ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19)

المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية و التجارية
---

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 31829 B1

(51) Cl. internationale :
C07D 251/60

(43) Date de publication :
01.11.2010

---

(21) N° Dépôt :
32767

(22) Date de Dépôt :
14.04.2010

(30) Données de Priorité :
15.10.2007 EP 07118498.0

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/EP2008/063804 14.10.2008

(71) Demandeur(s) :
BASF SE, 67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Inventeur(s) :
KERN, Andreas ; PRÖBSTLE, Hans-Ulrich ; JOHN, Tilo ; STEINER, Wolfgang ; MAAS, Heiko

(74) Mandataire :
CABINET CHARDY

---

(54) Titre : **PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE MÉLAMINE**

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de production de mélamine consistant à faire réagir de l'urée en présence d'un catalyseur solide dans un réacteur ou plusieurs réacteurs montés en série dans une plage de température allant de 370 °C à 430 °C, à refroidir et à filtrer le gaz formé lors de la réaction de l'urée, à séparer la mélamine par désublimation et à réinjecter dans le ou les réacteurs une partie du gaz présent après séparation de la mélamine ('gaz de recyclage'). Le procédé se caractérise en ce que toutes les étapes susmentionnées sont exécutées sous une pression comprise entre 4 et 10 bars absolus.

Procédé pour la préparation de mélamine

Résumé

Procédé pour la préparation de mélamine par transformation d'urée en présence d'un catalyseur solide dans un ou plusieurs réacteurs commutés en série dans la plage de température de 370°C à 430°C, refroidissement et filtration du gaz formé lors de la transformation de l'urée, séparation de la mélamine par condensation en phase solide et recyclage d'une partie du gaz présent après la séparation de la mélamine ("gaz en circulation") dans le réacteur ou les réacteurs, caractérisé en ce que toutes les étapes ci-dessus sont réalisées à une pression dans la plage de 4 bars abs. à 10 bars abs.

ONZIÈME ET DERNIER FEUILLET
DUPLICATA CONFORME A L'ORIGINAL
RABAT, LE

01 NOV 2010

Procédé de préparation de mélamine

Description

L'invention concerne un procédé amélioré de préparation de mélamine (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine) par transformation thermique d'urée en présence d'un catalyseur.

La mélamine est utilisée pour la préparation de résines de mélamine par transformation avec des composés contenant des groupes carbonyle. Les résines sont entre autres utilisées comme matériaux synthétiques ainsi que dans les encres et les laques.

La préparation de mélamine par décomposition d'urée est une réaction connue, qui est utilisée en plusieurs variantes par l'industrie chimique. Un récapitulatif se trouve dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ème édition 1990, Vol. A 16, pages 171 à 185.

En principe, on distingue le procédé haute pression et le procédé basse pression. Dans la suite, les indications de pression sont données en bars (abs.).

Le procédé haute pression est usuellement réalisé à des pressions supérieures à environ 80 bars (abs.) et à des températures supérieures à 370°C, la synthèse de la mélamine étant réalisée de manière non catalytique dans une masse fondue.

Le procédé basse pression est généralement réalisé à des pressions d'environ 1 bar (abs.) à environ 10 bars (abs.) et à des températures de 370 à 430°C sous une catalyse hétérogène.

Selon l'état actuel des connaissances, la réaction dans le procédé catalytique basse pression se déroule en deux étapes. Dans la première étape endothermique, l'urée se décompose en ammoniac et en acide isocyanique, qui trimérise dans la deuxième étape exothermique en mélamine avec libération de dioxyde de carbone. La réaction globale (première plus deuxième étape) est endothermique.

Il existe essentiellement trois variantes du procédé basse pression, qui sont brièvement abordées dans la suite. Des détails sont repris dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ème édition 1990, Vol. A 16, pages 171 à 185.

