Het bepalen van de optimale reactiecondities bij de bereiding van Melamine uit Ureum onder druk en het zoeken naar een geschikte katalysator.

Het ontwerpen van een continu proces onder hoge druk.

Samenvatting en conclusies:

De proeven werden ladingsgewijs uitgevoerd in een roterende autoclaaf. Uit Ureum en Cyanuurzuur ( $(\text{HOCN})_3$ ) werd bij een reaktietemperatuur van  $365^\circ\text{C}$  een Melamineopbrengst van  $\pm 90\%$  bereikt, berekend op de verbruikte hoeveelheid Cyanuurzuur. Drukverhoging d.m.v. stikstof was hierbij van essentieel belang. Bij de vorming van Melamine met alleen Ureum als grondstof werd een optimale reaktietemperatuur van  $400^\circ\text{C}$  gevonden. De grootte van de druk was hierbij niet kritisch, maar toevoeging van stikstof bleek verstoppingen, door het bij de reactie als nevenprodukt gevormde Ammoniumcarbamaat, te voorkomen. Pogingen, om d.m.v. een katalysator en/of organisch dispersiemiddel de reaktietemperatuur te verlagen, leverden geen resultaat op.

Uitgaande van de bereikte resultaten bij de ladingsgewijs uitgevoerde experimenten, werd m.b.v. de uitgebreide literatuur over dit onderwerp een ontwerp voor een continue procesvoering voorgesteld.

Suggesties voor verder onderzoek:

1. Beproeven van  $\text{H}_3\text{BO}_3$  als katalysator onder atmosferische druk.
2. Zoeken naar een geschikt dispersiemiddel om een betere temperatuurverdeling in de reaktor te verkrijgen.
3. Bouwen, bedrijven en verbeteren van het procesontwerp.
4. Zoeken naar een middel om het vrijkomende water te binden en aan de reactie te onttrekken.

## Inhoudsopgave.

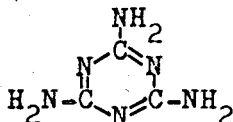
	pag.
<u>1. Inleiding.</u>	
1.1. Eigenschappen van Melamine, gebruik en produktie.	1
1.2. Bereidingsmethoden.	2
1.2.1. Bereiding uit Cyaanamide en Dicyaandiamide.	2
1.2.2. Bereiding uit Ureum.	2
1.2.3. Bereiding uit andere grondstoffen.	4
1.3. Corrosieproblemen bij de Melaminebereiding.	5
<u>2. Doel van het onderzoek.</u>	
2.1. Bepalen van de optimale reactiecondities van het ladingsgewijze drukproces.	5
2.2. Zoeken naar een geschikte katalysator voor dit proces.	5
2.3. Ontwerpen van een continu hogedruk proces op basis van Ureum.	5
<u>3. Theoretisch gedeelte.</u>	
3.1. Reaktiemechanisme.	6
3.2. Invloed van de reactiecondities.	8
<u>4. Experimenteel gedeelte.</u>	
4.1. Voorbereidende proeven; uitgangsstoffen Cyanuurzuur en Ureum.	10
4.2. Synthese van Melamine uit Ureum, zonder katalysator en/of andere reaktant.	15
4.3. Proeven met een katalysator om de reactiecondities milder te kunnen kiezen.	20
4.4. Proeven met een inert organisch dispersiemiddel om een betere temperatuurverdeling in de autoclaaf te krijgen.	24
4.5. Analysemethode.	27
<u>5. Resultaten en conclusies.</u>	29
<u>6. Opzet van een continu hogedruk proces.</u>	
6.1. Patentliteratuur.	30
6.2. Ontwerp en opstelling.	33
<u>7. Suggesties voor verder onderzoek.</u>	38
<u>8. Literatuurlijst.</u>	39

## 1. Inleiding.

### 1.1. Eigenschappen, gebruik en productie. (1,2,3.)

Melamine, of 2,4,6-Triamino-1,3,5-Triazine, is een stikstofrijke en stabiele verbinding die de laatste decennia, als uitgangsmateriaal voor allerlei chemische processen, meer en meer toepassing vindt.

De structuurformule is:



Hoewel deze stof reeds in 1834 bereid was door Liebig(4), duurde het nog een eeuw, voordat men zich op de produktie van melamine ging toelagen. Dit was omstreeks 1935 toen men ontdekte, dat de co-polymerisatieprodukten van melamine en formaldehyde bijzonder goede eigenschappen bezitten zoals: Chemische resistentie, hittebestendigheid, slijtvastheid en een hoge specifieke weerstand.

De grote stabiliteit is te danken aan de stabiele triazine-ring.

Het grootste gedeelte van de geproduceerde melamine wordt gebruikt voor de bereiding van melamine-formaldehyde-harsen.

De voornaamste toepassingen hiervan zijn:

- a. Spuitgiestoffen voor eet- en drinkgerei.
- b. Oppervlaktelagen op hout, leer en papier.
- c. Impregneren van textiel voor grotere kreukvastheid.
- d. Isolatiemateriaal.
- e. Ionenwisselaars.

Verder wordt melamine, vooral de laatste jaren, ook nog toegepast als versneller bij de rubbervulcanisatie en bij de bereiding van geneesmiddelen en hitte-bestendige verbindingen.

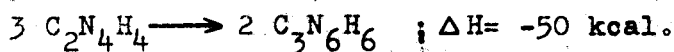
De totale wereld-produktiekapaciteit was in 1963 ongeveer 120.000 ton per jaar. Hiervan hebben de Verenigde Staten met 70.000 ton de grootste capaciteit. Het verbruik blijft hier echter  $\pm$  40 % onder, zodat de melamine-producenten op 't ogenblik slechts op 60 % van hun totale produktiekapaciteit werken. Door het feit dat men de laatste jaren steeds meer toepassingsmogelijkheden vindt voor melamine, stijgt het verbruik sinds 1961 met  $\pm$  8% per jaar. Men verwacht dat deze stijging zich in de komende 5 jaar zal handhaven.

## 1.2. Bereidingsmethoden.

De belangrijkste grondstoffen voor de melamine-bereiding zijn van oudsher cyaanamide en dicyaandiamide. Sinds 1960 wordt echter ook ureum als grondstof gebruikt. Daarnaast zijn er vele processen gepatenteerd die uitgaan van andere stikstofrijke grondstoffen, maar deze worden, voor zover bekend, nog niet op commerciële schaal uitgevoerd.

### 1.2.1. Bereiding uit Cyaanamide en Dicyaandiamide.

Dicyaandiamide ( $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(=\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$ ) is het dimeer van cyaanamide ( $\text{NH}_2 \cdot \text{CN}$ ). Deze uit kalkstikstof ( $\text{CaNCN}$ ) bereide verbindingen zijn tot op heden de belangrijkste uitgangsstoffen voor de bereiding van melamine. De exotherme reactie



wordt onder druk uitgevoerd. Opbrengsten tot 92% worden hierbij bereikt bij reaktietemperaturen boven  $200^\circ\text{C}$ .

Extra ammoniak-druk van tenminste 100 atm. is gewenst om desaminering van melamine en ongewenste nevenreacties tegen te gaan.

Door hoge eisen te stellen aan het vochtgehalte van de uitgangsstoffen en door toevoeging van andere stoffen, hetzij als katalysator, hetzij als warmtebuffer voor de reaktiewarmte, is het mogelijk een opbrengst groter dan 95 % te bereiken.

### 1.2.2. Bereiding uit Ureum.

Hoewel er sinds 1944 tientallen processen over de bereiding van melamine uit ureum ( $\text{CO} \cdot (\text{NH}_2)_2$ ) zijn gepatenteerd, worden pas vanaf 1960 enkele hiervan toegepast.

De grote moeilijkheid hierbij is de praktische uitvoering, waarbij vooral de grote corrosiviteit van ureum en zijn ontledingsprodukten een struikelblok vormt.

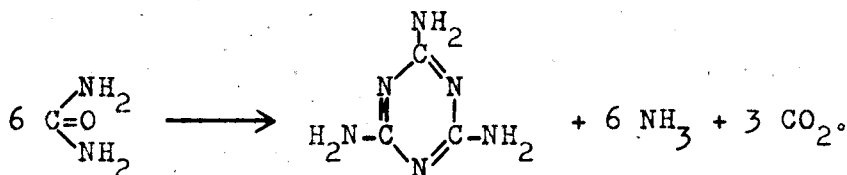
De processen zijn in te delen in 2 groepen:

- a. Processen verlopend bij verhoogde druk en meestal zonder katalysator.
- b. Processen verlopend onder normale of iets verhoogde druk en met een katalysator.

a. Drukprocessen.

Door verhitting van ureum in een corrosie-bestendige autoclaaf zijn onder goed gekozen reaktieomstandigheden melamine-opbrengsten tot 98% te bereiken.

Bijna zonder uitzondering berekent men de opbrengst met behulp van de volgende reaktie-vergelijking:



ER blijken steeds 6 grammol ureum nodig te zijn voor de vorming van 1 grammol melamine.

De reaktie-omstandigheden die worden vermeld lopen nogal uiteen. Temperaturen van 350-600°C en drukken tot 400 atm. worden genoemd. De verblijftijden die bij de continue processen worden vermeld variëren van 1 minuut tot vele uren. De continue processen worden meestal uitgevoerd in een buisreaktor om een uniforme verblijftijd te krijgen.

Katalysatoren hebben op de reaktie weinig of geen invloed. Stoffen zoals P- en B-verbindingen en NH<sub>4</sub>-zouten worden vaak toegepast om de reaktorwand tegen corrosie te beschermen. Zij vormen een dunne oppervlaktelaag, die verdere corrosie belet.

De meeste processen verlopen onder de druk van de gassen NH<sub>3</sub> en CO<sub>2</sub>, die bij de reaktie worden gevormd. Vaak wordt een extra hoeveelheid NH<sub>3</sub> gebruikt om twee redenen:

1. In continue processen als dragergas voor het transport van het sublimerende melamine,
2. Ter stabilisatie van het gevormde melamine, dat bij temperaturen boven zijn smeltpunt (354°C) ammoniak afstaat en daarbij overgaat in onbruikbare volgprodukten.

Het effect van de grotere ammoniakdruk op de opbrengst is bij temperaturen boven 360°C zeer gering. Bij lagere temperaturen (300-350°C) wordt de opbrengst er enigzins door verhoogd (5).

b. Processen verlopend onder normale of iets verhoogde druk.

Hierbij worden meestal katalysatoren gebruikt met een groot inwendig oppervlak zoals  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , montmorilloniet(5) e.a..

De gesmolten ureum wordt in een katalysatorbed gepompt en gestript met ammoniakgas. Het katalysator-bed kan zijn een fluid-bed, een vast bed of een combinatie van beide (6,7). De reactie-temperatuur is veelal iets lager dan bij de druk-processen.

Ook blijkt het mogelijk te zijn om melamine zonder katalysator en druk te bereiden, maar het grote nadeel van dit proces is de enorme hoeveelheid  $\text{NH}_3$  die hiervoor vereist is (8).

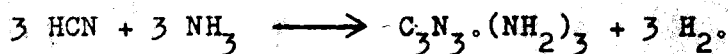
De opbrengsten<sup>bij</sup> deze processen zijn in doorsnee iets kleiner dan die welke worden bereikt bij de drukprocessen, maar waarden tot 90% worden genoemd (6,7).

1.2.3. Bereiding uit andere grondstoffen.

Van recente datum is een methode om via cyaanbromide melamine te bereiden. Het proces is ontwikkeld door de Standard Oil Company in de Verenigde Staten. (2)

Men gaat uit van HCN dat samen met  $\text{NH}_4\text{Br}$  in een elektrolyse-cel met ion-selektief membraan, bij  $40^\circ\text{C}$  wordt omgezet tot cyaanbromide ( $\text{CN}.\text{Br}$ ). Het gevormde  $\text{CN}.\text{Br}$  wordt met  $\text{NH}_3$  in een oplosmiddel (dioxaan) omgezet in cyaanamide ( $\text{CN}.\text{NH}_2$ ), dat gedurende 1 uur in een autoclaaf wordt verhit op  $190-200^\circ\text{C}$ . Hierbij treedt trimerisatie tot melamine op.

