

386315

SISTEMA TECNICA  
REGISTRACION I.P.C.  
CLASE C07  
SUBCLAS. D

P.- 46.596

2238 S/HB



25 FEB 1971

**Memoria descriptiva**

**386315**

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de STAMICARBON N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

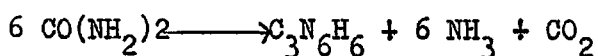
con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR MELAMINA DESDE UNA  
MEZCLA GASEOSA DE SINTESIS, CALIENTE"  
(Clase Internacional C07d)



23 ENE 1971

La presente invención se refiere a un procedimiento para separar melamina de una mezcla gaseosa de síntesis caliente que contiene vapor de melamina. Tal mezcla gaseosa se obtiene en la preparación de melamina a partir de urea, donde la urea es convertida por calentamiento, posiblemente a presión, en una mezcla gaseosa que contiene melamina, amoníaco y dióxido de carbono, según la ecuación de reacción:



Dado que la reacción se efectúa en la mayoría de los casos en presencia de un catalizador y de una corriente gaseosa que contiene amoníaco, los gases producidos contendrán en general más de las cantidades estequiométricas de amoníaco. El enfriamiento de los gases producidos calientes permite separar la melamina en forma sólida, como sublimado de los gases producidos.

Se ha propuesto con anterioridad efectuar el enfriamiento de dichos gases de reacción por contacto directo de los gases calientes con un refrigerante gaseoso, líquido o sólido. Sin embargo, tal método tiene la desventaja de la recirculación de grandes cantidades de gases, y el calor a eliminar está disponible en gran parte a baja temperatura, de manera que es antieconómico volver a usarlo.

Se han usado con anterioridad agua y líquidos inertes, tales como hidrocarburos de alto punto de ebullición, como refrigerantes líquidos. Sin embargo, el uso de un líquido inerte de alto punto de ebullición requiere que se libere a la melamina sublimada, tras la filtración, de cualquier líquido inerte adherido, mediante disolventes especiales. El uso de agua o soluciones acuosas diluídas, por

386315



ejemplo de carbonato amónico, como refrigerante, tiene como resultado el que los gases liberados de la melamina contienen una gran proporción de vapor de agua. Como resultado de este contenido de agua, no son adecuados para recirculación como tales al reactor de síntesis de melamina, y además el agua es objetable cuando los gases que contienen amoníaco y dióxido de carbono son usados en otros procedimientos, por ejemplo para la preparación de urea.

Se ha propuesto un lecho turbulento de partículas de melamina como refrigerante sólido, pero tales métodos implican altas inversiones de capital, y desde el punto de vista técnico es difícil mantener en estado de limpieza la superficie de descarga de calor sobre la que se deposita la melamina sublimada.

Se ha propuesto con anterioridad la separación de la melamina de los gases de síntesis calientes por contacto de los gases calientes con urea fundida, con descarga simultánea de la melamina suspendida en la masa fundida de urea, y de los gases, que están virtualmente exentos de melamina.

El calor liberado durante la separación de la melamina sublimada, y el calor sensible de la corriente gaseosa que contiene el vapor de melamina, son transferidos a través de la masa fundida de urea al agua de enfriamiento que fluye por unos elementos de enfriamiento presentes en la masa fundida de urea, generándose así vapor de agua.

Este método para separar la melamina tiene la desventaja de que los cristales de melamina son depositados sobre las superficies de intercambio de calor de los elementos de enfriamiento, de manera que, para conservar el

23 ENE 63

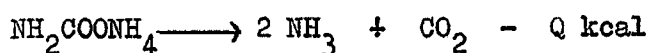


efecto de enfriamiento, dichas superficies han de ser limpiadas frecuentemente de la capa de melamina formada sobre ellas.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento que evita las desventajas de los métodos de separación antes descritos, y en el que el calor liberado es eliminado sin aplicación de superficies de intercambio de calor.

10 La invención proporciona un procedimiento para separar melamina de una mezcla de gas de síntesis caliente que contiene melamina, obtenida de una zona de síntesis de melamina, que comprende poner en contacto, en una zona de contacto, el gas de síntesis caliente con una masa fundida de urea que contiene carbamato amónico, con lo que la  
15 mezcla gaseosa es enfriada por la descomposición endotérmica de dicho carbamato amónico a amoníaco y dióxido de carbono, formando una suspensión de melamina en la masa fundida de urea, y recuperar melamina de dicha suspensión.

20 El calor liberado durante el procedimiento de separación es eliminado por descomposición de carbamato amónico según la reacción endotérmica:



25 El amoníaco y el dióxido de carbono formados son descargados de la zona de contacto junto con la mezcla gaseosa exenta de melamina, que también contiene amoníaco y dióxido de carbono.

