

10 MAY. 1963



285797

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 7 de marzo de 1963, con el nº 285.797

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa,
establecida en 2 van der Maesenstraat, Heerlen, Ho-
landa, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR MELAMINA DESDE UNA
MEZCLA GASEOSA CALIENTE QUE LA CONTIENE"

En la preparación de melamina a partir de urea,
o de productos obtenidos por descomposición térmica de
urea, p.ej. biuret, por calentamiento de estas sustan-
cias a una temperatura de 300-450° C. en presencia de
amoníaco mientras están en contacto con un cataliza-
dor, p.ej. gel de sílice, óxido de aluminio o fosfato
de aluminio, se obtiene una mezcla gaseosa caliente
que contiene melamina que, al lado de dicha melamina,
contiene grandes cantidades de amoníaco y dióxido de
carbono.

5

10



Además de 1,0-3,0% en volumen de melamina, estas mezclas gaseosas que llevan melamina contienen, por ejemplo, 3-7 % en volumen de CO_2 y 96-90 % en volumen de NH_3 .

5 El método más sencillo conocido para la recuperación de melamina de estas mezclas consiste en enfriar la mezcla gaseosa haciéndola pasar a lo largo de superficies enfriadas, como resultado de lo cual se desublima la melamina después de lo cual las partículas de melamina sólidas se separan del flujo gaseoso restante por un procedimiento conocido.

10 Este tipo de procedimiento tiene el inconveniente de que parte de los depósitos de melamina desublimados forman una costra dura sobre las superficies enfriadas del refrigerador y tiene que quitarse periódicamente con ayuda de un equipo mecánico auxiliar, por ejemplo, rascadores, o mediante disolución en agua caliente.

15 Es sabido también que el flujo gaseoso conteniendo melamina puede enfriarse poniéndolo en contacto directo con un líquido inerte, frío, p. ej. un hidrocarburo de alto punto de ebullición, con lo cual se forma una suspensión de melamina en el mencionado líquido. La melamina puede extraerse del mismo por filtración o por centrifugación. Este procedimiento tiene el inconveniente de que la melamina está contaminada con líquido inerte adherente.

20 Además, se ha propuesto absorber la totalidad de la mezcla gaseosa caliente conteniendo melamina, en agua, y extraer la melamina de la solución resultante por cristalización.

25

30

285797



Este procedimiento es caro, porque el amoníaco, que también se ha disuelto, tiene que ser recuperado por desorción de la solución, para lo cual se necesita una gran cantidad de vapor de agua.

5 El procedimiento de acuerdo con el invento evita los inconvenientes inherentes a los procedimientos conocidos.

10 En el procedimiento de acuerdo con el invento se utiliza el efecto refrigerante de la evaporación del agua a la que virtualmente no se suministra calor. El procedimiento puede realizarse a presión atmosférica o a presiones mayores.

15 De acuerdo con el invento, la mezcla gaseosa caliente conteniendo melamina se introduce en una zona refrigerante y se pone en contacto directo con una cantidad de agua que puede considerarse bastante constante, Como consecuencia, la mezcla gaseosa se enfría mientras suministra calor de evaporación, como consecuencia de lo cual la melamina se separa de la mezcla gaseosa y esta última absorbe vapor de agua.

20 Según sea la temperatura, la presión y la concentración de melamina en el refrigerante, la melamina se descarga de la zona refrigerante en forma de una suspensión acuosa o de una solución. Se suministra continuamente a la zona refrigerante una cantidad de agua equivalente a la cantidad descargada de la zona refrigerante (bien sea en forma de vapor de agua o en forma de líquido arrastrado por la melamina).

25 En este procedimiento, se establece un equilibrio al cabo de un corto tiempo, como resultado de lo cual

30
285797



el líquido refrigerante queda saturado con amoníaco y dióxido de carbono y, por tanto, no absorbe ya más amoníaco ni dióxido de carbono de la mezcla gaseosa conteniendo melamina cargada.

5 Como consecuencia, el procedimiento de acuerdo con el invento ofrece las siguientes ventajas:

a) la melamina recuperada no está contaminada con líquido refrigerante extraño; el agua adherente puede eliminarse por completo mediante secado;

10 b) durante la recuperación de la melamina de la mezcla gaseosa caliente no se absorbe apenas amoníaco por el refrigerante. Como consecuencia, no se producen gastos por desorción de amoníaco absorbido.

