

PATENTE DE INVENCION.

Your Case No.18.676.

30 4962



Memoria Descriptiva
sobre

"Método de producción de melamina"

Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,
residente en Berdan Avenue, Township of Wayne, New
Jersey, EE.UU. de A.

La presente invención se relaciona con -
la preparación de melamina. Más particularmente, el
presente descubrimiento se refiere a la producción
de melamina mediante contacto de urea con sólidos
5. inertes, inorgánicos, térmicamente estables, absor

30 4962



- bentes y muy porosos, de elevado área superficial, a una temperatura del orden de 300 a 450°C, preferiblemente de 350 a 400°C. Más particularmente aún, la presente invención implica la atomización o pulverización de urea fundida, usando un gas atomizador tal como amoníaco, en una capa de los citados sólidos. La velocidad del gas atomizador es por lo menos igual a la del sonido. La pulverización de urea fundida arrastra simultáneamente partículas de la capa para su mezclado con la urea y absorción de la misma. Además, el gas atomizador absorbe calor conducido al dispositivo pulverizador, tal como una tobera, evitando así la descomposición de urea en productos sólidos dentro de la tobera.
- 5.
- 10.
15. De acuerdo también con la presente invención, se pasa un gas de barrido, preferiblemente amoníaco precalentado, ascendentemente a través de la capa. Si se precalienta, proporciona calor a la capa y al mismo tiempo barre el producto gaseoso de melamina formado, así como gases efluentes, de la capa. Generalmente, cuando se precalienta el amoníaco, está a una temperatura de unos 150°C por lo menos y preferiblemente superior a unos 300°C. Si se desea, el amoníaco puede suministrar una fracción sustancial del calor de reacción mediante su introducción en la zona de reacción a una temperatura del orden de 550 a 750°C, preferiblemente de la manera que luego se describe.
- 20.
- 25.

30. Sin embargo, como se verá más adelante, la capa puede calentarse por otros medios que no sean el



30 4962

- amoníaco precalentado, por ejemplo una tubería cambiadora de calor en la capa, cubiertas calentadoras alrededor del reactor, etc. Como variante, según se ha sugerido líneas arriba, prácticamente todo el calor para la zona de reacción puede suministrarse mediante gas de barrido de amoníaco sobrecalentado. Evidentemente, la urea fundida proporciona parte del calor. Se consiguen excelentes resultados combinando el amoníaco precalentado con otros medios de calentamiento, tales como un cambiador de calor en la capa, para proporcionar una temperatura del orden de 300 a 450°C. en la zona de reacción.
- 5.
- 10.

- Anteriormente, se han realizado intentos de suministrar urea líquida a una capa fluída mediante un tubo cuentagotas o a través de una tobera no neumática. Sin embargo, ninguno de estos métodos permitía una operación continua debido a la aglomeración de partículas de la capa. Como variante, se ha suministrado urea sólida, que es de producción más costosa, a una capa móvil en forma de polvo y arrastrada en un gas o insuflada con éste.
- 15.
- 20.

El problema lo constituyó de nuevo la aglomeración de las partículas de la capa.

- La figura del dibujo adjunto es una vista en sección transversal, parcialmente esquemática, de un reactor útil para la presente invención. Debe destacarse, sin embargo, que esto es simplemente una versión preferida. Como se muestra en el dibujo, el reactor es cilíndrico, verticalmente dispuesto y redondeado en las partes superior e inferior. Si desea, puede
- 25.
- 30.

15 OCT



30 4962

- aislarse como se muestra. A través del fondo del reactor hay una abertura para la introducción de gas amoníaco. En la parte superior del reactor, como se muestra, se retiran de éste productos de reacción consistentes principalmente en melamina, preferiblemente a través de un colector de polvo o filtro, según se muestra. A una distancia predeterminada por encima del fondo del reactor y dentro del mismo, hay una placa distribuidora que funciona como colector. Por encima de la placa distribuidora, y preferiblemente en la porción inferior de la capa según se muestra, hay una tobera para proyectar urea fundida en la capa.
- 5.
- 10.

- La tobera ilustrada en el dibujo muestra un tubo de suministro interno de urea fundida concéntrico a un tubo mayor, proporcionando así un espacio anular para un gas atomizador, tal como amoníaco. El gas atomizador y la urea fundida líquida se mezclan inmediatamente antes de ser proyectados a través del orificio de la tobera, siendo arrastrada la urea fundida en el gas atomizador que se desplaza por lo menos a la velocidad del sonido.
- 15.
- 20.

- Aunque el amoníaco es el preferido gas atomizador, pueden emplearse en lugar de él dióxido de carbono, nitrógeno o similares. Por ejemplo, podría emplearse también una mezcla de gas amoníaco y dióxido de carbono.
- 25.

