

185281

P.- 7000.-

Case 11680.-

215



185281

21 SEP. 1948

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y. Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MELAMINA".-

El presente invento se refiere a la producción de melamina y, más especialmente, a su producción empleando un material de partida más económico y ventajoso.

La melamina se prepara usualmente en escala comercial a partir de materiales tales como dicianidamida, urea, guanilurea y similares, sometiendo a altas temperaturas y a elevadas presiones de amoníaco. Tales presiones de amo-



1948

185281

niaco son necesarias a fin de obtener rendimientos lo bastante grandes para hacer factible el procedimiento. Sin embargo, el uso de tales presiones supone inconvenientes en el sentido de que deben emplearse costosos aparatos de presión y de que se tropieza con dificultades al manejar los materiales y al extraer el producto del reactor. Al preparar melamina a partir de muchos de estos materiales, se obtienen grandes efectos exotérmicos los cuales, no sólo hacen azarosa la operación, sino que dan también como resultado, una descomposición considerable de la melamina en vista de su inestabilidad a temperaturas tan elevadas. Otra dificultad respecto a la producción de melamina es la tendencia del producto a formar una torta impermeable cuando se solidifica. Esto hace difícil su retirada del aparato en el cual ha sido preparada. Con aparatos del tipo requerido para la producción continua de melamina, la mencionada tendencia a la aglomeración da por resultado el recubrimiento de las paredes laterales y la obstrucción de las válvulas de tales aparatos. Aun cuando se ha propuesto evitar esta última dificultad operando a temperaturas superiores al punto de fusión de la melamina (354°C) el hacerlo da por resultado una considerable descomposición de la melamina. La liberación de la melamina en forma fundida a la atmósfera, como se requiere cuando se trabaja de este modo, da por resultado su "desamonización" con la formación de grandes cantidades de melam, melem y melom. Todavía otro problema en relación con la producción de melamina se refiere al costo de los materiales de partida usualmente empleados. Aunque la dicianidamida es uno de los más económicos de tales materiales, el empleo



185281

de cianamida ($H_2N_2C_2$) debe serlo aún más, puesto que la dician-
diamida se prepara usualmente por dimerización de la cianamida,
y en vista del bajo costo del "nitrogeno calizo" a partir del
cual la cianamida se obtiene comercialmente por lo general.

5 El nitrógeno calizo por supuesto, es la cianamida cálcica bru-
ta resultante del tratamiento del carburo de calcio bruto con
nitrógeno en un horno eléctrico. La preparación de cianami-
da sólida en escala comercial usando nitrógeno calizo es una
imposibilidad práctica, sin embargo, a causa de las grandes
10 dificultades experimentadas al intentar aislarla de sus solu-
ciones acuosas. Por esta razón, el empleo de cianamida al
preparar melamina se ha realizado solamente en escala de labo-
ratorio y la práctica comercial ha sido la de extraer la cia-
namida del mencionado nitrógeno calizo, dimerizarla para for-
15 mar diciandiamida que se recupera con facilidad a partir de
sus soluciones acuosas por cristalización y emplear esta últi-
ma al preparar melamina. Evidentemente, tales operaciones
adicionales sirven principalmente para aumentar el coste de
la melamina.

20 Un objeto de este invento es el de crear un material
de partida más económico para su empleo en la producción de
melamina.

Otro objeto es el de crear un procedimiento para la
producción de melamina, que evita el empleo de grandes presio-
25 nes de amoníaco.

Otro objeto es el de reducir al mínimo y, virtual-
mente, eliminar los efectos exotérmicos que supone la produc-
ción de melamina.



185281

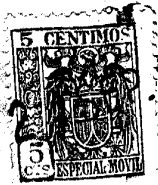
Otro objeto es el de eliminar las dificultades experimentadas hasta ahora en relación con la retirada del producto, debido a la formación de tortas, a la descomposición de la melamina, o a ambas causas.

5 Estos y otros objetos se llevan a cabo de acuerdo con el procedimiento del invento, que se describe con más detalle en lo que sigue.