Como, en la práctica, no es totalmente posible efectuar la refrigeración mediante evaporación en condiciones estrictamente adiabáticas, y la cantidad de refrigerante que hay que suministrar a la zona de refrigeración para compensar las cantidades de refrigerante descargadas de dicha zona está sujeta a fluctuaciones, de manera que puede absorberse todavía una pequeña cantidad de amoníaco, el derecho exclusivo solicitado no se limita a un procedimiento en el que no se absorbe amoníaco por el refrigerante, sino que tiene que abarcar también un procedimiento en el que se absorbe una pequeña cantidad, p. ej. a lo sumo 10%, del amoníaco que ha entrado en contacto con el refrigerante.

Como consecuencia, la reivindicación abarca un procedimiento para recuperar melamina de una mezcla gaseosa caliente conteniendo melamina que, al lado de melamina, contiene principalmente amoníaco y dióxido de carbono,

35797



en cuyo procedimiento la mezcla gaseosa se enfría en contacto directo con agua en una zona de refrigeración, y la melamina se separa de la mezcla gaseosa y se descarga de la zona de enfriamiento, estando caracterizado dicho procedimiento porque el enfriamiento se efectúa por contacto con una cantidad de agua virtualmente constante, predominantemente por evaporación de una parte de este agua, y se suministra una cantidad de agua equivalente a la cantidad perdida por evaporación y por arrastre con la melamina descargada de la zona de refrigeración, conteniendo la mezcla gaseosa descargada de la zona de refrigeración 90% por lo menos todavía de la cantidad de amoníaco suministrada.

Empleando este método de refrigeración para, la mezcla gaseosa caliente conteniendo melamina, la mezcla gaseosa alcanza generalmente una temperatura de 70-90° C. a presión atmosférica; a presiones mayores, la temperatura sube en proporción a la presión. Si, por alguna razón, la temperatura cae por debajo de este nivel, hay que adoptar medidas para aumentar otra vez la temperatura, por ejemplo, suministrando calor adicional a la zona de refrigeración, ya que, de otro modo, surgiría el peligro de que, al lado de partículas de melamina sólida, se separasen también compuestos sólidos de amoníaco y dióxido de carbono, tales como carbonato amónico, bicarbonato amónico, carbamato amónico o mezclas de los mismos.

Para poner en contacto la solución caliente conteniendo melamina con la solución que contiene NH_3 y CO_2 se emplea, por ejemplo, un lavador de gas a través del

285737



5 cual se hacen pasar en contracorriente la mezcla gaseosa caliente y la solución que contiene NH_3 y CO_2 . Después se enfría la mezcla gaseosa caliente en la base del lavador de gas hasta tal punto que se separan partículas de melamina sólidas del orden de 10-50 u. Inicialmente, estas partículas sólidas son arrastradas por el flujo gaseoso, pero gradualmente van siendo captadas por la solución descendente y se descargan por la base del lavador de gas.

10 La mezcla gaseosa que sale de la parte superior del lavador de gas está virtualmente exenta de melamina y, comparándola con la mezcla gaseosa original, contiene una gran cantidad de agua evaporada.

15 Para efectuar la recuperación de las partículas de melamina sólida del flujo gaseoso por medio del líquido descendente del modo más rápido y completo posible, el lavador de gas está provisto de uno o más miembros de contacto regados.

20 Es conveniente enfriar la mezcla gaseosa que contiene melamina, caliente, en dos etapas, es decir, una primera etapa en la que la mezcla gaseosa caliente se carga a través de una zona de enfriamiento primaria en relación de corriente del mismo sentido que el refrigerante que está fluyendo a lo largo de la pared interna de dicha zona de enfriamiento y donde cede una parte considerable de su melamina, y una segunda etapa en la que se completa la separación llevando el gas preenfriado a través de una segunda zona de enfriamiento en contracorriente con el refrigerante.

30 Como resultado de este tratamiento refrigerante en



dos etapas, el gas caliente se enfría a una velocidad menor; este enfriamiento menos rápido da como resultado la separación de partículas de melamina mayores. Una porción considerable de estas partículas son de tamaño comprendido entre 50 y 150 , mientras que las partículas obtenidas en el proceso en el que el enfriamiento se efectúa en una sola etapa eran de tamaño comprendido entre 10 y 50 .