- El ritmo de flujo del gas atomizador suministrado a la tobera atomizadora ha de ser igual o mayor que un ritmo de flujo crítico (que corresponde a la velocidad del sonido en la tobera), computado a par
- 30.



tir de la siguiente ecuación: **304962**

5. (I)

$$0.748 \times 10^5 \times AP \sqrt{\frac{\gamma M}{T}}, \text{ libras por hora}$$

10. En esta ecuación, A es el área en sección transversal del orificio de descarga de la tobera atomizadora, en pies cuadrados; P es la presión absoluta en el recipiente del reactor, en Kgr/cm²; γ es la relación entre el calor específico a presión constante y el calor específico a volumen constante, ambas del gas atomizador, sin dimensiones; M es el peso molecular del gas atomizador, en kilos por mol; y T es la temperatura absoluta del gas atomizador al penetrar en la tobera atomizadora, en grados Kelvin (°K). Para gas atomizador de amoníaco, el valor de γ es de 1,3 y el valor de M es de 17

15. kilos por mol.

20.

Evidentemente, los expertos en el arte podrán idear muchas modificaciones del reactor y tobera ejemplificativos antes descritos. Por ejemplo, se prevén aquí múltiples toberas y/o entradas de gas fluidificador. Entran también en el ámbito del presente descubrimiento múltiples conductos para el producto, zonas de reacción superpuestas, etc. La tobera o toberas atomizadoras pueden disponerse verticalmente o con un ángulo diferente respecto a la vertical, con relación a como aparece en la figura I.

25.

30.



30 4962

El propio reactor puede ser metálico o no metálico, tal como de cuarzo, sílice, carburo de silicio, etc. Si se desea un reactor metálico que haya sido revestido con un material no metálico resistente a las elevadas temperaturas, puede emplearse, por ejemplo, acero revestido de ladrillo refractario. Unas adecuadas superficies para las paredes del reactor son las de acero inoxidable, aleaciones que contengan níquel (por ejemplo, Inconel), titanio, Hastelloy B, etc.

La capa fluída del reactor de la figura I puede calentarse por varios medios, según se sugiere líneas arriba. Evidentemente, tanto la urea fundida como el gas atomizador pueden proporcionar calor a la capa, así como un gas de barrido de amoníaco precalentado. Si se desea, puede emplearse una camisa calentadora alrededor del reactor. De acuerdo con la anterior versión, en la que una cantidad sustancial del calor para las partículas de la capa fluída se proporciona mediante tubos de transferencia térmica situados en la capa, tal como un grupo de tubos, se ha observado, con gran sorpresa, que ciertos tubos de acero inoxidable son superiores a los tubos de transferencia térmica de aleación de níquel. El acero inoxidable 304, el 316 y otras aleaciones a base de hierro, son inesperadamente buenos. El acero inoxidable 304 tiene del 8,0 al 11,0% de níquel, del 18,0 al 20,0% de cromo y el resto hierro, y sólo cantidades menores de carbono, manganeso y silicio; el acero inoxidable 316 tiene del 10,0 al -

30 4962



14,0% de níquel, del 16,0 a 18,0% de cromo, del 2,0 al 3,0% de molibdeno y el resto hierro, y sólo cantidades menores de carbono, manganeso y silicio. Aunque estas aleaciones a base de hierro, que contienen hasta un 20,0% de níquel y hasta un 18,0% de cromo - aproximadamente, son muy eficaces, se prevé también aquí el uso de otras aleaciones de composiciones similares.

10. Evidentemente, se pone en circulación un material sobrecalentado, tal como vapor de agua, sal fundida, etc., a través de la tubería de manera convencional para efectuar el cambio. La aleación puede ser eléctricamente calentada para conseguir el mismo cambio.

15. De acuerdo con otra versión de la presente invención, cualquier polvo o partículas diminutas - arrastrados por los productos de la reacción gaseos - sos que contienen melamina, retirados del reactor, - son filtrados, por ejemplo mediante el empleo de una

20. criba, bolsa filtrante o dispositivo similar, tal como se muestra en la figura I. Partículas típicas - arrastradas son de polvo de SiO_2 . Evidentemente, la separación de estas impurezas puede efectuarse de modo muy conveniente en este punto, evitando la necesidad de procedimientos más complicados de purificación del producto melamina.

25. Otros sólidos típicos inertes, inorgánicos, térmicamente estables, absorbentes y altamente porosos, de elevado área superficial, previstos en la invención, son en general los geles de los elemen

30.

30 4962



- tos anfóteros activados con óxidos. Los geles activados de titanio, zirconio, torio y similares, son -
ilustrativos. Hay también muchos absorbentes de pro-
ducción natural comercialmente obtenibles en forma -
5. activada que son adecuados, por ejemplo pómez, diatomita, tierra de infusorios, etc. Otros, tales como -
arcillas y materiales arcillosos, concretamente cac-
lín, bentonita, bauxita, etc., son activados median-
te un lavado ácido antes de la deshidratación térmi-
10. ca, depositándose así sobre cada partícula de mate-
rial una capa de gel de sílice y/o alúmina.