De netto-reaktie is:



Opbrengsten van 85%, berekend op het niet omgezette HCN, worden bereikt. Dit proces wordt nog niet toegepast in verband met de grote produktiekapaciteit, die reeds 40% groter is dan de huidige consumptie.

Naast de reeds genoemde grondstoffen zijn er ook gepatenteerde processen waarbij men uitgaat van andere stoffen zoals  $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$  (9),  $\text{HCN} + \text{NH}_3$  (10),  $\text{HCN} + \text{NO}$  (11) en combinaties van deze en andere stikstofhoudende verbindingen met ureum.

Een overzicht van de literatuur over melamine en de bereidingsmethoden is te vinden in literatuur-verwijzing 5.



### 1.3. Corrosieproblemen bij de Melamine-bereiding.

Ureum en zijn ontledingsprodukten zijn in vloeibare toestand en bij hoge temperatuur sterk corrosief. Hoge eisen worden dan ook gesteld aan de materialen die dienen voor de konstruktie van de reaktoren. Bovendien veroorzaakt corrosie verontreinigingen in het eindprodukt, waardoor vaak dure zuiveringsbewerkingen nodig zijn. Sporen van metalen en andere verontreinigingen hebben namelijk een funeste invloed in de polymerisatie-reakties, waar zij als inhibitors kunnen gaan optreden.

Het beste materiaal blijkt titaan te zijn. Bekledingen van de reaktorwand met alliages als Pt-Ru en HastelloyC worden bovendien als corrosie-bestendig voorgesteld, evenals de materialen grafiet, zilver, aluminium en glas.

### 2. Doel van het onderzoek.

2.1. Het bepalen van de optimale reaktiekondities en hun invloed op het reaktieverloop in een ladingsgewijsproces onder druk.

2.2. Het zoeken naar een geschikte katalysator, waardoor de reaktie bij lagere temperatuur en/of druk kan worden uitgevoerd.

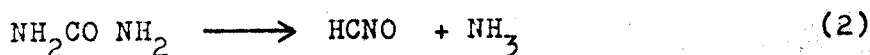
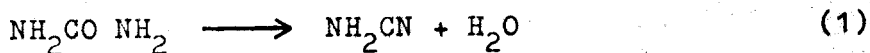
2.3. Het ontwerpen van een continu druk-proces op basis van ureum.

### 3. Theoretisch gedeelte.

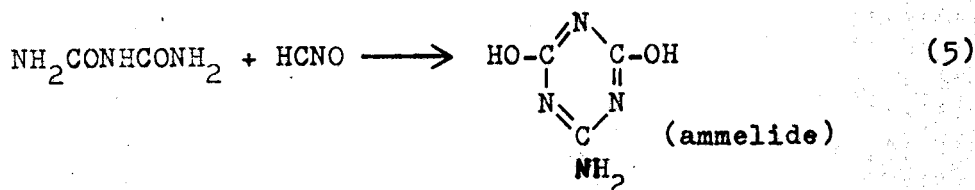
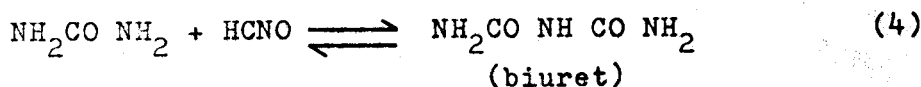
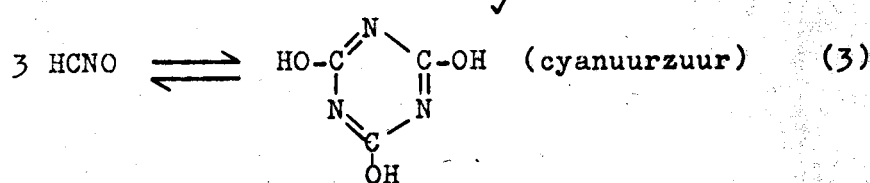
#### 3.1. Reaktiemechanisme.

Ondanks het feit dat verscheidene publikaties en een groot aantal patenten handelen over de bereiding van melamine uit ureum, is men nog steeds niet geheel zeker van het reactieverloop bij deze omzetting. Verschillende onderzoekers hebben op grond van hun experimenten, waarbij zij nauwkeurig de verschillende tussenprodukten analyseerden, een poging gedaan hiervoor een oplossing te vinden.

Bij de pyrolyse van ureum zijn in principe twee verschillende reacties mogelijk:



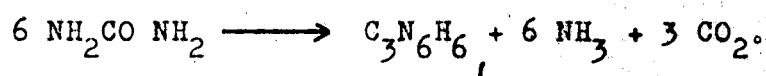
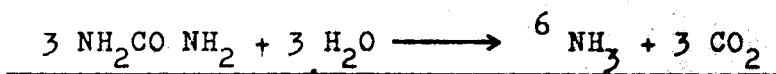
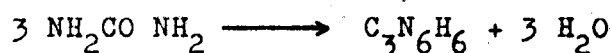
Werner(12), die het verloop van de pyrolyse van ureum bij 180-205°C bestudeerde in een open systeem, kon in de reactieprodukten biuret, cyanuurzuur, ammelide, ammoniak en cyaanzuur aantonen. Hieruit concludeerde hij dat ureum alleen volgens reactie-vergelijking (2) ontleedt:



Voor deze aanname pleit ook het werk van Matignon en Fréjacques(13). De dissociatiespanning van ureum bij 152°C is 1 atm.



Bij de aminering van cyanuurzuur tot melamine, via ammelide en ammeline, komt water vrij, dat in het systeem een belangrijke rol speelt. Het water ontleedt ureum, melamine en alle tussenprodukten in  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$ , zodat slechts maximaal de helft van het ureum in melamine kan worden omgezet:



Hunn(5) heeft de hydrolyse van melamine, in een autoclaaf bij temperaturen tussen 300 en 450°C, quantitatief onderzocht. Hieruit bleek dat melamine slechts langzaam door water wordt ontleed. De totale omzetting van het reactiewater is daarom te wijten aan de aanmerkelijk snellere hydrolyse van melamine-vormende tussenprodukten, zoals cyaanzuur, biuret en cyanuurzuur.

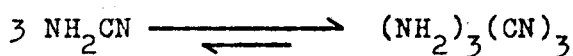
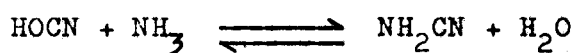
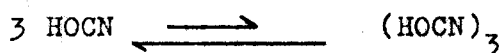
### 3.2. Invloed van de reactiecondities. (5,15)

#### a. Temperatuur.

De reaktietemperatuur heeft grote invloed op de samenstelling van het reactieprodukt.

Bij 220-260°C is de polymerisatie-snelheid van cyaanzuur het grootst. Melamine wordt bij deze temperaturen echter nog niet gevormd(5). Tussen 275 en 360°C wordt via de tussenprodukten de eerste melamine gevormd. Zelfs bij lange reaktietijden bereikt men echter slechts lage opbrengsten aan melamine, omdat het grootste gedeelte van de tussenprodukten niet doorreageert tot melamine.

Boven 360°C stijgt de melamine-opbrengst snel en wordt de daarvoor benodigde reaktietijd verkleind van uren tot enkele minuten. Hunn(5) verklaart dit door aan te nemen dat boven 360°C het reactiemechanisme verandert. Er treedt snelle depolymerisatie van cyanuurzuur op:



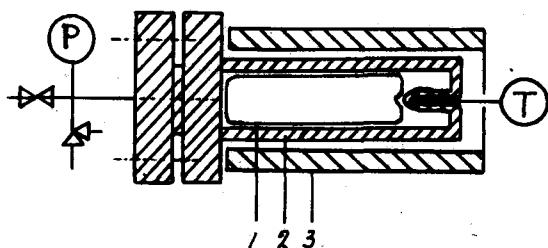


#### 4. Experimenteel gedeelte.

##### 4.1. Voorbereidende proeven; uitgangsstoffen Cyanuurzuur en Ureum.

A. Apparatuur: De experimenten werden ladingsgewijs uitgevoerd in een roterende autoclaaf met een inhoud van  $125 \text{ cm}^3$ . Om de corrosie tot een minimum te beperken, werd hiervoor een autoclaaf gekozen met een binnenwand van Remaniet HB, een materiaal dat met succes in de ureum-synthese wordt toegepast. De samenstelling is ongeveer dezelfde als van Hastelloy B, dat door de American Cyanamid Co. als zeer bestendig voor de melamine-synthese wordt voorgesteld (16).

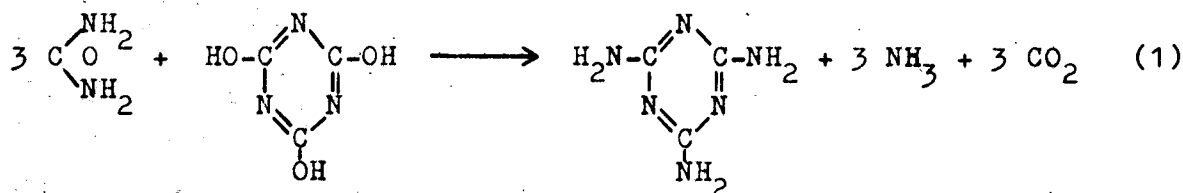
Op de autoclaaf bevond zich een manometer met Bourdonveer, een veiligheidsventiel en een afsluiter (zie fig. 1). De temperatuur werd gemeten m.b.v. een Pt-weerstandselement, opgenomen in een elektrisch meetcircuit. Dit weerstands-element werd, geïsoleerd door een glazen omhulsel, in een uitholling in het achterende van de autoclaaf gestoken.



1. glazen buis met reaktanten.
2. autoclaaf.
3. elektrische verwarmingsmantel.

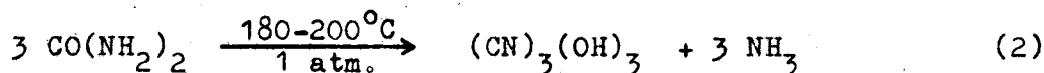
Figuur 1.

B. Experimenten: In eerste instantie werd gezocht naar een methode om op eenvoudige wijze in een drukproces melamine uit ureum te bereiden. Volgens het Office National de l'Azote (17) is het mogelijk om, uitgaande van ureum en cyanuurzuur in een Molverhouding van 3:1, melamine te bereiden met een hoog rendement. In een met zilver beklede autoclaaf van  $400 \text{ cm}^3$  wordt daartoe 28g ureum en 20g cyanuurzuur gedaan. De autoclaaf wordt gesloten en verhit tot  $320^\circ\text{C}$ , waarbij door de gassen  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$ , die bij de reactie ontstaan, een druk wordt ontwikkeld van  $\pm 80 \text{ at}$ . Na een reaktietijd van 30 min. op  $320^\circ\text{C}$  wordt de autoclaaf weer gekoeld tot kamertemperatuur. Het resultaat is een melamine-opbrengst van 98,7% berekend volgens:



Om bovenstaand voorbeeld na te kunnen werken, moest allereerst het benodigde cyanuurzuur worden bereid.

Dit geschiedde door ureum gedurende 7½ uur bij een temperatuur tussen 180 en 200°C in o-Cresol te refluxen (18).



Na affiltreren en wassen met ethylalcohol, werd het cyanuurzuur in een vacuümdroogstoof enige uren bij 80°C gedroogd.

Uit een titratie met 0,1n natronloog volgens Hantzsch (19) bleek, dat het cyanuurzuur een zuiverheid bezat van praktisch 100%.