De este modo ha podido recuperarse prácticamente la totalidad de la melamina. El gas de descarga de la segunda zona de enfriamiento contenía menos de 0,05% de la cantidad original de melamina.

El procedimiento de acuerdo con el invento se representa esquemáticamente en las adjuntas figuras 1 y 2. La Fig. 1 ilustra también los procedimientos para la recuperación de amoníaco a partir de la mezcla gaseosa que ha sido liberada de melamina, y para la desorción de NH_3 y de CO_2 de la solución resultante; la fig. 2 se refiere al enfriamiento en dos etapas de la mezcla gaseosa caliente conteniendo melamina.

Empleando el sistema representado en el diagrama, se carga una corriente por ejemplo, de urea o de biuret, bien sea en estado sólido o bien en estado fundido, en un reactor de lecho fluidizado 1, a través del conducto 2.

A través del conducto 3, se suministra NH_3 gaseoso, que sirve como gas soporte para el lecho de un catalizador conveniente (p. ej. gel de sílice, óxido de aluminio, fosfato de aluminio o fosfato de boro) presente en el reactor 1. El reactor de lecho fluidizado se mantiene a una temperatura de $350^{\circ}C$. Los gases que salen del reactor 1 se hacen pasar a través de un reactor de lecho fijo 4.



llenado con un catalizador de la serie arriba menciona-
da. En este reactor se completa la síntesis de melamina;
la mezcla gaseosa que sale del reactor 4, que está com-
puesta, por ejemplo, por 92% en volumen de NH_3 , 6% en vo-
lumen de CO_2 y 2% en volumen de melamina y que tiene una
temperatura de 330°C , se carga por la base del lavador
de gas 5, provisto de placas de desviación a, donde la
mezcla gaseosa entra en contacto, en contracorriente,
con solución que contiene amoníaco y dióxido de carbono
suministrada a través del conducto 15 por la bomba 12.
Evaporando agua de esta solución, la mezcla gaseosa car-
gada se enfría con absorción simultánea de vapor de agua.
Las pérdidas de agua debidas a evaporación se compensan
suministrando agua al circuito líquido a través del con-
ducto 36.

La suspensión de melamina formada en el lavador de
gas 5 se carga en el espesador centrífugo 6; la solución
liberada de melamina sólida fluye a un depósito 7, para
ser devuelta al lavador de gas 5 a través de la bomba 12
y el conducto 15.

La suspensión concentrada de melamina descargada del
espesador centrífugo 6 se carga en la centrífuga 9 a tra-
vés de un tanque amortiguador 8; después de ser lavada
con agua de lavado suministrada a través del conducto
36, se retira la torta de melamina, formada en esta cen-
trífuga, del sistema a través del conducto 10. Los lí-
quidos recuperados en la centrífuga 9 se pasan al depó-
sito 7.

El conducto 15 está provisto de un calentador 11 en
el que la temperatura de la solución que está fluyendo a

35797



través del conducto 15 puede aumentarse si fuera necesario para asegurar un funcionamiento adecuado del sistema.

5 La mezcla gaseosa libre de melamina, que sale de la parte superior del lavador de gas 5, y que contiene, por ejemplo, 71,5% en volumen de NH_3 , 4,6% en volumen de CO_2 y 23,8% en volumen de H_2O , se carga por la base de la columna de absorción 14 a través del conducto 16. Esta columna está provista de placas y/o cuerpos de relleno para favorecer el contacto entre el líquido absorbente y el gas que se quiere absorber. El líquido absorbente circula continuamente a través de la columna, pasando por el conducto 17, la bomba 18 y el refrigerador 13. El calor liberado durante la absorción virtualmente de la totalidad del dióxido de carbono y parte del amoníaco de la mezcla gaseosa cargada, se lleva al refrigerador, 13.

10 La solución recién formada en la etapa de absorción debido a la disolución de CO_2 y NH_3 a la condensación de vapor de agua, se retira continuamente a través del conducto 19.