- Son adecuadas las partículas que tengan -
áreas superficiales del orden de 50 metros cuadrados
por gramo a 650 m²/g (Brunauer-Emmet-Teller). Estos
15. geles pueden tener hasta un 20% aproximadamente de
agua absorbida al comienzo, es decir agua combinada
o libre, sin afectar notablemente a la reacción aquí
considerada. Es generalmente preferible separar, sin
embargo, gran parte del agua antes de comenzarse, co
20. mo por un barrido previo de la capa con gas precalentado. Sin embargo, en ausencia de esto, la mayor parte
del agua, especialmente agua libre, es separada -
en la parte inicial de cualquier operación.

- Los productos efluentes gaseosos que resultan
25. de la presente reacción son separados de la capa
sustancialmente al formarse. Facilita esta separa -
ción el gas fluidificador, preferiblemente amoníaco,
que proporciona una capa agitada o fluidificada que
parece estar hirviendo. El gas fluidificador se pasa
30. ordinariamente a través de la capa a una velocidad -

30 49 2



del orden de 0,03048 m, a 1,524 m por segundo, dependiendo del tamaño de partícula del catalizador.

- Como se sugiere anteriormente, la capa de sólidos absorbentes se mantiene a una temperatura del orden de 300° a 450°C. en la zona de reacción, es decir en el área general alrededor del punto por donde la urea fundida y atomizada penetra en la capa, y sustancialmente a presión atmosférica. Pueden emplearse sin embargo presiones de hasta unas 10 atmósferas o superiores, pero los mejores resultados se consiguen a presión atmosférica o ligeramente superiores.

- En otra versión de esta invención, se ha observado que cuando el amoníaco se precalienta entre 550 y 750°C. se precalienta en una zona calentadora que tenga una superficie interna de aleación de níquel-cromo o una aleación de níquel-cromo-molibdeno, tal como Inconel o Hastelloy C, sólo se experimenta, sorprendentemente, un grado menor de cracking del amoníaco a esas elevadas temperaturas y que las aleaciones son extremadamente duraderas.

- Es fácilmente evidente para los expertos en el arte que un notable cracking del amoníaco y/o deterioro superficial contrarrestan cualquier ventaja que el uso de amoníaco precalentado pudiera tener como fuente de calor en un proceso catalítico para producir melamina. Unas incrementadas impurezas en los gases desprendidos del reactor de melamina, o frecuentes interrupciones para sustituir o reparar el revestimiento del precalentador de amoníaco, o ambas cosas, harían impracticable el precalentamiento.



30492

- Sin embargo, de acuerdo con el presente descubrimiento, se pasa amoníaco sobrecalentado entre - 550 y 750°C, mientras se encuentra en contacto con Inconel o Hastelloy C por ejemplo, a través de una -
5. capa de sólidos inertes, inorgánicos, térmicamente estables y absorbentes, que contienen urea, y la endotermia de la reacción es proporcionada sin necesidad de costosas camisas calentadoras, tubos de cambio térmico, etc.
10. Se ha observado además, de acuerdo con esta otra versión, que la adición de unas cantidades - muy pequeñas pero efectivas de H_2O y CO_2 al amoníaco, inhibe el cracking de éste último más aún en el precalentador. Por ejemplo, el cracking del amoníaco se
15. reduce en más del 10%, durante prolongados períodos de tiempo, usando una superficie interna de Inconel en el precalentador y añadiendo del 0,05 al 0,2% aproximadamente (% molar) de H_2O y/o del 0,005 al 0,01% aproximadamente (% molar) de CO_2 al amoníaco.
20. El gas de amoníaco así precalentado es - transferido mejor directamente a la capa de partículas de catalizador. Por consiguiente, para este fin la zona de reacción puede ser adyacente a la zona de precalentamiento del amoníaco. Si se deseara separar
25. estas zonas y conducir el NH_3 precalentado a la zona de reacción a través de uno o más conductos, estos - conductos pueden construirse a su vez de Inconel o Hastelloy C o por lo menos revestirse interiormente con estas aleaciones. De igual modo, la propia zona
30. precalentadora puede revestirse simplemente con estas

30 4962



aleaciones, usando otros metales, aleaciones o cerámica para el soporte.

- De acuerdo con una versión preferida, se establece un grupo de tubos de Inconel o Hastelloy C -
5. paralelos en un horno cerrado y calentado con gas y se introduce amoníaco por un extremo y se retira por el otro de cada tubo. Estos pueden calentarse eléctricamente, si se desea; de igual modo, puede añadirse
10. H_2O y/o CO_2 al amoníaco de cualquier manera conveniente, tal como inmediatamente antes de introducir el amoníaco en los tubos calentadores. Estos tubos pueden variar en su diámetro hasta 101,6 mm a 152,4 mm o ser mayores aún, pudiendo tener una longitud de hasta 12,192 m o más. El experto en la materia comprenderá fácilmente que la presente invención se relaciona con las superficies precalentadoras en contacto con el amoníaco, que se precalientan más así que el tipo y tamaño globales del precalentador.
- 15.

