

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 SEPTEMBRA 1937.

PATENTNI SPIS BR. 13526

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Švajcarska.

Postupak za spravljanje 2. 4. 6.—triamino—1. 3. 5—triacina (melamina).

Prijava od 26 novembra 1936.

Važi od 1 marta 1937.

Naznačeno pravo prvenstva od 14 decembra 1935 (Švajcarska)

Poznato je, da se iz dicianidamida može dobiti melamin u iskorišćenju od 26 odnosno 35%, ako se ovaj zagreva u autoklavima sa približno jednakim težinskim delovima vodenog amonijaka na 160° odnosno 120° (vidi J. Am. Chem. Soc. 43, 2233 (1921); Ber. 46, 2337 1913).

Sad je nadieno, da se dobit melamina može znatno povećati, ako se količina upotrebljenog vodenog amonijaka odnosno vode znatno smanji odnosno ako se uopšte radi sa bezvodnim amonijakom. Tako se na primer kod smanjenja količine vode odnosno količine vodenog amonijaka na 10% ili i manje upotrebljenog dicianidamida postiglo povećanje dobiti melamina na skoro dvostruki iznos od do sada maksimalno postignutog.

U pogledu jako egzotermne prirode reakcije korisno je, da se temperatura reguliše upotrebom toplotnih ujednačavača. Kao takvi mogu biti upotrebljene kako čvrste tako i tečne supstance, koje su bez vode ili su siromašne vodom, na primer gvozdeni prah, benzin, metilalkohol, etilalkohol, nitrobenzol, i t. sl. Kao toplotni ujednačavač dolazi u obzir i tečni amonijak, čija se upotreba pokazala kao naročito povoljna. Pri tome su postizane dobiti od preko 90% po teoriji.

U obzir dolazeće reakcije temperature se nalaze iznad 100 i mogu se popeti do približno 250°. Kao najpovoljnije su se pokazale temperature između 120 i 200°.

Melamin može biti dobiven u čistom obliku iz dobivenih mešavina na primer kristalizovanjem iz vode ili sublimisanjem.

I cianamid može na sličan način biti upotrebljen za spravljanje melamina.

I tehnički Ca-cianamid može pretvaranjem u dicianidamid ili cianamid odnosno mešavina oba ova jedinjenja služiti za spravljanje melamina.

U sledećim primerima navedene dobiti melamina se odnose na direktno do merenja doveden iz reakcionih mešavina spravljeni čisti melamin. Prekristalisanje se preduzima pomoću ključajuće vode, kojoj se u toku hladjenja dodaje malo natrijeve lužine, da bi se sprečilo izdvajanje eventualno postojećeg amelina.

Primer 1. — 200 gr. dicianidamida se meša sa 20 cm³ koncentrisanog vodenog amonijaka i u kakvoj bombi se pušta da reaguje za vreme od 12 časova pri 135°. Konačni proizvod sadrži 60% melamina, računato na upotrebljeni dicianidamid.

Primer 2. — 7 kgr. dicianidamida i 6 l metilalkohola se u autoklavu za mešanje po utiskivanju 3 atm. amonijačkog gasa zagreva za vreme od 12 časova pri 150°, pri čemu se od 100° temperatura na čas povećava za po 10°. Pritisak se povećava na 30 atm. Po završenoj reakciji se reakciona mešavina alkohola filtrira, zaostatak se najpre ispira svežim metil-alkoholom, zatim sa malo vode i suši. On sadrži 83% melamina računato na dicianidamid.

Slični se rezultati dobijaju, ako se umesto metil-alkohola upotrebe odgovarajuće količine benzina, nitro-benzola ili etilalkohola.

Primer 3. — 300 gr. dicianidamida se zagreva sa 300 gr. tečnog amonijaka u autoklavi za vreme od 6 časova na 160°, pri čemu maksimalni pritisak iznosi približno 200 atm. Suvi zaostatak sadrži 91% melamina računato na dicianidamid.

Ako se umesto tehničkog upotrebi čist, jako sušeni diciandiamid, to se dobija pod inače jednakim uslovima reakcionog produkta, koji sadrži približno 98% čistog melamina, računato na upotrebljeni diciandiamid.