10 Se ha descubierto ahora que el nitrógeno calizo que se ha humedecido con agua y tratado con dióxido de carbono para reaccionar con una proporción considerable de su contenido en cianamida cálcica, puede usarse en la preparación de melamina. Tal nitrógeno calizo carbonatado se emplea así sometiendo simplemente a una temperatura dentro de la escala de unos 180° - 475°C. Se ha descubierto que es innecesario, para usar el material carbonatado en la preparación de melamina, separar el material extraño tal como el grafito, la sílice y similares, que constituyen una gran proporción de dicho nitrógeno calizo, y el carbonato cálcico resultante de dicha carbonatación.

20 También se ha descubierto que el nitrógeno calizo carbonatado puede usarse en la preparación de melamina para obtener elevados rendimientos de la misma sin necesidad de disponer de elevadas presiones de amoníaco. De hecho, se obtienen rendimientos satisfactorios en melamina sin que esté presente ningún amoníaco adicional. Aun cuando se obtienen rendimientos de melamina incrementados cuando se dispone la presencia de amoníaco, en condiciones de tratamiento que luego se detallan más completamente, no es necesario emplear presiones

25



1948

185281

5 muy en exceso de la atmosférica para obtener elevados rendimientos de melamina. En otros casos, han de derivarse muchas más ventajas del uso de presiones de amoníaco bastante grandes. Cuando la producción de melamina se realiza por tandas, de modo que se requieren largos periodos para llevar la masa del material de partida a la temperatura de reacción y la melamina producida queda en la zona calentada durante un período de tiempo apreciable, se comprobará que, el empleo de altas presiones de amoníaco mejora los rendimientos de melamina obtenidos. Sin embargo, en aquellos casos en que se emplean diferentes técnicas por las cuales el material de partida es calentado rápidamente a la temperatura de reacción y la melamina es retirada de la zona de reacción y enfriada poco después de haber sido formada, las ventajas derivadas del uso de presión de amoníaco son mucho menores. Parece que si la obscura serie de reacciones que implica la formación de la melamina incluyera una o más reacciones secundarias opuestas que, posiblemente, tengan lugar a una temperatura inferior, de modo que los períodos prolongados de calentamiento hasta la escala de temperatura de 180° - 475°C, que tiene en cuenta el procedimiento del invento, favorecerían dichas reacciones laterales a expensas de la formación de melamina. Análogamente, parece que manteniendo la melamina a las temperaturas requeridas para su formación y, particularmente, a temperaturas por encima de 350°C, ello permite que cierta cantidad del material reaccione todavía o se descomponga de otro modo. En cualquier caso, se ha descubierto que calentando el nitrógeno calizo carbonatado rápidamente por medio de un gas calien-

215



185281

te, con preferencia amoníaco, y retirando rápidamente la melamina de la zona de reacción, pueden emplearse presiones de amoníaco mucho menores de lo que es posible de otro modo para obtener grandes rendimientos de melamina. La extracción de la melamina se efectúa preferentemente evaporándola, lo cual se realiza del modo más conveniente y eficaz manteniendo la temperatura del gas caliente mencionado al menos a 275°C y la velocidad lo suficientemente elevada para que tenga un efecto de barrido. En los casos mencionados en que no se crean tal calentamiento y extracción rápidos del producto, sin embargo, se comprobará que resultan rendimientos mejorados de melamina del uso de presiones crecientes de amoníaco hasta unos 14 Kgs/cm². Por encima de este valor los aumentos ulteriores en la presión de amoníaco, aunque ventajosos, lo son menos, de modo que no resulta práctico emplear presiones apreciablemente por encima de 52 Kgs/cm². Sin embargo, no es desventajoso emplear presiones de amoníaco todavía mayores, si se desean, aunque su uso no ofrece las ventajas suficientes para compensar los gastos del equipo más pesado requerido para conservar presiones tan elevadas.

