

285535

27 FEB



285535

PATENTE DE INVENCION

Ref. I/156

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento y aparato para la obtención continua de hexametenotetramina".

Solicitante:

SOCIETE BELGE DE L'AZOTE ET DES PRODUITS CHIMIQUES DU MARLY, entidad belga, residente en 4, Boulevard Piercot, LIEGE, Bélgica.

====

Este invento se refiere a un procedimiento perfeccionado y a un dispositivo de preparación de hexametenotetramina, por reacción del amoniaco con formaldehído, de acuerdo con la

5. ecuación: $6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 178 \text{ cal}_o$

285535



rías.

Esta reacción, que es pues altamente exotérmica, dá lugar a rendimientos elevados, dado que el estado físico y la concentración de los reactivos, la naturaleza del medio de reacción, etc., permiten un control fácil de la temperatura de reacción.

5.

10.

15.

20.

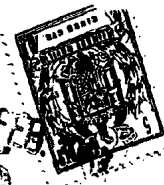
25.

30.

Como medio de reacción, se utiliza con preferencia una solución acuosa, generalmente saturada, de hexametenotetramina, (a continuación y para simplificar, denominada "hexa") ya que los ensayos realizados en fase gaseosa, han demostrado que, en este caso, la reacción no es completa y, además, resulta muy violenta; la evacuación de las calorías desprendidas durante la síntesis de la hexa, ofrece dificultades.

Se han propuesto muchos procedimientos para la reacción de fase líquida, en distintas condiciones de presión y de temperatura. Es posible, desde luego, inyectar los reactivos, directamente, en una solución acuosa de hexa, o introducirlos en la base de una columna recorrida por una solución acuosa de hexa, finamente dividida, desde el vértice de aquella.

Estos distintos procedimientos ofrecen sin embargo, todavía, determinados inconvenientes, tales como la necesidad de actuar con un vacío elevado, o de aportar frigorías exteriores o también, dificultades para la eliminación del agua (agua de reacción y agua introducida por los reac



tivos) lo cual se traduce, generalmente, por elevados gastos energéticos.

El procedimiento de este invento permite-

evitar estos inconvenientes, ya que asegura, espe-

5. cialmente, una regulación fácil de la temperatura de reacción y la eliminación regulada del agua - que diluye la hexa, sin que sea necesario acudir a dispositivos de refrigeración y/o de trabajo - con un vacío elevado. La descripción siguiente de

10. este procedimiento, pone desde luego en evidencia que la temperatura de reacción permanece constante, incluso en el caso de modificarse ciertas con- diciones de trabajo, tales como temperatura de in- troducción de los reactivos, proporciones pondera-

15. les de las aguas madres de la hexa retiradas, etc. Esta autoestabilización de la temperatura, que - los procedimientos anteriores no permitían obte- ner, constituye la condición esencial de una reac- ción regular de síntesis de la hexa, con un míni-
20. mo de formación de productos secundarios.

Este procedimiento de acuerdo con este - invento, para la preparación de hexametenotetra- mina, consiste en introducir continuamente el for- maldehído y el amoníaco anhidro en una solución -

25. saturada de hexa; en lavar con una solución no - saturada de hexa, los gases que se escapan del - medio de reacción; en retirar continuamente la so- lución saturada de hexa que contiene los crista- les de hexa en suspensión, y en recoger estos úl-

30. timos, desarrollándose la reacción a una tempera-



tura de 62 a 66°C y sometida a una presión próxima a la atmosférica.

El procedimiento de este invento, puede admitir varias variaciones, especialmente por lo

5. que se refiere al lavado de los gases que se desprenden del medio de reacción. Así, es posible lavar estos gases bien con una solución no saturada de hexa (obtenida diluyendo las aguas-madres, separadas de los cristales de hexa, con agua pura), o
10. bien con estas aguas-madres reintroducidas poco por encima del nivel del medio de reacción, y luego con agua pura, introducida a un nivel más elevado. Pueden también introducirse las aguas-madres de nuevo y directamente en el medio de reacción y
15. no utilizar, en este caso, más que el agua como líquido de lavado.

