

257204



257204

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña

a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA a favor de
Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.G., Entidad alemana residen
te en TROSTBERG (Oberbayern) - Alemania -- por:

"PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA FABRICACION DE MELAMINA
EN AMONIACO LIQUIDO A TEMPERATURAS ENTRE 125 Y 160°C".

Inventores: Dr. Ing. Franz KAESS y Dr. Leo REITTER, ambos de
nacionalidad alemana.

Prioridad de la solicitud alemana S. 63.367 IVb/12p, de 8 de
Junio 1959.



257204

La transformación de diciandiamida amelamina en atmósfera de amoníaco es objeto de numerosos procedimientos. En la mayoría de los casos se trabaja con amoníaco gaseoso a temperaturas entre 200 y 250°C. La reacción exotérmica no permite en semejante caso atenerse a temperaturas más bajas. Para moderar la reacción exotérmica se ha sugerido el empleo de disolventes, tales como metanol y otros.

También se ha intentado diversamente trabajar con NH₃ líquido. Pero como quiera que la temperatura crítica del amoníaco es relativamente baja, solo se pudieron conseguir malos rendimientos. Así, por ejemplo, con el calentamiento de una solución de una parte en peso de diciandiamida en 1 parte en peso de amoníaco líquido hasta 115-120°C durante 1-3 horas solo se obtuvieron rendimientos del 15-30%.

En la literatura (memoria de patente alemana 689.444), se cita desde luego la elaboración de la melamina a partir de diciandiamida en presencia de amoníaco por encima de 110°C pero sin indicar como se puede elaborar la melamina a partir de diciandiamida en amoníaco líquido justo por debajo y por encima de la temperatura crítica del amoníaco puro, manteniendo de paso constantemente la fase líquida. Ciertamente es, que en un ejemplo se habla ahí de amoníaco líquido, pero al mismo tiempo se cita la temperatura máxima de 160°C y una presión máxima de 200 atm, lo que prueba que durante la reacción, todo el amoníaco suministrado se hallaba en estado de vapor, y no en forma líquida.

En otra publicación (memoria de patente británica 598.533) se señala que calentando idénticas partes de diciandiamida y amoníaco líquido hasta 160°C durante dos horas, se obtuvo una melamina al 97,5%. También se obtuvo de ahí al mismo tiempo un 1,2% de productos insolubles en agua y el producto de la reacción se adhería muy fijamente a las paredes del autoclave. Por lo mismo se propuso un procedimiento sutil en el que la melamina precipitada era filtrada a presión separándola del amoníaco líquido, renunciando de paso a rendimientos superiores al 50%. Sin embargo

- 3 -
257 204



este filtraje de amoníaco líquido a presión ofrece considerables dificultades técnicas de procedimiento.

Se ha comprobado que en el calentamiento bajo presión la temperatura crítica de una solución de diciandiamida en amoníaco líquido es mayor que la del amoníaco puro, y que depende de la concentración. Este hecho puede ahora aprovecharse para un procedimiento de fabricación de melamina a partir de diciandiamida, en el que se evitan los sobrecalentamientos y están descartados los productos insolubles de desaminación.

Según el invento se trata principalmente de conservar en todo momento la fase líquida, lo cual se consigue haciendo que después del calentamiento inicial de una solución de diciandiamida en amoníaco líquido hasta unos 160°C, la temperatura baje a medida que progresa la reacción o sea en la medida en que disminuye la diciandiamida de más fácil solubilidad en amoníaco y en que aumenta la melamina de solubilidad más pesada en amoníaco - de manera que la presión de saturación de la solución se mantenga siempre justo por debajo de la presión crítica del amoníaco puro, de unas 111 atmósferas. El procedimiento que se basa en el invento trabaja de preferencia a 105 hasta 110 atm. A medida que aumenta la formación de melamina, disminuye la temperatura que corresponde a la presión del vapor, y hacia el final de la reacción se aproxima a la temperatura de 128 a 130°C.

Si la presión de saturación se mantiene por debajo de la presión crítica del amoníaco, se tiene entonces garantizado un trabajo en la fase líquida lo cual es extraordinariamente importante para un procedimiento continuo, y además evita la formación de productos insolubles en agua. Para impedir que la reacción exotérmica conduzca a un indeseable aumento de la temperatura, y por lo tanto, también de la presión, hay que procurar mediante una refrigeración el no pasar nunca por encima de la presión crítica del amoníaco líquido. Para ello es ventajoso un control automático del refrigerante con el concurso de la indicación de la presión.