Las ventajas derivadas del descubrimiento de que el nitrógeno calizo carbonatado puede usarse en la preparación de melamina son numerosas. Para comenzar, se dispone de un material de partida mucho más económico. También, el uso de altas presiones puede ser evitado y esto da por resultado economías en el coste de los aparatos, así como en los gastos de funcionamiento y una mayor conveniencia en la operación. En lugar de ser una desventaja, a reducir al mínimo o a evitar,



2

1948

185281

la presencia del material extraño tal como el carbonato de calcio, el grafito, la sílice y similares, da como resultado importantes ventajas adicionales. El material que se convierte en melamina al calentarse a la mencionada escala de temperatura está aparentemente bien distribuido a través de toda la masa de dicho material extraño, con el resultado de que los citados efectos exotérmicos se reducen al mínimo. Asimismo, la distribución del material de partida da como resultado que la melamina esté análogamente distribuida, de modo que no se produce aglomeración y no existen dificultades al retirar el producto cuando el procedimiento del invento se realiza en un autoclave y no existe recubrimiento en las paredes laterales o atascamiento de la válvulas cuando dicho procedimiento se lleva a cabo en aparatos adecuados para la producción continua de melamina.

El tratamiento del nitrógeno calizo para hacerlo adecuado para su uso en el procedimiento del invento supone sencillamente tratar el material con agua y dióxido carbónico para carbonatar dicho material. Tal tratamiento puede efectuarse haciendo con agua y nitrógeno calizo una papilla y haciendo burbujear dióxido carbónico a través de la misma para que reaccione con una proporción importante de la cianamida cálcica. También, el nitrógeno calizo puede humedecerse simplemente pulverizando agua sobre el material cuando está siendo volteado en, por ejemplo, un tambor rotativo, y tratando luego dicho material humedecido con dióxido carbónico. Aunque la carbonatación obtenida usando el método primero, en el cual el nitrógeno calizo es levigado en agua, puede



1948

185281

ser prácticamente cuantitativa y, por consiguiente, puede dar como resultado mayores rendimientos de melamina, el último método, que supone humedecer simplemente el nitrógeno calizo, evita la necesidad de manejar líquidos y reduce al mínimo la cantidad de agua a retirar al secar el material. El último método, sin embargo, no proporciona un grado tan elevado de carbonatación y, por consiguiente, se obtienen menores rendimientos de melamina. Es fácilmente evidente, desde luego, que el material carbonatado al ser calentado al mencionado campo de temperaturas que tienen en cuenta el procedimiento del invento es, al mismo tiempo, secado, de modo que tal operación de secado puede ser considerada como inherente al procedimiento del invento. Aun cuando pueden emplearse otros métodos de carbonatación, todo aquellos nitrógenos calizos carbonatados en los cuales una proporción importante de la cianamida cálcica haya sido hecha reaccionar con dióxido carbónico pueden emplearse en el procedimiento del invento.

Aunque el invento no ha de restringirse por consideraciones teóricas, se cree que en la carbonatación, el contenido en cianamida del nitrógeno calizo se convierte desde la cianamida cálcica no reaccionada pasando por un complejo de carbonato de cianamida en cianamida misma. También es lógico esperar que en la carbonatación, el dióxido carbónico reaccione primero con el contenido en cal apagada del nitrógeno calizo antes de hacerlo con la cianamida cálcica. Cuando el nitrógeno calizo es meramente humedecido con agua y tratado luego con dióxido carbónico, lo cual da como resultado una carbonatación menos que completa de su contenido en cianamida

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



185281

cálcica, se cree que dicho contenido en cianamida está principalmente en forma de un complejo de carbonato de cianamida cálcica. Este complejo es, al parecer, suficientemente reactivo, de modo que puede convertirse en definitiva en melamina.

5 Por otra parte se cree que la cianamida misma está presente en el material que es carbonatado humedeciendo a fondo el nitrógeno calizo, por ejemplo, haciendo una papilla del mismo y tratando luego con dióxido carbonico. Durante el secado sub-
siguiente, sin embargo, es posible que algo de la cianamida se
10 dimerice para formar diciandamida y, desde luego, si se usan temperaturas suficientemente altas en tal operación de secado, la dimerización puede ser virtualmente completa. En cualquier caso, el nitrógeno calizo que se ha humedecido con agua y tratado luego con suficiente dióxido carbónico para carbonatar
15 una gran proporción del contenido en cianamida cálcica del mismo, puede emplearse en el procedimiento del invento.

