

231003

PATENTE DE INVENCION

Ref: Your Case No. 19.283



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de melamina".

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

Esta invención se relaciona con la producción de melamina a partir de urea.

La patente estadounidense número 3.095.416, de Crowley y colaboradores describe un procedimiento de preparación de melamina a partir de urea, en

5.



5. el que en una primera zona se gasifica urea sobre una capa fluidificada con amoniaco de un material desmenuzado que no cataliza la conversión de la urea en melamina bajo las condiciones de la primera zona, es decir presión atmosférica y un nivel de temperaturas de 230 a 300°C. La urea gasificada se pasa luego sobre una capa fluidificada de un material eficaz para catalizar la formación de melamina, a presión atmosférica y a una temperatura de 350 a 450°C. La reacción es endotérmica en la primera zona y exotérmica en la segunda. Parte del calor exotérmico puede ser transportado a la primera zona para suministrar una porción del calor requerido en la misma.

15. La naturaleza del material de la capa fluidificada no catalítica empleada por esta referencia se dice que es crítica, puesto que catalizadores conocidos para la producción de melamina a partir de urea bajo las condiciones de reacción de la primera zona tienden a ensuciar la capa y obstaculizar de otro modo la fluidificación. El procedimiento se dice que tiene la ventaja de una perfeccionada economía y eficiencia térmicas y permite el uso de medios de transferencia de calor a temperaturas inferiores en la primera zona.

20. Se ha descubierto ahora un procedimiento en el que se convierte urea en melamina en una reacción de dos zonas con ciertas modificaciones que proporcionan sustanciales ventajas sobre los procedimientos anteriores.

25. De acuerdo con la presente invención, la urea se convierte eficientemente en melamina (1) poniendo

30.



5. en contacto reactivo urea líquida o sólida en una primera zona, a presión sustancialmente atmosférica y a un nivel de temperatura de 130 a 275^oC, con un catalizador eficaz para la descomposición de urea en melamina y productos intermedios de la misma, y (2) transportando la resultante masa de reacción catalítica a una segunda zona y reaccionando en ella a una temperatura eficaz para la formación de melamina.

10. Por "masa de reacción catalítica" se entiende un material catalítico revestido o puesto íntimamente en contacto, es decir "cargado", con urea y los productos intermedios de la melamina formados como productos de descomposición de la urea en la primera zona. También puede encontrarse presentes pequeñas
15. cantidades de melamina entre estos productos de descomposición. Tales productos de descomposición incluyen al melam, melam, melon, ammeline, ammeline, biuret, triuret y similares.

20. A diferencia del procedimiento de Crowley y colaboradores, el catalizador empleado en este procedimiento no es crítico y puede ser cualquiera de los conocidos materiales porosos desmenuzados comúnmente empleados en la catalización de la descomposición de urea en melamina. Materiales típicos son el gel de sílice, gel de sílice-alúmina, gel de alúmina y alúmina
25. activada.

30. El material catalítico no es crítico porque, a diferencia del procedimiento de Crowley y colaboradores, una porción sustancial del catalizador absorbido o cargado con urea y productos intermedios



de melamina es transportada a una segunda zona a superior a superior temperatura. Como consecuencia, no surgen problemas en la primera zona, con ensuciamiento de la capa, por ejemplo atascamiento debido a la aglomeración de partículas catalizadoras con urea, melamina y productos intermedios de la misma.

5. La carga y transporte del catalizador descritos proporcionan una conversión más rápida y más completa de la urea en melamina, puesto que, como es sabido, la melamina se forma muy eficientemente cuando se absorbe o carga urea sobre un material desmenuzado y poroso que es luego reaccionado a una presión sustancialmente atmosférica y por encima de 325°C aproximadamente. De acuerdo con el presente procedimiento, se ha descubierto que se efectúa una eficiente carga, es decir contacto catalítico, reaccionando urea con el catalizador en una primera zona a la gama de temperaturas inferiores mencionada y transportando seguidamente una porción sustancial de la resultante masa de reacción catalítica a una segunda zona para su reacción a una temperatura superior.

10. Se ha observado que no sólo puede efectuarse la carga a temperaturas inferiores, sino que además se requiere menos calor en la primera zona, por ejemplo 15. unas 20 kilocalorías por mol de urea, frente a unas 50 kilocalorías por mol de urea para el procedimiento de Crowley y colaboradores, en el que se dice que la urea es dosificada, probablemente con descomposición en ácido isociánico. Aunque el procedimiento de Crowley y colaboradores, proporciona parte de la entrada de calor 20. 25. 30.