30 La composición de la masa fundida de urea-carbamato amónico, con la que se pone en contacto la mezcla de gas de síntesis que contiene melamina, puede variar entre amplios límites, según las condiciones de presión y temperatura. Así, a una presión de 8 atm abs. y 100°C, o a 20

386315



atm abs. y 105°C, la masa fundida puede contener 35% en peso de carbamato amónico disuelto.

5 Sin embargo, no todo el carbamato amónico de la masa fundida de urea necesita estar disuelto en ella, sino que puede estar en forma de suspensión de carbamato amónico en una solución de urea fundida y carbamato amónico. Sin embargo, tal suspensión debe fluir fácilmente en la zona de contacto, y para ello el contenido de carbamato amónico sólido en tal suspensión debe ser preferiblemente  
10 menor de 30% en peso.

Aunque la puesta en contacto del vapor de síntesis de melamina con la masa fundida de urea que contiene carbamato amónico puede efectuarse bajo condiciones atmosféricas, es preferible trabajar a una presión de, por ejemplo, 5 a 10 atm abs., reduciéndose así el tamaño de la instalación, así como la cantidad requerida de masa fundida de urea, debido al hecho de que a presión elevada la masa fundida es capaz de contener sustancialmente más carbamato amónico que a presión atmosférica.  
15

20 Según la invención se usan preferiblemente masas fundidas de urea con un contenido total de carbamato amónico de 15 a 40% en peso, estando el carbamato amónico completa o parcialmente disuelto en la urea.

25 Para reducir los costes de funcionamiento es preferible que la suspensión de cristales de melamina en una masa fundida de urea y carbamato amónico empobrecida en carbamato amónico, cuando es descargada de la zona de puesta en contacto, contenga la menor cantidad posible de carbamato amónico, de modo que el carbamato amónico que queda  
30 pueda ser recuperado a presión atmosférica en forma de amo

23 EN



niaco gaseoso y dióxido de carbono. Así, aunque sería particularmente ventajoso que la suspensión descargada de la zona de contacto no contuviese carbamato amónico, en la práctica esto es difícil de conseguir; sin embargo, teniendo en cuenta el hecho de que se requieren 2,5 kg de carbamato amónico por kg de melamina a enfriar, eligiendo una relación apropiada entre la cantidad por unidad de tiempo de melamina a enfriar, y la cantidad de carbamato amónico a suministrar en la masa fundida de urea, el contenido de carbamato amónico en la suspensión de melamina finalmente descargada de la zona de contacto puede ser menor del 10% en peso, preferiblemente menor del 5% en peso de carbamato amónico, basado en la masa fundida libre y exenta de melamina sólida.

Para mitigar el efecto de las reacciones secundarias, se prefiere que la temperatura en la zona de contacto no se eleve en gran medida, y por tanto la proporción entre carbamato amónico a descomponer y urea en la zona de contacto se elige preferiblemente de manera que la temperatura de la suspensión de melamina descargada sea de 120 a 180°C, preferiblemente de 140 a 160°C.

Para que la suspensión de melamina pueda ser descargada por una bomba debe tener buenas propiedades de flujo. Por tanto, la viscosidad de la suspensión no debe hacerse demasiado alta a causa de un contenido demasiado grande de partículas sólidas, y para ello la suspensión debe contener como máximo 50% en peso de melamina. Sin embargo, la cantidad de melamina suspendida no debe estar a un nivel demasiado bajo, de manera que el coste de separación se haga excesivo, y la concentración de melamina es preferiblemente al menos 5%.

386315



Las partículas de melamina pueden ser separadas de la masa fundida de manera conocida, por ejemplo por filtración o centrifugación. Si es necesario, la separación puede estar precedida por concentración de la suspensión, por ejemplo mediante un ciclón o tamiz de barras curvadas.

Las partículas de melamina obtenidas tras la separación, que están aún contaminadas por masa fundida de urea que se adhiere a ellas, pueden ser liberadas fácilmente de urea por lavado con agua. La cantidad de solución diluida de urea así producida puede ser usada de nuevo, por ejemplo por concentración hasta masa fundida, o por concentración y cristalización, recirculándola a la zona de síntesis de melamina o incorporándola en urea fundida, para ser usada según la invención.

El calor liberado durante el enfriamiento del gas de síntesis de melamina en la zona de contacto puede ser usado parcialmente para elevar la temperatura de la alimentación de masa fundida de urea, y también para la descomposición del carbamato amónico suministrado por la masa fundida. El calor usado para la descomposición está presente en forma latente en la mezcla gaseosa que contiene  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ , descargada de la zona de contacto, y el calor queda disponible por nueva formación de carbamato amónico a partir de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ , por ejemplo por absorción de los gases en urea fundida. Este calor puede ser transferido luego a través de superficies de intercambio de calor, por ejemplo a una solución a concentrar o a calentar.

