

21 OCT 1930



281878

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO CON SU DISPOSITIVO CORRESPONDIENTE PARA PREPARAR MELAMINA DE ALTA PUREZA A BASE DE UREA", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en MILAN (Italia) via F Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar melamina a base de urea, por el cual puede obtenerse un producto dotado de gran contenido de melamina y, más particularmente, con un contenido superior al 99%.

5. Por los procedimientos conocidos que consisten en calentar urea en condiciones apropiadas de temperatura y de presión, con o sin adición de amoníaco, se obtiene melamina con buenos rendimientos pero con una pureza no superior, por lo general, al 94-96%.

10

La purificación del producto a fin de obtener mela-

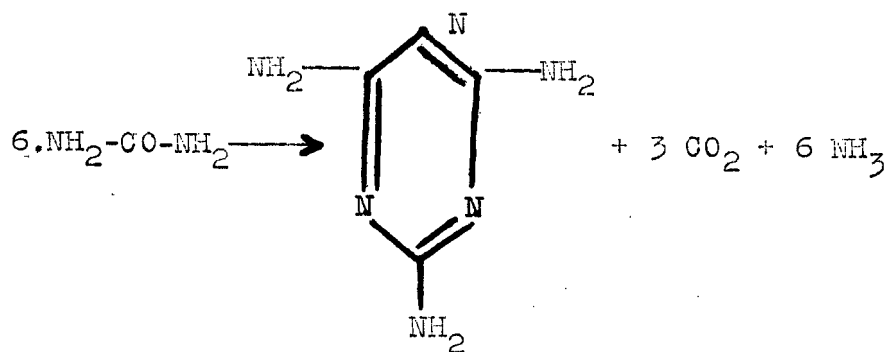
- 2 - 26 1878



mina pura, para emplearla por ejemplo en la preparación de resinas, es cara y solamente puede realizarse mediante tratamientos particulares y complicados.

5. El objeto del invento que aquí se expone es obtener melamina de alta pureza a base de urea sin recurrir a tratamientos de purificación que aumenten el coste del producto final.

Como es sabido, la conversión de urea en melamina se desarrolla conforme al siguiente esquema simplificado:



10. Junto con la formación de melamina, se desarrolla por consiguiente la formación de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  y de otros productos gaseosos intermedios o secundarios no bien definidos, que se consideran comprendidos en el concepto  $\text{CO}_2$ .

15. Varias patentes y publicaciones exponen consideraciones sobre la influencia favorable de la presencia de  $\text{NH}_3$  en la fase de reacción, y observan que el  $\text{NH}_3$  impide la descomposición de melamina en las condiciones reaccionales. Por este motivo, en muchos procedimientos conocidos se dispone la adición de  $\text{NH}_3$  junto con la urea introducida en el reactor.

20. En las mismas patentes o publicaciones técnicas relativas a la preparación de melamina a base de urea, no exis-



26 1 8 7 8

24

te indicación alguna respecto a la influencia que puede tener el  $\text{CO}_2$  en el curso de la reacción y, por consiguiente, en la composición del producto final.

5. Hemos descubierto, sorprendentemente, y este es el objeto del invento que aquí se expone, que el  $\text{CO}_2$  es la causa principal de la presencia de impurezas en la melamina. Además, se ha comprobado que, si dichas impurezas se tratan con amoníaco en condiciones apropiadas de temperatura y de presión, según se detalla más adelante, se las puede transformar en melamina.
- 10.

- La producción de melamina a base de urea en conformidad con el invento que aquí se expone se lleva a cabo en dos fases diferentes; en la primera fase se transforma la urea en melamina y productos intermedios y secundarios. Entre estos últimos productos, el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{NH}_3$  están presentes en forma de gases. En la segunda fase se completa la reacción en presencia de  $\text{NH}_3$  solo, después de separación del  $\text{CO}_2$ .
- 15.

De esta manera se obtiene melamina de gran pureza y puede evitarse un tratamiento sucesivo del producto bruto.