Dans le procédé de la société Linz-Chemie, la transformation est réalisée en deux étapes. Dans la première étape, la masse fondue d'urée est décomposée à 350°C et à 3,5 bars (abs.) dans une couche tourbillonnante de sable en ammoniac et acide isocyanique. Ensuite, on transforme, dans un réacteur à lit fixe, l'acide isocyanique, à 450°C et à la pression atmosphérique, catalytiquement en mélamine. Le catalyseur est généralement un catalyseur de type oxyde d'aluminium. Le gaz de réaction contenant la mélamine gazeuse est refroidi avec de l'eau et la mélamine est ainsi éliminée du gaz du réacteur. La suspension aqueuse de mélamine est ensuite transformée de manière relativement coûteuse dans des étapes de séparation solide/liquide.

Le procédé DSM-Stamicarbon est un procédé à une étape, qui est réalisé à environ 7 bars (abs.). Comme catalyseurs, on utilise des silicates d'aluminium ou des catalyseurs contenant des zéolithes, qui sont utilisés dans une couche tourbillonnante. Comme gaz de tourbillonnement, on utilise de l'ammoniac pur, qui est récupéré au niveau des étapes de traitement. Le gaz de réaction contenant la mélamine gazeuse est refroidi avec de l'eau et la mélamine est ainsi éliminée du gaz du réacteur. La suspension aqueuse de mélamine est ensuite transformée de manière relativement coûteuse dans des étapes de séparation solide/liquide.

Enfin, dans le procédé BASF actuel, on travaille à basse pression (environ 2 bars (abs.)), également dans une couche tourbillonnante, en utilisant des catalyseurs de type oxyde d'aluminium ou oxyde d'aluminium-oxyde de silicium et l'ammoniac et le dioxyde de carbone fonctionnent comme gaz de tourbillonnement (également appelé gaz de procédé). Contrairement au procédé de la société Linz-Chemie et au procédé DSM-Stamicarbon, la mélamine chaude, gazeuse, est condensée en phase solide dans un appareil appelé de cristallisation (également appelé "cristalliseur") par refroidissement à environ 200°C et est obtenue sous forme d'une poudre cristalline fine, qui est alors transportée dans un flux gazeux dans un cyclone et y est séparée du gaz. Le gaz, qui peut contenir, outre de l'ammoniac et du dioxyde de carbone, d'autres impuretés, est alors introduit dans ce qu'on appelle un laveur d'urée dans lequel il est alors libéré, à environ 135°C, des impuretés et refroidi. Une partie du gaz est ensuite introduit dans le réacteur comme gaz pour la couche tourbillonnante ("gaz de tourbillonnement") et entre donc à nouveau dans le circuit. Une autre partie du gaz est injectée dans le cristalliseur pour le refroidissement et une dernière partie du gaz quitte le circuit en tant qu'effluent gazeux.

Bien que les procédés existants soient utilisés à l'échelle industrielle, il existe encore de l'espace pour des améliorations.

Les procédés haute pression de la synthèse de mélamine présentent des capacités de production par ligne relativement faibles d'environ 30 000 T/an.

La capacité de production par ligne est la quantité maximale de mélamine qu'on peut obtenir par an dans une unité de réaction et de traitement.

Le procédé basse pression de la société BASF présente par exemple également encore une capacité de production par ligne relativement faible d'environ 40 000 T/an.

Le procédé de la société DSM, fonctionnant à des pressions légèrement supérieures, présente certes une capacité de production par ligne élevée d'environ 80 000 T/an. L'inconvénient de ce procédé réside cependant dans la séparation coûteuse, en particulier au niveau appareillage et énergétiquement, de la mélamine par refroidissement avec de l'eau (traitement humide).

Tous les processus de la synthèse de mélamine selon les procédés de l'état de la technique ne sont toujours pas compris. Il reste par exemple beaucoup d'espace de spéculation si on veut élucider le lieu, la nature et les conditions de réaction pour la formation de produits secondaires et de sous-produits de la mélamine. Les sous-produits de la mélamine peuvent, en fonction des conditions de réaction, par exemple être le mélem, le mélon et le mélam mentionnés dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ème édition 1990, Vol. A 16, pages 171 à 185, qui sont probablement formés par réaction de molécules de mélamine.