Het cyanuurzuur en ureum werden in een pyrex-glazen cilindervormige buis in de autoclaaf gebracht, om direct contact van de reaktanten met de autoclaafwand te voorkomen en daardoor de corrosie tot een minimum te beperken.

Bij de berekening van de benodigde hoeveelheden ureum en cyanuurzuur werd rekening gehouden met de verkleining van het werkelijke reaktorvolume door de glazen buis. Dit geschiedde om per cm<sup>3</sup> reaktorvolume een zelfde hoeveelheid van de reaktanten te gebruiken als in het beschreven voorbeeld.

In tabel I zijn de resultaten van enige proeven weergegeven, alle uitgevoerd bij 365°C, hoewel een reaktietemperatuur van 320°C in de bedoeling lag. Later bleek echter dat de temperatuurmeter steeds te laag aanwees (§ 4.2). De opwarmtijd bedroeg ± 1 uur en de reaktietijd 30 minuten. Het verschil tussen de proeven onderling is alleen de stand van de glazen buis, die bij proef 1 was geplaatst met de vulopening gericht naar het afsluitstuk van de autoclaaf en bij proef 2 juist andersom. Bij proef 3 werden de reaktanten rechtstreeks in de autoclaaf gebracht.

Tabel I.            Reaktietemperatuur: 365°C.  
                          Reaktietijd: 30 min. op 365°C.

Proef	Ureum in g	Cyan.z. in g	P <sub>ontw.</sub> in at	Reaktie- prod g	Ammel. in %	Melamine in %	Desam. in %	Rendem. in %
1	7,8	5,6	45	5,0	-	30	67	27
2	7,5	5,4	40	4,9	5	25	70	23
3	8,8	6,3	1	4,0	29	11	59	7

Hierin is: P<sub>ontw.</sub>: druk van de ontwikkelde reaktiegassen.

Ammel.: tussenprodukten zoals Cyanuurzuur, Ammelide en Ammeline.

Desam.: volgprodukten (desamineringsprod.) Melam, Melem en Melon.

Bij proef 3 kon de druk niet worden afgelezen, omdat de manometer verstopt was met een kleurloze kristallijne stof, die later Ammoniumcarbamaat ( $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ ) bleek te zijn.

De stand van de glazen buis (proeven 1 en 3) bleek niet erg belangrijk te zijn. In beide gevallen had zich het gevormde Melamine, in praktisch zuivere vorm, afgezet in de glazen buis aan de kant van de afsluiter. Het plaatsen van de glazen buis met de opening gekeerd naar het bodemgedeelte van de autoclaaf, zoals bij proef 2 is gebeurd, heeft echter het voordeel dat alle gevormde Melamine zich afzet in de glazen buis. Hierdoor kan de Melamine met de glazen buis gemakkelijk quantitatief uit de autoclaaf worden verwijderd.

Ondanks dit voordeel bleek, dat ook bij de proeven waarbij een glazen buis werd gebruikt zich op het afsluiter-gedeelte van de autoclaaf witte doorschijnende korsten afzetten, die in meerdere of mindere mate de manometer en afsluiter verstopten.

Spoedig bleek dat deze kristallijne stof een verbinding is van de gasvormige reaktieprodukten  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$ . Deze stof, Ammoniumcarbamaat geheten, heeft een zeer grote dampspanning bij hogere temperaturen. Verhit men de kristallen onder atmosferische druk tot 60°C, dan sublimeert de stof in korte tijd volledig en gaat daarbij over in  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$  in een Molverhouding van 2:1.

Het zich plaatselijk afzetten van het gevormde Melamine in de glazen buis en het Ammoniumcarbamaat in de autoclaaf, beide aan de kant van de afsluitflens, werd veroorzaakt door de inhomogene temperatuur-verdeling in de autoclaaf.



Het afsluitstuk met daaraan de manometer, het naaldventiel en het veiligheidsventiel (zie fig. 1), bevond zich buiten de elektrische oven en bereikte daardoor een aanmerkelijk lagere temperatuur dan het cilindervormige deel van de autoclaaf. Hierop wijst ook het feit dat de desamineringsprodukten, die worden gevormd bij de hoogste temperaturen, voornamelijk in het tegenovergestelde en hetere deel van de autoclaaf waren te vinden.

Uit de resultaten van de drie proeven in tabel I blijkt dat de opbrengst aan Melamine ver onder de verwachte waarde van 98,7% bleef. Opmerkelijk is echter de grote hoeveelheid desamineringsprodukten. Men zou kunnen veronderstellen, dat het reeds gevormde Melamine, onder afgifte van  $\text{NH}_3$ , voor een groot gedeelte hierin is overgegaan. Hiervoor spreken echter niet de lage waarden van de ontwikkelde druk ( $\pm 40$  at).

In een poging om door extra druk op het systeem te zetten desaminering te gen te gaan, werden enkele proeven genomen waarbij, nadat het ureum en het cyanuurzuur in de autoclaaf waren gebracht, stikstof met een druk van 40 at in de autoclaaf werd geperst.

In tabel II zijn de resultaten van deze proeven opgenomen.

Tabel II.      Reaktietemperatuur:  $365^\circ\text{C}$  <sup>x)</sup>  
 Reaktietijd: 30 min. (uitgez. proef 2)  
 Stikstofdruk: 40 at (bij  $20^\circ\text{C}$ )

Proef	Ureum in g	Cyan.z. in g	Druk at	Reaktie- prod. g	Ammel. in %	Melamine in %	Desam. in %	Rendem. in %
1	7,5	5,3	164	5,8	-	78	21	87
2	7,5	5,3	163	8,4	-	$\pm 6^{-}$	-	-
3	7,4	5,3	154	6,0	7	85	75	98

-): Monsters met een Melamine-gehalte van minder dan 15% zijn niet betrouwbaar te analyseren (zie § 4.5).

Bij proef 2 werd de autoclaaf na het opwarmen tot  $365^\circ\text{C}$  direkt daarna weer afgekoeld tot kamertemperatuur in  $\pm 2$  uur.

Na analyse van het reaktieprodukt bleek dat er praktisch geen omzetting van ureum had plaatsgevonden. Waarschijnlijk is de reaktietijd (1 á 2 min op  $365^\circ\text{C}$ ) te kort geweest om voldoende reaktie te geven.

x): Ook nu was de bedoeling  $320^\circ\text{C}$ . Bij ijking enige tijd later bleek de werkelijke reaktietemperatuur echter  $365^\circ\text{C}$  te zijn geweest.

Het toevoegen van extra stiktofdruck bleek op twee manieren een grote verbetering te zijn:

a. Zoals in tabel II te zien is (proeven 1 en 3), werden onder dezelfde omstandigheden als bij de voorgaande proeven (tabel I), hiermee veel betere Melamine-opbrengsten bereikt. Blijkbaar is het dus bij deze reactie mogelijk om de desaminering door drukverhoging tegen te gaan.

Opmerkelijk is ook de grote drukontwikkeling. Daar  $N_2$  als een vrijwel ideaal gas is te beschouwen, kan men m.b.v. de ideale gaswet berekenen, dat de partiaaldruk van  $N_2$  bij  $365^\circ C \pm 85$  at moet zijn. Als men deze waarde aftrekt van de totaal ontwikkelde druk, dan ziet men dat de druk van de reaktiegassen ongeveer zo groot was als voorspeld werd in de literatuur (17).

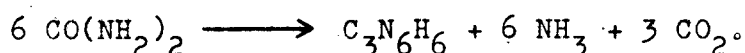
b. Verstoppingen van de manometer kwamen niet meer voor. Hoewel het moeilijk is hiervoor een verklaring te geven, kan men zich indenken dat de kristallisatie-snelheid van het ammoniumcarbamaat, m.a.w. de trefkans van 2 molekulen  $NH_3$  met 1 molekuue  $CO_2$ , verkleind wordt door de verdunning met de  $N_2$ -molekulen.

Opmerking: De temperatuurmeting werd later geijkt (§ 4.2), waarbij bleek dat de temperatuur, die werd ingesteld op  $320^\circ C$ , in werkelijkheid steeds ongeveer 45-50 graden hoger is geweest. Het is daarom ook begrijpelijk dat een belangrijke desaminering optrad, die bij de vermeende  $320^\circ C$  niet verwacht kon worden. Desaminering treedt namelijk pas op bij temperaturen hoger dan  $\pm 350^\circ C$  (zie § 3.2).

✓

4.2. Synthese van Melamine uit Ureum, zonder katalysator en/of andere reaktant.

Nadat de proeven om met behulp van cyanuurzuur en ureum in een autoclaaf melamine te bereiden, zij het met toevoeging van extra stikstof, tot bevredigende resultaten hadden geleid, werd onderzocht of dit ook zonder cyanuurzuur mogelijk is. In plaats van cyanuurzuur en ureum werd hierbij uitgegaan van een twee maal zo grote hoeveelheid ureum:



In tabel III zijn de resultaten van enige proeven weergegeven.

Bij de proeven 1, 2 en 3 werd de autoclaaf pas geopend, nadat hij was afgekoeld tot kamertemperatuur.

Nadat het reactieproduct uit de reaktor was verwijderd, werd het ammoniumcarbamaat in  $\pm$  2 uur afgedampt door verhitting in een droogstoof bij  $80^\circ\text{C}$ .

Daarna werd de rest van het reactieproduct geanalyseerd (zie § 4.5).

Omdat het ammoniumcarbamaat vooralsnog als een hinderlijk bijproduct werd beschouwd, werd bij de proeven 4, 5 en 6 de druk van de autoclaaf tijdens het afkoelen bij  $\pm 100^\circ\text{C}$  afgelaten. Hierdoor konden het gevormde  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$  met de aanwezige  $\text{N}_2$  grotendeels ontsnappen, voordat kristallisatie van ammoniumcarbamaat optrad. (dampsp. van  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$  bij  $60^\circ\text{C}$  is 1 at)

Tabel III.      Reaktietemperatuur:  $365^\circ\text{C}$ .  
 Reaktietijd: 30 min. op  $365^\circ\text{C}$ .  
 Stikstofdruk: 40 at. (bij  $20^\circ\text{C}$ )

Proef	Ureum in g	Druk at	Reactie- prod. g	Ammel. in %	Melamine in %	Desam. in %	Rendem. in %	Opmerkingen.
1	15,4	190	9,6	8	12	79	21	
2	15,4	173	6,4	8	$\pm$ 4	86	$\pm$ 5	te weinig Mel.
3	15,7	187	7,0	1	$\pm$ 5	93	$\pm$ 6	voor goede ana- lyse.
4	14,9	195	6,7	7	9	82	12	
5	15,7	184	6,8	-	13	85	16	
6	14,9	190	4,4	-	97	1	83	temp. $365^\circ\text{C}$ .

Zoals uit tabel III blijkt, is het onder dezelfde reactie-omstandigheden als bij de voorgaande proeven (tabel II) niet mogelijk om rechtstreeks uit ureum melamine te bereiden met opbrengsten die van dezelfde grootte zijn.

Een uitzondering vormt het resultaat van proef 6. Tijdens de reactie, waarbij de temperatuur door een elektrische regelaar op  $365 \pm 10^{\circ}\text{C}$  werd gehouden, trad in het temperatuur-meetcircuit een defekt op. Hierdoor zijn van deze proef reactie-temperatuur en - tijd niet bekend. Door het uitvallen van de automatische regeling is de temperatuur opgelopen en waarschijnlijk beduidend hoger geweest dan  $365^{\circ}\text{C}$ . De reactie-gassen werden tijdens het afkoelen afgelaten op het moment dat de manometer nog  $\pm 115$  at aanwees.

In verband met het gunstige resultaat van proef 6, werd aan de hand van bovengenoemde, min of meer vage gegevens, getracht deze proef zo snel mogelijk te herhalen.