La instalación utilizada para la aplicación práctica de este procedimiento, consiste en una columna que, en la parte inferior, acopla dispositivos de introducción de amoníaco y de formaldehído en una solución acuosa de hexa, y un dispositivo de control del nivel de esta solución acuosa saturada y, en la parte superior, un dispositivo para poner en contacto el gas y el líquido, así como un conducto de traída de solución no saturada de hexa y una tubería de evacuación de gases inertes; la columna citada, por su parte inferior, está directamente unida a un cristalizador.

- 20.
- 25.
30. El dispositivo de puesta en contacto de -



285535

la fase gaseosa (gas que se haya librado de la -
reacción de síntesis de la hexa, eventualmente -
mezclado con gases inertes) y de la fase líquida
(solución no saturada de hexa) consiste, por ejem-
5. plo, en varios platillos de casquillo, el supe-
rior regado por la solución no saturada de hexa.

Se ha observado que, en los platillos, -
no se produce prácticamente reacción alguna entre
el amoníaco y el formaldehído contenidos en los-
10. gases, por encima de la zona reaccional. Así, -
pues, en la zona de lavado puede usarse un núme-
ro reducido de platillos. Pueden suprimirse tam-
bién los platillos cuando se utiliza otro dispo-
sitivo (por ejemplo atomizador de agua de lavado)
15. que favorezca el contacto entre las fases gaseo-
sa y líquida.

El procedimiento de este invento resulta
especialmente interesante cuando se dispone de -
formaldehído gaseoso diluido, sobre todo gases -
20. obtenidos durante la oxidación catalítica del me-
tanol y que contenga alrededor de 6% de formal-
dehído. Por otra parte, el amoníaco se utiliza -
en estado anhidro, bien líquido o bien gaseosos;
las frigorías de vaporización del amoníaco líqui-
25. do facilitan también el control de la temperatu-
ra de reacción. Pero este procedimiento es tam-
bién aplicable "mutatis mutandis" cuando se di-
spone de materias primas de otros grados de con-
centración.

30. La figura 1. representa un dispositivo, -



dado a título de ejemplo, adecuado para la puesta en práctica del procedimiento de este invento.

Consiste en una columna 1, de fondo tronco-cónico, unida directamente, por la parte inferior, a una zona de cristalización 2. Las tuberías 3 y 4, sirven para la introducción de los reactivos por debajo del nivel de una solución saturada de hexa.

10. La parte superior de la columna está provista de platillos 5, que sirven para poner en contacto gases que no hayan reaccionado, y la fase líquida utilizada para el lavado de los mismos.

15. De la zona de cristalización 2, se retiran los cristales dispersados en las aguas-madres, por el conducto 6, y la mezcla se separa en la secadora 7. Los cristales de hexa se recuperan por el conducto 8, mientras que las aguas-madres se diluyen por adición de agua, introducida por la tubería 9, y la solución acuosa no saturada de hexa, así obtenida, se distribuye uniformemente sobre el último de los platillos 5. La columna 1 tiene también una tapa 10 para la salida de los gases inertes, y un dispositivo (no representado) de control del nivel en la zona de reacción.

20. De este modo, regando los platillos con una solución no saturada de hexa, o sea, una solución que no contenga germen alguno de cristalización, se mantienen siempre los platillos perfectamente limpios, sin peligro de cristalización prematura. La formación de los cristales sólo

25. amen

30.

27 FEB



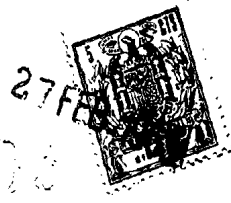
535

te empieza, por tanto, en la zona de reacción, y se termina en la zona de cristalización.

- Además, la reacción se desarrolla a temperatura inferior al punto de ebullición de la -
5. solución, lo cual reduce apreciablemente las - reacciones secundarias, y en presencia de un ligero exceso de amoníaco. Estas condiciones funcionales, así como la adaptación de un cristalizador directamente a la zona de reacción, son especialmente favorables para la obtención de hexa en forma de bellos cristales.
- 10.

- Se ha observado que, por una parte la - cantidad de agua introducida, en forma de solución no saturada de hexa en el platillo superior y, por otra, la cantidad de agua susceptible de -
15. arrastrarse por los gases inertes, determinan la temperatura a la que ha de realizarse la reacción de síntesis de la hexa.

