

347334

PATENTE DE INVENCION
=====

O.Z.390.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención catalítica de
melamina"

Solicitante: OSTERREICHISCHE STICKSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad austriaca, residente en St. Peter 224, Linz,
Austria.

=====

5. Ultimamente se han descrito distintos proce-
dimientos según los cuales se hacen reaccionar urea o
sus productos de descomposición térmica tales como el
ácido ciánico, cianúrico, biuret, triuret, amelina o
amelida, en presencia de amoniaco adicional, a melami-



-218 NOV. 1951

na. Si esta síntesis se efectúa a presión atmosférica o ligeramente por encima entonces es necesario un catalizador para lograr rendimientos técnicamente aprovechables.

5. Hasta ahora se han descrito en la literatura dos tipos de catalizadores fundamentalmente distintos: Materiales amorfos con una gran superficie interna y materiales cristalinos practicamente sin superficie interna.
10. En la patente británica Nr. 767.344 se protegen materiales amorfos con una superficie interna de 180 hasta 650 m²/g tales como por ejemplo gel del ácido silícico, gel de arcillas, gel de óxido de titanio, gel de óxido de circonio, kieselgur, piedra pomez, etc.
15. Todos estos materiales tienen en común la estructura amorfa y la elevada superficie interna. Los rendimientos en melamina que se logran con estos catalizadores oscilan según las condiciones de reacción y el catalizador empleado entre 10 y 92% de la cantidad teóricamente posible de acuerdo con la ecuación
- $$6(\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3 + 6 \text{NH}_3 + 3 \text{CO}_2$$
20. En otras patentes se describen catalizadores sin superficie interna especialmente grande. Así indica la patente austríaca Nr. 243.804 el fosfato de boro y el fosfato de aluminio. Los rendimientos en melamina que se pueden lograr deben alcanzar hasta un 90%. La
25. patente belga Nr. 607.305 indica catalizadores mixtos compuestos de óxidos de aluminio, del titanio, del silicio, del circonio, del vanadio, del cromo, del hierro
30. o del carbono, cada vez junto con un compuesto de oxígeno



- del fósforo, del boro, del azufre o del arsenio. Estas sustancias no poseen ninguna superficie interna. Los rendimientos en melamina ascienden hasta un 90% de la teoría. En la patente austriaca Nr. 242.152 se describen catalizadores que se componen de un soporte de óxido de aluminio con un compuesto fosforoso, boroso, sulfuroso o arsenioso aplicado sobre él; los rendimientos en melamina deben ascender hasta un 90,8% de la teoría.
- 5.
10. En las patentes mencionadas describen los ejemplos de ejecución, ensayos con una duración de varias horas, como máximo de un día. Basándose en estos datos es sin embargo imposible juzgar la utilidad técnica de un catalizador que debe mostrar una duración de vida de, por lo menos, algunos meses sin reducir su actividad o solo en forma imperceptible. Todos los datos sobre los rendimientos se deben de comparar por lo tanto con cuidado, pues solo los resultados de un ensayo continuo permiten juzgar el verdadero valor de un catalizador.
- 15.
20. En el servicio técnico sin embargo ninguno de los catalizadores hasta ahora conocidos muestra un comportamiento satisfactorio. Las sustancias amorfas de gran superficie retienen, debido a su elevada fuerza de adsorción, mucha melamina, de manera que esta se mantiene durante largo tiempo en la superficie caliente del catalizador antes de que sublime con la corriente soporte del gas amoníaco. Como la melamina, a la temperatura de reacción (350 - 470°C), ya no es totalmente estable se descompone continuamente
- 25.
- 30.



-4-

15 NOV. 1961

- una pequeña parte de la misma a materiales de más elevada condensación que ya no se separan por sublimación, de manera que el catalizador queda sin eficacia después de un cierto tiempo. Además los materiales de gran superficie son muy sensibles y pierden su propiedad catalítica ya bajo reducidas oscilaciones de las condiciones de síntesis tal y como son inevitables en un trabajo técnico. Es también conocido que el ácido silícico amorfo, a elevadas temperaturas, tiende a la recristalización y este proceso ya se cataliza mediante huellas de amoníaco. Debido a la recristalización pierden los gránulos de gel del ácido silícico su cohesión y se descomponen a polvo. En la síntesis de melamina significa esto que el producto está continuamente impurificado con polvo del catalizador y que, después de un cierto tiempo de servicio, se presentan atascamientos en la capa del catalizador debido al polvo.
- 5.
- 10.
- 15.

