



209030

209530

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por UN PROCEDIMIENTO PARA
LA OBTENCION DE MELAMINA A PARTIR DE UREA Y/O DE SUS
PRODUCTOS DE DISOCIACION TERMICA, MEDIANTE UN TRATA-
MIENTO DE CALOR O DE PRESION Y CALOR DEL MATERIAL DE
PARTIDA EN PRESENCIA DE AMONIACO Y UN CATALIZADOR.
a favor de

SÜDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF-WERKE AKTIENGESELLSCHAFT

domiciliado en Trostberg, Oberbayern, Alemania

Inventores: Ernst Doehlemann, Franz Kaess, y Lothar
Strassberger, los tres de nacionalidad
alemana.

Prioridad: De la solicitud de Patente alemana No.
S 71.491 IVb/12p de 30-Noviembre-1960.

269530



En la obtención de la melamina a partir de urea mediante calentamiento de esta última, se viene utilizando hasta ahora un catalizador. Es conocido el servirse de arena de cuarzo como tal. Ahora bien, con ésta únicamente se obtienen vestigios de melamina.

5 Para la síntesis sin presión se consideraba preciso una gran superficie interior y/o un gran volumen interior del catalizador. La superficie interior de los catalizadores correspondientes, entre los que se cuenta también el gel de sílice, tenía que ascender, por lo tanto, al menos a 100 m²/g y/o el volumen interior, ser aproximadamente de la misma magnitud que el volumen exterior visible de las partículas del catalizador. La estructura porosa de estos catalizadores, no obstante, tiene como consecuencia, el que la melamina formada sea cedida lentamente y con relativa dificultad, tanto si se extrae con agua, como también si se emplea preponderantemente una sublimación en una corriente de amoníaco caliente.

10

15

El presente invento se ha propuesto crear un catalizador para la síntesis de la melamina a partir de urea, mediante calentamiento, que poseyendo una gran efectividad, no precise de una gran superficie interior o de un gran volumen y al mismo tiempo permita una fácil cesión de la melamina formada.

20

El problema se resuelve de acuerdo con el invento, empleando un catalizador oxidante que contenga ácido fosfórico, sin superficie interior, o bien carbono que contenga ácido fosfórico y también sin superficie interior, disponiéndose de una superficie específica total de más de 0,1 m²/g, con preferencia de más de 20 m²/g. Condición previa es, naturalmente, que este catalizador tal como es conocido, sea utilizado en presencia de amoníaco y sea estable hasta 450°.

25

La cesión de la melamina, que al ser utilizados estos catalizadores se efectúa más fácilmente, es de especial importancia, debido a que en el procedimiento de la urea-melamina sin presión, la formación

30

269530



de la melamina tiene lugar, a cualquiera de las temperaturas que han de ser tenidas en cuenta, más rápidamente que la separación de la melamina formada del catalizador, por ejemplo, mediante sublimación, de modo que ésta representa la fase determinante de la velocidad, tanto si la totalidad del procedimiento se lleva a cabo de manera continua, como también si se realiza de manera discontinua.

Otra de las ventajas de los catalizadores a utilizar de acuerdo con el invento estriba en su mayor estabilidad térmica. Todos los catalizadores porosos conocidos para el procedimiento de la urea-melamina, tienden ya a las temperaturas de la reacción usuales para el procedimiento, a una modificación estructural bastante fuerte, en parte debida a la disociación de agua de grupos hidroxílicos todavía existentes, con lo que la superficie interior, así como el volumen interior, disminuyen constantemente; de manera correspondiente se reduce también la eficacia de tales contactos. Este peligro no existe en los catalizadores de óxido fosfórico y óxidos no volátiles, finamente distribuidos y/o carbono finamente distribuido, nada más que en una medida secundaria, ya que falta en ellos una superficie interior; la actividad de los catalizadores de acuerdo con el invento se conserva, por lo tanto, incluso al ser empleados repetidas veces.

Componentes apropiados para la obtención de la masa de contacto a emplear en el procedimiento de acuerdo con el invento (que a continuación se denominarán abreviadamente "componentes",) son:

a) del grupo de óxidos estables hasta 450° C así como no volátiles, por ejemplo, el óxido de aluminio, el dióxido de silicio (también en forma de lana de cuarzo), el dióxido de titanio, el dióxido de circonio, el pentóxido de vanadio, el óxido de cromo, el óxido de hierro; (se exceptúan los óxidos alcalinos y los alcalino-térreos); b) como carbono finamente distribuido, por ejemplo, el hollín. El grado de finura de los componentes, que de acuerdo con el invento no deben poseer super-

2 AGO 1960



10 153 10

ficio interior, debe elegirse de tal modo, que la superficie específica exterior (según BET) ascienda, a ser posible, a más de 0,1 m²/g, con preferencia a más de 20 m²/g.