- En el caso de utilización de formaldehído diluído gaseoso, o sea, de un gas obtenido -
20. por oxidación catalítica de metanol, y que contenga alrededor de 6% de formaldehído, los gases inertes que acompañan este formol y que están constituidos principalmente por nitrógeno, oxígeno, óxido de carbono y agua, se saturan de agua por paso alrededor de los platillos 5. Así pues, arrastran una cantidad de agua, variable en función de la temperatura de la zona de reacción. -
25. La curva X de la figura 2, representa, para distintas temperaturas, la cantidad máxima de agua-
- 30.



en kg/hora que puede introducirse en los platillos y que es arrastrada por los gases, por saturación.

- Por otra parte, la cantidad de agua su-
5. ministrada a los platillos 5, constituye uno de los factores determinantes de la temperatura de la zona de reacción. Los demás factores más importantes, son, en igualdad de todas las demás condiciones, la temperatura de los gases que con-
10. tienen el formol, la temperatura del amoníaco, y la cantidad de agua retirada a la vez que los cristales de hexa.

- Las curvas del haz X' indican las cantidades de agua a suministrar a los platillos 5 pa-
15. ra distintas temperaturas de los reactivos y para diferentes extracciones de aguas madres.

Estas distintas curvas X' representan los casos siguientes:

- a'(1): amoníaco gaseoso, gas formol a 135°C (gas
20. de oxidación de metanol y que contiene alrededor de 6% de formol; extracción de una mezcla hexa + aguas madres en la relación ponderal 50:50;
- a(1): igual que a' (1), pero la temperatura del
25. gas es de 110°C;
- a(2): igual que a'(1), pero con extracción de una mezcla hexa + aguas madres en la relación ponderal 20:80.
- b (1 y b (2): corresponden a a(1) y a(2), en el
30. caso de emplear amoníaco líquido.

27 FEB.



3535

- El régimen de la columna 1 de síntesis -
continúa, ha de permanecer estable, y por el exá
men de estas curvas se observa que la temperatu
ra de la reacción se establecerá automáticamente
5. en la intersección de la curva X de saturación -
de los gases inertes y del haz X' de las curvas
que dan la cantidad de agua necesaria para mante
tener una temperatura dada.
10. Se observa, pues, que en el caso de la -
síntesis de hexa a partir de amoníaco y de gas -
diluido con alrededor de 6% de formol, a la pre -
sión de 760 mm de mercurio, con este gas a una -
temperatura variable de 110 a 135°C, y el amonía
15. co en estado anhidro, gaseoso o líquido (o sea -
una temperatura de 50 a 10°C) y con una retirada
de mezcla hexa/aguas-madres en la relación ponde
ral variable de 20/80 a 50/50, la temperatura de
reacción se establecerá automáticamente a 64±1,5°C.
20. Si se opera a una temperatura de 60°C, -
la cantidad de agua introducida en los platillos,
sería superior a la que podría ser arrastrada -
por los gases, y el nivel en el reactor, aumenta
ría hasta el desbordamiento o rebosado. Por el -
contrario, si se opera a 70°C, ocurriría todo lo
25. contrario, y el nivel en el reactor descendería.
Para conseguir un régimen estable, se regula la
marcha del reactor controlando el nivel el el -
mismo.
30. Sin embargo, puede hacerse variar la tem
peratura de reacción sin modificar las condiciones

27 FEB

535



de temperatura de los reactivos, los caudales -
de agua introducidos en los platillos o extrai-
dos con los cristales de hexa, operando en va -
cío o aumentando la cantidad de agua arrastrada
5. por los gases, o sea, aumentando la cantidad de
gases inertes que salen de la columna 1 de sín-
tesis de hexa, por ejemplo diluyendo los reacti-
vos gaseosos con un gas inerte.

Los ejemplos siguientes, aclaran este -
10. invento sin limitarlo en modo alguno.

EJEMPLO 1 -

En el dispositivo representado en la -
fig. 1, se introducen 13 kg/hora o 235 m³ de -
gas con un contenido de 6,1 % de formaldehido,-
15. por el conducto 4. Este gas contiene también ni-
trógeno, por ser constituyente principal, así -
como oxígeno, monóxido de carbono y vapor de -
agua, pero en proporciones menores. Este gas -
tiene una temperatura de 110°C y se le introduce
20. directamente en una solución saturada de hexa,-
al mismo tiempo que se agregan 5 kg/hora de amo-
niaco a 20°C que se recibe por la tubería 3.