- Sorprendentemente se ha demostrado ahora que el dióxido de titanio cristalino, que contrario a los geles de dióxido de titanio de gran superficie con varios cientos de metros cuadrados por gramo tiene solo una superficie de 5 - 15 m²/g, es un catalizador para la obtención de melamina que posee las ventajas de las dos clases de catalizadores hasta ahora conocidos sin mostrar, sin embargo, sus desventajas. Tales clases de óxido de titanio se puede adquirir en el mercado para otros fines de empleo.
- 20.
- 25.

- Es esencial que el dióxido de titanio tenga la estructura cristalina de la modificación anatasa,
- 30.



pués el dióxido de titanio con estructura de rutilo no tiene eficacia catalítica. Debido a la estructura cristalina del dióxido de titanio es éste como catalizador considerablemente más estable en comparación con los catalizadores gelatinosos antes mencionados y por lo tanto ampliamente insensible hacia las irregularidades en el trabajo.

Debido a esta propiedad se puede emplear el catalizador según la presente invención durante un periodo de trabajo considerablemente más largo que los catalizadores antes mencionados sin perturbaciones y sin pérdida de actividad, con lo cual resultan más raras las interrupciones en el trabajo por intercambio de catalizador y revisión del dispositivo de síntesis. Tanto la estabilidad del catalizador según la presente invención como también ante todo su efecto catalizador en la síntesis de melamina de urea y/o sus productos de pirólisis en presencia de amoníaco se puede aumentar aun considerablemente si el dióxido de titanio cristalino de estructura anatasa, antes de su empleo, se recuece durante largo tiempo en una zona de temperatura de 400 hasta unos 500°C aproximadamente, preferentemente durante 24 horas a unos 440 hasta 460°C.

El procedimiento según la presente invención para la obtención catalítica de melamina de urea y/o sus productos de descomposición térmicos a presión normal hasta debilmente más elevada, en presencia de gas de amoníaco, se caracteriza por lo tanto porque como catalizador se emplea dióxido de titanio crista-



lino con estructura anatasa, con o sin previo recocido a especialmente 440 hasta 460°C.

Ejemplo

5. Una mezcla gaseosa compuesta de gas amoniacco y 15% en volumen de ácido ciánico se calienta a una temperatura de 320°C. 62,5 l/h de esta mezcla (18 g de ácido ciánico) se alimentan a presión normal a través de un horno de síntesis con una sección de luz de 12,5 cm² que está cargado con 200 cc de catalizador. El catalizador se compone de dióxido de titanio cristalino con estructura anatasa que se recocio durante 24 horas a 460°C (superficie 5 - 10 m²/g).

La temperatura de contacto se mantiene a 380 - 385°C.

15. De esta manera se obtienen 76 g de melamina con una pureza de 99,5%. Esto corresponde a un rendimiento del 86% de la teoria.

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 se refiere a una solicitud de patente presentada en Austria, con fecha 18 de noviembre de 1966, bajo el número A 10661/66 acogiendo por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años
- 25.
- 30.



18 NOV. 1967

en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION CATALITICA DE MELAMINA; caracterizandose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la obtención catalítica de melamina, a partir de urea y/o de sus productos de descomposición térmica, a presión normal hasta debilmente más elevada, en presencia de gas amoniaco, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de dióxido de titanio cristalino con estructura anatasa, como catalizador.

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado catalizador de dióxido de titanio con estructura anatasa, se recuece antes de su empleo, durante largo tiempo, preferentemente durante unas 24 horas, a temperaturas entre 400 y 500°C, preferentemente de 440 hasta 460°C.

15.

3.- Procedimiento para la obtención catalítica de melamina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

20.

Esta memoria consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

18 NOV. 1967

Madrid

OSTERREICHISCHE STICKSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
 por Firmado: F. Hernández Ruiz