D'autres produits secondaires ou sous-produits sont l'ammeline, l'ammelide ou l'acide cyanique (remplacement formel d'un, de deux ou de trois groupes $-NH_2$ de la mélamine par -OH), également mentionnés dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ème édition 1990, Vol. A 16, pages 171 à 185. Il n'est pas clair si ces produits sont formés à partir de molécules plus petites dans des conditions qui règnent dans le procédé de la mélamine et/ou par hydrolyse (partielle) de la mélamine finie formée.

Un grand défi réside donc dans la séparation de la faible quantité de produits secondaires et de sous-produits de la mélamine du produit principal souhaité, la mélamine, ou de ne pas laisser se former du tout les produits secondaires et les sous-produits en une quantité considérable, et le tout à une capacité annuelle élevée de la synthèse industrielle de la mélamine.

Le risque existe que le rendement et d'autres caractéristiques (par exemple la morphologie, la pureté) de la mélamine se modifient, lorsqu'on modifie un ou plusieurs

paramètres essentiels (par exemple la pression et la température) dans le procédé de mélamine lors de la synthèse et/ou du traitement.

Le problème de l'invention réside dans la mise au point d'un procédé économiquement plus attractif pour la préparation de mélamine à partir d'urée, sans que les propriétés de produit, par exemple la morphologie et la pureté, de la mélamine ne se dégradent.

Le problème est résolu par le procédé tel que défini dans les revendications.

Le procédé selon l'invention est décrit plus en détail dans la suite. Fondamentalement, le procédé selon l'invention est analogue au procédé de la société BASF décrit dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ème édition 1990, Vol. A 16, pages 171 à 185.

Le gaz de procédé de la synthèse de la mélamine, constitué par de l'ammoniac et du CO_2 dans un rapport massique d'environ 1:1, est formé lors de la synthèse de la mélamine à partir d'urée. Le gaz est généralement comprimé à environ 0,5 jusqu'à 2 bars, puis chauffé à 370°C jusqu'à 430°C, avant de l'injecter dans le réacteur à couche tourbillonnante comme gaz de tourbillonnement.
Ce flux gazeux vient du laveur d'urée et, dans une forme de réalisation préférée de l'invention, directement du circuit de gaz en aval de la séparation de la mélamine, comme décrit plus en détail ci-dessous.

La réaction d'urée en mélamine peut être réalisée dans un réacteur ou dans plusieurs réacteurs commutés en série. De préférence, la réaction est réalisée dans un réacteur ou dans deux réacteurs commutés en série. Lorsque la réaction est réalisée dans deux réacteurs commutés en série, le catalyseur peut se trouver, tant dans le premier que dans le deuxième réacteur, sous forme d'un lit tourbillonnant, de préférence cependant, dans le deuxième réacteur, le catalyseur se trouve sous forme d'un lit fixe. Dans le cas de deux réacteurs commutés en série, on parle également de réacteur principal et de réacteur secondaire.

De préférence, la préparation de la mélamine est réalisée dans un réacteur.

De manière particulièrement préférée, la préparation de la mélamine est réalisée dans un réacteur dans une couche tourbillonnante.

Le gaz de tourbillonnement chaud, constitué d'ammoniac et de dioxyde de carbone dans un rapport massique d'environ 1:1, est introduit dans le réacteur rempli de catalyseur et fluidise le solide.

Le catalyseur utilisé dans le réacteur à couche tourbillonnante est un catalyseur usuel pour la synthèse catalytique de la mélamine à base d'acides de Lewis inorganiques, de préférence les oxydes métalliques acides de Lewis, tels que les oxydes d'aluminium ou les oxydes de silicium-aluminium.