5 Mediante la aplicación de ácido fosfórico sobre los componentes se obtienen los catalizadores que caracterizan el procedimiento de acuerdo con el invento. Tanto los óxidos finamente distribuidos, indiferentemente de si se utilizan en forma pura o como mezcla, como también el carbono finamente distribuido, o bien mezclas de tales óxidos con carbono, no son capaces, si no poseen superficie interior, de catalizar sin adición de ácido fosfórico la transformación sin presión de la urea en melamina, o bien lo hacen tan sólo de manera insuficiente. El ácido fosfórico, como componente de los catalizadores, es, por consiguiente, una característica esencial del presente invento.

10 El ácido fosfórico puede ser incorporado a los componentes en forma diluida o concentrada, después de lo cual se secan por lo pronto a 110°C, así como posterior a 350°C, con preferencia en una corriente de amoníaco. Por cada 100 partes en peso de los componentes, se emplean 0,5 - 75 partes en peso, preferiblemente 3 - 20 partes en peso de ácido fosfórico, calculado en forma de P₂O₅.

15 En el sentido del invento se debe entender bajo "ácido fosfórico" todo compuesto oxigenado del fósforo, que a la temperatura de la reacción no sea volátil o que se transforme en un compuesto de P no volátil. El ácido fosfórico puede ser sustituido por ácido bórico o ácido arsenido o ácido sulfúrico, o bien por mezclas de éstos. Los ácidos citados deben ser utilizados en una cantidad equivalente a la cantidad de ácido fosfórico, es decir, que a 100 partes en peso de óxido finamente distribuido y/o de carbono finamente distribuido, corresponden 0,24 - 37 partes en peso, con preferencia 1,5 - 9,8 partes en peso, de ácido bórico, calculado en forma de B₂O₃; o bien 0,81 - 121 partes en peso, con preferencia 4,9 - 32,4 partes en peso de ácido arsénico,



209550

calculado en forma de As_2O_5 ; o bien 0,56 - 85 partes en peso, con preferencia 3,4 - 22,6 partes en peso de ácido sulfúrico, calculado en forma de SO_3 .

5 La superficie específica de tales catalizadores depende en cierto grado, permaneciendo invariable la superficie específica de los componentes, de la cantidad de ácido fosfórico aplicado sobre los componentes, en el sentido de que a mayor contenido de ácido fosfórico, se precisa una menor superficie específica; esta asciende, por ejemplo, en un contacto con 12 partes en peso de ácido fosfórico por 100 partes en peso de SiO_2 , a 100 m^2/g , y si se emplean 20 partes en peso de ácido fosfórico, a 85 m^2/g .

10 Las temperaturas de reacción a emplear, ascienden a 200 - 450°C, con preferencia a 250 - 430°C. La cantidad de amoníaco a suministrar desde fuera, depende principalmente de la velocidad a que se desee llevar a cabo la sublimación para extraer la melamina formada del catalizador. El procedimiento puede llevarse a cabo tanto de manera discontinua, como también de manera continua.

15 Por medio del procedimiento de acuerdo con el invento se pueden conseguir rendimientos de melamina de hasta 90 %.

20 Mas detalles se desprenden de los ejemplos siguientes, los que, junto con los ensayos comparativos, evidencian todavía mas claramente las ventajas del nuevo procedimiento.

25 Las muestras de catalizadores mencionadas en los ejemplos, habian sido utilizadas ya varias veces con anterioridad a los ensayos descritos, para ensayos análogos, por consiguiente, no contenian agua. La melamina que posiblemente contenian, procedente de ensayos anterior, fué extraida por sublimación mediante un calentamiento suficientemente largo en una corriente de amoníaco.