20. La eliminación del  $\text{CO}_2$ , conforme a este invento, de la mezcla reaccional puede efectuarse por cualquier método físico o químico de los que sugiere la ingeniería química, por ejemplo burbujeando la mezcla gaseosa obtenida en la primera fase reaccional, a través de una solución alcalina o similar, activada o no, que sea selectiva respecto al  $\text{CO}_2$ , o bien a través de cal activa.
- 25.

- Según una modalidad preferida de realización, sin embargo, se ha descubierto que es conveniente separar, inmediatamente después de la primera fase reaccional, el gas compuesto de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$  del producto bruto y tratar este último
- 30.

- 4 -



26 1 8 7 8

con  $\text{NH}_3$  solo.

La influencia nociva del  $\text{CO}_2$  en la pureza del producto obtenible y la acción favorable del tratamiento con  $\text{NH}_3$  en ausencia de  $\text{CO}_2$ , se ponen de manifiesto por medio de una serie de ensayos que hemos efectuado y que pueden resumirse como sigue:

5. Calentando a  $380^\circ\text{C}$  durante 3 horas, en presencia de  $\text{NH}_3$  solo, en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}$  a presión de 60 atmósferas, la melamina bruta obtenida a base de urea según los procedimientos convencionales y dotada de una pureza de 95%, se obtiene con rendimientos cuantitativos un producto dotado de un contenido de melamina superior al 99%.

10. Por otra parte, la misma melamina bruta con 95% de pureza, tratada con una mezcla compuesta de una parte de  $\text{CO}_2$  y 2 partes de  $\text{NH}_3$ , en las condiciones anteriores de temperatura y de presión y más particularmente con una presión parcial de amoníaco de 60 atmósferas, no presenta ningún aumento de pureza y conserva las mismas impurezas características de la melamina producida a base de urea.

15. Para confirmar todavía más la posibilidad de obtener melamina exenta de impurezas, actuando en ausencia de  $\text{CO}_2$ , hemos separado en estado puro las impurezas que generalmente están presentes ( en proporción de 5% ) en la melamina obtenida a base de urea y las hemos tratado, en presencia de  $\text{NH}_3$  solo, en las condiciones ya detalladas. La mayor parte de estas impurezas se han convertido en melamina.

20. Después de estos sorprendentes resultados que prueban la influencia nociva del  $\text{CO}_2$  en la pureza de la melami-

30.



261378

210

na obtenida a base de urea, hemos desarrollado un procedimiento comercial para la producción de melamina a base de urea, procedimiento que es el objeto de este invento y mediante el cual es posible obtener una melamina dotada de elevada pureza ya cuando se la descarga del reactor, sin necesidad de ninguna purificación. Además, el rendimiento de melamina en relación con la urea es de 5 o 6 unidades superior a los rendimientos obtenidos por los procedimientos conocidos. El aumento en el rendimiento de melamina es todavía mayor si se considera la pérdida de melamina que se presenta en los procedimientos conocidos durante la purificación del producto bruto a fin de obtener melamina de 99%.

El invento se ilustrará seguidamente haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que la Figura 1 da una representación esquemática del procedimiento a que se refiere este invento, mientras las Figuras 2 y 3 ilustran dos modalidades preferidas de realización del procedimiento continuo, las cuales, sin embargo, no limitan el alcance del invento.

En la Figura 1, A<sub>1</sub> indica el primer reactor en que se introduce la urea procedente de U y en que se desarrolla la transformación de la urea en melamina, NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> y otros productos intermediarios y secundarios; S indica el dispositivo, conforme con el invento que aquí se expone, para separar el CO<sub>2</sub> de los gases producidos en A<sub>1</sub>; A<sub>2</sub> en el segundo reactor, dispuesto en virtud del invento, en el que la reacción de transformación se completa en presencia de NH<sub>3</sub> solo.

- 6 - 26 1878



5. El producto líquido formado en  $A_1$  se pasa ( por ejemplo, por simple gravedad ) a través del conducto  $M$  a  $A_2$ , en donde, al mismo tiempo, por el conducto  $N$ , se envía el amoníaco recuperado en  $S$  de la mezcla gaseosa formada en  $A_1$  ( o el amoníaco fresco procedente del exterior ); el  $CO_2$  separado de este modo, se elimina de  $S$  por el tubo o conducto de respiro  $Q$ .