Hierbij werd gekeken naar de invloed van:

- a. Het moment waarop de reactiegassen worden afgelaten,
- b. Hogere reactie-temperaturen.

De resultaten van de proeven die hierop een antwoord zouden moeten geven zijn opgenomen in tabel IV.

De 7 proeven zijn daarom niet alle onder dezelfde reactiecondities uitgevoerd.

Tabel IV.

Proef	Ureum in g	$\text{N}_2$ -druk in at	Tot.druk in at	$T_{\text{max.}}$ $^{\circ}\text{C}$	Tijd min	Reakt. prod.g	Mel. %	Rendem. in %	Opmerkingen.
1	15,0	40	177	365	30	6,5	11,3	14,0	$P_A = 115$ at
2	15,3	40	190	365	27	6,7	13,4	16,8	$P_A = 80$ at
3	15,0	40	210	-	-	4,5	96,2	82,4	T-meting defekt.
4	15,3	40	215	400	$\pm 5$	5,2	96,1	93,3	
5	15,2	40	204	410	$\pm 2$	5,0	95,1	89,5	$P_A = 40$ at
6	15,0	1	(82)	400	$\pm 2$	-	90,3	-	Verstopt
7	15,5	1	21	365	30	6,0	12,1	13,4	

Bij de proeven 1 en 2 werd de invloed van de druk op het moment van aflaten van de reactiegassen ( $P_A$ ) onderzocht. Het blijkt dat het aflaten van de reactiegassen, zoals verwacht kon worden, geen invloed heeft op het uiteindelijke resultaat. Het is slechts een hulpmiddel om te voorkomen dat men last ondervindt door mogelijke verstoppingen door ammoniumcarbaat bij lagere temperaturen.

Proef 3 is een mislukte poging om bij hogere reaktie-temperatuur te werken. Ook ditmaal raakte de temperatuurmeting defekt.

Opmerking: Om meer zekerheid te verkrijgen over de werkelijk in de autoclaaf heersende temperatuur tijdens de reaktie, werd hierna de temperatuur-meting geijkt, zoals beschreven is aan het eind van deze paragraaf.

Het was wel duidelijk dat voor een goede melamine-opbrengst temperaturen van het niveau van de met de gebruikte apparatuur maximaal bereikbare moesten worden toegepast. Daarom werd besloten om met een maximale opwarmingsnelheid te werken en, nadat de totaaldruk tot  $\pm 190$  at was opgelopen, het opwarmen gedurende nog eens 30 minuten voort te zetten.

Dit werd uitgevoerd in de proeven 4 en 5. Het maximale vermogen van de elektrische verwarmingsoven, waarin het cilindervormig deel van de autoclaaf steekt, is 3 kW. De maximaal bereikbare temperatuur bleek  $\pm 400^{\circ}\text{C}$  te zijn.

De druk van 190 at werd bereikt bij een temperatuur van  $\pm 360^{\circ}\text{C}$  waarna de temperatuur in 30 minuten opliep tot  $\pm 400^{\circ}\text{C}$ . De maximale temperatuur werd slechts enkele minuten, voordat de verwarming werd uitgeschakeld, bereikt.

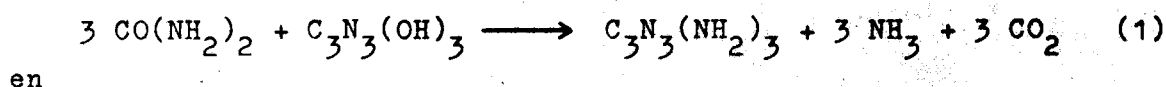
Zoals uit tabel IV blijkt werden bij deze hoge reaktie-temperaturen goede opbrengsten verkregen. Bij proef 4 werd evenals bij de proeven 1 en 3, de druk afgelaten bij  $\pm 180^{\circ}\text{C}$  (115 at). In het geval van proef 5 werd nogmaals de invloed van het al of niet afdrukken van de reaktie-gassen beproefd. Hierbij werd de druk pas bij kamertemperatuur afgelaten en zoals uit tabel IV blijkt, levert dit geen noemenswaardige verandering op. Nadat bij reaktietemperaturen van  $\pm 400^{\circ}\text{C}$  in de proeven 3, 4 en 5 opbrengsten van  $\pm 90\%$  waren bereikt, werd nagegaan of hierbij de drukverhoging door  $\text{N}_2$  even essentieel is als bij de reaktie van cyanuurzuur met ureum. Dit werd uitgevoerd bij 365 (proef 7) en bij  $400^{\circ}\text{C}$  (proef 6). In tegenstelling tot de voorgaande proeven werd hierbij geen extra  $\text{N}_2$  toegevoegd.

Bij proef 6 bleek na opening van de autoclaaf de glazen buis tijdens de reaktie te zijn gesprongen. Omdat zowel de manometer als de afsluiter volledig waren verstopt, kon de druk bij deze reaktie niet worden afgelezen. De opbrengst kon niet worden berekend, omdat te veel van het reaktieproduct verloren ging bij het schoonmaken van de afsluitflens van de autoclaaf. Van een monster van 1 g werd het melamine-gehalte bepaald.

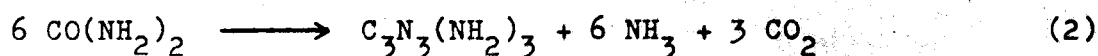
Daar men zonder grove fout mag aannemen dat dit gehalte (90,3%) representatief is voor het gehele reactieprodukt, volgt hieruit dat de drukverhoging op deze reactie weinig of geen invloed heeft. In ieder geval is van een dermate grote invloed als bij de reactie van cyanuurzuur met ureum geen sprake. Belangrijk bleef echter ook nu de drukverhoging, omdat hierdoor het produkt veel gemakkelijker uit de autoclaaf kon worden verwijderd en verstoppingen zo goed als niet optraden.

Ook bij de lagere temperatuur van  $365^{\circ}\text{C}$  heeft drukverhoging op het resultaat van de reactie geen invloed, wat blijkt uit een vergelijking van de proeven 1 en 7.

Een mogelijke verklaring van de verschillende invloed van drukverhoging op de reacties:



en



kan als volgt luiden:

Bij het verloop volgens reactievergelijking (1) komen per grammol melamine 6 grammol gasvormige nevenprodukten vrij. Een verloop volgens vergelijking (2) levert echter 9 grammol  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$ . Daar melamine de neiging vertoont om bij temperaturen hoger dan  $\pm 350^{\circ}\text{C}$   $\text{NH}_3$  af te staan, is het waarschijnlijk dat drukverhoging in het geval van reactie (1) meer invloed zal hebben, wat betreft het tegengaan van deze desaminering, dan bij reactie (2).

#### Conclusie:

Uit de experimenten uitgevoerd in een autoclaaf bleek het mogelijk te zijn om rechtstreeks uit ureum melamine te bereiden, met een opbrengst van 90 à 93 %. Bovendien is het te verwachten dat dit, door betere methoden om het produkt quantitatief uit de reaktor te verwijderen, opgevoerd kan worden tot  $\pm 96$  %.

De meest gunstige reactie-temperatuur is  $400^{\circ}\text{C}$ . Hogere temperaturen konden met de gebruikte apparatuur niet worden onderzocht. Van een bepaalde reaktietijd kan men bij dit proces, in tegenstelling tot een continue procesvoering, moeilijk spreken, omdat de reaktanten met de reaktor werden opgewarmd en afgekoeld.

Daar echter bij de temperaturen lager dan  $400^{\circ}\text{C}$  de opbrengsten veel lager waren, is het te verwachten dat het grootste gedeelte van de omzetting zich voltrokken heeft in de paar minuten dat de reaktor zich op een temperatuur van  $\pm 400^{\circ}\text{C}$  bevond.

Ijking van de temperatuurmeting:

Dit geschiedde door de autoclaaf te vullen met voldoende water om volledige verdamping te voorkomen en de, m.b.v. de afgelezen druk en de bekende temperatuur-druk-relatie van verzadigde waterdamp, gevonden temperatuur te vergelijken met de waarden aangegeven door het temp.-meetinstrument.

Het bleek dat de temperatuur van  $320^{\circ}\text{C}$ , bij de opwarm-en reaktietijd die bij de proeven gebruikelijk waren, in werkelijkheid steeds  $\pm 45$  graden hoger is geweest.

De oorzaak van deze fout is tweëerlei. De eerste en grootste fout was een verkeerde nulpuntsinstelling van de temperatuurmeter. Deze kon worden verholpen door in het elektrisch meetcircuit een variabele weerstand van  $0-10\ \Omega$  op te nemen, waardoor de totale afwijking met ongeveer 30 graden kon worden verminderd. De weerstand werd zo ingesteld, dat de temperatuurmeter bij het begin van de opwarmperiode ook werkelijk de omgevingstemperatuur van de autoclaaf aanwees.

De tweede en tevens permanente afwijking van 10-15 graden was te wijten aan de grote warmte-overgangsweerstand tussen het inwendige van de autoclaaf en het temperatuur-meetpunt.

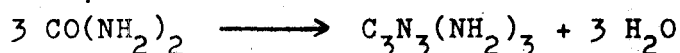
De temperaturen, vermeld in de tabellen, zijn opgegeven met de werkelijke waarde, verkregen na correctie m.b.v. een ijkgrafiek.

4.3. Proeven met een katalysator om de reactiecondities milder te kunnen kiezen.

Na een uitgebreide studie van de patentliteratuur over de bereiding van melamine op basis van ureum onder druk, bleek dat de resultaten zoals die zijn vermeld in § 4.2 overeenstemmen met wat andere onderzoekers hebben gevonden. Zonder katalysator en in een gesloten systeem kan bij temperaturen variërend van 350-600°C uit ureum melamine worden bereid. Uit een combinatie van alle gegevens uit de literatuur blijkt duidelijk dat 400°C voor deze omzetting de meest ideale reactie-temperatuur is. De melamine-vorming begint op te treden boven 360°C.

Vrij lange reaktietijden zijn bij deze temperatuur nodig om een redelijke opbrengst te verkrijgen. Met stijgende temperatuur neemt de omzettingssnelheid toe, waartegenover staat dat ook de desamineringssnelheid van het gevormde melamine toeneemt.

Een geschikt compromis blijkt 400°C te zijn zoals dat b.v. duidelijk blijkt uit de gegevens van een patent van de American Cyanamid Co. (20). Zoals reeds eerder werd vermeld, is het tot voor kort niemand gelukt om bij de synthese van melamina uit ureum volgens



een opbrengst van meer dan 50 % te bereiken (5). Het gevormde water ontleedt namelijk zowel ureum en melamine als de tussenprodukten volledig onder de vorming van  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$ .