Ejemplò 1º

30 a) 70 partes en peso de dióxido de silicio finamente distribuido, con un diámetro de partícula de alrededor de 20 milimicrones, se impreg-



5 nan con 170 partes en peso de ácido fosfórico al 5 % y se secan en una estufa a 110°C, así como durante 5 horas más a 350°C en una corriente de amoníaco. El catalizador así obtenido, se mezcla con 30 partes en peso de urea y durante un tiempo muy breve se calienta hasta un poco por encima del punto de fusión de la urea, la que con ello se funde y es absorbida por el catalizador. El catalizador cargado con urea, se introduce en un tubo de reacción de vidrio de laboratorio. A continuación de esta capa de catalizador, se introducen (visto en la dirección del flujo del gas), aproximadamente otras 78 partes en peso de catalizador preparado de la manera más arriba descrita, pero sin urea. Una vez colocado el tubo de reacción, por el que durante todo el tiempo del ensayo se hace pasar una corriente de amoníaco constante de 50 litros /hora, en un horno de tubo horizontal, tiene lugar durante 30 minutos el calentamiento del material de la reacción a 330°. Esta temperatura se mantiene durante 5 horas. En este tiempo se depositan en la parte del tubo de reacción que sobresale por la parte de atrás del horno tubular y que se mantiene a 120°C para evitar la precipitación de carbamato amónico, 9,83 partes en peso de sublimado con un contenido de melamina de 95,0 %, lo que corresponde a un rendimiento de 89% con relación a la urea empleada.

20 b) Si se utiliza un catalizador obtenido a partir de 70 partes en peso de óxido de aluminio finamente distribuido (con una superficie específica de 90 m²/g) y de una solución de 15,9 partes en peso de pirofosfato sódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) en 200 partes en peso de agua y que fué secado tal como fué descrito en a), y si por lo demás se procede de idéntica manera que en a), entonces al cabo de 5 horas de reacción o de sublimación, se obtienen 7,76 partes en peso de sublimado con un contenido de melamina de 87,3 %, lo que corresponde a un rendimiento de 64,6 % con relación a 30 partes en peso de urea.

30 c) Con un catalizador obtenido a partir de 70 partes en peso de dióxido de titanio finamente distribuido (superficie específica: 60 m²/g) y de 105 partes en peso de ácido fosfórico al 10 %, y que fué secado tal



269530

como se ha descrito en a), y llevando el ensayo de la misma manera que en a), se obtienen al cabo de 6 horas de reacción o de sublimación, 9,46 partes en peso de sublimado con 95,5 % de melamina, correspondientes a un rendimiento de 86,0 % de la teoría.

5 d) 70 partes en peso de dióxido de circonio finamente distribuido (superficie específica: 50 m²/g) se impregnan con una solución de 37,6 partes en peso de dibutilfosfato en 170 partes en peso de alcohol, se secan durante 10 horas a 100°C en una estufa y seguidamente, durante 5 horas más, a 350° C en una corriente de amoníaco. Si al catalizador así obtenido se le incorporan 30 partes en peso de urea tal como 10 se ha descrito en a), entonces se obtienen 8,95 partes en peso de sublimado con 83,7 % de melamina, correspondientes a un rendimiento de 71,4 %.

15 e) 70 partes en peso de óxido de hierro finamente distribuidos (Fe₂O₃ con un diametro de partícula de alrededor de 25 milimicrones) se impregnan con 131 partes en peso de ácido fosfórico al 4 %, se liberan ampliamente de agua en una estufa a 110°C y a continuación se secan durante 3 horas a 365°C en una corriente de amoníaco. Llevando el ensayo de la manera descrita en a), se obtienen, al cabo de 5 horas, 20 7,76 partes en peso de sublimado con un contenido de melamina de 84,5 % correspondientes a un rendimiento de 62,5 % de la teoría.

25 f) 70 partes en peso de hollín finamente distribuido (superficie específica: 110 m²/g) se impregnan con 70 partes en peso de ácido fosfórico al 20 %; se deshidrata ampliamente en una estufa a 110°C y a continuación se seca durante 6 horas a 365°C en una corriente de amoníaco. En este catalizador se transforman 30 partes en peso de urea en melamina en un tiempo de reacción de 5 horas y en las mismas condiciones, por lo demás, que en el ensayo 1a). Se obtienen 9,01 partes en 30 peso de sublimado con 80,2 % de contenido de melamina; rendimiento: 68,8 % de la teoría.

269530



5 g) 14 partes en peso de óxido de aluminio finamente distribuido (superficie específica: 90 m²/g), 35 partes en peso de dióxido de silicio finamente distribuido (superficie específica: 150 m²/G), y 21 partes en peso de hollín (superficie específica: 110m²/g), se mezclan intimamente y después se impregnan con 210 partes en peso de ácido fosfórico al 2 %. El secado se realiza, por lo pronto, a 110°C en una estufa y a continuación, durante 5 horas a 350°C en una corriente de amoníaco. En el catalizador así obtenido, se incorporan 30 partes en peso de urea de la misma manera que se ha descrito en a) y se transforman, como allí, en melamina. Se obtienen 9,48 partes en peso de sublimado con un contenido de melamina de 99,5 % correspondientes a un rendimiento del 89,9 %.