20 La mezcla gaseosa que sale de la parte superior de la columna de absorción y que contiene, por ejemplo, 93% en volumen de NH_3 , $6\frac{1}{4}\%$ en volumen de H_2O y $\frac{3}{4}\%$ en volumen de CO_2 , se enfría sucesivamente en condensadores 20 y 21 a 15°C y -6°C , respectivamente; el amoníaco gaseoso, que ha quedado así liberado prácticamente de la totalidad del CO_2 y el vapor de agua, se devuelve al reactor 1 a través del conducto 22, el ventilador 23 y el calentador 24. Puede suministrarse gas amoníaco adicional a través del conducto 25.

25
30
285797



Los condensados formados en los condensadores 20 y 21 fluyen a la columna de absorción 14.

La solución descargada a través de la tubería de ventilación 19, que está constituida por ejemplo, por 53 mol% de H_2O , 37 mol.% de NH_3 y 10 mol.% de CO_2 , puede liberarse del amoníaco y el dióxido de carbono disueltos por desorción. Si estos gases han de usarse, por ejemplo, en la síntesis de urea, la solución escurrida puede comprimirse a unas 18 atmósferas por medio de un compresor 26, y después de esto, cargarse por la parte superior de una columna de desorción 29 a través del cambiador térmico 27 y el conducto 28. El calor de desorción necesario se suministra por la base de esta columna mediante un calentador de alimentación de vapor 30. Los gases desorridos salen por la parte superior de la columna a través del conducto 31, desde donde pueden cargarse en la primera etapa de presión de un sistema de recirculación (no representado en el dibujo) de una instalación de urea. El líquido, que ahora está libre de NH_3 y CO_2 , es decir, que es agua prácticamente pura, se descarga de la base de la columna a través del conducto 32, el cambiador térmico 27 y el conducto 33. Si se desea, este agua puede emplearse para lavar la melamina separada en la centrífuga 9. Para una producción horaria de unos 1250 kg. de melamina, se necesitan 4000 kg. de urea y hay que hacer circular a través del lavador de gas 5 aproximadamente $30 m^3$ de una solución que contiene, por ejemplo 11,5% en peso de NH_3 , 6,2% en peso de CO_2 y 1,7% en peso de melamina.

En este caso circulan por la columna de absorción

285797



14 unos 270 m³ de líquido de absorción/hora.

5 El enfriamiento de la mezcla gaseosa caliente con
teniendo melamina en dos fases, es decir, un enfriamien
to primario en corriente del mismo sentido con relación
al refrigerante, y un enfriamiento secundario en contra
corriente con el refrigerante, está representado en la
figura 2. Como se ve aquí, el gas de síntesis caliente
que contiene vapor de melamina se suministra a la pri
mera zona de enfriamiento, constituida por un refrige
10 rador cilíndrico 102, a través del conducto 101; el
gas se enfría mediante la solución que contiene amoní
aco acuoso y dióxido de carbono que, siendo suministra
da a través del conducto 112, desciende en forma de pe
lícula a lo largo de la pared interna del refrigerador
15 102.

El gas preenfriado, que ha cedido ya, aproximada
mente, por ejemplo 80% de su melamina total, fluye por
el conducto 103 hasta la segunda zona de enfriamiento,
constituida por un lavador cilíndrico 105, en cuya par
20 te superior hay montadas placas de desviación. El gas
se lava aquí en contracorriente con una solución acuo
sa devuelta a través del conducto 110, la bomba 107,
el conducto 108 y el conducto 109. El gas, que está
entonces prácticamente libre de melamina, se descarga
25 por el conducto 106. Desde el lavador 105, se carga
una parte del líquido de lavado en el refrigerador
102, a través del conducto 110, la bomba 111 y el con
ducto 112. La suspensión de melamina resultante se re
tira de la base del lavador 102 y se suministra a la
30 instalación de separación, a un filtro, ciclón o cen

285797



trífuga 115, a través del conducto 113 y la bomba 114.