Bij bestudering van de literatuur, voor het merendeel inde vorm van patenten, viel een Japans patent op (21) dat de indruk wekte op twee manieren met de algemene opvattingen over de synthese van melamine uit ureum te willen breken:

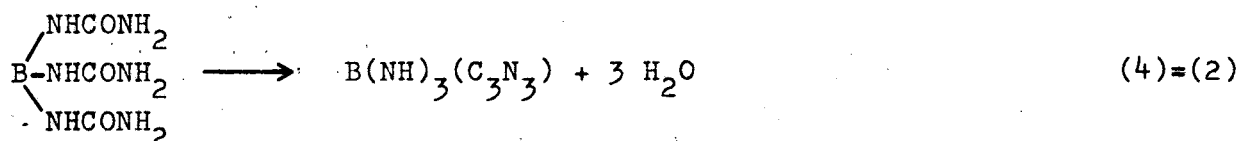
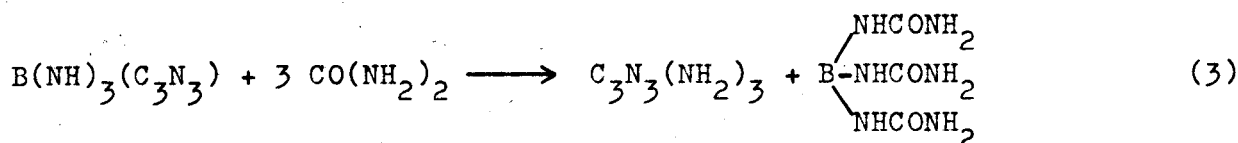
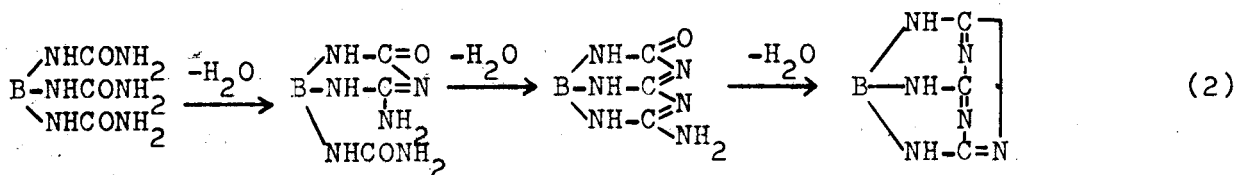
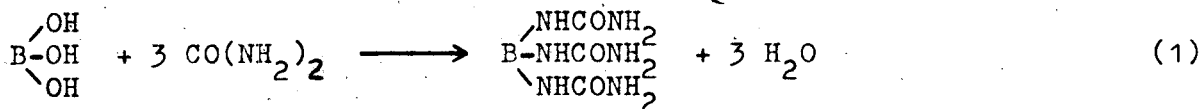
a. Door toevoegen van een katalysator in de vorm van  $\text{H}_3\text{BO}_3$  of  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  zou het mogelijk zijn om uit 100 kg ureum 66 kg melamine te bereiden.

D.w.z. een opbrengst van 188 % of 94 % berekend op bovenstaande reactievergelijking. De hoeveelheid  $\text{H}_3\text{BO}_3$  hiervoor nodig is 5 kg.

b. Deze in een autoclaaf uitgevoerde reactie zou bij een reactie-temperatuur van 180 tot 200°C verlopen.

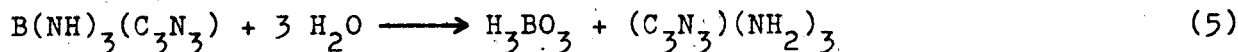
De rol van de katalysator wordt als volgt voorgesteld:



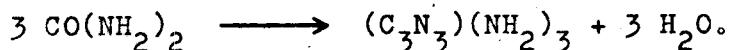


enz.

en tenslotte



Netto reactie:



Na bestudering van het origineel, uitgegeven in het Japans, kon worden opgemaakt dat reactie (1) begint bij  $\pm 150^\circ\text{C}$ . Reactie (2) zet in als de temperatuur gestegen is tot  $160^\circ\text{C}$ . De opwarmperiode bedraagt ongeveer 90 minuten, waarna de temperatuur gedurende 30 min. tussen  $180$  en  $200^\circ\text{C}$  wordt gehouden om de melamine-vormende reacties (3) en (5) af te laten lopen.

Daar uit de vullingsgraad niet duidelijk werd welke drukken tijdens de reactie worden ontwikkeld, werd dit bij de proeven mede onderzocht. In tabel V zijn de resultaten weergegeven van de proeven die werden uitgevoerd in een autoclaaf met een inhoud van  $1000 \text{ cm}^3$ .

Tabel V.

Proef	Ureum g/ml	T <sub>max</sub> °C	Opwt. min.	Reakt. tijd min.	P <sub>ont.</sub> at	Ureum %	Amm. %	Mel. %	Rend. %	Opmerkingen.
1	0,1	200	45	120	10	95	-	-	-	geen omzett.
2	0,1	200	60	30	15	64	11	4	10	
3	0,2	200	75	30	25	69	-	-	-	
4	0,3	200	40	30	30	83	-	-	-	
5	0,1	250	70	30	77	28	33	3	9	
6	0,2	350 <sup>x</sup> )	85	± 3	(70)	18	3	54	76	verstopping
7	20 g	200	30	30	11	85	3	1	-	kat: 2 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>

x): De werkelijke temperatuur is niet bekend, maar ligt tussen 350 en 400°C.

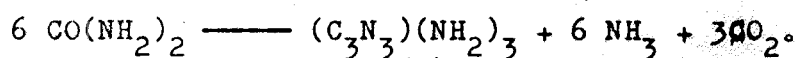
Bovenstaande resultaten zijn uitgedrukt in gewichtspercentages van de hoeveelheid ureum waarvan werd uitgegaan.

Daarbij is: Ureum in % = Het percentage ureum dat niet is omgezet. Dit wordt gevonden door bepaling van het gedeelte dat in een bepaalde hoeveelheid water oplost, die gelijk is aan het gewicht van het reactieprodukt.

Amm. in % = De slecht in water oplosbare tussenprodukten cyanuurzuur, ammeline en ammeline, die bij de melamine-bepaling worden afgefiltreerd (4.5).

Mel. % = melamine percentage. ✓

Rend.% = De opbrengst aan Melamine in % berekend op de reactie:



Conclusie: Met de resultaten vermeld in tabel V kan beslist niet tot een gunstig effect van de katalysator op de omzetting worden besloten. Ook bij de proeven met verschillende vullingsgraad van de reaktor (no. 2, 3 en 4) is er geen waarneembare invloed op de opbrengst te ontdekken.

De invloed van hogere reactie-temperatuur (no 4, 5 en 6) is in zoverre gunstig, dat bij hogere temperatuur, tussen 350 en 400°C, van een redelijke opbrengst sprake is. Daar dezelfde resultaten bij deze temperaturen kunnen worden bereikt zonder toevoeging van H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (zie 4.2) en er bovendien geen sprake is van een opbrengst van meer dan 100 %, kan men hieruit slechts de conclusie trekken, dat H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> niet als katalysator, in de melamine-synthese onder hoge druk, gebruikt kan worden.

Een groot nadeel, t.o.v. de methode zonder  $H_3BO_3$ , vormde bovendien het feit dat bij de hogere temperaturen (no. 5 en 6) de autoclaaf zeer moeilijk open te krijgen was. Waarschijnlijk was dit te wijten aan de overgang van  $B_2O_3$  in een glasachtige toestand. Het reactieproduct, dat zeer hard was, had zich a.h.w. als een soort kit afgezet op het afsluitstuk en de wand van de autoclaaf.

4.4. Proeven met een inert organisch dispersiemiddel om een betere temperatuur-verdeling in de autoclaaf te krijgen.

Bij endotherme reacties uitgevoerd in een autoclaaf, waarbij de verwarming van buitenaf moet geschieden, is het onvermijdelijk dat er een temperatuurgradiënt in de reaktor optreedt.

Daar het gevormde melamine bij temperaturen boven zijn smeltpunt ( $354^{\circ}\text{C}$ ) de neiging vertoont onder ontwikkeling van  $\text{NH}_3$  over te gaan in desamineringsprodukten, is het duidelijk dat een hete reaktorwand hierdoor een ongunstige invloed kan hebben. Door betere menging van de reaktorinhoud kan deze ongunstige invloed verkleind worden. Het verbeteren van de menging kan bereikt worden door het gebruik van een organische vloeistof als dispersie-middel voor het ureum (22).

De vloeistof heeft een betere warmtegeleiding dan de aanwezige gassen en voorkomt bovendien samenklonteren van ureum en de reactieprodukten. Hierdoor wordt het mogelijk een dermate homogene temperatuur-verdeling in de autoclaaf te verkrijgen, dat de invloed van een te lang contact met de reaktorwand sterk <sup>wordt</sup> verkleind. Bovendien is het hierdoor ook mogelijk bij lagere reactie-temperatuur te werken. Een opbrengst van 80 tot 90% kan worden bereikt bij reactie-temperaturen tussen  $250$  en  $300^{\circ}\text{C}$ .

Daar praktisch alle organische vloeistoffen bij temperaturen boven  $300^{\circ}\text{C}$  ontleden (thermisch kraken), zijn als eventueel dispersie-middel alleen geschikt hoogkokende vloeistoffen die inert zijn bij de reactiecondities waaronder gewerkt wordt.

Volgens het betreffende patent (22) zijn hiervoor het meest geschikt:

Dekahydronaftaleen (Dekalien) =  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ; kpt.  $\pm 190^{\circ}\text{C}$ .

Tetrahydronaftaleen (tetralien) =  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ ; kpt.  $207,6^{\circ}\text{C}$ .

Dowtherm = 73,5 % diphenyloxyde + 26,5 % diphenyl; kpt.  $260^{\circ}\text{C}$ .

Daar in deze vloeistoffen ureum en zijn ontledingsprodukten in gedispergeerde vorm zijn te houden, wordt hiermee tevens een mogelijkheid geschapen om het proces continu uit te voeren. De organische vloeistof kan dan namelijk tevens dienen als transportmiddel van het gevormde melamine, dat later kan worden afgescheiden.

In enkele proeven waarvan de resultaten vermeld zijn in tabel VI, werd de invloed van Dekalien op de reactie onderzocht. De gewichtshoeveelheid dekalien was daarbij evengroot als de hoeveelheid ureum.

De percentages ureum en ammoniumcarbamaat in het eindprodukt konden niet worden bepaald, omdat direkt na de reactie het dekalien werd verwijderd door wassen met methanol en affiltreren.

Hierdoor werden tevens het grootste gedeelte van het ureum en het ammoniumcarbamaat in de methanol opgelost en hiermee weggespoeld.

Tabel VI.

Proef	Ureum g/ml	T <sub>max</sub> °C	Reakt. tijd min	Pont. at	Ammel. %	Melamine %	Rendem. %	Opmerkingen
1	0,1	250	20	30	15	4	11	
2	0,2	250	20	75	13	3	9	massa bij 80°C nog vloeibaar
3 <sup>x)</sup>	0,3	250	20	-	5	4	8	
4	0,1	300	15	101	31	-	-	
5	0,2	300	15	189	33	6	16	
6	0,2	300	30	170	31	5	15	
7	0,2	350	15	280	4	27	77	
8	0,2	200	30	35	-	-	-	geen omzetting

x): Druk niet gemeten. Manometer kon niet worden gebruikt, omdat de autoclaaf voor meer dan de helft was gevuld.

Conclusie: Door bovenstaande resultaten wordt de bewering, dat het mogelijk is om door toevoeging van dekalien aan het ureum in een autoclaaf bij temperaturen tussen 250 en 300°C melamine te bereiden met een opbrengst van 70 à 80 %, geenszins gestaafd.

Ook is de invloed van de vullingsgraad van de autoclaaf en de daarmee samenhangende grootte van de ontwikkelde druk op de opbrengst, niet waar te nemen (proeven 1, 2 en 3).

Wel is duidelijk een temperatuursinvloed aanwezig, wat blijkt uit een vergelijking van de resultaten van de proeven 2, 5 en 7. De goede opbrengst van proef 7 werd echter bereikt bij een reactie-temperatuur van 350°C. Een nadeel is bovendien dat dekalien bij deze temperatuur ontleedt, wat extra zuiveringsbewerkingen eist en een verlies aan dekalien betekent.

Een poging om zowel dekalien als  $H_3BO_3$  aan het ureum in de autoclaaf toe te voegen (proef 8), had geen succes.