10 En las mismas condiciones, si bien con un tiempo de sublimación más prolongado y con gel de alúmina impregnado con ácido fosfórico como catalizador, se obtuvo un rendimiento de melamina de 90,6 %; con un gel de sílice (y asimismo un tiempo de sublimación más prolongado), un rendimiento de 88,5 %.

15 h) Si para la obtención del catalizador descrito en el ejemplo 1a se emplean en lugar del ácido fosfórico, 107 partes en peso de una solución acuosa de ácido bórico al 5 %, procediéndose, por lo demás, lo mismo que en dicho Ejemplo, entonces se obtienen, al cabo de 5 horas de reacción o de sublimación, 9,68 partes en peso de sublimado con 94,8 % de melamina, lo que corresponde a un rendimiento de melamina de 87,4 %.

20 i) Sustituyendo el ácido fosfórico citado en el Ejemplo 1a por 152 partes en peso de un ácido arsénico al 10% y procediendo, por lo demás, lo mismo que se indicaba en dicho ejemplo, entonces se encuentran al cabo de 6 horas de reacción o de sublimación, empleando dicho catalizador de dióxido de titanio y ácido arsénico, 10,28 partes de peso de sublimado con un contenido de melamina de 81,4 %, en la parte colecto-



2695

ra del tubo de reacción; el rendimiento asciende, por consiguiente a 79,7 % con relación a 30 partes en peso de urea empleada.

5 k) El catalizador descrito en el Ejemplo 1a se prepara empleando 170 partes en peso de ácido sulfúrico al 5 % en lugar de ácido fosfórico. Con este catalizador y en las condiciones descritas en el Ejemplo 1a), se obtienen a partir de 30 partes en peso de urea y al cabo de 5 horas de reacción o de sublimación, 9,61 partes en peso de sublimado con 94,3 % de melamina, lo que representa 86,3 % de la teoría.

Ejemplo 2º

10 Los ensayos descritos en los ejemplos 1a), 1c), 1f) y 1g), fueron repetidos a 275°C de temperatura de reacción y siempre con los catalizadores en ellos citados, y a efectos de comparación se volvieron a realizar además con los catalizadores de gel de sílice, así como de gel de alúmina, impregnados con 6 % en peso de ácido fosfórico (con superficie interior), persiguiéndose el curso temporal de la sublimación de la melamina. Resultó, que para la extracción completa de la melamina de los diversos catalizadores, se requieren los tiempos siguientes:

15 Con gel de sílice, 27 horas; con gel de alúmina conteniendo ácido fosfórico, 15 horas; con el catalizador de dióxido de silicio y ácido fosfórico (según el Ejemplo 1a), 6 horas; con el catalizador de dióxido de titanio y ácido fosfórico (según el Ejemplo 1a), 7 horas; con el catalizador de hollín y ácido fosfórico (según el Ejemplo 1f), 6 horas, y con el catalizador de óxido de aluminio, dióxido de silicio, hollín y ácido fosfórico (según el Ejemplo 1g), 6,5 horas.

25 De estos ensayos comparativos se desprende lo fuertemente que se reduce el tiempo necesario para el desprendimiento de la melamina empleando un catalizador sin superficie interior y sin volumen interior.

30 El progreso técnico del procedimiento de acuerdo con el invento se evidencia finalmente también, de la sorprendente observación que pudo hacerse en los siguientes ensayos comparativos, descritos en el Ejemplo 3º.



200550
Ejemplo 3º

5 Calentando en cada caso 50 partes en peso de gel de sílice o de
alúmina con contenido de ácido fosfórico, junto con 30 partes en peso
de urea, en una atmósfera de amoniaco con subida de temperatura apro-
ximadamente lineal en el transcurso de 2 horas hasta 600°C, resulta que
la melamina así producida se disocia térmicamente en cianamida ya a par-
tir de aproximadamente 350°C y en gran escala a partir de alrededor de
400°C, siendo esta disociación catalizada posiblemente por el contacto.
Ahora bien, si se realiza el mismo experimento con uno de los catalizadores
10 característicos del procedimiento de acuerdo con el invento, tales como los
descritos detalladamente en los Ejemplos 1a) a 1f), entonces ^{no} se obser-
va la presencia de cianamida hasta temperaturas sustancialmente mas
elevadas, a saber, con catalizadores según 1a), a partir de aproxima-
mente 480°C, con catalizadores según 1b), a partir de aproximadamente
15 470°C y con el catalizador según 1g), a partir de alrededor de 490°C.