Une masse fondue d'urée est pulvérisée ensemble avec l'ammoniac sous forme de gaz vaporisé dans le réacteur. La température du réacteur se situe dans la plage de 370°C à 430°C, de préférence dans la plage de 390°C à 420°C, la pression du réacteur se situe dans la plage de 4 bars (abs.) à 10 bars (abs.), de préférence dans la plage de 5 bars (abs.) à 8 bars (abs.).

Le gaz de réaction quitte le réacteur via un séparateur à cyclone incorporé, qui sépare des parties fines entraînées de catalyseur et les recycle dans la couche tourbillonnante. A la sortie du réacteur, le gaz de procédé est constitué de mélamine, de produits secondaires, d'acide isocyanique non transformé ainsi que d'ammoniac et de dioxyde de carbone.

La conversion d'urée en mélamine se situe dans la plage de 70% en poids à 97% en poids, par rapport à l'urée ; de préférence, la conversion d'urée en mélamine se situe dans la plage de 80% en poids à 97% en poids, par rapport à l'urée, en particulier, la conversion d'urée en mélamine se situe dans la plage de 90% en poids à 97% en poids, par rapport à l'urée.

Le gaz de réaction chaud de 370°C à 430°C du réacteur à mélamine ou le cas échéant du post-réacteur s'écoule au travers d'un refroidisseur de gaz, qui refroidit le gaz de réaction contenant la mélamine à une température dans la plage de 320°C à 380°C, de préférence dans la plage de 330°C à 370°C. A ces températures, les produits secondaires à point d'ébullition élevé commencent à condenser en phase solide et/ou à se déposer sur la poussière de catalyseur non retenue par les cyclones dans le réacteur à couche tourbillonnante. La mélamine qui reste gazeuse est ainsi purifiée dans une large mesure des composants secondaires à point d'ébullition élevé. La température dans le refroidisseur de gaz détermine, selon l'état actuel des connaissances, la teneur en mélem dans la mélamine et la teneur en mélamine dans la poussière de catalyseur contenant les produits secondaires. La quantité totale des composants secondaires gazeux formés (par rapport à la mélamine) dans le gaz de

réaction n'est en l'occurrence, de manière surprenante, pas supérieure à celle dans les procédés usuels actuels.

Le gaz de réaction est ensuite injecté dans le filtre à gaz chaud. Dans celui-ci, la poussière de catalyseur non retenue par les cyclones dans le réacteur à couche tourbillonnante ainsi que les produits secondaires condensés en phase solide dans le refroidisseur de gaz sont séparés. Le gaz sortant du filtre à gaz chaud présente usuellement une température dans la plage de 320°C à 380°C et ne contient en règle générale, outre la mélamine, plus que des traces des produits secondaires à point d'ébullition élevé, tels que le mélam, le mélem et en outre de l'acide isocyanique non transformé. La poussière de catalyseur est évacuée du filtre, usuellement via un sas sous pression et rejetée.

Le refroidisseur de gaz et le filtre à gaz chaud peuvent se trouver en redondance et être exploités en commutation A-B.

Le gaz de réaction sortant du filtre à gaz chaud est mélangé dans le cristalliseur à une pression dans la plage de 4 bars (abs.) à 7 bars (abs.), de préférence dans la plage de 5 bars (abs.) à 6 bars (abs.) avec le gaz refroidi à une température dans la plage de 130°C à 150°C, de préférence de 135°C à 150°C et lavé dans le laveur d'urée (appelé "gaz de refroidissement", composition comme le gaz de tourbillonnement) et ainsi refroidi à une température dans la plage de 150°C à 250°C, de préférence dans la plage de 200°C à 250°C, de manière particulièrement préférée dans la plage de 210°C à 230°C. La mélamine condense alors usuellement de manière quasiment complète en phase solide et est obtenue en règle générale sous forme d'une poudre fine, blanche.