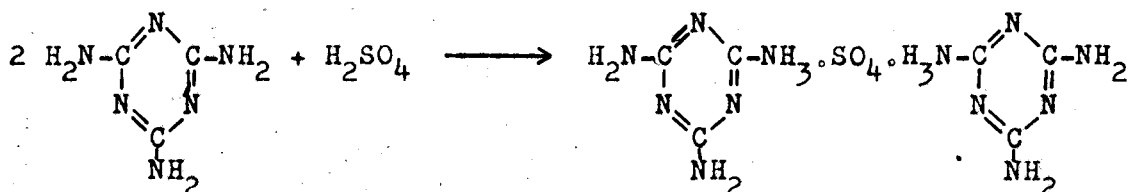
Met het oog op een eventuele continue doorvoering van het proces, kon toch iets positiefs tijdens de uitvoering van bovenstaande proeven worden opgemerkt. Bij proef 2 werd de rotatie van de autoclaaf tijdens het afkoelen gestaakt, terwijl de temperatuur van de autoclaaf nog  $\pm 80^\circ C$  bedroeg.

Bij het openen van de autoclaaf, die intussen verder was afgekoeld tot kamertemperatuur, bleek dat de gehele reaktorinhoud zich had verzameld in het diepste gedeelte van de autoclaaf. Daar de autoclaaf roteert met zijn lengteas in horizontale richting wil dit zeggen aan een zijde van de cylinder.

Omdat het reaktiemengsel, bij de proeven waarbij de rotatie niet tijdens het afkoelen werd gestaakt, zich steeds als een vaste korst had afgezet die was verdeeld over de gehele reaktorwand, kan men concluderen dat het reaktiemengsel zich boven  $80^{\circ}\text{C}$  in een min of meer vloeibare toestand bevond. Dit kan belangrijk zijn voor een continue werkwijze, omdat daarbij het transporteren van het reactieproduct uit de reaktor vaak een groot probleem vormt. Bovendien geschiedt de verdere verwerking die daarop volgt meestal bij temperaturen boven  $80^{\circ}\text{C}$  om uitkristalliseren van ammoniumcarbamaat te voorkomen.

4.5. Analyse methode.

Melamine kan worden bepaald door potentiometrische titratie met  $H_2SO_4$  (23).



Het omslagpunt ligt tussen de pH-waarden 3 en 4.

Als men vóór iedere titratie de normaliteit van het zwavelzuur stelt, is het mogelijk met een nauwkeurigheid van 0,2-0,3 % te bepalen.

Bij de reactie storen de tussenprodukten cyaanurzuur, ammelide en ammeline en de volgprodukten melam, melem en melon.

Deze twee groepen van verbindingen kunnen echter door hun slechte oplosbaarheid in water, vooraf worden afgefiltreerd.

De gevolgde procedure is als volgt:

Het reactieprodukt wordt gewogen en daarna enige uren verhit op  $+ 80^\circ\text{C}$  in een droogstoof, waarbij het ammoniumcarbamaat ontwijkt. Nadat het restant is fijngewreven in een mortier, wordt hiervan nauwkeurig 1,0 g ingewogen voor de analyse. Dit wordt quantitatief overgebracht in een bekerglas gevuld met  $\pm 400$  ml gedest. water en enige minuten gekookt onder voortdurend roeren. Het niet opgeloste deel wordt hierna onmiddellijk afgefiltreerd m.b.v. een filterkroesje (type G4), gedroogd bij  $100^\circ\text{C}$  en gewogen. Hieruit berekent men het percentage desamineringsprodukten.

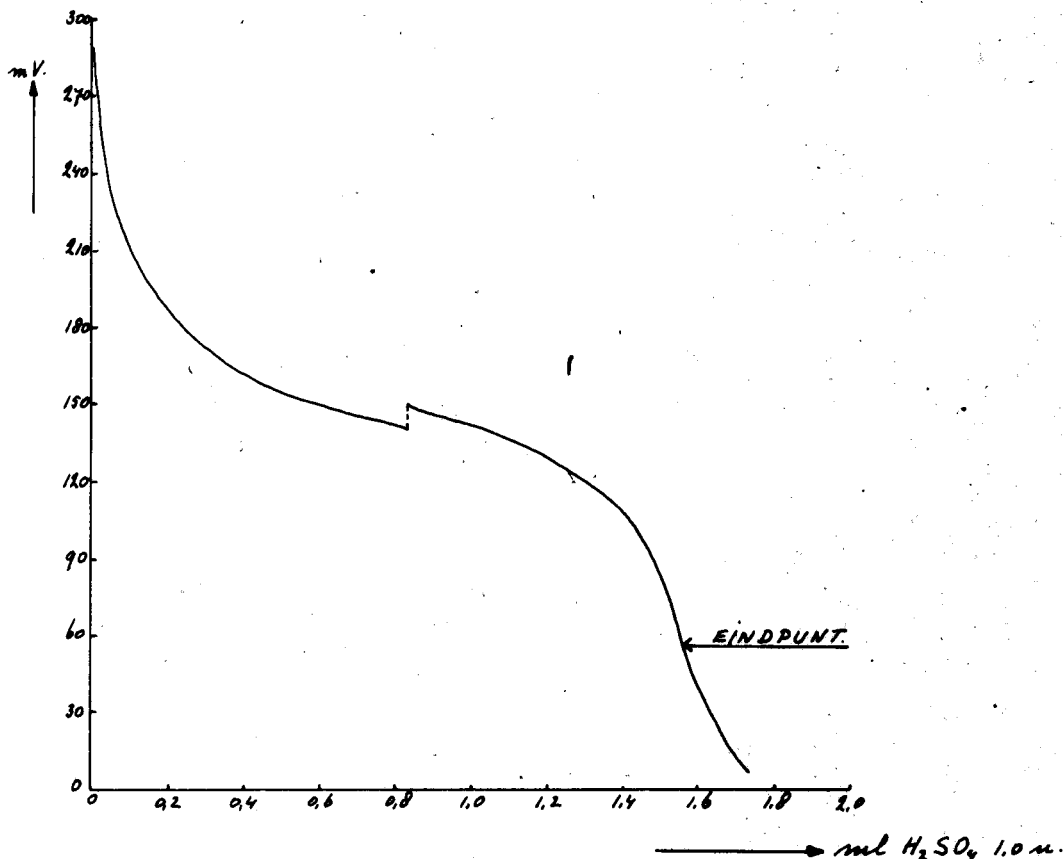
Het filtraat wordt afgekoeld tot kamertemperatuur en na  $\pm 2$  uur wordt m.b.v. een zelfde filterkroesje de uitgekristalliseerde hoeveelheid tussenprodukten afgefiltreerd en gewogen.

Het overblijvende filtraat is een oplossing van melamine en eventueel nog aanwezig ureum in water. Ureum stoort de titratie niet.

Deze oplossing wordt nauwkeurig aangevuld tot 500 ml. Hiervan wordt 100 ml gepipetteerd in een bekerglas en onder voortdurend roeren en doorleiden van koolzuurvrije lucht, getitreerd met 1 n  $H_2SO_4$  om de oplossing tijdens de titratie niet onnodig te verdunnen.

Als elektroden dient een combinatie van een glas- en een calomel-elektrode. De pH van de oplossing en het spanningsverschil tussen de elektroden wordt gemeten met een gevoelige pH-meter (Electrofact 6050).

De afgelezen waarden worden tegen de verbruikte hoeveelheid  $H_2SO_4$  uitgezet in een grafiek (zie fig.2).



Figuur 2

Titratiecurve van praktisch zuiver melamine (97%).

Deze titratiecurve heeft een bijzonderheid die alleen optreedt bij titraties van monsters met een melaminegehalte van meer dan 15 %. Ongeveer halverwege het eindpunt (=buigpunt in de curve) treedt een discontinuïteit op, die gepaard gaat met de vorming van een neerslag. Dit neerslag heeft op het eindpunt geen invloed (23). Bij monsters met een melaminegehalte van minder dan 15 % is het moeilijk het buigpunt in de curve nauwkeurig te bepalen. De uitkomsten zijn dan ook voor deze lage melamine-concentraties min of meer onbetrouwbaar.



### 5. Resultaten en conclusies.

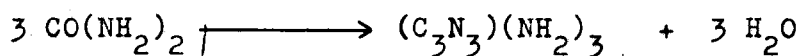
Bij de voorbereidende proeven van par. 4.1., waarbij werd uitgegaan van ureum en het tussenprodukt cyanuurzuur, kon bij een reactie-temperatuur van  $+ 365^{\circ}\text{C}$  een verbetering van de opbrengst van 25 tot ongeveer 90% worden bereikt door drukverhoging. Door drukverhoging, die werd bereikt door bij kamertemperatuur stikstof van 40 at. in de autoclaaf te persen, werd waarschijnlijk de desaminering van het reeds gevormde melamine tegengegaan.

Dat de stabilisatie van melamine bij deze hoge temperatuur door toevoeging van stikstof kan worden bereikt, wijkt af van de gangbare mening, dat desaminering slechts door een overmaat ammoniak kan worden teruggedrongen.

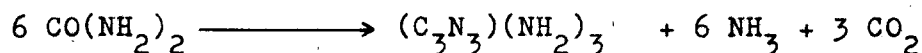
In de synthese van melamine uit ureum alleen had drukverhoging geen resultaat. (par.4.2.). Dit komt waarschijnlijk door het feit dat bij deze omzetting per grammolecuul melamine meer gasvormige produkten ontstaan en daardoor de invloed van extra stikstofdruk wordt verkleind. Het toepassen van 40 at. stikstof bleek echter in alle gevallen wel erg nuttig in verband met het voorkomen van verstoppingen, vooral van de manometer, door ammoniumcarbamaat.

Als meest gunstige reaktietemperatuur voor de omzetting van ureum in melamine werd  $400^{\circ}\text{C}$  gevonden. Bij deze temperatuur konden optimale omzettingen worden bereikt met een korte reaktietijd. De reaktie-duur kan kort genoemd worden, omdat de optimale reaktietemperatuur in de opwarm- en afkoelperiode slechts één à twee minuten in de reaktor heerste. Het is juist deze betrekkelijk korte reaktietijd die het proces in principe geschikt maakt voor een continue werkwijze. De gedachten gaan hierbij uit naar een smalle pijpreaktor, omdat daarbij de verblijftijdsspreiding het kleinst is.

Pogingen om door het toevoegen van een katalysator zoals  $\text{H}_3\text{BO}_3$  en/of een dispersievloeistof zoals dekaline opbrengsten te bereiken van meer dan 50% volgens



of van meer dan 100% volgens



wat op hetzelfde neerkomt, hadden geen succes.

Ook de beoogde verlaging van de reaktietemperatuur werd hierbij niet bereikt. (§ 4.3. en 4.4.).

Uit de proeven waarbij dekaline werd gebruikt, bleek echter dat het mogelijk is de reactieprodukten, die bij afkoeling snel vast worden, in een min of meer vloeibare en daardoor transportabele vorm te houden tot 80°C. Dit kan voor een continue werkwijze van belang zijn. Temperaturen van 350°C en hoger zijnechter voor organische vloeistoffen, zoals dekaline, te hoog in verband met de ontleding die optreedt. Bij andere in de patentliteratuur als katalysatoren voor de hogedruk-synthese genoemde stoffen, zoals  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en P- en B-verbindingen, is het katalytisch effect niet erg duidelijk. Zij worden meestal slechts toegepast om, door middel van een beschermend oppervlaktelaagje, dat zij met het reaktiemateriaal vormen, te sterke corrosie van de reaktor te voorkomen.

Uit het voorgaande blijkt, dat een echte katalysator voor de melamine bereiding onder druk moeilijk te vinden is, in tegenstelling tot de processen verlopend bij atmosferische of iets verhoogde druk. (Zie § 122).

## 6. Opzet van een continue hoge-druk proces.

### 6.1 Patent literatuur

Bij de ontwikkeling van een plan voor een continue uitvoering van het proces onder druk, werd in de daarover bestaande literatuur vanzelfsprekend aansluiting gezocht met de bevindingen, die bij de ladingsgewijze uitvoering waren opgedaan.