La reacción entre el formaldehido y el
amoníaco, con formación de hexa, se realiza a -
25. la presión atmosférica y a 64,5°C.

Se permite el paso continuo de una par-
te de la solución saturada hexa, a la zona de -
cristalización 2. Siempre de modo continuo, se
retira una parte de los cristales y, por el con-
ducto 6, se envía a la secadora 7. Después de
30.



- la separación de los cristales, se obtienen 24 -
l/hora de licor-madre, con el 27,5% de hexa, en
peso. Se diluyen estas aguas-madres con 12,5 -
l/hora de agua pura que llega por el conducto 9,
5. y la solución así diluída se manda, a una tempe-
ratura de 20°C aproximadamente, a la cúspide del
reactor 1. La solución se derrama y encuentra la
corriente ascendente de gas que abandona la zona
de reducción y que, después de lavarse por esta-
10. solución, sale por la abertura 9. Se aumenta la-
eficacia de este lavado disponiendo tres plati-
llos 5 en la parte superior del reactor 1. La -
temperatura de reacción se conserva a 64,5°C y,-
en estas condiciones, la cantidad de agua arras-
15. trada por los gases que escapan de la zona de -
reacción, es igual a la suma de la cantidad de -
agua introducida en forma de solución de lavado,
y de la cantidad de agua de reacción.

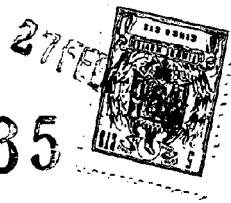
- El nivel de la masa de reacción se man -
20. tiene, por tanto, constante, lo cual demuestra -
que la reacción se desarrolla normalmente.

- En estas condiciones, se obtienen gran -
des cristales de hexa, con un rendimiento de 99,8%
calculado con respecto al formaldehído introdu -
25. cido, y de 98,5 % con respecto al amoníaco em -
pleado.

EJEMPLO 2.

- Como en el ejemplo anterior, se introdu-
cen 220 m³/hora de gas, con 5,84 % de formaldehi-
30. do, y 4,47 kg de amoníaco anhidro, en una solu -
ción saturada de hexa, cuya temperatura se con -

285535



serva a 64,5°C.

- Se retira continuamente una parte de la solución saturada que, después de pasar por la zona de cristalización y la secadora 7, proporciona 19,5 l/hora de aguas-madres que contienen 29% de hexa. Este agua madre se introduce de nuevo directamente por debajo del platillo inferior 5, mientras que, por la parte superior del reactor, se introducen 11,2 l/hora de agua-pura. Se utilizan tres platillos 5 para favorecer el contacto entre la fase gaseosa y el agua.

- Verificaciones sistemáticas han evidenciado que la cantidad de hexa en las soluciones acuosas obtenidas en los distintos platillos varía como sigue (valores medios)

Platillo superior	0,28% en peso
" medio	3,9 %
" inferior	4,7 %

- En rendimiento de hexa es de 99,7 % calculado con respecto al formol introducido y, de 98,5 % calculado con respecto al amoníaco empleado.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se ha



- ce constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 5 de marzo de 1962, nº 8475 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento y aparato para la obtención continua de hexametenotetramina"; ca
5. racterizándose por lo siguiente:
10. 1ª. Procedimiento de obtención continua de hexametenotetramina, caracterizado por partirse de amoniaco anhidro y de formaldehído mezclado con gases inertes, a la presión atmosférica, con introducción continua de estos reactivos en una solución acuosa saturada de hexametenotetramina y extracción continua de una parte de esta solución saturada que se manda a una zona de cristalización y luego a un dispositivo de separación de los cristales y de las aguas madres y, además, por realizarse la reacción a una temperatura de 62 a 66°C, con lavado de los gases que escapan del medio de reacción, con una solución acuosa no saturada de hexametenotetramina, de tal modo que a esta temperatura, la cantidad de agua aportada por la solución de lavado, y el control del desarrollo de la reacción se realiza por regulación del nivel reaccional, que permanece constante.
15. 2ª. Procedimiento, según reivindicación
- 20.
- 25.
- 30.