Par exemple, la morphologie cristalline de la mélamine, mesurée par le procédé de microscopie électronique à balayage (REM), est identique à celle des produits commerciaux actuels. La mesure par REM est connue en soi. Pour la détermination de la morphologie cristalline de la mélamine, on peut procéder comme suit. La poudre de mélamine est répandue sur un coussin adhésif en carbone et, pour augmenter la conductibilité, revêtue par pulvérisation cathodique de 2,5 nm de platine, puis la surface est représentée en REM. La tension d'accélération est de 3 kV, les clichés sont réalisés avec un détecteur d'électrons secondaires sous un angle d'inclinaison de 13 degrés.

La répartition des grosseurs des particules correspond également au standard usuel. La répartition des grosseurs des particules de la mélamine peut être déterminée par diffraction d'un rayon laser (procédé selon la norme ISO 13320). A cette fin, la poudre

de mélamine est dispersée à sec à une pression de dispersion de 2 bars et par exemple étudiée dans un appareil d'analyse Mastersizer S (société Malvern) avec les paramètres de mesure suivants : vitesse du gaz 157 m/s ; modèle de dispersion 3$$A (Fraunhofer) ; distance focale 300 mm ; longueur du rayon 10,00 mm.

Par exemple, la valeur d-50 (diamètre moyen des particules) de la poudre de mélamine pouvant être obtenue par le procédé selon l'invention se situe dans la plage de 10 μm à 30 μm et la valeur d-90 dans la plage de 30 μm à 50 μm.

La mélamine condensée en phase solide est généralement transportée pneumatiquement dans des cyclones, elle y est séparée, évacuée et transportée pour le conditionnement ultérieur.

Le gaz de réaction ("gaz en circulation") sortant du cyclone à mélamine présente une température dans la plage de 200°C à 250°C, de préférence de 210°C à 230°C et contient, outre de l'ammoniac et du dioxyde de carbone, encore des résidus de poudre de mélamine, d'acide isocyanique et d'autres produits secondaires. La quantité d'acide isocyanique se situe dans la plage de 0,1‰ en volume à 2,0‰ en volume, de préférence de 0,1‰ en volume à 1,0‰ en volume.

Dans une forme de réalisation préférée, une partie de ce gaz en circulation chaud - de préférence une quantité de gaz dans la plage de 5% à 50%, de manière particulièrement préférée dans la plage de 10% à 20%, à chaque fois par rapport à la quantité totale de gaz du cyclone - est à nouveau injectée après la séparation de la mélamine, sans passage par le laveur d'urée, comme gaz de tourbillonnement dans le réacteur de synthèse de mélamine ("gaz de tourbillonnement chaud").

Ce gaz de tourbillonnement chaud peut être dévié en n'importe quel endroit de la voie du gaz en circulation en aval de la séparation de la mélamine et en amont du lavage du gaz en circulation dans le laveur d'urée. Le gaz de tourbillonnement chaud peut par exemple être dévié, dans le sens d'écoulement, directement après le ventilateur du gaz de refroidissement, qui transporte usuellement le gaz en circulation vers le laveur d'urée, et être transporté dans le réacteur de synthèse de mélamine. De préférence, le gaz de tourbillonnement chaud est cependant dévié, dans le sens d'écoulement, en amont du ventilateur du gaz de refroidissement, qui transporte usuellement le gaz en circulation vers le laveur d'urée, et transporté dans le réacteur de synthèse de mélamine.

Le reste du gaz en circulation, c'est-à-dire la quantité de gaz en circulation après la séparation de la mélamine qui n'a pas été déviée selon l'invention, est usuellement transporté via un ventilateur de gaz de refroidissement vers le laveur d'urée. Le reste du gaz en circulation y est enfin refroidi dans un laveur exploité avec une circulation d'urée à une température dans la plage de 130°C à 150°C, de préférence de 135°C à 140°C.

Dans cet appareil, l'acide isocyanique résiduel se recombine usuellement avec l'ammoniac en urée, qui est à nouveau injectée dans le réacteur de synthèse de la mélamine.