La temperatura a emplear en la práctica del invento está comprendida dentro de la escala de 180-475°C. como antes se ha mencionado. Aunque se obtienen resultados satisfactorios en cualquiera de los extremos de esta escala de temperatura, la experiencia ha mostrado que los rendimientos óptimos de melamina se dan a una temperatura de unos 350°C. A temperaturas apreciablemente por debajo de 180°C. la velocidad de la reacción es tan lenta como para hacer impracticable el
20 uso de tales temperaturas, al paso que, por otra parte, el empleo de temperaturas apreciablemente por encima de 475°C. da como resultado una magnitud apreciable de descomposición de la melamina.



215

185281

Al llevar a cabo el procedimiento del invento, conviene que la aportación de calor sea suministrada por las paredes laterales del reactor pero, a la vista de la masa de material a calentar para convertir una pequeña proporción del mismo en melamina, es más eficaz suministrar la aportación de calor calentando previamente el amoníaco gaseoso que puede usarse. También a este respecto pueden utilizarse otros gases, tales como aire, nitrógeno y similares. Las ventajas inherentes al suministro del calor en esta forma son notables respecto a la realización continua del procedimiento, donde la reducción al mínimo del tiempo requerido para realizar el proceso es de importancia particular. El tiempo realmente requerido para efectuar la reacción una vez que la masa de material ha sido llevada a la temperatura de reacción es muy corto, de modo que el problema principal es el de elevar la temperatura del material a la de reacción.

La melamina producida de acuerdo con el procedimiento puede separarse del residuo del nitrógeno calizo carbonatado por varios métodos. Tales métodos incluyen la extracción de la melamina del residuo con agua caliente y la evaporación de la melamina desde el residuo. Al emplear el primer método de separación, es aconsejable que la mezcla de reacción que contiene la melamina sea enfriada a una temperatura inferior a unos 150°C, antes de colocarla en el agua caliente. Esta precaución debe observarse a fin de impedir o, al menos, reducir al mínimo, la hidrólisis de la melamina. Al separar la melamina de la mezcla de reacción por evaporación, se requiere una temperatura de al menos 275°C a presiones aproximadamente



2 195

185281

atmosféricas, aunque a presiones superiores como, por ejemplo, de 35 kgs/cm² se requieren temperaturas tan altas como de 350°C. Se prefiere ayudar a la evaporación haciendo pasar una corriente de gas a través de la superficie y a través de la masa del material. Tal gas puede ser aire, nitrógeno, amoníaco y similares. Se prefiere, por supuesto, emplear amoníaco, ya que a la temperatura requerida para tal evaporación la melamina es particularmente susceptible a la desamonización con formación de melam, melém y melóm y similares, y el amoníaco se opone a tal descomposición.

Al practicar el procedimiento del invento por cargas se emplean los procedimientos y técnicas convencionales, dedicando la atención debida a las consideraciones antes citadas. El nitrógeno calizo carbonatado, se coloca, por ejemplo, en un autoclave y se calienta en presencia de amoníaco a una temperatura de 350°C. y se mantiene entonces en la misma durante 1/2 hora. A continuación el material es enfriado, el autoclave se abre para descargar la presión, el contenido del reactor se retira y puede extraerse con agua caliente, filtrarse y la solución acuosa de melamina, concentrarse para permitir la recuperación de dicha melamina por cristalización.

El dibujo anejo representa, diagramáticamente, un aparato adecuado para llevar a cabo el procedimiento en forma continua. En dicho dibujo, el nitrógeno calizo carbonatado puede alimentarse desde la tolva 1 a través de la válvula de estrella 2 dentro del tubo de reacción 3 que está equipado con el transportador de tornillo 4 y que es calentado con el calentador 5. La mezcla resultante de melamina y nitrógeno calizo