257 204



En el caso de una presión de saturación constante, la temperatura al comienzo de la reacción es dependiente de la concentración de la solución, o sea, de la relación de diciandiamida a amoníaco. Para llegar a rendimientos útiles, hay que elegir por lo menos una relación de diciandiamida/amoníaco = 1, si bien se puede subir asimismo hasta la relación de diciandiamida/amoníaco = 2, sin ninguna alteración de la marcha eventualmente constante de un procedimiento. Con un tiempo de permanencia de 30-120 minutos con la mencionada presión de saturación, los rendimientos son del 75 hasta del 95%, según sean las condiciones de trabajo. Cuando termina la reacción, el producto de la misma se separa del amoníaco por evaporación del mismo a unos 100°C.

El procedimiento puede ser realizado tanto en régimen discontinuo como continuo, en donde se tiene la ventaja singular de que con un método de trabajo continuo se puede conseguir también un rendimiento uniformemente elevado.

La ventaja principal estriba en el hecho de que debido a la falta de productos de desaminación, tales como melam, melom, melom etc., la melamina resultante es completamente soluble, y que por lo mismo se la puede aislar de manera sumamente fácil en forma pura (99,5%), únicamente por lavado de los productos secundarios fácilmente solubles tales como agua, o sea sin ninguna transcristalización. Los productos exotérmicos, principalmente la diciandiamida inalterada, se les puede emplear de nuevo en la fabricación de melamina después de su correspondiente preparación. Las operaciones que se ahorran de este modo suponen un gran progreso en comparación con otros procedimientos.

El lavado en lugar de con agua, se puede hacer también con otros disolventes en los que la diciandiamida se disuelva con facilidad, y la melamina con dificultad. Tales disolventes se pueden agregar también ya antes de la reacción de la solución de diciandiamida-amoníaco, siempre que tales disolventes sean susceptibles de mezcla con amoníaco líquido,

257204



cuyo punto de ebullición sea superior a 135°C y que no se modifiquen durante la reacción.

Por último, en lo que respecta al aparato, hay que destacar la ventaja de que debido a la temperatura de reacción relativamente baja, se puede desistirse de una calidad resistente a la corrosión de dicho aparato con chapado de acero fino o cosa similar.

Ejemplo 1:

En un autoclave de remoción se calentaron hasta 150°C, con agitación simultánea, 1600 partes en peso de diciandiamida (al 99%) con 900 partes en peso de amoníaco. Mediante un enfriamiento paulatino se mantuvo la presión constantemente en 108 atm, y en el transcurso de una hora la temperatura descendió desde 150°C hasta 135°C. A continuación se enfrió rápidamente el autoclave, se le distendió y se le abrió.

Se obtuvieron 1598 partes en peso de producto en bruto con 86,6% de melamina, lo que equivale a un rendimiento del 87,3%. Dicho producto en bruto era completamente soluble en agua. 250 partes en peso del producto bruto en cuestión se suspendieron a 60°C con 400 partes en peso de lejía madre de melamina y se filtraron. Como residuo del filtraje se obtuvieron 177 partes en peso de melamina al 99,2%.

Ejemplo 2:

En el autoclave de remoción se calentaron hasta 155°C con agitación simultánea, 1700 partes en peso de diciandiamida al 99% con 850 partes en peso de amoníaco. Mediante un enfriamiento paulatino se mantuvo la presión constantemente en 107 atm y en el transcurso de una hora, la temperatura descendió desde 155°C hasta 133°C. A continuación se enfrió rápidamente el autoclave, se le distendió y se le abrió.

Se obtuvieron 1697 partes en peso de producto en bruto con 93,7% de melamina, lo que equivale a un rendimiento del 94,5%. Este producto en bruto solo contenía trazas de sustancia insoluble. 250 partes en peso de dicho producto bruto fueron suspendidas con 250 partes de lejía ma-

257 2046



dre de melamina, a 60°C y filtradas. Como residuo del filtraje se obtuvieron 209 partes en peso de melamina al 99,8%. A base del dibujo adjunto se explica una de las varias posibilidades de la ejecución continua del procedimiento.