- El Inconel tiene la siguiente composición:
20. 78,5% de Ni; 14,0% de Cr; 6,5% de Fe, siendo el resto solamente cantidades menores de otros metales. El Hastelloy C tiene la siguiente composición: 14,5 - 16,5% de Cr; 4,0 - 7,0 % de Fe; 15,0 - 17,0% de Mo; 2,50% de Co, siendo el resto esencialmente Ni, y sólo
25. lo cantidades menores de otros metales. Aunque éstas son las preferidas aleaciones de níquel-cromo y níquel-cromo-molibdeno, pueden emplearse en la invención otras aleaciones esencialmente similares.

Ejemplo 1.

30. Se construye de acero inoxidable un reci -



30 4962

- piante reactor cilíndrico y vertical, de 152,4 mm de diámetro interno y 1,829 m de altura. Está provisto de un dispositivo para entrada de gas en el fondo y de un dispositivo de salida para aquél en la parte superior. Un distribuidor de gas consistente en una placa de acero inoxidable circular, provista de una multitud de orificios, está situado en una posición horizontal inmediatamente por encima de la entrada de gas. Una tobera atomizadora neumática va montada horizontalmente a través de la pared del reactor en un punto situado 152,4 mm por encima del distribuidor de gas. El área en sección transversal del orificio de descarga de la tobera es de $0,1115 \times 10^{-5} \text{ m}^2$. El reactor está provisto de pares termoeléctricos que miden la temperatura interna, y de un manómetro que mide la presión interna. Unos medios calentadores eléctricos van fijados a la pared del reactor.
- 5.
- 10.
- 15.

- En este reactor se cargan 5 kg de polvo de gel de sílice (de 50 micras de diámetro aproximadamente y 600 m² por gramo de área superficial). Se calienta gas de amoníaco a una temperatura de 200°C y se pasa al reactor por su entrada, a razón de 7,711 kgr. por hora. Los calentadores eléctricos de la pared del reactor se ajustan de manera que los pares termoeléctricos internos midan una temperatura de 375°C. La presión absoluta en el reactor es de 15 kilos por centímetro cuadrado.
- 20.
- 25.

- El ritmo de flujo crítico para el gas de amoníaco atomizador se computa a partir de la ecuación I anterior, para T igual a 756°R, que equivale
- 30.

30 4962 15



- a 147°C, y para P igual a 1,055 kilos/cm², y para μ igual a 0,1115 - 10⁻⁵ m². El ritmo de flujo crítico computado es de 1,0433 Kg por hora. Se calienta gas de amoníaco a una temperatura media de 147°C. y se -
5. pasa a través del paso para gas de la tobera atomizadora a razón de 1,3608 Kgr por hora.

- Se pasa urea fundida a una temperatura de - 135°C. a través del paso para líquido de la tobera atomizadora a un ritmo medio de 9,072 por hora. El
10. gas que se retira por la salida del reactor es pasado a través de una tubería refrigerada con aire, en la que se condensa melamina, y pasa luego a la atmósfera.

- El funcionamiento del aparato continúa de -
15. esta manera durante un período de 4 horas. Luego se interrumpen las circulaciones de amoníaco y urea, se enfría el reactor y se extrae del reactor el polvo de gel de sílice. El gel de sílice así retirado es libremente fluído y exento de grmos. Se abre el reactor,
20. se inspecciona y se observa que se halla libre de toda acumulación de material.

Ejemplo 2.

- Se carga el reactor descrito en el Ejemplo 1 con 5 kg de polvo de gel de sílice (50 micras; 600
25. m² por gramo). Se calienta gas de amoníaco a 200°C. y se pasa a la entrada del reactor a razón de 4,4452 kilos por hora. Se ajusta la temperatura interna del reactor en 375°C. por medio de calentadores eléctricos situados en la pared del reactor. Se calienta -
30. gas de amoníaco y se pasa a través del paso para gas



30 4962

- de la tobera atomizadora a razón de 2,268 kilos por - hora. Se pasa urea fundida a una temperatura de 135°C a través del paso para líquido de la tobera atomizado - ra a un ritmo medio de 2,72 kilos por hora. Se conti -
5. núa el funcionamiento de esta manera durante 24 horas. Periódicamente, se cargan pequeñas adiciones de polvo de gel de sílice en el reactor para sustituir el toma - do como muestras y el arrastrado con el gas que sale del reactor.
10. La temperatura del amoníaco suministrado a - la tobera atomizadora varía entre 92 y 132°C. La pre - sión en el reactor varía entre 1,05 Kgr/cm² y 1,195 Kgr/cm² absolutas. El ritmo de flujo crítico para el amoníaco atomizador, computedo a partir de la ecua -
15. ción I anterior, para estas condiciones, varía entre 1,043 Kg y 1,17 Kgr. por hora. El ritmo efectivo de flujo atomizador de 2,26 Kgr por hora que se emplea, por consiguiente, es siempre superior al ritmo de flujo crítico.
20. Al cabo de 24 horas, se interrumpen las cir - culaciones de amoníaco y urea, se enfría el reactor y se descarga el polvo de gel de sílice. Es libremente fluído y sin grumos. Se abre el reactor y se inspec -
25. ciona, observándose que se halla libre de material acu - mulado, indicando así que es practicable un funciona - miento continuo durante períodos mucho mas prolonga - dos.
- Ejemplo 3.
30. Este ejemplo muestra que el uso de un flujo de gas atomizador superior al ritmo de flujo crítico -



304962

computado a partir de la ecuación I anterior, es esencial para la utilización continua y satisfactoria del procedimiento de esta invención.