2 19

185281

carbonatado residual se transporta luego a la tolva 6 en la cual es enfriada a una temperatura inferior a 150°C, y retirada del sistema por la válvula de estrella 7. Luego, el material pasa al tanque de extracción 8. Se añade agua caliente a dicho tanque por el conducto 9. La papilla resultante se filtra para separar de la solución acuosa de melamina el residuo de nitrógeno calizo carbonatado insoluble por medio del filtro 10 y dicha solución se lleva a un cristallizador de vacío 11 desde el cual se obtiene melamina como sólido húmedo por filtración con el filtro 12. Los cristales húmedos se secan en el secador 13 y los cristales de melamina secos son obtenidos en 14. Si se desea, puede introducirse amoníaco en el reactor desde el depósito 15 por la bomba de alimentación 16. Es preferible que el amoníaco sea introducido en el mismo sentido que el nitrógeno calizo carbonatado, como se representa en el dibujo, aunque puede introducirse en sentido contrario, si se desea. El amoníaco es retirado del reactor por la tubería revestida 17, que puede terminar en la válvula 18 de descarga de la presión, hacia el separador de polvo 19. Si se emplea presión es controlada, desde luego, por el funcionamiento de la bomba de alimentación y la válvula de descarga, como lo es también la rapidez del flujo del amoníaco por el reactor. Luego, el amoníaco fluye a través del filtro de lona 20 para garantizar la separación de cualesquiera sólidos arrastrados y luego al compresor 21, por el enfriador 22, y vuelve al depósito. Las pérdidas en amoníaco son compensadas por extracción del cilindro 23.

Como antes se ha descrito, el flujo de amoníaco a



185281

través del reactor no precisa ser apreciable si la melamina
ha de separarse del residuo por extracción con agua caliente,
aunque si ha de separarse por evaporación es deseable que el
flujo del amoníaco por el reactor posea una velocidad sufi-
cientemente elevada para que tenga un efecto de barrido.
5 Todavía es más preferible calentar previamente el amoníaco
usando el calentador previo 24. Como antes se ha dicho,
sin embargo, no es necesario que el amoníaco se emplee a este
respecto, sino más bien otros gases tales como aire, nitrógeno
10 y similares pueden también enviarse a bomba a través del sis-
tema para ayudar a la evaporación de la melamina proporciona-
do el efecto de barrido. Cuando se emplea la evaporación
para la separación, la masa de melamina se solidifica y se
recoge en el separador de polvo, siendo extraído el resto del
15 material por medio del filtro de lona.

Aunque el procedimiento del invento se ha descrito
con referencia particular a realizaciones y modos de operación
específicos, no ha de quedar limitado por ellos, sino que ha
de interpretarse ampliamente y quedar restringido solamente
20 por el alcance de las reivindicaciones anejas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en
los Estados Unidos de América, el 25 de septiembre de 1947,
bajo el número 776.142, se acoge a los beneficios del artícu-
lo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.



185281

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5 1º.- Un procedimiento para preparar melamina, caracterizado por someter nitrógeno de cal carbonatado a una temperatura dentro de la escala de unos 180º a unos 475ºC.
- 2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de amoníaco.
- 10 3º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 2º, caracterizado porque la presión del amoníaco es, al menos, de 14 Kgs/cm².
- 4º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3, para la preparación de melamina por tandas, caracterizado por calentar el nitrógeno de cal carbonatado en un recipiente de reacción cerrado hasta una temperatura dentro de la escala de unos 180 a 475ºC, bajo una presión de amoníaco de, al menos, 50 Kgs/cm², enfriar dicho recipiente de reacción, descargar la presión y recuperar la melamina
- 15
- 20



1948

185281

5 52.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3 para la preparación continua de melamina, caracterizado por calentar el nitrógeno de cal carbonatado a una temperatura dentro de la escala de unos 180 a 475°C, bajo una presión de amoníaco de, al menos, 14 kgs/cm², extraer la melamina y el residuo de nitrógeno de cal carbonatado a una temperatura inferior al punto de fusión de la melamina, enfriarlos a una temperatura inferior a unos 150°C, lixiviar la melamina de dicha mezcla con agua y recuperar dicha melamina.

10

62.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 5, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura entre 350 y 400°C.

15 72.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 5 o 6, caracterizado porque el nitrógeno de cal carbonatado se calienta en una corriente de amoníaco caliente, con preferencia a una presión virtualmente atmosférica.