Primer 4. — 100 gr. sušenog diciandiamida se sa 150 gr. gvođenog praha dobro izmeša i stavlja se u autoklav za mešanje. Po utiskivanju amonijaka gasa do pritiska od 5 atm. se zagreva za vreme od jednog časa pri 200°. Pritisak se pri tome održava na približno 23 atm. Reakcionog produkt sadrži 77,5% melamina, računato na diciandiamid.

Ako se ogled izvede na sličan način kao u gornjem primeru, no ipak bez utiskivanja amonijaka u autoklav, to se reakcija vrši samo u prisustvu amonijaka, koji postaje usled raspadanja diciandiamida, i dobit je stoga nešto manja (66%).

Ako se reakcija preduzme na sličan način kao u gornjem primeru, no ipak pri 1 atm. pritisku t. j. u otvorenom sudu, to dobit opada na približno 50%.

Ako se opit ipak izvede kako bez toplotnih ujednačivača tako i bez pritiska, to ostaje dobit melamina čak i pri veoma opreznom zagrevanju ispod 20%.

Primer 5. — 1 gr. diciandiamida i 1 gr. bakarne bronzne se prismo pomeša i u epruveti se dovodi u uljano kupatilo od 185—190°. Uskoro nastaje reakcija uz odavanje belog sublimata. Rastopina se usitnjava i daje, izvlačeno vodom, 50% melamina, računato na diciandiamid.

Metali izgleda da deluju ne samo kao toplotni ujednačivači, već jednovremeno i još kao kataliti.

Primer 6. — 10 gr. cianamida i 10 cm³ metalalkohola, koji je pri 0° zasićen amonijaknim gasom, održava se u cevi staklene bombe za vreme od 12 časova pri 150°. Reakcionog produkt sadrži 73% melamina, računato na upotrebljeni cianamid.

Primer 7. — 10 gr. diciandiamida i 10 gr. gvođenog praha se po prethodnom mlvenju u cevi bombe za vreme od 1 časa

održava na 205—210°. Reakcionog produkt, koji miriše na NH₃, usitnjava i prosejava. Jedna proba od ovoga daje 66% melamina, računato na upotrebljeni diciandiamid.

Primer 8. — 400 gr. diciandiamida se zajedno sa 350 cm³ metilalkohola uvodi u autoklav. Zatim se iz kakve bombe uvodi NH₃, dok autoklav ne pokaže pritisak od 3 atm. Autoklav se sad za vreme od 44 časova održava na 110° i zatim se hladi. Iz sadržine se daje izdvojiti 264 gr. melamina, t. j. 64% upotrebljenog diciandiamida.

Primer 9. — 1,5 kgr. diciandiamida i 1 litar metilalkohola se uvodi u autoklav. Po tome se iz jedne bombe pušta da dotiče 485 gr. tečnog amonijaka u reakcionog sud, pri čemu u autoklavu postaje pri sobnoj temperaturi pritisak od 4 atm. Mešavina se sad za vreme od 12 časova zagreva na 120°. Pri maksimalnom pritisku od 35 atm. se pri tome iz diciandiamida dobija melamin u iskorišćenju od 78%.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak za spravljanje 2, 4,6-triamino-1, 3,5-triacina (melamina) iz diciandiamida odnosno cianamida u prisustvu amonijaka, naznačen time, što se reakcija preduzima bez vode ili najviše još u prisustvu malih količina vode pri temperaturama iznad 100° i korisno uz saupotrebu bezvodnog ili vodom siromašnog toplotnog odbojnika ujednačivača.

2.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se kao toplotni ujednačivač upotrebljuje kakva čvrsta supstanca.

3.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se kao toplotni ujednačivač upotrebljuje kakvo bezvodno rastvorno sredstvo.

4.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se kao toplotni ujednačivač upotrebljuje tečan amonijak, čist ili rastvoren u organskim rastvornim sredstvima.

5.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time što se reakcija preduzima u oblasti temperature od 120—200°.