10. Las condiciones de operación de las dos fases reaccionales son de preferencia las mismas o pueden variar dentro de amplios límites. La presión puede variar de 10 atmósferas a los límites económicos, de preferencia de 40 a 150 atmósferas, mientras la temperatura puede variar-se de  $250^\circ$  a  $500^\circ C$ , de preferencia de  $340$  a  $400^\circ C$ , a fin de mantener la melamina en estado de fusión y también para evitar, con temperaturas más elevadas, presiones excesivas. En efecto, es conveniente aumentar la presión óptima de reacción en el reactor si se aumenta la temperatura, el proceso puede llevarse a cabo en forma continua o por partidas.

15. 20. En la figura 2, urea fundida a unos  $150^\circ C$  y procedente de la fuente  $U$  se bombea continuamente mediante la bomba dosificadora  $PD_1$  al primer reactor ( $A_1$ ), en condiciones de presión y de temperatura adecuadas para obtener la transformación en melamina y productos intermedarios y secundarios.

25. 30. A la salida de este reactor, el producto se pasa a un separador ciclónico ( $SC$ ), en el que la fase gaseosa, compuesta de  $CO_2$  y  $NH_3$  formados durante la reacción, se elimina de la fase líquida por simple separación física. Luego se pasa la fase líquida a una columna ( $C$ ) en que se



261878

5. la trata en contracorriente con  $\text{NH}_3$  procedente de  $A_2$ , de modo que se elimina el  $\text{CO}_2$  todavía disuelto. Seguidamente se recoge el producto en el segundo reactor  $A_2$ , donde permanece cierto tiempo, siempre en presencia de  $\text{NH}_3$  introducido por el fondo del reactor, a fin de completar la reacción.

10. La melamina de alta pureza recogida en  $A_2$  se descarga y enfría luego según los métodos conocidos que no producen degradación por ejemplo templándola con agua o mezclándola con gases fríos.

15. La mezcla gaseosa, compuesta de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$ , que se forma durante la reacción y se separa de la melamina en el separador SC, puede tratarse separadamente para recobrar la melamina sublimada que contiene y usarse luego otra vez, tal cuales, para la producción de urea, ya que contiene los componentes en la relación estequiométrica apropiada. Dicha mezcla puede también fraccionarse en sus dos componentes conforme a métodos conocidos, por ejemplo mediante tratamiento con dietanolamina o con otros disolventes selectivos, y los dos componentes pueden utilizarse independientemente.

20. Además, la misma mezcla puede reciclizarse en forma continua al reactor  $A_1$  por medio de un compresor (CR), a fin de favorecer la homogeneidad del producto reaccional.

25. En estas condiciones el empleo de agitadores u otros medios giratorios dentro del reactor  $A_1$  es inútil y la construcción del reactor resulta más sencilla. La mezcla  $\text{NH}_3\text{-CO}_2$  que ha de reciclizarse puede calentarse también en el cambiador de calor  $F_3$  a una temperatura de  $100\text{-}200^\circ\text{C}$  por encima de la temperatura de reacción, a fin de proporcionar, de este modo, una parte del calor requerido para la reacción.

30. El  $\text{NH}_3$  liberado en la cúspide de la columna de desti-

- 8 -  
26 1878



lación (C) puede añadirse a la mezcla gaseosa  $\text{NH}_3\text{-CO}_2$  que procede del separador SC, o bien se le puede tratar para eliminar las pequeñas cantidades de  $\text{CO}_2$  que contiene (por ejemplo, mediante tratamiento con cal) y luego se le puede reciclar a  $A_2$ .

5.

De esta manera el consumo real de  $\text{NH}_3$  para el tratamiento del producto bruto es prácticamente nulo.

En el esquema de la Figura 2,  $\text{PD}_2$  representa la bomba alimentadora para el amoníaco anhidro,  $\text{F}_1$  es el evaporador y  $\text{F}_2$  el sobrecalentador de dicho amoníaco, N es el conducto de amoníaco, M es el conducto de melamina y  $\text{N+Q}$  es el conducto de la mezcla  $\text{NH}_3\text{+CO}_2$ .