Hoewel in meerdere patenten 400°C of een temperatuurgebied van 350 tot 450°C en een druk van ongeveer 100 at. worden aangeduid als de meest geschikte reactiecondities voor een continu drukproces, zijnde methoden niet alle even gemakkelijk uitvoerbaar.

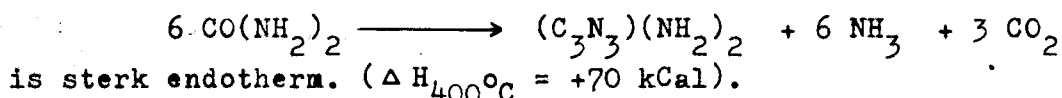
De voornaamste problemen die bij de synthese van melamine uit ureum een rol spelen zijn de volgende:

a. Bij de temperatuur en druk, die nodig zijn om melamine uit ureum te bereiden, is het reaktiemengsel sterk corrosief.

Een groot probleem vormen daardoor de constructiematerialen, waarvoor alleen de kostbare, zoals goud, zilver, titaan, tantaal,

Hastelloy B enz. het meest geschikt, maar ook nog niet afdoende corrosiebestendig zijn. Dit is een van de redenen, een van de voornaamste, dat ureum als grondstof voor de melamine-bereiding op industriële schaal nog zo weinig toepassing vindt.

b. De reactie:



De reaktiewaarde bij  $400^\circ\text{C}$  en 100 at. bedraagt 70 Kcal per Mol melamine. (24).

Bovendien kost het opwarmen van ureum en ammoniak, dat vaak wordt gebruikt als dragergas voor het transport van het dampvormige melamine, tot  $400^\circ\text{C}$  veel energie. Daar de energie meestal van buitenaf wordt toegevoerd, moeten de gebruikte constructiematerialen goed warmtegeleidend zijn.

c. Aan het gevormde melamine, dat voor het grootste gedeelte dient als grondstof voor kunststoffen, worden hoge eisen gesteld voor wat betreft de zuiverheid. Mede door de corrosie van het reaktormateriaal wordt de melamine verontreinigd, waardoor vaak extra zuiveringsbewerkingen nodig zijn.

d. Bij de reactie ontstaat  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$  in de Molverhouding 2:1. Deze gassen moeten worden afgescheiden en teruggevoerd naar een ureumfabriek of op andere wijze worden verwerkt, om een economische procesvoering mogelijk te maken.

e. Daar zowel melamine als de tussen- en volgprodukten hoogsmeltende stoffen zijn, kunnen door een plaatselijke temperatuurverlaging verstoppingen optreden.

Een schijnbaar eenvoudige uitvoeringswijze van een continu proces, dat het probleem van de sterke corrosie bij de melaminevorming zo goed als uitschakelt en bovendien goed aansluit op de resultaten, die werden bereikt in de autoclaafproeven, wordt beschreven in lit. (25). De reactiecondities moeten, volgens de schrijver, zó worden gekozen, dat de omzetting van ureum in melamine in de gasfase plaatsvindt, want de grootste corrosie treedt op daar, waar de reaktanten in vloeibare of vaste vorm met het reaktormateriaal in aanraking komen.

Door het ureum in vloeibare toestand tegelijkertijd met een grote overmaat ammoniakgas in het onderste gedeelte van een verticale hoge-druk-reaktor (fig.3) te leiden, kon dit worden bereikt. Hierdoor zou met een reaktor van roestvrijstaal kunnen worden volstaan. Bij een reaktietemperatuur tussen 350 en 450°C (bij voorkeur 400°C) en een constante druk van 100 at., zou het mogelijk zijn een omzetting van 97% te bereiken.

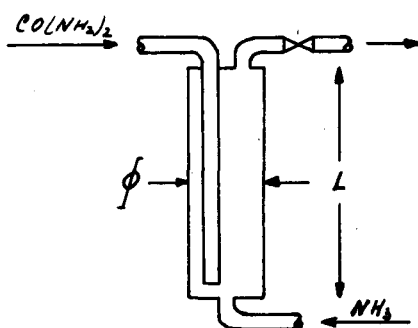


fig.3. overgenomen uit lit.(25)  
( Afmetingen van de buisreaktor:  
 $\phi = 7$  cm  
 $L = 350$  cm

Uit de opgegeven hoeveelheden ureum en ammoniak, die per tijdseenheid in de reaktor werden gepompt, kon worden berekend, dat de gemiddelde verblijftijd (=reaktietijd) 1 minuut bedroeg. Ureum en ammoniak werden in een Molverhouding van 1:20 bij  $+ 180^{\circ}\text{C}$  in de reaktor gepompt. De druk in de reaktor werd konstant gehouden (100 at.) door middel van een afsluiter in de afvoerleiding.

Na de expansie van de reaktiegassen via de afsluiter, werd de uitgekristalliseerde melamine van de gasstroom gescheiden door een cycloonafscheider, die op  $80^{\circ}\text{C}$  werd gehouden om vorming van ammoniumcarbamaat te voorkomen.

Het afgescheiden melamine had een zeer grote zuiverheid (99,6%), wat bovendien als een groot voordeel boven andere continue processen werd aangemerkt.

Na twee produktieperioden van 100 en 200 uren werd het proces gestopt en de reaktorwand onderzocht. Er bleek geen spoor van corrosie aanwezig te zijn.

## 6.2. Ontwerp en opstelling.

Met als voorbeeld het boven beschreven principe werd een plan bedacht voor een continue uitvoeringsvorm van het proces.

Hierbij bleek al direct een grote moeilijkheid in de vorm van de afsluiter, die de reaktiedruk op 100 at. moest houden. Deze afsluiter moet bij 400°C kunnen werken, omdat bij lagere temperatuur (350°C) de melamine zich kan gaan afzetten en de afsluiter buiten werking kan stellen. De pakking van normale afsluiters, "back pressures" e.d. kunnen temperaturen boven 200 à 250°C echter niet verdragen.

Omdat een speciale "back pressure" erg kostbaar wasen niet binnen afzienbare tijd beschikbaar, moest een andere oplossing worden gezocht. Bijvoorbeeld een methode om de druk bij lagere temperatuur te reduceren zonder kans op verstopping en lekkage.

Het was bekend dat melamine oplosbaar is in vloeibare ammoniak, omdat in de literatuur herhaaldelijk geschreven werd over een ammoniakale melamine-oplossing. Hoewel getallen over de oplosbaarheid niet beschikbaar waren, kon worden verondersteld dat de overmaat  $\text{NH}_3$ , die met het ureum in de reaktor werd gepompt, voldoende zou zijn om het gevormde melamine op te lossen. (Bij 100% reactie: 6 gew% melamine). Deze veronderstelling steunde op een literatuurgegeven, dat organische stoffen meestal beter oplossen in vloeibaar ammoniak dan in water. (Oplosbaarheid in water bij 100°C: 5 gew%).

Het volgende vereenvoudigde schema (fig 4) dient ter verduidelijking van de methode.

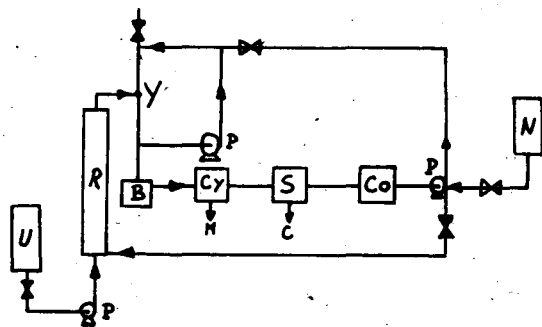


fig. 4

$\text{C}_o$  : compressor

C:  $\text{CO}_2$

U: voorraadvat met gesmolten melamine.  
( $T > 133^\circ\text{C}$ )

N: cylinder met  $\text{NH}_3$

R: buisreaktor

B: back-pressure (100 at.)

P: pompen

Cy: cycloonafscheider

M: melamine

S: scrubber om  $\text{NH}_3$  te zuiveren van  $\text{CO}_2$

De gassen die de reaktor verlaten ontmoeten bij Y een circuit met vloeibaar ammoniak ( $T < 126^{\circ}\text{C}$  bij 100 at), waarin zij oplossen. De temperatuur van de ammoniakale oplossing wordt gehouden op  $100^{\circ}\text{C}$ . De back-pressure (B) zorgt voor een constante druk van 100 at. Deze afsluiter werkt bij  $100^{\circ}\text{C}$  zonder moeilijkheden indien er geen vaste deeltjes in de vloeistof voorkomen. Na de back-pressure zorgt een cycloon (Cy) voor de afscheiding van de melaminekristalletjes uit de gasstroom. Daarna wordt het bij de reactie gevormde  $\text{CO}_2$  geabsorbeerd door een waterige oplossing van alkylolaminen (26) in een scrubber(S).

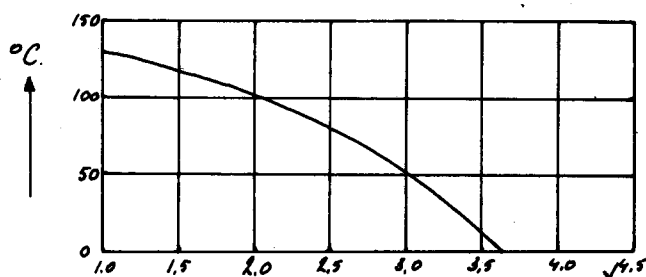
De temperatuur in het stuk van B tot S mag niet lager zijn dan  $\pm 80^{\circ}\text{C}$  om vorming van vast ammoniumcarbamaat te voorkomen.

Bij de uitwerking van bovenstaand plan kwamen echter veel moeilijkheden te voorschijn, die in de eerste opzet over het hoofd waren gezien.

Deze zullen in volgorde van belangrijkheid kort worden besproken:

a. De oplosbaarheid van melamine in ammoniak.

Toen hierover gegevens werden gevonden in de literatuur (27), bleek de oplosbaarheid veel kleiner te zijn dan 6 gewichtsprocent. (zie fig. 5)



Figuur 5

→ g Melamine/100 g  $\text{NH}_3$

Er zou dus met een bijna 6 maal grotere evermaat  $\text{NH}_3$  moeten worden gewerkt om het melamine geheel op te kunnen lossen.

b. De oplosbaarheid van  $\text{CO}_2$  in  $\text{NH}_3$ .

Bij een nadere bestudering van het systeem  $\text{NH}_3$ - $\text{CO}_2$  (28) bleek dat  $\text{CO}_2$  bij temperaturen lager dan  $60^{\circ}\text{C}$  onoplosbaar is in vloeibaar ammoniak. Het scheidt zich af in de vorm van ammoniumcarbamaat met  $\text{NH}_3$ . Bij  $119^{\circ}\text{C}$  is de oplosbaarheid maximaal, maar bedraagt dan nog slechts 2 g  $\text{CO}_2$  per 100 g  $\text{NH}_3$ . Boven  $119^{\circ}\text{C}$  bevindt zich in het T-X-diagram echter een coëxistentiegebied van 2 vloeistoffen met een  $\text{CO}_2$ -gehalte van resp. 2 en 42 %. De oplosbaarheid van de gevormde  $\text{CO}_2$  zou voor een goede gang van zaken evenals die van het melamine  $\pm 6$  gew.% moeten bedragen.

Om te voorkomen dat  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$  uitkristalliseert mag de temperatuur dus slechts variëren tussen 119 en  $126^\circ\text{C}$  (=kpt. van  $\text{NH}_3$  bij 100 at). Bij deze temperatuur is echter de oplosbaarheid van melamine erg klein. (fig.5). Door het gebruik van een grote overmaat  $\text{NH}_3$  die door deze slechte oplosbaarheden wordt vereist, wordt de benodigde energie, om het  $\text{NH}_3$  op reaktietemperatuur te krijgen, ruwweg 80 maal zo groot als de reaktiewermtte van het endotherme proces.