Con ayuda de un compresor, los gases residuales pueden ser comprimidos a alta presión, por ejemplo 125 atm o más, y ser usados para la formación de carbamato amó-

386315



nico por condensación a alta presión, a la que el calor desprendido a alto nivel de temperatura, por ejemplo 160°C o más, puede ser usado para generación de vapor. Parte de la masa fundida de carbamato amónico formada puede ser descargada a una síntesis de urea, y el resto puede ser mezclado con urea, para obtener la masa fundida requerida que contiene urea y carbamato amónico, para ser usada según la invención.

Una realización de la invención es descrito en lo que sigue e ilustrada en el dibujo adjunto, que es una representación esquemática del aparato usado en dicha realización.

Haciendo referencia al dibujo, un reactor A de síntesis de melamina en lecho fluidizado contiene partículas de catalizador que son mantenidas a la temperatura requerida mediante un serpentín 1 de calentamiento, y se le suministra urea fundida por la tubería 2, y por la tubería 3 gas de fluidización que contiene amoníaco y dióxido de carbono.

Los gases de síntesis son descargados del reactor a una temperatura de 380°C, por la tubería 4, y son liberados de polvo de catalizador en el dispositivo D de filtración, y subsiguientemente son introducidos en el recipiente B por la tubería 5, y son puestos en contacto en él con una masa fundida que contiene urea fundida y carbamato amónico, y que es suministrada continuamente al recipiente B de puesta en contacto por la tubería 14.

En el recipiente B de puesta en contacto, la masa fundida es distribuida sobre placas 6 dispuestas verticalmente, a lo largo de las cuales desciende en forma de

386315



película, en flujo paralelo con los gases que contienen melamina. Durante este método, los gases son enfriados por la descomposición endotérmica de carbamato amónico a amoníaco y dióxido de carbono, y en el fondo del recipiente B se acumula una suspensión de cristales de melamina en una masa fundida de urea empobrecida en carbamato amónico.

Dicha suspensión de melamina en la masa fundida de urea pasa por el depósito F regulador válvula 18 de seguridad, recipiente G separador, y tubería 7, a la centrífuga C, que también recibe agua de lavado por la tubería 8. Del sistema salen cristales de melamina limpios por la tubería 9, y una solución de urea obtenida en dicho lavado pasa por la tubería 10 al evaporador H, donde la solución de urea es concentrada a masa fundida.

El agua evaporada puede ser usada de nuevo como agua de lavado en la centrífuga C. La pequeña cantidad de gas separado en el recipiente G separador es descargada por la tubería 23.

La masa fundida de urea exenta de melamina es descargada al reactor A de síntesis de melamina por la tubería 11, bomba 15 y tubería 2.

Los gases exentos de melamina procedentes del recipiente B, que contienen amoníaco y dióxido de carbono, son introducidos en el condensador J por la tubería 16, donde los gases son puestos en contacto con una masa fundida de urea suministrada por el recipiente K de mezcla mediante la tubería 20. Parte de los gases condensa formando carbamato amónico, y el calor de condensación así generado es eliminado por un sistema 21 de enfriamiento tubular.

| 386315



Los gases que no han condensado en el condensador J son recirculados, en su mayor parte, al reactor A de síntesis de melamina, por la tubería 12 y calentador E. Los gases procedentes de la síntesis pueden ser enfriados  
5 previamente, mezclando parte de estos gases relativamente fríos, procedentes del condensador J, con los gases calientes procedentes de la síntesis.

Una cierta cantidad de gas, correspondiente a la cantidad de gas formado durante la producción de melamina,  
10 es descargada por la tubería 13 y puede ser llevada, por ejemplo, a un reactor de síntesis de urea, que no se muestra en el dibujo.

Se introduce urea fundida al recipiente K de mezcla, por la tubería 19, en cantidad por unidad de tiempo  
15 correspondiente a la cantidad de urea suministrada al reactor A de síntesis por la tubería 2.

Una cierta cantidad de masa fundida de urea procedente del evaporador H es introducida también en el recipiente K de mezcla, mediante la bomba 17. Para mantener el  
20 control de temperatura en el recipiente B de puesta en contacto, según la invención, se circula urea fundida por el sistema, mediante la tubería 22, recipiente K de mezcla, tubería 20, condensador J, tubería 14, recipiente B de  
25 contacto, depósito F regulador, válvula 18, recipiente G separador, tubería 7, centrífuga C, tubería 11, bomba 15 y tubería 2.

El procedimiento según la invención puede ser efectuado a presión atmosférica o a presión superatmosférica, dependiendo entre otras cosas, la presión a que se  
30 efectúe la síntesis de melamina.