- De manera similar a la de los Ejemplos 1 y 2 anteriores, se efectúan seis pruebas en las que se variaron el área en sección transversal del orificio de descarga de la tobera atomizadora, la presión del reactor y el ritmo de flujo del amoníaco atomizador.
- En las seis pruebas (a, b, c, d, e y f siguientes), la carga de polvo de gel de sílice (50 micras; 600 m² - por gramo) en el reactor es de 5,0 kg, la temperatura interna del reactor es de 375°C, el ritmo de flujo de amoníaco por la entrada del reactor varía de 3,62 Kgr a 8,165 Kgr. por hora y el ritmo de flujo de urea es de 2,72 Kgr. por hora. La temperatura del amoníaco - atomizador es de 140 a 150°C. La temperatura del suministro de urea fundida es de 135°C. aproximadamente. La temperatura del amoníaco suministrado a la entrada del reactor es de 200°C aproximadamente. Cada prueba se continúa durante 4 horas, se interrumpe luego y se examinan el polvo de gel de sílice y el interior del reactor.

- La siguiente Tabla I muestra el área en sección transversal del orificio de descarga de la tobera, la presión del reactor, el ritmo crítico de flujo atomizador computado a partir de la ecuación I, el ritmo efectivo de flujo atomizador de amoníaco empleado y el resultado del examen de cada prueba. En la Tabla I, la palabra "obstrucción" se refiere a una acumulación de sólidos de partículas de gel de sílice -



30 4962

unidas entre sí por material orgánico, adhiriéndose -
 dicha acumulación sólida al extremo de la tobera ato-
 mizadora y extendiéndose hasta el interior del reac-
 tor. Resultó evidente que un continuado desarrollo de
 5. esta acumulación evitaría pronto un funcionamiento -
 continuado del proceso.

Como puede verse inspeccionando la Tabla 1,
 la obstrucción se formó solamente en las pruebas en
 que el ritmo de flujo de amoníaco atomizador era infe-
 10. rior al ritmo de flujo crítico computado por la ecua-
 ción I, en tanto que no se formó ninguna obstrucción
 en las pruebas en que el ritmo de flujo del gas atomi-
 zador era superior a dicho ritmo crítico computado -
 por la ecuación citada.

T A B L A 1

Prueba nº	Area sección transversal del orificio de carga tobera pies cuadrad. dos.	Presión reac- tor kilos por centíme- tros cuadra- dos.	Ritmo reac- tor crítico flujo amoníaco atomizador computado por ecuación I (Kilos/hora)	Ritmo efecti- vo flujo amo- níaco atomiza- dor (kilos/ hora)	Resultado.
(a)	1.205×10^{-5}	15	2.3	1.5	Obstrucción
(b)	1.205×10^{-5}	15	2.3	2.7	Sin obstrucción
(c)	1.205×10^{-5}	30	4.6	4.5	Obstrucción
(d)	1.205×10^{-5}	30	4.6	5.0	Sin obstrucción
(e)	1.963×10^{-5}	15	3.8	3.5	Obstrucción
(f)	1.963×10^{-5}	15	3.8	4.0	Sin obstrucción

30 4962 1500



Los siguientes ejemplos muestran otros modos de operación dentro del ámbito de la presente invención:

- Se carga gel de sílice (50 micras; 600 m²/g)
5. en un reactor de capa fluidificada de 457,5 mm. de diámetro. Este reactor tiene 6,096 metros de longitud y está equipado con una placa de distribución de gas en la entrada y con cuatro grupos de filtros de cerámica en la salida. Cada grupo de filtros consta de
10. una serie de tubos cerámicos, siendo cada uno de éstos de 0,904 m. aproximadamente de longitud y 76,2 mm de diámetro. El reactor está equipado también con una tobera atomizadora de dos flúidos para la inyección de una pulverización de urea fundida en la capa como
15. se describe en el Ejemplo 1 y se muestra en la figura I, arriba, siendo amoníaco el flúido atomizador. El reactor está equipado también con tubos internos de cambio térmico (Ejemplo 4 siguiente) a través de los cuales puede suministrarse suficiente calor para proporcionar la endotermia de la reacción. Como variante,
20. el calor de la reacción puede proporcionarse precalentando el gas de amoníaco atomizador (Ejemplo 5 siguiente) a una temperatura próxima a 650°C.

Ejemplo 4.