10.

En la Figura 3 se ilustra otra modalidad de realización, como proceso continuo, del procedimiento a que se refiere el invento. La urea se bombea continuamente por medio de  $\text{PD}_1$  en el reactor  $A_1$ , donde experimenta una transformación parcial. Todo el producto reaccional se pasa luego por el conducto  $\text{M+Q+N}$  al segundo reactor  $A_2$ ; la fase gaseosa, compuesta de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$ , se separa inmediatamente en la cuspide del reactor  $A_2$  y se elimina por el conducto  $\text{N+Q}$ .

15.

20.

La fase líquida restante desciende por el reactor y se pone en contacto, en contracorriente, con amoníaco inyectado por el fondo de  $A_2$  (procedente de N a través de  $\text{PD}_2$  y  $\text{F}_1$  y  $\text{F}_2$ ), el cual elimina el  $\text{CO}_2$  (si lo hay) que todavía está disuelto en ella.

25.

La melamina de gran pureza así formada en  $A_2$  se descarga de  $A_2$  por el conducto M. Esta segunda modalidad de realización es evidentemente más sencilla que la precedente, descrita en la Figura 2, pero requiere mayor consumo de  $\text{NH}_3$  para separar el  $\text{CO}_2$  todavía disuelto en la melamina, y este  $\text{NH}_3$  so-

30.



26 1878

lamente se recupera como mezcla  $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$

Los Ejemplos que siguen ilustran este invento sin establecer limitación a su alcance.

E J E M P L O 1.

5. 120 kg/h de urea calentada a  $150^\circ\text{C}$  se alimentan a un reactor de 65 litros, resistente a la corrosión causada por los productos de reacción. La presión en el reactor es de 60 atmósferas y la temperatura de reacción de  $380^\circ\text{C}$ , obtenida por calentamiento de condensación de mercurio.
10. El producto que sale del reactor se pasa por un separador ciclónico donde el  $\text{NH}_3$  y el  $\text{CO}_2$ , desarrollados durante la reacción, se separan de la melamina fundida. La melamina pasa por una columna de destilación, donde  $\text{NH}_3$  se alimenta en contracorriente en las proporciones de 0,5 kg. de  $\text{NH}_3$  por kg. de melamina.
15. La melamina se recoge en un segundo recipiente, donde permanece unas tres horas en presencia de  $\text{NH}_3$ . La columna de destilación y el mencionado segundo recipiente se mantienen a las mismas condiciones de temperatura y presión que el reactor. El producto se enfría y se descarga.
20. Se obtiene un cristal de melamina que tiene una pureza de 99,3 %, en rendimientos prácticamente teóricos (98,5).
25. En las mismas condiciones de operación pero excluyendo el separador ciclónico, a fin de introducir en el segundo recipiente melamina junto con  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$  y descargarlos más adelante, se obtiene una melamina que, después de cristalización en agua, tiene una pureza de 93,7 % solamente.



- 10 -

26 18 78

E J E M P L O 2.

120 kg/h de urea calentada a 150°C se alimentan a un reactor de 65 litros a prueba de corrosión.

5. La presión en el reactor es de 90 atmósferas y la temperatura de reacción, obtenida por calentamiento de mercurio, es de 380°C.

10. El producto que sale del reactor se pasa a un separador ciclónico, donde el NH<sub>3</sub> y el CO<sub>2</sub> desarrollados durante la reacción se separan de la melamina fundida. La melamina se pasa por una columna de destilación a la cual se alimenta NH<sub>3</sub> en contracorriente en proporciones de 0,3 kg de NH<sub>3</sub> por kg de melamina. La melamina se recoge en un segundo recipiente, donde se la mantiene durante unas 3 horas en presencia de NH<sub>3</sub>. El producto se descarga y enfría luego templándolo en agua. También en este caso la columna y el recipiente siguiente se mantienen a la misma temperatura y presión que el reactor.