5 En los recipientes de presión a se disuelve en régimen periódico, diciandiamida en amoníaco líquido dentro de las relaciones antes señaladas, de preferencia a alta temperatura (70-80°C). A través de una bomba b se lleva la solución o suspensión caliente a un tubo de reacción c calentado. Este tubo de reacción consiste en un sistema cambiador de calor en contracorriente resistente a las presiones y dotado de calefacción y refrigeración. La distribución de la temperatura es indicada por 10 los puntos de medida 1, 2 y 3 de la misma, en donde en el punto 1, la temperatura es aproximadamente de 100°C, en el 2 es de unos 150 a 160°C y en el 3 de unos 130 a 135°C. La refrigeración d de presión controlada, 15 en el recinto de vapor existente en la cabeza del tubo de reacción se encarga mediante la fluidificación del amoníaco, de la conservación de la presión en el valor deseado. Las dimensiones del tubo de reacción pueden calcularse de acuerdo con los principios corrientes empleados para cam- biadores de calor, si bien teniendo en cuenta la cantidad de calor que 20 se produce durante la reacción. La distensión se lleva a cabo por la salida del tubo de reacción a través de una válvula e con dispositivo pulverizador en el separador calentado f. En un ciclón g se elimina el polvo arrastrado por el gas-amoníaco desprendido, al cual se le vuelve a conducir a los recipientes disolventes a despues de la fluidificación en 25 un compresor h. El producto de la reacción liberado del NH₃ a unos 100°C, va a parar desde el separador f al recipiente agitador i, en el que con la necesaria cantidad de agua o disolvente, se lleva a cabo la limpieza de la melamina para eliminar las impurezas facilmente solubles. En una centrífuga k se procede a separar la melamina pura de la solución. Si, como se describe anteriormente, se agrega el disolvente ya antes de la 30 reacción, se puede prescindir entonces del trabajo periódico de disolu-

257204



ción de la dicianidamida y mezclar esta última con el disolvente, como solución, suspensión o papilla, en régimen continuo con el amoníaco líquido. Además queda suprimido el recipiente agitador i, y entonces desde f se puede pasar inmediatamente a la centrifuga k.

REIVINDICACIONES

5
10
15
20
25

1. Procedimiento para la fabricación de melamina en amoníaco líquido a temperaturas entre 125 y 160°C, caracterizado porque en un recipiente cerrado, una solución concentrada de dicianidamida o cianamida en amoníaco líquido, la cual puede contener 2-1 partes en peso de dicianidamida o cianamida en 1 parte en peso de amoníaco líquido, hacer llegar por calentamiento hasta una presión de vapor de saturación un poco por debajo de la presión crítica del amoníaco puro, en particular hasta una presión de vapor de saturación de 105-110 atm, y conservarla en esta presión del vapor de saturación por regulación de la temperatura, hasta que esta última, de acuerdo con la mencionada presión de saturación, haya bajado hasta 125-135°C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque ya antes de la reacción propiamente dicha, se agrega adicionalmente a la solución de dicianidamida o cianamida con amoníaco, un disolvente que sea miscible con amoníaco líquido, que hierva por encima de 135°C en el que la dicianidamida o cianamida se disuelva con facilidad y la melamina con dificultad, y que no participe en la reacción, en tal cantidad que después de la reacción y de la evaporación del NH₃ líquido, queden melamina pura y una solución de dicianidamida y cosa análoga.

3. Procedimiento según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque ya antes de la reacción propiamente dicha, la cianamida o dicianidamida se disuelve o suspende en el citado disolvente, y después se la mezcla en régimen continuo con el amoníaco líquido.

4. Procedimiento según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la reacción se realiza en forma continua de tal modo que las tem-



257204

peraturas propias del procedi lento queden ajustadas por un sistema refrigerante de presión regulada.

5 5. Dispositivo para la ejecución en régimen continuo del procedimiento según reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por un tubo de reacción c calentado, y al mismo tiempo provisto de un sistema de refrigeración por presión, y que está destinado para contener la solución o suspensión de dicianamida o cianamida y amoníaco, el cual tubo tiene unos puntos de medida de temperatura (1, 2, 3) destinados a la distribución deseada de la temperatura.

10 6. Dispositivo según reivindicaciones 4 y 5 caracterizado porque el tubo de reacción (c) que funciona convenientemente según el principio de intercambio del calor en contracorriente, comunica por la parte de salida con una centrífuga (k) a través de una válvula (e) y/o un dispositivo de pulverización.

15 7. Dispositivo según reivindicaciones 4 a 6, caracterizado por que delante del tubo de reacción (c) van conectados uno o varios recipientes de presión (a) que sirven para la solución de la dicianamida o cianamida en amoníaco líquido y, porque entre la válvula de salida (e) o el dispositivo pulverizador y la centrífuga (k), van situados un
20 separador (f) y a continuación de este, un recipiente de agitación (i).