- Usando una carga de gel de sílice de 274,4
25. Kgr, el reactor que se acaba de describir se mantiene a 385°C. empleando cambiadores internos de calor (acero inoxidable 304) y se fluidifica con una corriente de amoníaco a 390 ± 20°C. Durante un período de 112 horas, se introducen en el reactor 5189 libras de
30. urea y 2.473,89 Kgr de amoníaco total. Durante el mis

15 OCT. 1962



30 4962

mo período la producción medida de melamina del reactor es de 804,21 Kgr, correspondientes a una conversión de urea en melamina del 97%.

Ejemplo 5.

5. Usando una carga de gel de sílice de 117,9 Kgr, se mantiene de nuevo a 385°C el reactor que se acaba de describir. Sin embargo, en este caso el amoníaco fluidificador se precalienta a una temperatura del orden de 610 a 625°C. Durante un período de 63,4 horas, se introducen 1.224,7 kilos de urea y 1.918,25 Kgr. de amoníaco total en el reactor y se obtienen 399,16 Kgr. de melamina (93 % de conversión). En un experimento similar, se mantiene el amoníaco fluidificador a 630°C. Durante un período de 26,5 horas, se introducen 524,75 Kgr. de urea y 766,9 Kgr. de amoníaco en el reactor y se producen 179,62 Kgr. de melamina (98 % de conversión).

20. Estos y otros ejemplos similares demuestran que se obtienen resultados esencialmente equivalentes cuando la endotermia de la reacción es suministrada mediante transferencia térmica a través de cambiadores internos de calor, como cuando se suministra por precalentamiento del amoníaco fluidificador a una temperatura del orden de 550 a 750°C.

25. Los anteriores ejemplos son simplemente ejemplificativos y no pretenden limitar indebidamente el ámbito de la presente invención. Las condiciones aquí indicadas pueden modificarse sustancialmente y conseguirse todavía las deseadas producciones de melamina. Por ejemplo, las partículas de la capa, aunque
- 30.

30 4902

15 OCT



- tienen un área superficial del orden anteriormente indicado (concretamente 50 a 650 metros cuadrados por gramo), pueden tener diámetros del orden de 5 a 2000 micras aproximadamente, con un promedio de 30 a 1000 micras. Por la misma razón, la relación entre amoníaco y urea totales en el proceso aquí considerado puede oscilar entre 0,09 Kgr. a 0,45 Kgr. y 4,5 Kgr. a 0,45 Kgr preferiblemente de 0,45 Kgr. a 0,45 Kgr. y 1,36 Kgr a 0,45 Kgr. La relación entre gas atomizador, por ejemplo amoníaco, y urea, puede oscilar desde 0,045 Kgr a 0,45 Kgr, hasta el gas atomizador que representa un 90% del amoníaco total suministrado al sistema. La altura de la capa fluída puede variar muy considerablemente y se consiguen excelentes resultados en alturas de capas que oscilan entre 0,305 m y más de 6,096 m.
- 5.
- 10.
- 15.

El siguiente ejemplo ilustra las ventajas de precalentar amoníaco en contacto con una aleación de níquel-cromo o níquel-cromo-molibdeno.

20. Ejemplo 6.

- En un horno de tubos eléctricos de 2,134 m de longitud, verticalmente dispuesto, y dotado de un diámetro de 152,4 mm, van dispuestos cuatro tubos separados de 6,35 mm de diámetro, situándose un extremo de cada tubo en un colector colocado a unos 0,914 m. del fondo del horno y pasando el otro extremo de cada tubo hacia arriba y al exterior por la parte superior del horno. El colector es un disco redondo de 146,05 mm. de diámetro y 44,45 mm. de grosor, construido de Hastelloy C. Un tubo de Hastelloy C de media
- 25.
- 30.

30 4962 15 00



- pulgada que penetra en el horno ascendentemente a través de su fondo, se introduce en el centro del colector y comunica con el extremo terminal inferior de cada uno de los cuatro tubos separados de 6,35 mm. del siguiente modo: dos orificios se hallan practicados a través de la dimensión longitudinal del disco, encontrándose tales taladros en líneas que se cortan en el centro del disco y estando obstruidos los cuatro extremos abiertos resultantes; luego se practica un taladro ascendentemente a través del fondo del disco hasta el punto en que comunica con los taladros de dimensión larga, practicándose cuatro orificios separados descendientemente a través del disco colector, aunque descentrados, hasta el punto en que cada taladro comunica con un taladro separado extendido radialmente desde el centro del disco hasta su correspondiente obstrucción. Se aplica un tubo de 6,35 mm. de diámetro en cada una de las cuatro aberturas de la parte superior del disco y el tubo de Hastelloy C de media pulgada de diámetro que penetra en el fondo del horno se aplica en la abertura del fondo del disco, poniendo así al tubo de media pulgada en comunicación con comunicación con cada uno de los tubos de 6,35 mm. a través de la red de conductos del propio colector.
5. Superpuesta al horno, hay una zona de templado consistente en un tanque de 152,4 mm. de diámetro interno, en el que se hace circular agua fría, pasando la porción superior de cada uno de los cuatro tubos de 6,35 mm. a través de esta zona, sumergiéndose así en el agua.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