15. Se obtiene melamina sólida de 99,5%, con rendimiento teórico. Procediendo en las mismas condiciones, pero excluyendo el separador ciclónico y descargando la melamina en mezcla todavía con CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>, se obtiene melamina con una pureza de 94%.

20. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá pues realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



210

26 1878

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 17 618/59 del 22 de Octubre de 1959:

5. 1. Un procedimiento con su dispositivo correspondiente para preparar melamina de alta pureza, a base de urea superior al 99%, por conversión de urea en melamina,  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$ , caracterizado por el hecho de que la reacción convertidora se lleva a cabo en dos fases, la segunda de ellas en ausencia de  $\text{CO}_2$ .
10. 2. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las condiciones operatorias de la primera fase están comprendidas dentro de anchos límites, variando la presión de 10 atmósferas a límites económicos, de preferencia entre 40 y 150 atmósferas, y variando la temperatura de  $250^\circ$  a  $500^\circ\text{C}$ , de preferencia de  $340^\circ$  a  $400^\circ\text{C}$ , para mantener la melamina en estado de fusión y también para evitar la necesidad de presiones excesivas si se emplean temperaturas mayores.
15. 3. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que solamente se elimina  $\text{CO}_2$  de la mezcla gaseosa  $\text{CO}_2\text{-NH}_3$  a la salida del primer reactor, por medio de substancias absorbentes, de preferencia soluciones alcalinas, activadas o no, que son selectivas respecto al  $\text{CO}_2$ .
20. 4. Un procedimiento en conformidad con las reivin-
- 25.

12- 261878



dicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se elimina  $\text{CO}_2$  a la salida del primer reactor por simple separación, de preferencia por medio de un ciclón en el que se eliminan a la vez  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ .

5. 5. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que el líquido bruto procedente del primer reactor se trata, después de eliminar el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{NH}_3$ , en contracorriente con  $\text{NH}_3$ , para eliminar el  $\text{CO}_2$  (si lo hay) todavía disuelto en dicho líquido.

10.

6. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado por el hecho de que el producto bruto, después de eliminar el  $\text{CO}_2$ , se mantiene en un segundo reactor en presencia de  $\text{NH}_3$ , a fin de completar la transformación en melamina.

15.

7. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que la terminación de la reacción en presencia de  $\text{NH}_3$ , después de eliminar el  $\text{CO}_2$ , se lleva a cabo en condiciones de temperatura y presión iguales o cercanas a las de la primera fase de reacción.

20.

8. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la segunda fase de reacción, efectuada en ausencia de  $\text{CO}_2$  y en presencia de  $\text{NH}_3$ , aumenta el rendimiento de melamina en relación con la urea hasta cifras cercanas a los valores teóricos y la pureza de la melamina hasta cifras superiores al 99%, siendo la conversión de urea prácticamente cuantitativa.

25.

9. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la mezcla de  $\text{NH}_3$ - $\text{CO}_2$  y/o el  $\text{NH}_3$  eliminado de ella, se reciclan

30.



26 1 8 7 8

el primer reactor para favorecer la homogeneización de la masa reaccional incluso sin empleo de agitadores.

5. 10. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8 en el que el dispositivo está caracterizado, por el hecho de que además del primer reactor en que se desarrolla la primera fase reaccional, comprende también un aparato para separar el  $\text{CO}_2$  presente como gas, de preferencia en forma de una columna de absorción, un aparato para separar el  $\text{CO}_2$  disuelto en el producto reaccional bruto, de preferencia en forma de una columna de destilación en que el producto bruto se trata en contracorriente con  $\text{NH}_3$ , y un aparato para completar la reacción en presencia de  $\text{NH}_3$ , de preferencia en forma de un recipiente estacionario en el que las impurezas se transforman en melamina.
15. 20. 25. 30. 11. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que el dispositivo además del primer reactor en que se lleva a cabo la primera fase reaccional, comprende también un aparato para separar el  $\text{CO}_2$  presente como gas, de preferencia en forma de un separador ciclónico, un aparato para separar el  $\text{CO}_2$  disuelto en el producto bruto, de preferencia en forma de una columna de destilación en la que el producto bruto se trata en contracorriente con  $\text{NH}_3$ , y un aparato para completar la reacción en presencia de  $\text{NH}_3$ , de preferencia en forma de un recipiente estacionario en el que las impurezas se transforman en melamina.
12. Un procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que el dispositivo, además del primer reactor, comprende también un segundo reactor en el que el  $\text{CO}_2$  se elimina por burbujeo de



261878

$\text{NH}_3$  en contracorriente y en el que el producto bruto permanece en presencia de  $\text{NH}_3$  tiempo suficiente para que las impurezas contenidas en él se transformen en melamina.