- en la primera zona devolviendo parte del calor des-
prendido en la reacción exotérmica de la segunda zo-
na, en comparación con una ligera endotermita solamen-
te en la segunda zona del presente procedimiento, la
5. mayor endotermita de la primera zona y el mayor re-
torno de calor de la misma requiere costosos y compli-
cados aparatos de cambio de calor provistos de mayor
superficie de cambio de calor. El presente procedi-
miento evita o reduce al mínimo este gasto.
10. La masa de reacción catalítica puede ser trans-
portada a la segunda zona mediante transporte neumá-
tico, usando por ejemplo amoníaco y dióxido de carbono
como gases subproductos de la primera zona a modo
de gas vehículo, o por medios conductores conocidos,
15. tales como transportadores de cubos y similares. Los
gases subproductos favorecen también una fluidifica-
ción beneficiosa de la capa. Sin embargo, se empleará
preferiblemente un gas barredor seco e inerte además
de los gases subproductos para fluidificar y transpor-
20. tar la masa de reacción catalítica a la segunda zona.
Gases típicos son el amoníaco, dióxido de carbono y
mezclas de nitrógeno y amoníaco. Estos y los gases
subproductos pueden ser ventilados a la atmósfera o
recirculados a la primera zona, según se desee.
25. Aunque aplicable a un procedimiento por cargas,
la presente invención se practica preferiblemente en
una operación continua, mediante la cual el cataliza-
dor es continuamente cargado con urea y productos de
descomposición, transportado y reaccionado en una se-
30. gunda zona, separado de melamina y devuelto a la pri-



- mera zona para su nueva carga. Las dos zonas pueden diseñarse como compartimientos de una sola unidad o bien pueden ser unidades separadas conectadas mediante conductos adecuados para la recirculación de catalizador y gas barredor (si se emplea). La melamina se separa del catalizador junto con materiales sin convertir por el mismo gas barredor o un gas separador adicional, por ejemplo amoníaco, dióxido de carbono o mezclas de nitrógeno y amoníaco, y se devuelve el catalizador a la primera zona para su nueva carga. De hecho, se mantiene una capa fluidificada y en continua circulación entre las dos zonas, mediante lo cual se prolonga la duración del catalizador y se eliminan o reducen al mínimo la corrosión y el atascamiento.
- 5.
- 10.
- 15.
- Aunque descrito particularmente con referencia a la urea, el procedimiento es utilizable con varios equivalentes conocidos de la urea, es decir productos de descomposición de la misma, que sean productos intermedios de la melamina, u otros materiales. Tales materiales son el biuret, triuret, ácido cianúrico, isocianato de hidrógeno, isocianato amónico, ammeline, incluyéndose mezclas de uno o más, con o sin urea.
- 20.
- 25.
- 30.
- Resumiendo, el presente procedimiento difiere de los procedimientos del arte anterior y presenta las siguientes ventajas sobre los mismos: (1) la urea es sustancialmente descompuesta, en lugar de gasificada, en productos intermedios de la melamina sustancialmente no gaseosos, que son uniformemente cargados con



- urea sin descomponer sobre catalizador en una primera zona, requiriendo sustancialmente menos calor y por consiguiente cambiadores de calor menos complicados y costosos; (2) la masa de reacción catalítica cargada es transportada a una segunda zona para una máxima y eficiente conversión del material absorbido en melamina, evitándose así el atascamiento de la primera zona con catalizador y reactivos; (3) en una versión continua del presente procedimiento, la duración del catalizador se prolonga separándolo en la segunda zona y recirculándolo a la primera para su nueva carga; (4) se requiere menos enfriamiento de los gases subproductos en su recuperación, debido a la temperatura inferior y a las necesidades de calor, también menores, de la primera zona; (5) el tipo de catalizador para la conversión de urea en melamina no es crítico.
- 5.
- 10.
- 15.

En los adjuntos dibujos se ilustran esquemáticamente versiones continuas de la invención, en cuyos dibujos:

20.

La figura 1 muestra al reactor A de la primera zona y al reactor B de la segunda zona, separados; y

La figura 2 muestra un reactor de una unidad que comprende una primera zona A y una segunda zona B.