- c. Bij  $400^\circ\text{C}$  kan de ontleding van  $\text{NH}_3$  een rol gaan spelen. Deze wordt vooral door het in roestvrij-staal aanwezige ijzer gekatalyseerd. Stikstof vormt met het metaal nitriden, waardoor de reaktorwand bros kan worden en zijn drukvastheid verliezen.
- d. De menging van  $\text{NH}_3$  en vloeibaar ureum onderin de reaktor, moet zo goed plaatsvinden dat geen vloeibaar ureum in contact komt met metalen reaktordelen.

Bij  $400^\circ\text{C}$  is het ureum zeer corrosief en spoedig is op zo'n Kontakt-plaats de gehele wand gecorrodeerd met het gevaar van lekkages.

Een oplossing hiervoor zou kunnen zijn om d.m.v. het ammoniakgas het ureum in de reaktor te versproeien, zodat de omzetting heeft plaats gevonden voordat de ureum-nivel de reaktorwand bereikt.

Bij de gebruikte hoeveelheden, gebaseerd op een melamineproductie van 20 g/uur moet zelfs bij een 6 maal zo grote overmaat  $\text{NH}_3$  (zie a. enb.), gebruik worden gemaakt van een verstuiver van zeer kleine afmetingen.

( $\phi_{\text{inw.}}$  is resp. 0,1 en 0,5mm)

Deze is echter moeilijk te construeren en is bovendien door de grote kans op verstopping niet erg bedrijfszeker.

- e. Het vloeibare ureum moet bij een temperatuur boven  $133^\circ\text{C}$  worden verpompt en is dan reeds sterk corrosief, wat bijzondere eisen stelt aan het materiaal van de gebruikte pomp.

Bovenstaande reeks moeilijkheden en vooral de slechte oplosbaarheid van de reaktieprodukten in vloeibaar ammoniak, ontnam aan het plan, om op deze wijze het probleem van het reduceren van de druk bij hoge temperatuur te omzeilen, veel van zijn aantrekkelijkheid.

Ondertussen werd een dissertatie gevonden(5), waarin soortgelijke problemen bij de continue melaminebereiding worden besproken.

Hierin wordt een tamelijk gedetailleerde beschrijving gegeven van een continu proces, dat ook bij  $\pm 400^\circ\text{C}$  en 100 at wordt uitgevoerd in een verticale buisreaktor.

Twee essentiële verschillen met het bovenstaande plan treden hierbij naar voren:

De melamine en een groot gedeelte van het ammoniumcarbamaat worden opgevangen onder de reaktiedruk.

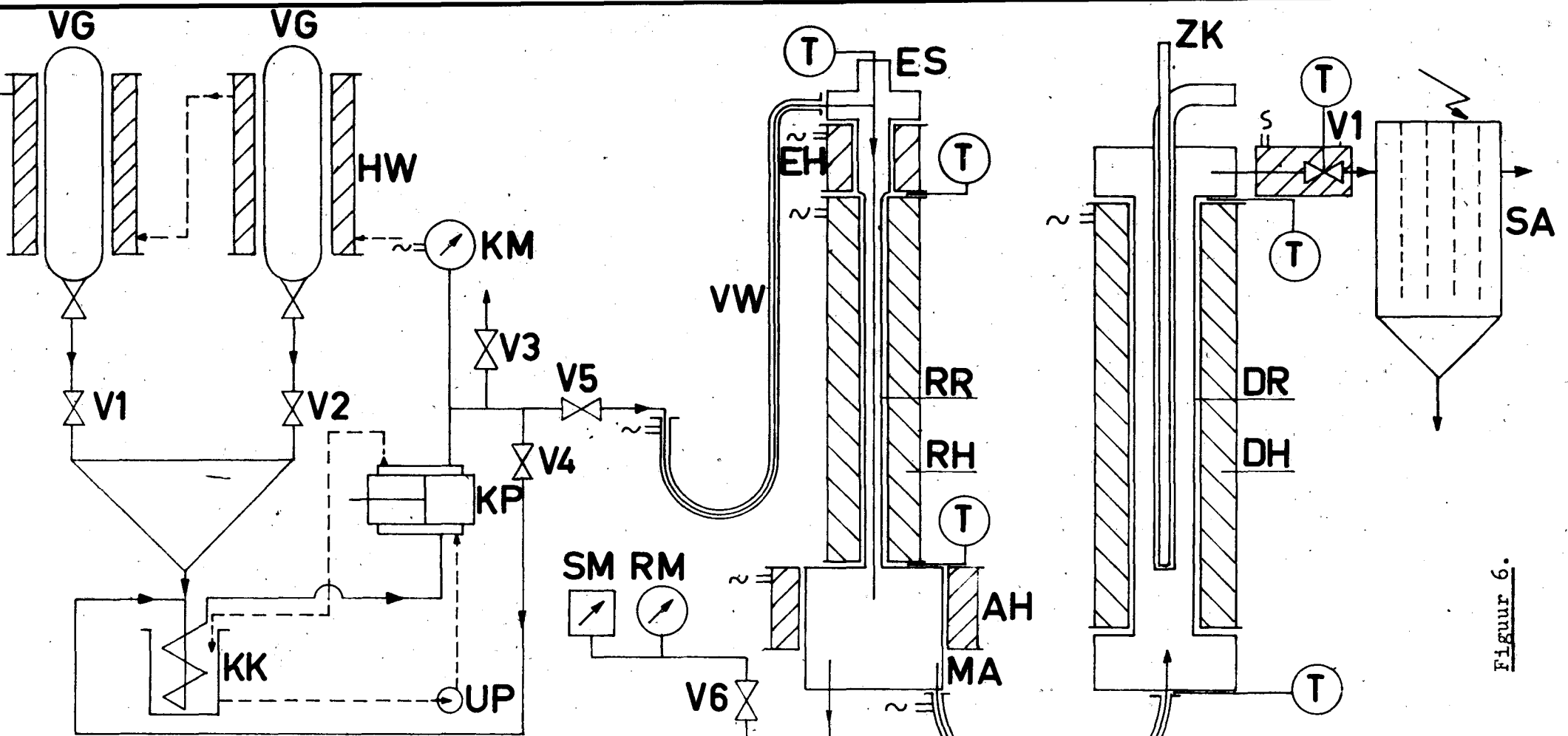
Het ureum wordt vooraf opgelost in vloeibaar ammoniak, wat in praktisch iedere verhouding mogelijk is. Hierdoor wordt direkt contact van ureum met de reaktorwand vermeden.

Door het opvangen van het reaktieprodukt bij 100at is het proces eigenlijk niet meer continu te noemen, omdat na verloop van tijd de reaktie gestopt moet worden om het gevormde melamine uit de drukzone te verwijderen.

Omdat dit proces echter veel voordelen heeft boven de methode met de ammoniakale oplossing, werd besloten de opstelling na te bouwen en indien mogelijk te verbeteren.

Figuur 6=een schema van de betreffende opstelling overgenomen uit de literatuur.





- |        |                    |    |                       |    |                         |    |                                   |
|--------|--------------------|----|-----------------------|----|-------------------------|----|-----------------------------------|
| VG     | Vorratsgefäß       | V4 | Rücklaufventil        | AH | Abscheiderheizung       | ZK | Kühlstutzen                       |
| HW     | Heizmantel         | V5 | Einlassventil         | MA | Melaminabscheider       | V7 | Geheiztes Entspannungsventil      |
| V1, V2 | Abschlussventile   | VW | Vorwärmerkapillare    | V6 | Abschlussventil         | SA | Elektrostatischer Staubabscheider |
| KK     | Kapillarenkühlung  | ES | Einlaufstutzen        | SM | Druckschreiber          |    |                                   |
| UP     | Umwälzpumpe        | EH | Einlaufstutzenheizung | RM | Reaktionsdruckmanometer |    |                                   |
| KM     | Kontaktmanometer   | RR | Reaktionsrohr         | KH | Kapillarenheizung       |    |                                   |
| V3     | Entspannungsventil | RH | Reaktionsrohrheizung  | DH | Druckrohrheizung        |    |                                   |
| KP     | Kolbenpumpe        | T  | Temperaturmestelle    | DR | Druckrohr               |    |                                   |

Figuur 6.

7. Suggesties voor verder onderzoek.

1. De katalysator  $H_3BO_3$  (§4.3.) beproeven onder atmosferische druk.
  2. Zoeken naar een geschikt dispersiemiddel om een meer homogene temperatuurverdeling in de reaktor te krijgen. (§ 4.4.). Hierdoor ontstaat eventueel de mogelijkheid de reaktiewaarde niet door de wand, maar via het dispersiemiddel aan het systeem toe te voeren.
  3. Bouwen, bedrijven en verbeteren van het continue proces uit Lit 5.
  4. Verbeteren van het temperatuurverloop in de buisreaktor. (fig.6)
  5. Invloed van de verblijftijd op de selectiviteit nagaan.
  6. Proberen in een continu proces de overmaat  $NH_3$  gedeeltelijk te vervangen door  $N_2$ .
  7. Zoeken naar een middel om op economische wijze het tijdens de reactie vrijkomende water te binden en aan het verdere reactieverloop te onttrekken.
  8. Verbeteren van de analysemethode (29) zodat ook een laag melaminegehalte betrouwbaar kan worden bepaald.
- ✓

Literatuurlijst

1. Chem.Engng. 70, 128-132 (1963)
2. European Chemical News, 41, 20 sept. (1963)
3. Melamine an intermediate for the process industries.  
( American Cyanamid Co )
4. J.Liebig; Liebigs Ann. der Chemie, 10,12 (1834)
5. F.A. Hunn; diss.: Über die Pyrolyse von Harnstoff in Gegenwart von  $NH_3$ ; E.T.H.-Zürich (1959)
6. Stanicarbon N.V., Duits pat. 1.102.165. (1960)
7. " " " 1.135.482. (1962)
8. Monsanto Chemical Co., D.Pat. 944.490. (1956)
9. " " " , E.Pat. 670.355. (1952)
10. " " " , U.S.Pat. 2.855.396. (1958)
11. " " " , U.S.Pat. 2.945.035. (1960)
12. E.A.Werner; J.Chem.Soc. 103, 1010, 2275 (1913)
13. C.Matignon, M.Fréjacques; Annales de Chimie 9, 17, 302 (1922)
14. E.Lienhard; diss. E.T.H.-Zürich (1954)
15. H.Kinoshita; Rev.Phys. Chem. Japan 23, 1-9 (1953)
- " " " 24,19-27(1954)
- " " " 24, 67-73 (1954)
- " " " 25, 34-37 (1955)
16. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie 8, 380 e.v. (1957)
17. Office National Industriel de l'Azote, Frans Pat.1.267.160(1959)
18. Whiffen and sons Ltd., Eng,Pat. 873.297.(1958)
19. A.Hantzsch; Ber. der Deutschen Chem. Ges. 39, 139 (1905)
20. American Cyanamid Co, Eng.Pat. 598.175. (1948)
21. T.Yamazaki; Fuji Physico-Chemical Research Laboratories, Japans Pat. 17.725.(1961); Zie Chem.Abstr. 57, 7286c (1962)
22. Süddeutsche Kalkstikkstoff-Werke, A.G., Duits Pat.960.282 (1954)
23. E.Doehlemann; Angew.Chemie 66, 606 (1954)
24. Hibernia-Chemie G.m.b.H., Belg. Pat. 617.425 (1962)
25. E.Müller, Frans Pat. 1.289.839 (1961)
26. Chemical Construction Corp. Brit.Pat. 745.406 (1953)
27. G.D. Efremova, G.G.Leont'eva, Int. Chem.Engng. , 1, 24 (okt. 1961)
28. E.Janecke; Z. für Elektrochemie 35, 718 (1929)
29. Houben-Weyl; Methoden der Organischen Chemie,2,548e.v.(1953)