La melamina separada se descarga por el conducto 116, devolviéndose el líquido madre al refrigerador 102 o al 105 a través del conducto 117. A través del conducto 118, se suministra una cantidad de agua aproximadamente equivalente a la cantidad evaporada durante el enfriamiento y descargada con el gas liberado de melamina a través del conducto 106.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 8 de marzo de 1962, bajo el nº 275.724 y 28 de noviembre de 1962, bajo el nº 286.072, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

NOTA

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

1.- Un procedimiento para recuperar melamina desde una mezcla gaseosa caliente que la contiene que, al lado de melamina, contiene principalmente amoníaco y dióxido de carbono, en cuyo procedimiento la mezcla gaseosa es enfriada en contacto directo con agua en una zona de enfriamiento y la melamina se separa de la mezcla gaseosa y se descarga desde la zona de enfriamiento, caracterizado porque el enfriamiento se efectúa por contacto con una cantidad de agua virtualmente constante, predominantemente por evaporación.



de una parte de esta agua, y una cantidad de agua es
suministrada la cual es equivalente a la cantidad que
se pierde por evaporación y por arrastre con la melamina
descargada de la zona de enfriamiento, conteniendo
5 todavía la mezcla gaseosa descargada de la zona de
enfriamiento por lo menos 90% de la cantidad de amoníaco
suministrada.

2.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado
porque la mezcla gaseosa es enfriada en dos fases,
10 es decir, primero en relación concurrente con el refrigerante
que fluye a lo largo de la pared interior de una zona de
enfriamiento con separación simultánea de una gran parte de
la melamina después de lo cual la separación se completa
haciendo pasar todavía el gas previamente enfriado en
15 contracorriente con el refrigerante.

3.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado
porque los gases descargados de la zona de enfriamiento
son sometidos a una separación del amoníaco y el dióxido
20 de carbono, y el amoníaco gaseoso resultante, virtualmente
exento de dióxido de carbono y agua, es devuelto a la zona
de enfriamiento, junto con el gas que contiene melamina,
a través de la síntesis de melamina.

25 4.- Un procedimiento para recuperar melamina desde

285797



de una mezcla gaseosa caliente que la contiene.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

5

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 10 MAY. 1963

Asesor de Estudios
Elia Pagan
[Handwritten signature]

10

285797

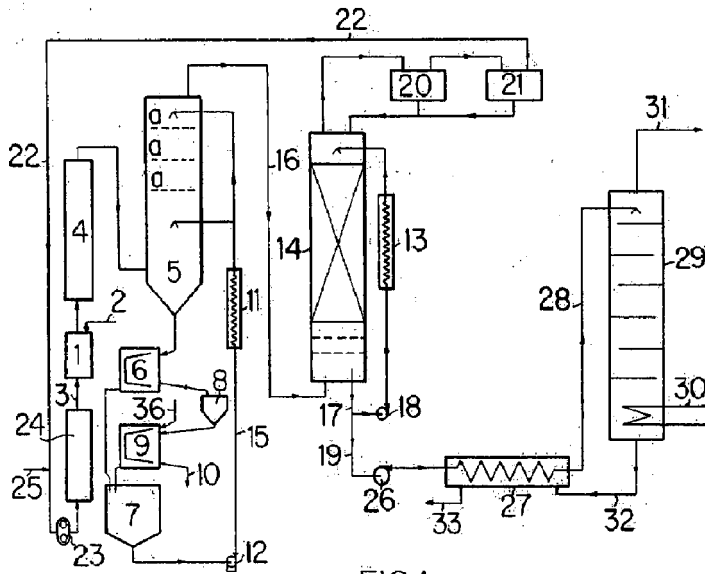


FIG. 1

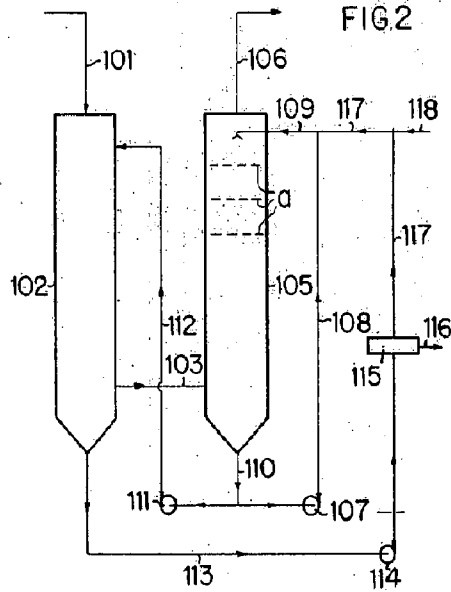


FIG. 2

285797

Alberto De Echeverri
Peru