5. 13. Un procedimiento con su dispositivo correspondiente para preparar melamina de alta pureza a base de urea.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de catorce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de 3 láminas de dibujos.

Madrid, a 21 de Octubre de 1960.

10. MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

JAIMÉ ISERA MIRALLES

tr:SB

R/rm.



26 1878

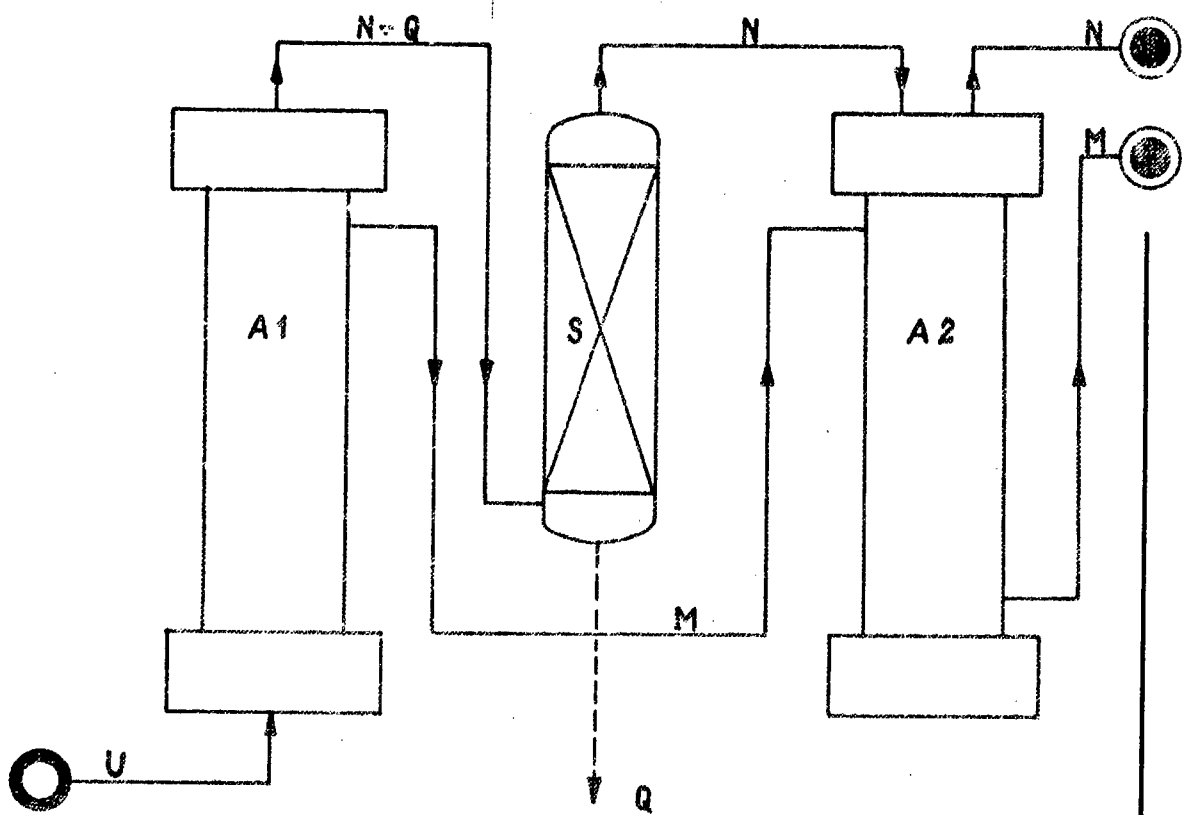


FIG. 1

Madrid, 21 Octubre 1960  
p.p. Jaime Isern



251013

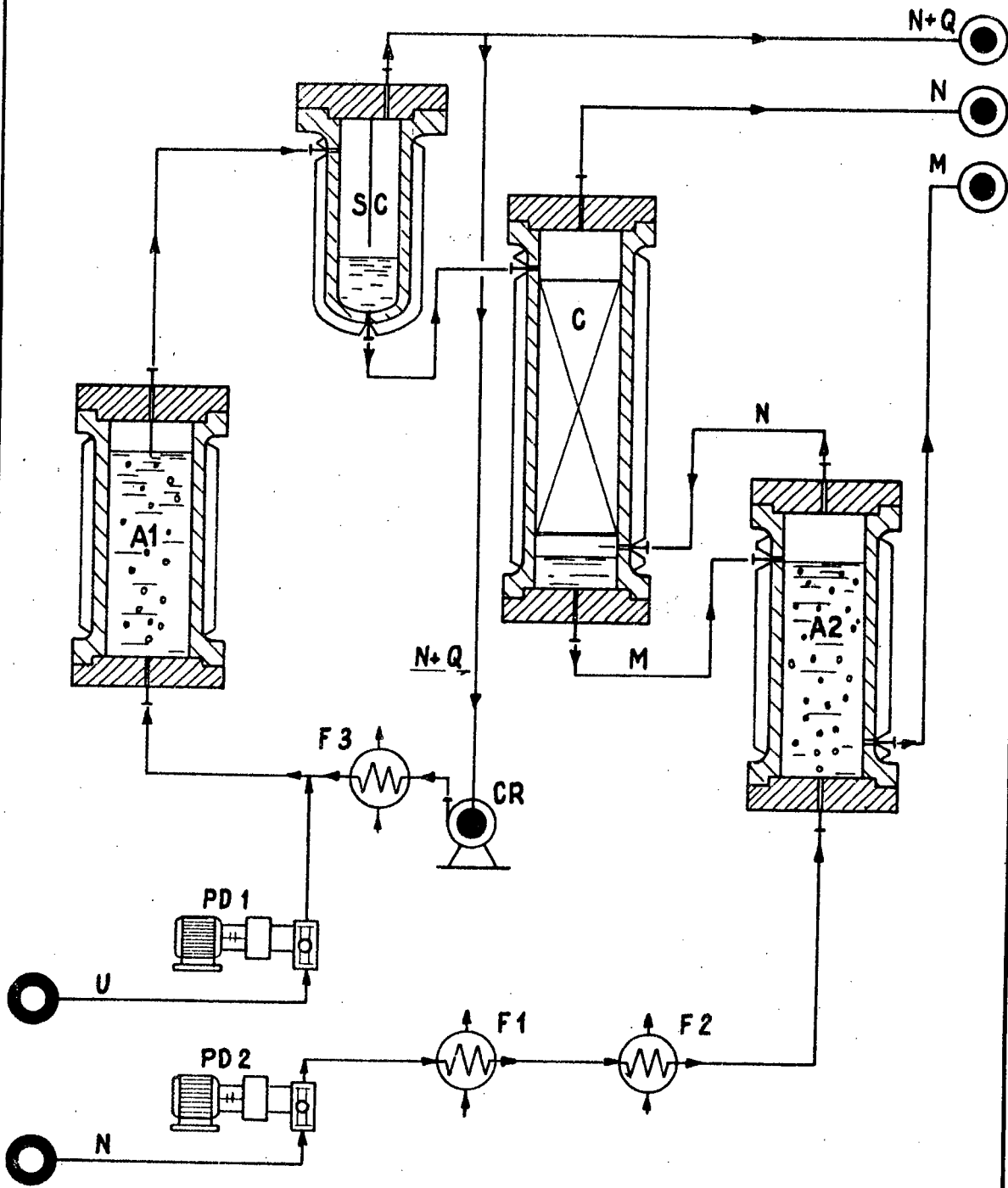


FIG. 2

Madrid, 21 Octubre 1960  
Jaime Isern

p.p.