Como la formación de cianamida en la síntesis de la melamina es
absolutamente indeseable, puesto que es causa de una reducción del ren-
dimiento y al mismo tiempo de impurezas del sublimado, resulta de los
20 experimentos comparativos anteriores, que empleando el procedimiento
de acuerdo con el invento, se pueden tolerar temperaturas sustancial-
mente más elevadas, obteniendo con ello la ventaja de tiempos de reac-
ción y sublimación más cortos.

Ejemplo 4º

25 El procedimiento de acuerdo con el invento puede realizarse de
manera continua en la forma siguiente:

En un tubo vertical de cuarzo, caldeable por fuera, con un ancho
interior de 60 mm, se introducen 500 g del catalizador preparado según
el Ejemplo 1a). La columna de catalizador se alimenta a 350°C desde
30 arriba, continuamente con 18 - 20 g de urea por hora, mientras al mis-
mo tiempo se hacen pasar por ella, en la misma dirección, 100 litros

2 AGO



5 de amoniaco por hora, Los vapores que salen por la parte de abajo del tubo de reacción, se liberan de melamina en una siguiente cámara de condensación, que a efectos de evitar la precipitación de carbamato amónico, se mantiene a 120°C. Al cabo de 16 horas se interrumpe la adición de urea, mientras se sigue durante dos horas haciendo pasar amoniaco a 350°C a través de la instalación. Al darse por terminado el ensayo se encuentran en el recipiente de condensación 99,8 g de sublimado con 93,8% de contenido de melamina, lo que para una cantidad de urea introducida de 306 g, corresponde a un rendimiento de 10 87,2 %.

NOTA

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MELAMINA A PARTIR DE UREA Y/O DE SUS PRODUCTOS DE DISOCIACION TERMICA, MEDIANTE UN TRATAMIENTO DE CALOR O DE PRESION Y CALOR DEL MATERIAL DE PARTIDA EN PRESENCIA DE AMONIACOY UN CATALIZADOR, caracterizado por emplearse un catalizador de óxido con contenido de ácido fosfórico, sin superficie interior y/o un catalizador de carbono con contenido de ácido fosfórico y sin superficie interior, disponiendose de una superficie específica total de más de 0,1 m²/g, con preferencia de más de 20 m²/g. 20

25 2ª.- UN procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un catalizador, en cuya preparación se emplean por cada 100 partes en peso de óxido finamente distribuido y/o de carbono finamente distribuido, 0,5 a 75 partes en peso, con preferencia 3 - 20 partes en peso de ácido fosfórico, calculado en forma de P₂O₅.

30 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se sustituye la parte de fosfato, al menos parcialmente, por una parte equivalente de borato, arsenato o sulfato.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque por cada 100 partes en peso de óxido finamente distri-



269530

buido y/o de carbono finamente distribuido, se emplean 0,24 - 37 partes en peso, con preferencia 1,5 a 9,8 partes en peso de ácido bórico calculado en forma de B_2O_3 .

5

5*.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque por cada 100 partes en peso de óxido finamente distribuido y/o de carbono finamente distribuido, se emplean 0,81 - 121 partes en peso, con preferencia 4,9 - 32,4 partes en peso de ácido arsénico, calculado en forma de As_2O_5 .

10

6*.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque por cada 100 partes en peso de óxido finamente distribuido y/o de carbono finamente distribuido, se emplean 0,56 - 85 partes en peso, con preferencia 3,4 - 22,6 partes en peso de ácido sulfúrico, calculado en forma de SO_3 .

15

7*.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MELAMINA A PARTIR DE UREA Y/O DE SUS PRODUCTOS DE DISOCIACION TERMICA, MEDIANTE UN TRATAMIENTO DE CALOR O DE PRESION Y CALOR DEL MATERIAL DE PARTIDA EN PRESENCIA DE AMONIACO Y UN CATALIZADOR.

20

Todo conforme se reivindica en la presente memoria, que consta de doce páginas escritas a máquina.

Madrid, 2 de Agosto de 1961

ALFONSO UNGRIA

25