- Más particularmente, con relación a la figura 1, se inyecta urea líquida o sólida por el conducto 1 en un reactor A adecuado para la descomposición de urea en melamina y productos intermedios de la misma. El reactor A contiene catalizador 2 adecuado para la conversión de urea en melamina y productos intermedios de
- 25.
- 30.



- la misma. La capa de catalizador se mantiene en la gama de temperaturas de 130 a 275°C mediante dispositivos convencionales de transferencia de calor, por ejemplo camisas eléctricas o serpentines eléctricos internos, tubos de transferencia térmica o similares.
5. Bajo las condiciones de reacción, se forman gases subproductos, amoníaco y dióxido de carbono, que favorecen luego la fluidificación del catalizador. Si se desea, puede inyectarse gas barredor, tal como amoníaco, por el conducto 3. La masa de reacción catalítica formada en el reactor A es transportada luego por gas subproducto, gas barredor o un adecuado sistema transportador por el conducto 4 al reactor B. El reactor B se mantiene a un nivel de temperatura operante de 325 a 450°C aproximadamente, mediante lo cual el material producto de la reacción sobre las partículas de catalizador es convertido en melamina. A través del conducto 5 se inyecta un gas separador tal como amoníaco, para separar la melamina de las partículas catalíticas.
10. La melamina, junto con otros productos de descomposición, incluyendo amoníaco y dióxido de carbono, es transportada por el conducto 6 al separador de productos 7, en el cual, por medio adecuado tal como templado, la melamina es separada y purificada. El restante catalizador separado es luego recirculado por el conducto 8 al reactor A para su nueva carga y para una continuada reacción.
15. Respecto a la figura 2, se establece una unidad reactiva simple provista de una zona de reacción A a temperatura inferior y una zona a temperatura de reac-
- 20.
- 25.
- 30.



- ción superior B. Inicialmente, se establece en la zona A una capa catalítica de catalizador 12 eficaz para la conversión de urea en melamina y productos intermedios de ella. Dicha zona es mantenida a una temperatura de 130 a 275^oC mediante adecuados medios de calentamiento externos o internos. Mediante el conducto 11 se inyecta urea líquida o sólida en la zona de reacción A. Por el conducto 13 se admite un gas barredor, tal como amoníaco, para facilitar la fluidificación y transportar la masa de reacción catalítica desde la zona A a la zona B. Dichas zonas están separadas por un deflector 14 para facilitar el establecimiento de la gama de temperaturas inferiores en la zona A y una gama de temperaturas superiores, de 325 a 450^oC, aproximadamente, en la zona B. Dicho deflector puede presentar diversas configuraciones para permitir el paso de las partículas catalizadoras desde la zona A a la zona B mientras se mantiene el diferencial de temperaturas. Así, el deflector 14 puede ser en forma de placa provista de una serie de aberturas para el paso de gas barredor y catalizadores. El deflector puede tener también una configuración cónica truncada extendida hacia arriba, presentando simplemente una abertura circular centralmente situada o una serie de aberturas para el paso de la corriente gaseosa y los catalizadores. Situada verticalmente dentro del reactor unitario y extendiéndose desde la zona A a la zona B, se encuentra la tubería vertical 15 provista de una válvula de regulizante 16 ó dispositivo equivalente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Tras la carga del catalizador en la zona A y el



transporte de la resultante masa de reacción catalítica a la gama de temperaturas superiores de la zona B, se forma melamina junto con productos de descomposición incluyendo amoníaco y dióxido de carbono. Dichos productos son separados del catalizador mediante el gas en desplazamientos ascendente admitido por el conducto 13, y retirado por el conducto 17 al separador de producto 18 para la separación y purificación. Las partículas de catalizador separadas son recogidas seguidamente de modo continuo en la tubería vertical 15 para formar una columna en la misma de una densidad superior a la capa fluidificada en la zona B. Mediante control adecuado de la válvula 16, dicha mezcla que contiene catalizador separado y menores cantidades de catalizador cargado, es recirculada a la zona A para su nueva carga.

Así, como se describe anteriormente, el movimiento continuo de catalizador se efectúa desde la zona A a la zona B con una resultante conversión eficiente de urea en melamina. Debe entenderse que los principios de la presente invención, tal como quedan explicados con referencia a los dibujos son igualmente aplicables prácticamente a cualquier tamaño de convertidor que tenga zonas A y B como unidad simple o como unidades separadas.