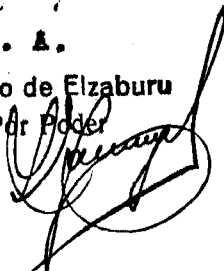
82.- Un procedimiento para preparar melamina.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 21 SEP. 1948

P. A.
Alberto de Elizaburu
Por Poder



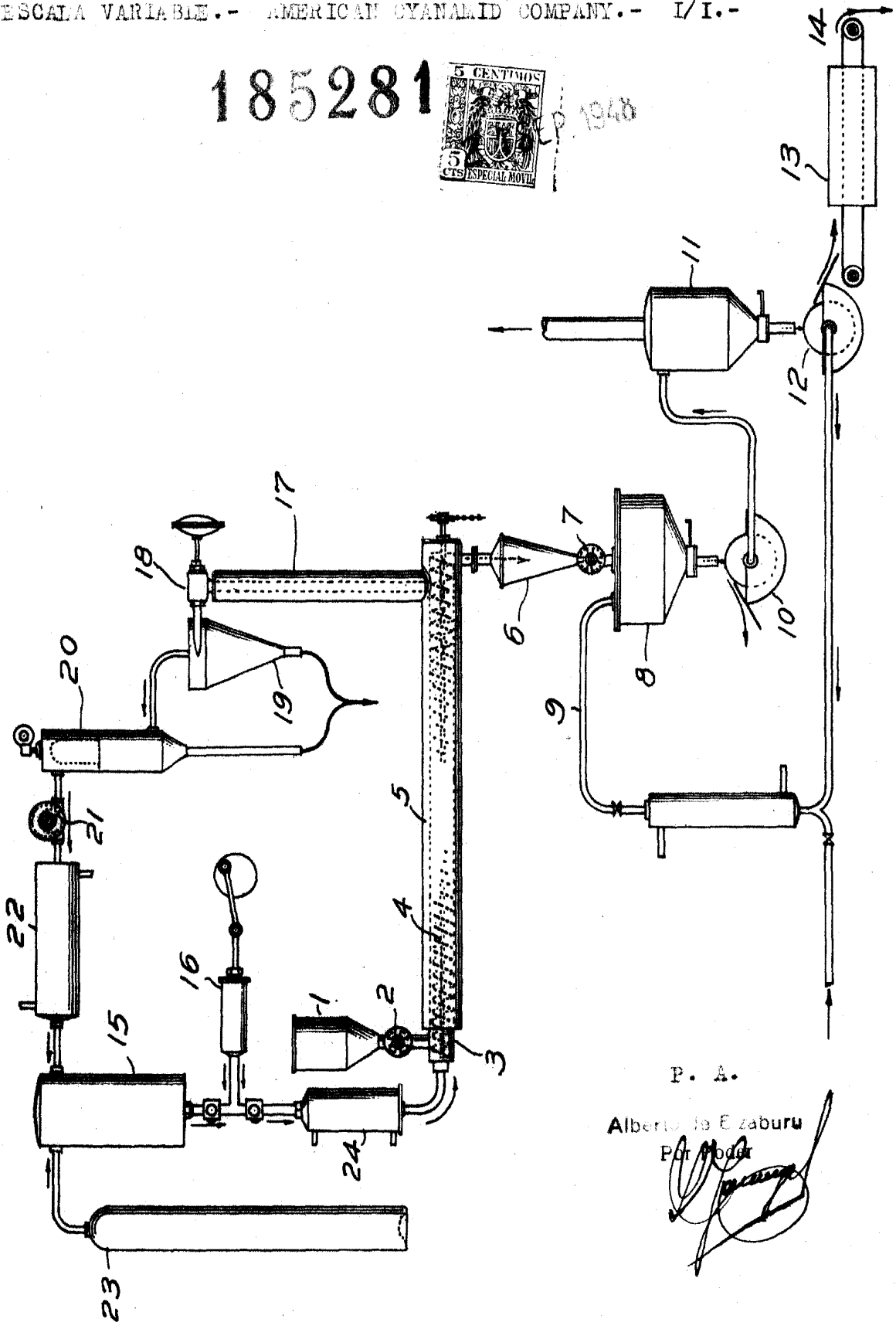
NOTA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

85231

P7000

ESCALA VARIABLE.- AMERICAN CYANAMID COMPANY.- I/I.-

185281



P. A.
Alberto E zaburu
Per [Signature]