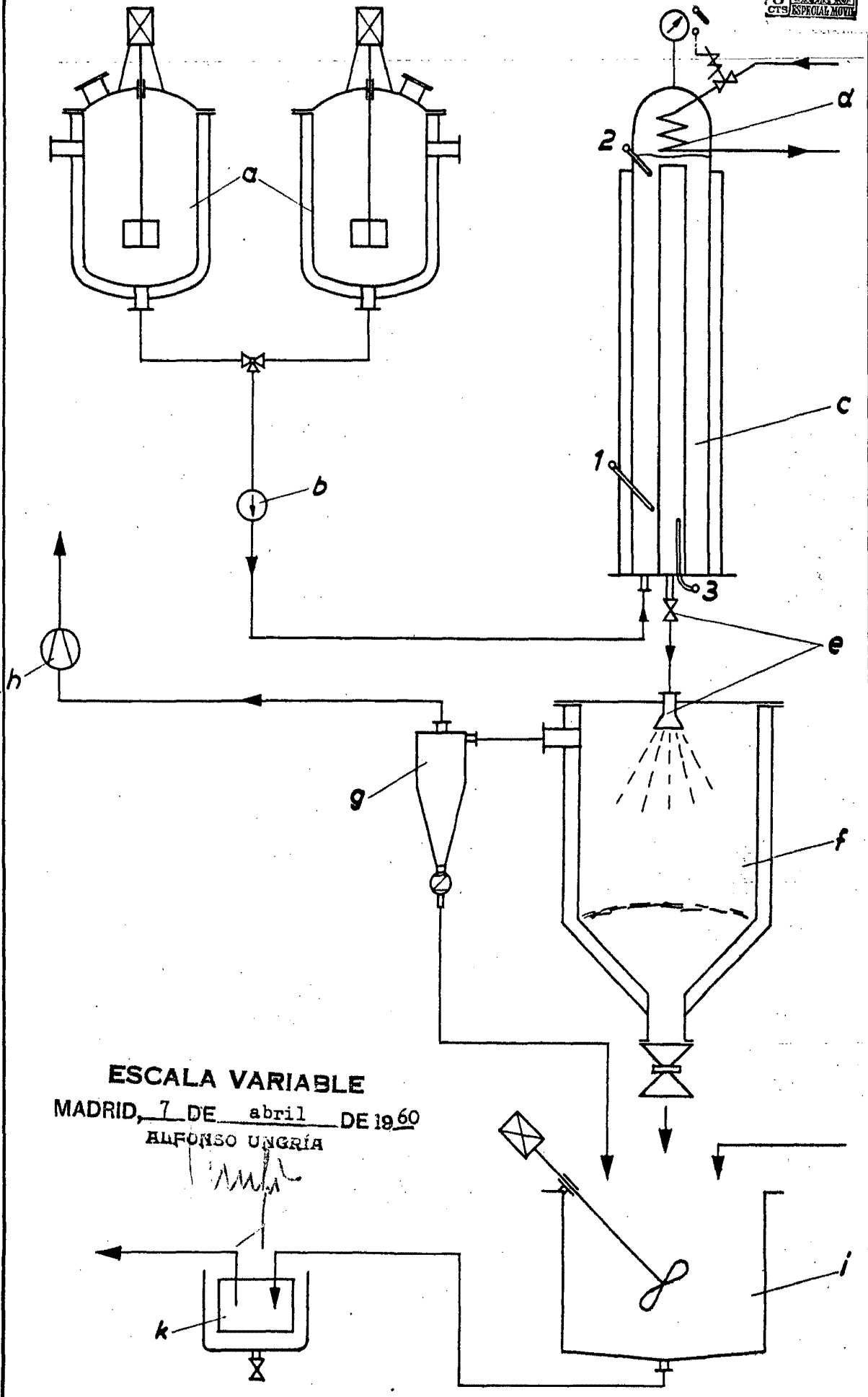
8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA FABRICACION DE MELAMINA EN AMONIACO LIQUIDO A TEMPERATURAS ENTRE 125 y 160°C".

25 Así conforme se reivindica en la presente Memoria que consta de ocho páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid 7 Abril 1960

ALFONSO UNGRIA

257 204



ESCALA VARIABLE
MADRID, 7 DE abril DE 1960
ALFONSO UNGRÍA