261878

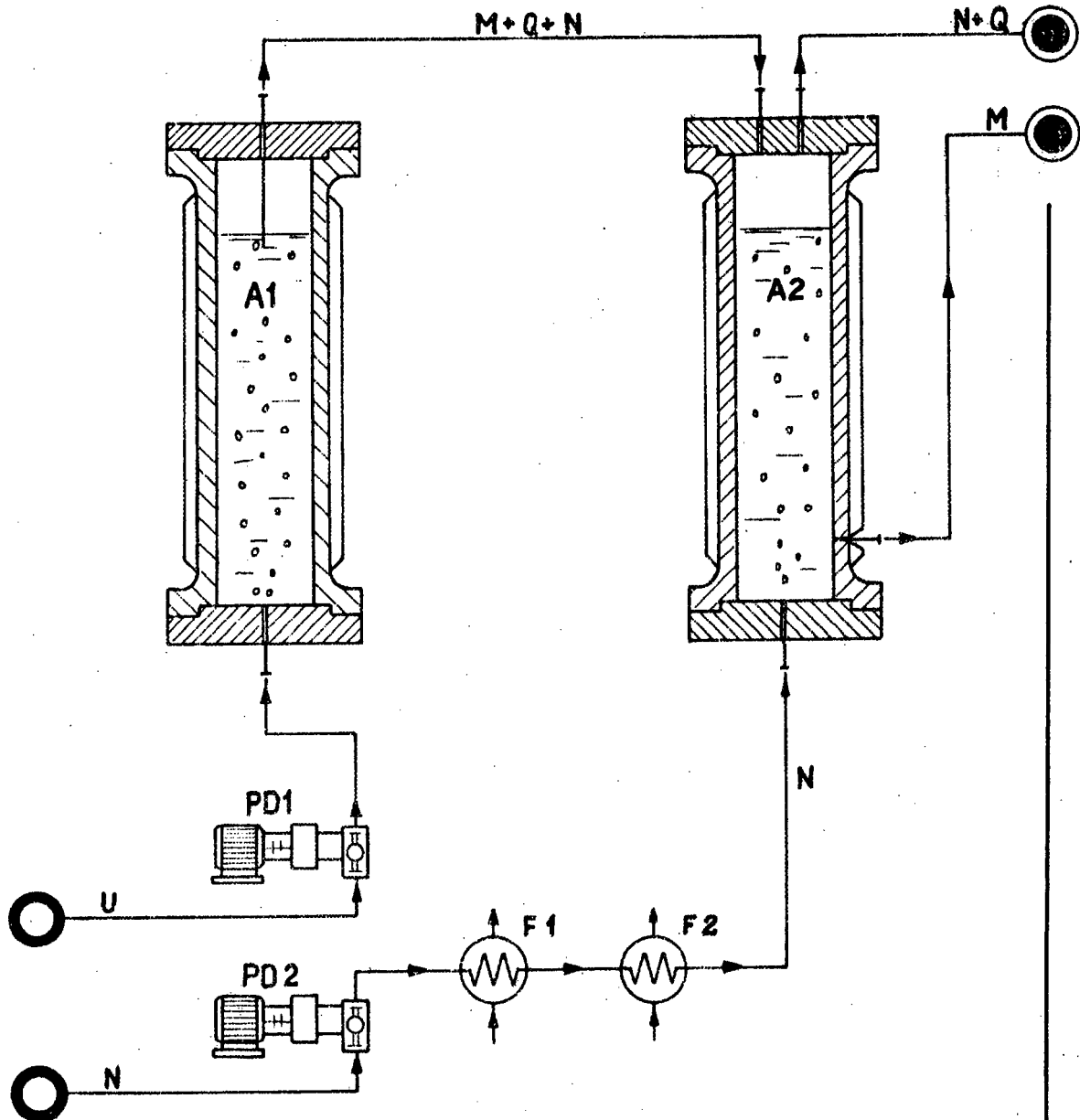


FIG. 3

Madrid, 21 Octubre 1960  
Jaime Isern

p.p.