27 FEB 1935
285585



- 1, caracterizado por los puntos siguientes, considerados en conjunto o separadamente: se realiza el lavado de los gases que escapan del medio de reacción, con aguas-madres diluídas con agua-pura; se realiza el lavado de los gases que escapan del medio de reacción, con aguas madres y luego con agua pura; se utiliza amoníaco líquido anhidro; se utiliza, como origen de formaldehído, el gas obtenido por oxidación catalítica de metanol y que contiene alrededor de 6% en volumen de formaldehído.
- 5.
- 10.

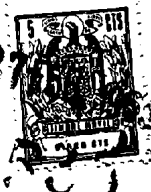
- 3^a. Aparato para la aplicación práctica del procedimiento anteriormente reindicado, caracterizado por contener una columna directamente unida, por su base, a un cristizador y que comprende conducciones de entrada de los reactivos en una solución saturada de hexametenotetramina; un conducto de introducción de solución acuosa no saturada de hexametenotetramina para el lavado de los gases que escapan del medio de reacción, y un dispositivo de control del nivel de este medio, que ha de permanecer prácticamente constante cuando tiene una temperatura de 62 a 66°C.
- 15.
- 20.

25. Procedimiento y aparato para la obtención continua de hexametenotetramina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas

a máquina por una sola cara.