30 4962

15 OCT. 1964

Cada tubo de 6,35 mm. está construido de un material diferente: uno es de Inconel, otro de Hastelloy C, otro de acero inoxidable forrado de cobre (aproximadamente 0,762 mm. de grosor en el revestimiento) y otro de Vycor. Se introduce gas de amoníaco precalentado a 485°C. en el fondo del horno a través de la tubería de media pulgada y al interior del colector, desde donde pasa a cada uno de los tubos de 6,35 mm. y se calienta a 700°C, siendo el ritmo de flujo a través de cada uno de los tubos de 6,35 mm. de 0,056 Kgr. mol. por hora, aproximadamente. El gas de amoníaco contiene aproximadamente un 10% de H₂ y el horno se pone en funcionamiento durante algo más de 4000 horas a unas 2,46 Kgr/cm². de presión. Tras el paso desde la parte superior del horno a 700°C. y a la zona de templado, donde se enfría a unos 30°C, - el amoníaco que emana de cada tubo es periódicamente analizado para determinar el porcentaje de cracking, - con los siguientes resultados:

20.

T a b l a 1.

Grado de cracking (libras/hora/pié cuadrado)

<u>Material</u>	<u>Después de 600 horas</u>	<u>En la hora 4000</u>
Inconel	0.90	1.40
Hastelloy C	0.34	0.62
25. Cobre	0.008	0.024



Tabla 2 30 4202

	Material	% agua añadida después 4000 - horas.	% CO ₂ añadido después 4000 horas.	Grado de cracking (kilos/hora/m ²)
5.	Inconel	0.08	0.008	1.25
	Hastelloy C	0.08	0.008	0.28

Tabla 3

	Material	% agua sólo añadida entre horas 1800 y 2000.	% CO ₂ sólo añadido entre horas 1800 y 2000.	Grado cracking (Kgr/hora/m ²)	
				De:	A:
10.	Inconel	0.2		1.0	0.92
	Hastelloy C	0.2		0.43	0.21
15.	Inconel		0.005	1.0	0.96
	Hastelloy C		0.005	0.43	0.28

20. Se añaden agua y CO₂ antes de sobrecalentar entre 550 y 750°C, preferiblemente antes de alcanzar 200°C. Para facilitar el análisis y también para inhibir el cracking, se encuentra presente en el amoníaco del 2 al 10 % de diluyente de hidrógeno. El gas de amoníaco que emana del tubo de Vycor es un blanco empleado exclusivamente para referencia, permitiendo así una determinación del grado de cracking a través del precalentador y el cracking en cada tubo.

25. Como es evidente por los resultados de la Tabla I anterior, el grado de cracking en el tubo de cobre asciende por un factor de 3. Tras la inspección del tubo, su superficie interna se había picado considerablemente y aparecía rugosa, por así decirlo. Los

30.

30 4962



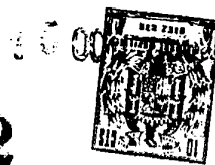
tubos de Inconel y Hastelloy C resistieron muy bien y el incremento en el grado de cracking fué mucho menor.

5. Preferiblemente, de acuerdo con la presente invención, la aleación a base de níquel en contacto con el amoníaco debería ser por lo menos de 200 micras de grosor.

10. Evidentemente, los anteriores ejemplos son meramente ilustrativos de las aleaciones de níquel-cromo y níquel-cromo-molibdeno aquí consideradas. Son adecuadas unas aleaciones que tengan por lo menos un 55% aproximadamente de níquel y por lo menos un 14% aproximadamente de cromo. El molibdeno, cuando se halla presente, lo está generalmente en una concentración inferior al 18% aproximadamente.
- 15.

N O T A

20. 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 hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en EE.UU. de A. con fechas 19 de agosto y 1 de septiembre de 1.964 bajo los números 390.527 y 393.768 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 "Método de produc-
- 25.
- 30.



30 4962

ción de melamina", caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- "Método de producción de melamina" caracterizado porque comprende, el establecimiento de una capa de sólidos absorbentes altamente porosos, -
5. térmicamente estables, inorgánicos e inertes, de elevadas áreas superficiales, y la introducción en la misma de urea fundida, arrastrada en un gas atomizador que se desplaza por lo menos a la velocidad sónica aproximadamente mientras pasa simultáneamente hacia arriba a través del gas barredor del amoníaco de la capa, manteniéndose ésta última a una temperatura del orden de 350 a 450°C, convirtiéndose la urea fundida, a su contacto con los sólidos de la capa, en melamina gaseosa que es retirada de la capa sustancialmente como se forma.
- 10.
- 15.

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la urea fundida es proyectada en la capa de sólidos por medio de una tobera atomizadora.