Como ilustración adicional, se ofrecen los siguientes ejemplos, en los cuales salvo indicación en contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

EJEMPLO 1

Se equipó un matraz de vidrio tipo Morton, de



tres cuellos, de fondo redondo y de 5 litros de capacidad, con un agitador de vidrio sinterizado, ajustado para girar aproximadamente de 6,35 a 12,7 milímetros desde el fondo del matraz. Se situaron en el segundo cuello una entrada de amoníaco y un pozo de partermoeléctrico. El tercer cuello estaba provisto de un alimentador de urea líquida destinado a alimentar gotas disgregadas o cristales de urea al catalizador. Este consistía en gel de sílice calcinada de 0,39 g/cm³ de densidad volumétrica aparente, con un contenido en Na₂O del 0,19%, un volumen de poros de 1,08 cm³/g y un área superficial de 706 m²/g. El gel de sílice calcinada había sido previamente tratado con urea a 160-350 °C durante 2 a 16 horas para eliminar toda humedad. Al recipiente de reacción se añadieron 907 g de catalizador y la temperatura se mantuvo entre 170 y 225 °C mientras se admitía amoníaco a 0,1 g/minuto.

Durante 1,5 horas se cargaron 870 g de urea fundida sobre el catalizador. En una unidad separadora y calentada, de 50,8 x 609,6 milímetros, se cargaron 700 g del catalizador cargado. Cuando la temperatura del reactor alcanzó los 375 °C, se pasó amoníaco a través de la unidad a 15 moles por hora para fluidificar y separar el catalizador cargado. En 23 horas, se recogieron 152 g de producto crudo conteniendo 147 g de melamina, para una producción del 89,6%, basado en la urea alimentada.

EJEMPLO 2

En un recipiente de reacción sustancialmente idéntico al del ejemplo 1, mantenido a 210-225 °C, se



añadieron 1.000 g del gel de sílice calcinada, previamente tratado. Se pasó gas de amoníaco a través del recipiente a 0,5 g por minuto. En 1,5 horas, se añadieron 486 g de urea fundida (a 140-150°C) a gotas y se recuperaron 1.055 g de producto catalizador cargado.

5. De este producto, se cargaron 683 g en una unidad separadora mantenida a 375°C, con un paso de amoníaco de 4,3 g por minuto y se reaccionaron durante 23 horas. En este tiempo, se recogieron 47 g de melamina para una producción del 43%, basado en la urea alimentada.

10.

De 594 g de catalizador separados y recuperados, se devolvieron 588 g al primer matraz de reacción y se cargaron de nuevo con 440 g de urea fundida (a 140-145°C), que se añadió a gotas en 1,0 hora bajo una circulación de amoníaco de 0,1 g por minuto. Se obtuvieron 784 g de producto catalizador cargado, de los cuales se cargaron 720 g en la unidad separadora mantenida a 346°C con una circulación de amoníaco de 4,3 g por minuto. Al cabo de 24 horas, se recogieron 122 g de melamina (para una producción del 87%, basado en la urea alimentada) y 484 g de catalizador separado.

15.

20.


Del material separado, se cargaron 480 g junto con 98 g de material similar de otro experimento en el primer recipiente de reacción y se reaccionaron como anteriormente con 516 g de urea fundida. De los 797 g de producto cargado, se separaron 700 g a 375°C como anteriormente, para obtener al cabo de 24 horas 138 g de melamina (para una producción del 87% basado en la urea alimentada) y 486 g de catalizador separado.

25.

30.

EJEMPLO 3



5. Se preparó una columna reactiva consistente en un tubo de vidrio Pyrex de 1.066 milímetros de altura, 49,4 milímetros de diámetro interno, con una frita sintetizada de vidrio Pyrex en el fondo para sustentar material añadido y para pasar gases. El tubo estaba envuelto con una cinta de nicromo de 0,345  pie, espaciada aproximadamente 1/10 vueltas por milímetro, hasta 152 milímetros hacia el interior desde la parte superior. El tubo estaba aislado con una cobertura adecuada y se centró un par termoelectrico dentro del tubo para la medición de temperaturas.
- 10.