27
285

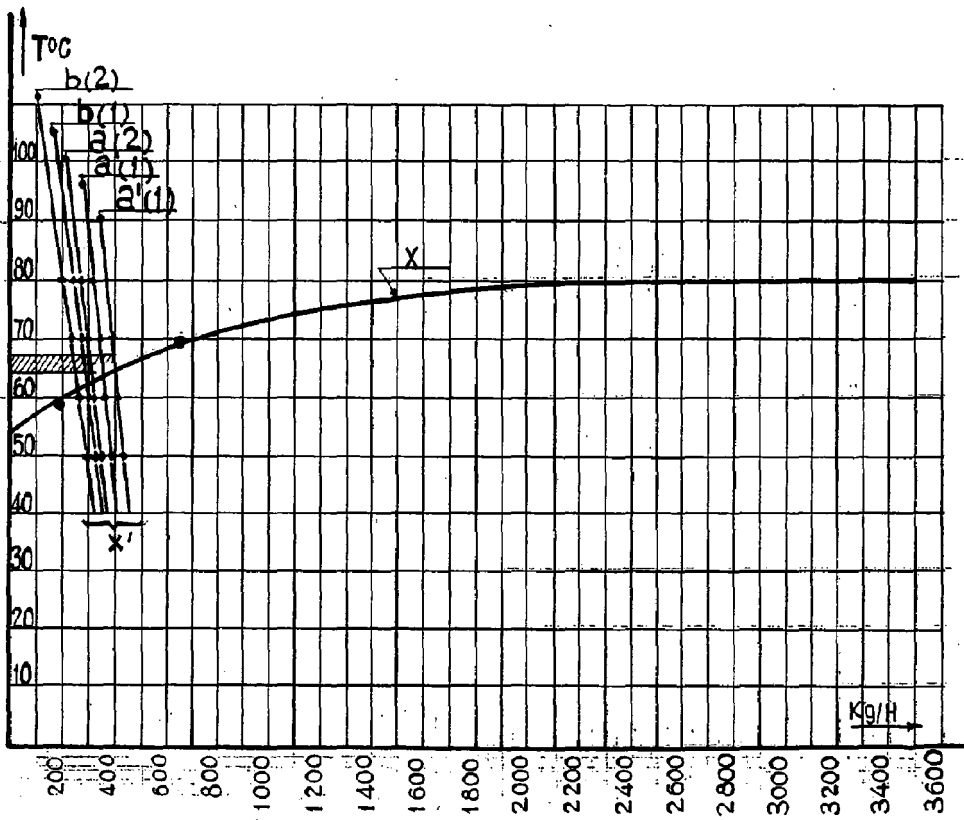


27 FEB. 1963

Madrid,

SOCIETE BELGE DE L'AZOTE ET DES PRODUITS CHIMI-
QUES DU MARLY,

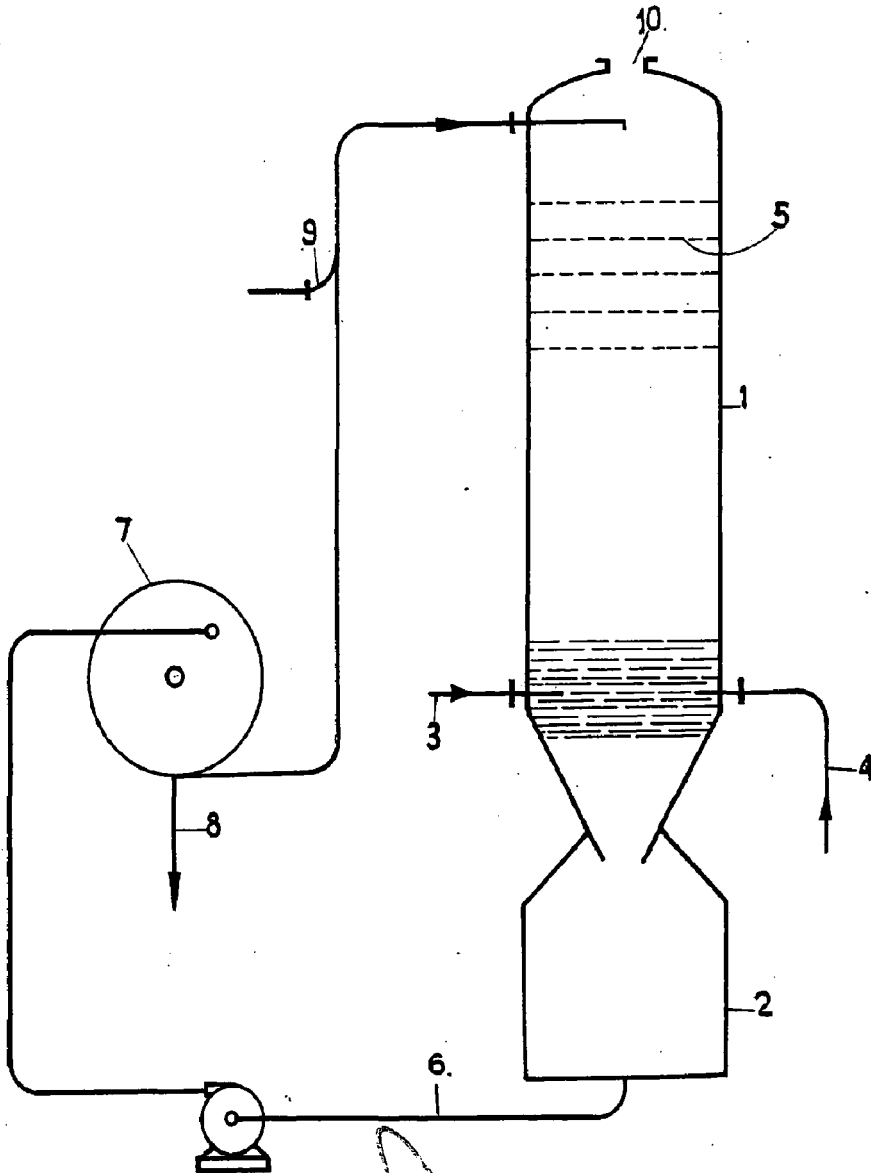
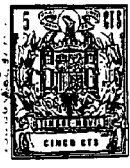
J. GOMEZ ACEBO Y MODEI



27 FEB 1963

MADRID LE 27 DE ... DE 1963.
SOCIETE BELGE DE L'AZOTE & DES PRODUITS
CHIMIQUES DU MARLY.