- 20.
- 3ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la urea fundida es inyectada en la capa de sólidos por medio de una tobera atomizadora, -
25. cuya tobera comprende un tubo menor concéntricamente dispuesto dentro de un tubo mayor, estableciendo así un espacio anular entre ellos, terminando un extremo del tubo mayor en un orificio y terminando el correspondiente extremo del tubo menor cerca de este orificio, estableciéndose así una zona de mezclado, pasándose el gas atomizador a través del espacio anular y
30. la urea fundida a través del tubo interior, conver -

3 4932⁵ 00



giendo ambos materiales y mezclándose en la zona de mezclado inmediatamente antes de ser proyectados a través del orificio a los sólidos del reactor.

- 5. 4ª.- Método según la reivindicación 3ª,- caracterizado porque el gas atomizador suministrado a la tobera atomizadora es por lo menos igual a un ritmo crítico de flujo, que corresponde a la velocidad sónica en la tobera, computado a partir de la siguiente ecuación:

10.

$$0,3556224 \times 10^5 \times AP \sqrt{\frac{\gamma M}{T}}, \text{ Kg/h.}$$

- 15. en la que A es el área en sección transversal del orificio de descarga de la tobera atomizadora en centímetros cuadrados, P es la presión absoluta en el recipiente reactor en kilogramos por centímetro cuadrado, γ es una relación entre calor específico a volumen constante, ambos del gas atomizador, sin dimensiones, M es el peso molecular del gas atomizador, expresado en gramos, y T es la temperatura absoluta del gas atomizador al penetrar en la tobera atomizadora, en grados Rankine.

- 20. 5ª.- Método según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el gas atomizador es amoníaco y su valor γ es de 1,3, siendo el valor de M de 7,7 Kg por mol.

- 25. 6ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende el mantenimiento de

30.

3.4962



la temperatura de la capa en el orden de 300 a 450°C mediante el uso de un tubo de transferencia térmica de acero inoxidable calentado, situado en la capa.

5. 7ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la capa es mantenida a una temperatura de 350 a 400°C.

10. 8ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el gas barredor de amoníaco es precalentado a una temperatura de unos 350°C. por lo menos.

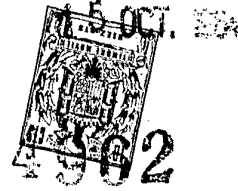
9ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los productos de reacción gaseos^{os} tomados de la capa son filtrados para separar - partículas de polvo arrastradas.

15. 10ª.- Método según la reivindicación 1ª caracterizado porque el gas barredor de amoníaco es precalentado a una temperatura del orden de 550 a 750°C.

20. 11ª.- Método según la reivindicación - 10ª, caracterizado porque el amoníaco es precalentado a una temperatura del orden de 550 a 750°C. en - contacto con una aleación de níquel-cromo ó níquel-cromo-molibd^{eno}.

25. 12ª.- Método según la reivindicación - 1ª, caracterizado porque se encuentra presente del 0,05 al 0,2% en peso de H₂O en el amoníaco para minimizar más aún el cracking.

30. 13ª.- "Método de producción de melamina"; tal y como queda substancialmente descrito en - la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos -



dibujos.

3

Esta memoria consta de veintisiete hojas es
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 OCT. 1964

AMERICAN CYANAMID COMPANY,

A. GOMEZ DEBEO Y MODER
S. R.

3. 4262

ESCALA
VARIABLE

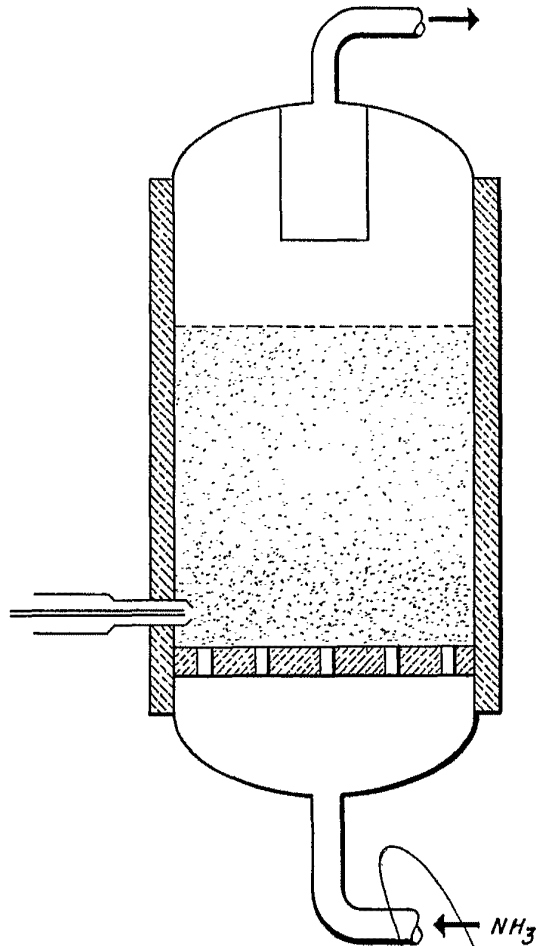


FIG - 1

Madrid

J. GONZALEZ ACEDO Y CA
R. P.