Ensuite, le reste du gaz en circulation refroidi, sortant du laveur d'urée, après une purification usuelle, par exemple une séparation de gouttes d'urée dans des cyclones de séparation d'urée, est en partie recyclé comme gaz de refroidissement dans l'appareil de cristallisation et en partie éliminé comme effluent gazeux du processus dans sa totalité.

Le procédé selon l'invention se caractérise entre autres par les avantages suivants :

Le fonctionnement dans la plage de pression plus élevée selon l'invention permet une diminution nette des volumes d'appareils spécifiques et permet donc pour la première fois la construction d'une installation à une ligne pour des capacités usuellement d'au moins 60 000 T/a. Par l'élévation du niveau de pression, les flux volumiques de fonctionnement diminuent et de ce fait la consommation spécifique d'énergie (consommation d'énergie par Tonne de mélamine) du compresseur de gaz de tourbillonnement et du gaz de refroidissement diminue également, à des pertes de charge qui restent constantes dans le système.

Par une forme de réalisation préférée de l'invention, notamment par la voie de gaz en circulation modifiée, décrite ci-dessus, on réduit d'une quantité substantielle, par rapport à l'état de la technique, la quantité de gaz en circulation, qui est guidée jusqu'à présent via le ventilateur de gaz de refroidissement, le laveur d'urée et les cyclones de séparation d'urée.

La circulation d'urée via le laveur d'urée est réduite de la même manière, de telle sorte qu'outre les appareils mentionnés, la/les pompe(s) à urée et échangeur(s) de chaleur à urée peuvent devenir plus petit(e)s.

De plus, la puissance du chauffage du gaz de tourbillonnement diminue, car la température d'entrée du gaz est augmentée de la plage de 140°C à 200°C à la plage de 210°C à 250°C.

La réduction des coûts d'investissement et les économies de consommation de courant (ventilateur du gaz de refroidissement et pompe(s) à urée) ainsi que de consommation de gaz naturel du chauffage du sel représentent les avantages de la voie modifiée des gaz.

La mélamine obtenue selon le procédé selon l'invention se caractérise par une pureté élevée et peut être transformée directement.

La pureté de la mélamine obtenue par le procédé selon l'invention, déterminée par le procédé de mesure du trouble se basant sur la norme (DIN) EN ISO 7027, est inférieure à 15 NTU (Nephelometric Turbitidy Unit - unité de turbidité néphélométrique). La mesure du trouble d'un échantillon de mélamine peut par exemple être réalisée dans un turbidimètre HACH comme suit. On dispose au préalable 14 g de mélamine, 20,4 ml de formaline à 30% et 2 ml d'eau distillée. L'échantillon est chauffé électriquement (plaque ou calotte de chauffage) et on laisse bouillir pendant exactement 30 secondes. Ensuite, l'échantillon est refroidi à environ 50°C dans un thermostat réglé à 35°C pendant exactement 3 minutes et en agitant occasionnellement, transvasé dans une cuvette ronde et mesuré dans un turbidimètre.

Revendications

1. Procédé pour la préparation de mélamine par transformation d'urée en présence d'un catalyseur solide dans un ou plusieurs réacteurs commutés en série dans la plage de température de 370°C à 430°C, refroidissement et filtration du gaz formé lors de la transformation de l'urée, séparation de la mélamine par condensation en phase solide et recyclage d'une partie du gaz présent après la séparation de la mélamine ("gaz en circulation") dans le réacteur ou les réacteurs, caractérisé en ce que toutes les étapes ci-dessus sont réalisées à une pression dans la plage de 4 bars abs. à 10 bars abs.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la décomposition catalytique de l'urée et la synthèse de la mélamine ne sont réalisées que dans un seul réacteur dans la couche tourbillonnante.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'après la séparation de la mélamine, on dévie une partie du gaz en retour et on l'injecte, sans passage dans le laveur d'urée, dans le réacteur en tant que "gaz de tourbillonnement".

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on dévie le gaz en retour dans le sens d'écoulement en amont du ventilateur de gaz de refroidissement.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on réalise la condensation en phase solide à une température dans la plage de 150°C à 250°C.