SOCIETE BELGE DE L'AZOTE & DES PRODUITS CHIMIQUES DU MARLY



MADRID DE ~~FEB 1961~~ DE 1963
SOCIÉTÉ BELGE DE L'AZOTE & DES PRODUITS
CHIMIQUES DU MARLY

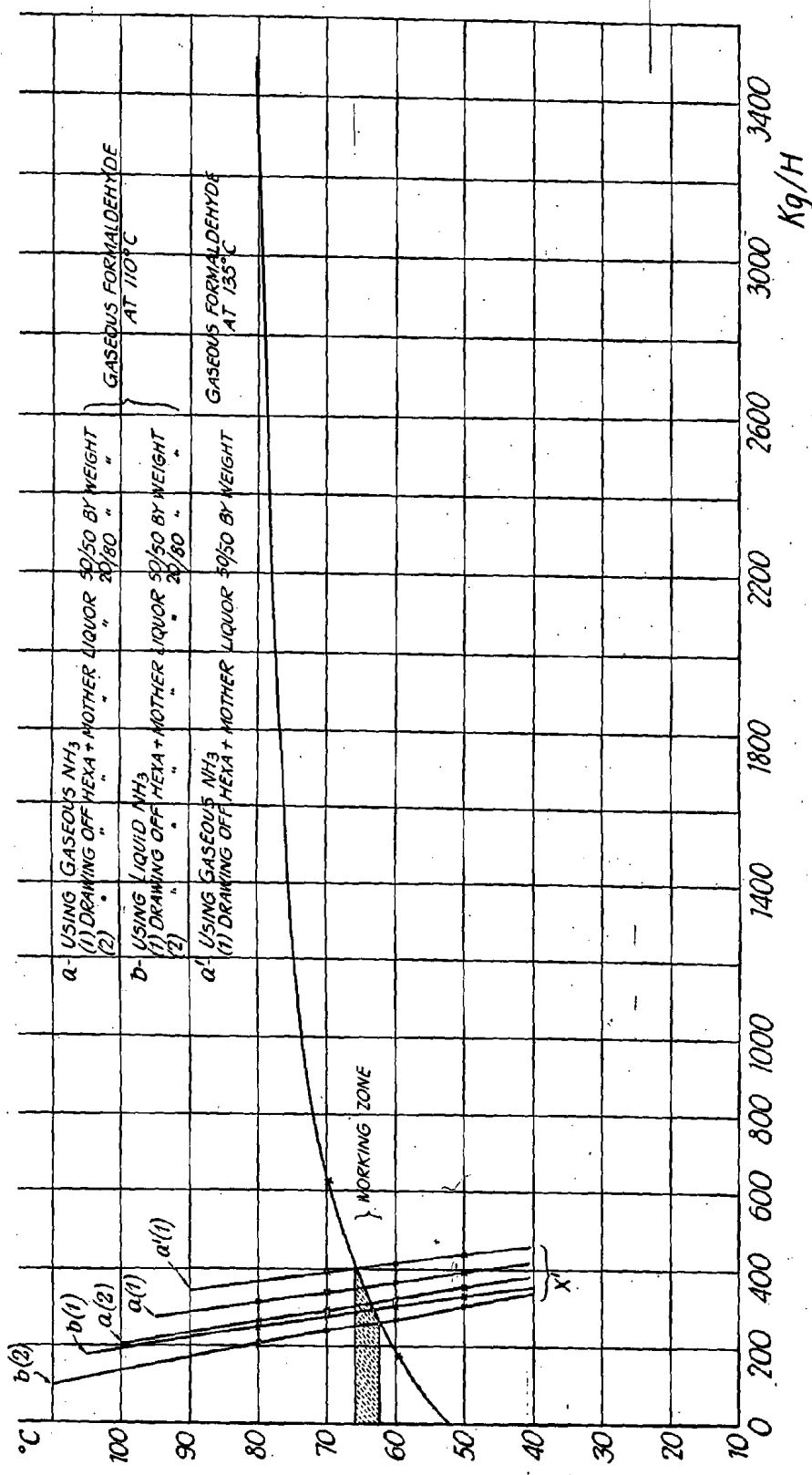
BOJAS

8475

-5 MAR 1962

PROVISIONAL

FIG. 2.



a- USING GASEOUS NH₃ (1) DRAWING OFF HEXA + MOTHER LIQUOR 50/50 BY WEIGHT 20/80 " (2) } GASEOUS FORMALDEHYDE AT 110°C

b- USING LIQUID NH₃ (1) DRAWING OFF HEXA + MOTHER LIQUOR 50/50 BY WEIGHT 20/80 " (2) } GASEOUS FORMALDEHYDE AT 135°C

a'- USING GASEOUS NH₃ (1) DRAWING OFF HEXA + MOTHER LIQUOR 50/50 BY WEIGHT 20/80 " }

DUPLICATE

Haselme Loke & Co.
Agents.