15. Se añadieron al tubo 465 g de catalizador de gel de sílice calcinada y 345 g de urea cristalina secada. La mezcla fue fluidificada con gas nitrógeno seco que fluía a razón de 2,5 g por minuto, se calentó y se mostró como se indica en la tabla I, con los resultados que se señalan.



T A B L A I

Temperatura °C		Tiempo horas	Nivel neto de entrada de energía en la mezcla	Entrada neta de energía en la mezcla.	Entrada neta de energía en SiO ₂ solamente.	Energía neta hacia la conversión de la urea.
De	A					
50	150	.20	.44 KW	.090 KWH	.034 KWH	.056 KWH = 8 k.cal./mol urea
150	250	.41	.40 KW	.165 KWH	.046 KWH	.119 KWH = 17.6 k.cal./mol urea
250	325	.16	.31 KW	.051 KWH	.038 KWH	.012 KWH = 1.8 k.cal./mol urea
325	375	.15	.23 KW	.034 KWH	.030 KWH	.004 KWH = 0.6 k.cal./mol urea

KW es kilovatios y KWH es kilovatios horas.



Este análisis térmico diferencial demuestra que un 90% del calor de reacción, que representa sustancialmente todo el calor de reacción, es absorbido antes de que la temperatura alcance 200°C aproximadamente.

5. Mediante análisis térmico diferencial análogo, se observa que las operaciones de carga y reacción de separación de los ejemplos 1 y 2 son endotérmicas, requiriendo la primera operación del orden de 16 a 20 kilocalorías por mol de urea y la segunda del orden de
10. 1 a 5 kilocalorías por mol de urea. Así, sustancialmente toda la endotermia, por ejemplo el 90%, requerida para la conversión de urea en melamina ocurre en la operación de carga y en muchos casos antes de que la temperatura alcance 200°C, ^{Además} /la entrada neta de energía
15. en la reacción, por mol incrementado de urea añadida, disminuye al aumentar la "carga" en el catalizador. Por consiguiente, estos ejemplos demuestran los escasos requisitos de calor del presente procedimiento, particularmente en la primera operación, la de carga. Aunque
20. los procedimientos anteriores requieren aproximadamente la misma entrada de calor global, tales procedimientos requieren aproximadamente el doble de entrada de calor en la primera operación, puesto que esta operación en tales procedimientos es sustancialmente una g
25. sificación de urea a ácido isocianico, en lugar de una descomposición a melam, melam, ammelide y similares con carga sobre la superficie del catalizador. Esto último es un fenómeno superficial que requiere mucho menos energía. Por consiguiente, el presente procedimiento favorece un contacto más uniforme del producto in-
- 30.

8 SEP. 1965



- 16 -

termedio de la melamina con el catalizador y por consi-
guiente una formación más eficiente de melamina.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del in-
vento, así como la manera de realizarlo en la práctica,
debe hacerse constar que las disposiciones anteriormen-
te indicadas, son susceptibles de modificaciones de de-
talle, en cuanto no alteren su principio fundamental.
También se hace constar que el invento corresponde a
10. una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica,
con fecha 14 de septiembre de 1965, nº 487.137; acogién-
dose por lo tanto a los beneficios que conceden los Con-
venios Internacionales en vigor, siendo lo que constitu-
ye la esencia del referido invento y por lo que se soli-
cita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
15. "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MELAMINA"; caracte-
rizándose por lo siguiente:

1ª.- "Procedimiento para la obtención de melami-
na", caracterizado porque se efectúa el contacto reacti-
vo de urea en una primera zona, a presión sustancialmen-
te atmosférica y a una temperatura de 130 a 275°C, con
un catalizador eficaz para la descomposición de la urea
en melamina y productos intermedios de la misma, trans-
portándose la resultante masa de reacción catalítica a
25. una segunda zona y su reacción, en la misma, a una tem-
peratura eficaz para la formación de melamina.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque la resultante melamina es separa-
da de dicha masa de reacción catalítica y la masa de
30. reacción catalítica de la que se ha separado la melamina



es recirculada a la primera zona mencionada.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador es gel de sílice.

5. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, porque dichas zonas son fluidificadas con gas amoniacó.

10. 5ª.- "Procedimiento para la obtención de melamina", tal y como queda sustancialmente descrito e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

8 SEP 1906

Madrid

AMERICAN CYANAMID COMPANY

J. GOMEZ ACEDO Y MODESTO
P. P. Ferrández E. Ferrández Ruiz