386315



Además de carbamato amónico, la urea en circulación puede contener una pequeña proporción de otros productos resultantes de la descomposición de urea, por ejemplo biuret. Esto no es objetable, dado que la masa fundida tendrá un punto de cristalización más bajo a causa de tales contaminantes, lo que tiende a inhibir la deposición de sólidos sobre los serpentines de enfriamiento en el condensador J. La disminución del punto de fusión de la masa fundida de urea es aproximadamente 1°C por tanto por ciento de biuret presente. En la práctica, un contenido de biuret de 1 a 5% en peso puede estar presente ventajosamente.

En el procedimiento ilustrado en el dibujo adjunto, una cierta cantidad de mezcla gaseosa que contiene  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  es recirculada al reactor por la tubería 3. Sin embargo, también se puede hacer trabajar al reactor A con  $\text{NH}_3$  nuevo, evitando la recirculación de dicha mezcla gaseosa, y/o introducir en el reactor no solo el gas de recirculación, sino también  $\text{NH}_3$  nuevo.

Se presenta el siguiente ejemplo de la invención.

20

#### EJEMPLO

En un reactor A de síntesis de melamina, que trabajaba a 390°C y 8 atm, se introdujeron 1000 kg de masa fundida de urea de 160°C por hora. Como gas de fluidización se usaron 1830 m<sup>3</sup>, a presión y temperatura normales, de una mezcla gaseosa consistente en 2 partes en volumen de  $\text{NH}_3$  y 1 parte en volumen de  $\text{CO}_2$ .

25

En presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo gel de sílice, y por suministro de la cantidad correcta de calor, la eficacia a melamina, basada en la urea introducida, fué 95%.

30



La composición de los gases de reacción es como sigue: 417 kg de melamina, 36 kg de H<sub>2</sub>NCO, 1270 kg de NH<sub>3</sub>, 1500 kg de CO<sub>2</sub>.

5 Estos gases de reacción fueron puestos en contacto, en el recipiente B de puesta en contacto del dibujo adjunto, con 2619 kg de masa fundida de urea de 100°C, que contenía 35% en peso de carbamato amónico. La suspensión de melamina obtenida, que tenía una temperatura de 150°C, fué descargada al depósito F regulador, donde se  
10 formaron grandes cristales a expensas de los cristales presentes, muy pequeños.

Luego, la suspensión de melamina fué expandida, hacia el recipiente G separador, hasta la presión atmosférica, durante la cual expansión se expulsaron por la tubería  
15 23 ll kg de una mezcla gaseosa de NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub>. La suspensión restante fué centrifugada, y se recuperaron 330 kg de melamina.

Al mismo tiempo, por lavado de los cristales de melamina se produjeron 680 kg de una solución de urea con  
20 concentración del 46% en peso, que fueron concentrados hasta formar una masa fundida en el evaporador H, y fueron recirculados por la bomba 17.

La corriente gaseosa que escapó del recipiente B de puesta en contacto contenía: 1529 kg de NH<sub>3</sub> y 1980  
25 kg de CO<sub>2</sub>. Se condensó el 26% como carbamato amónico en el condensador J, y el 57% fué recirculado al reactor A de síntesis de melamina, y el resto fué descargado, por ejemplo a una instalación de urea.



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 11 de diciembre de 1969, Nº 6918571, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

## REIVINDICACIONES

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:

10

1.- Un procedimiento para separar melamina desde una mezcla gaseosa de síntesis, caliente, que contiene melamina obtenida a partir de una zona de síntesis de melamina, que comprende poner en contacto en una zona de contacto el gas de síntesis caliente con una masa fundida de urea conteniendo carbamato de amonio, con lo que la mezcla gaseosa es enfriada por la descomposición endotérmica de dicho carbamato de amonio en amoníaco y dióxido de carbono para formar una suspensión de melamina en la masa fundida de urea, y recuperar la melamina desde dicha suspensión.

15

20

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha masa de urea fundida contiene desde 15 a 40% en peso de carbamato de amonio.

25

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1 o la 2, en el que dicha masa de urea fundida contiene desde 1 a 5% en peso de biuret.

386315

23 FEB 1971



4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha suspensión de melamina en urea fundida contienen desde 5 a 50% en peso de cristales de melamina.

5 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el amoníaco y el dióxido de carbono formados durante dicho enfriamiento se condensan al menos parcialmente para formar de nuevo carbamato de amonio.

10 6.- Un procedimiento según la reivindicación 5 en el que el carbamato de amonio nuevamente formado se combina con urea fundida y se recircula a dicha zona de contacto.

15 7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la urea separada de dicha suspensión es recirculada, al menos parcialmente, a dicha zona de síntesis de melamina.

8.- UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR MELAMINA DESDE UNA MEZCLA GASEOSA DE SINTESIS, CALIENTE.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

23 FEB 1971

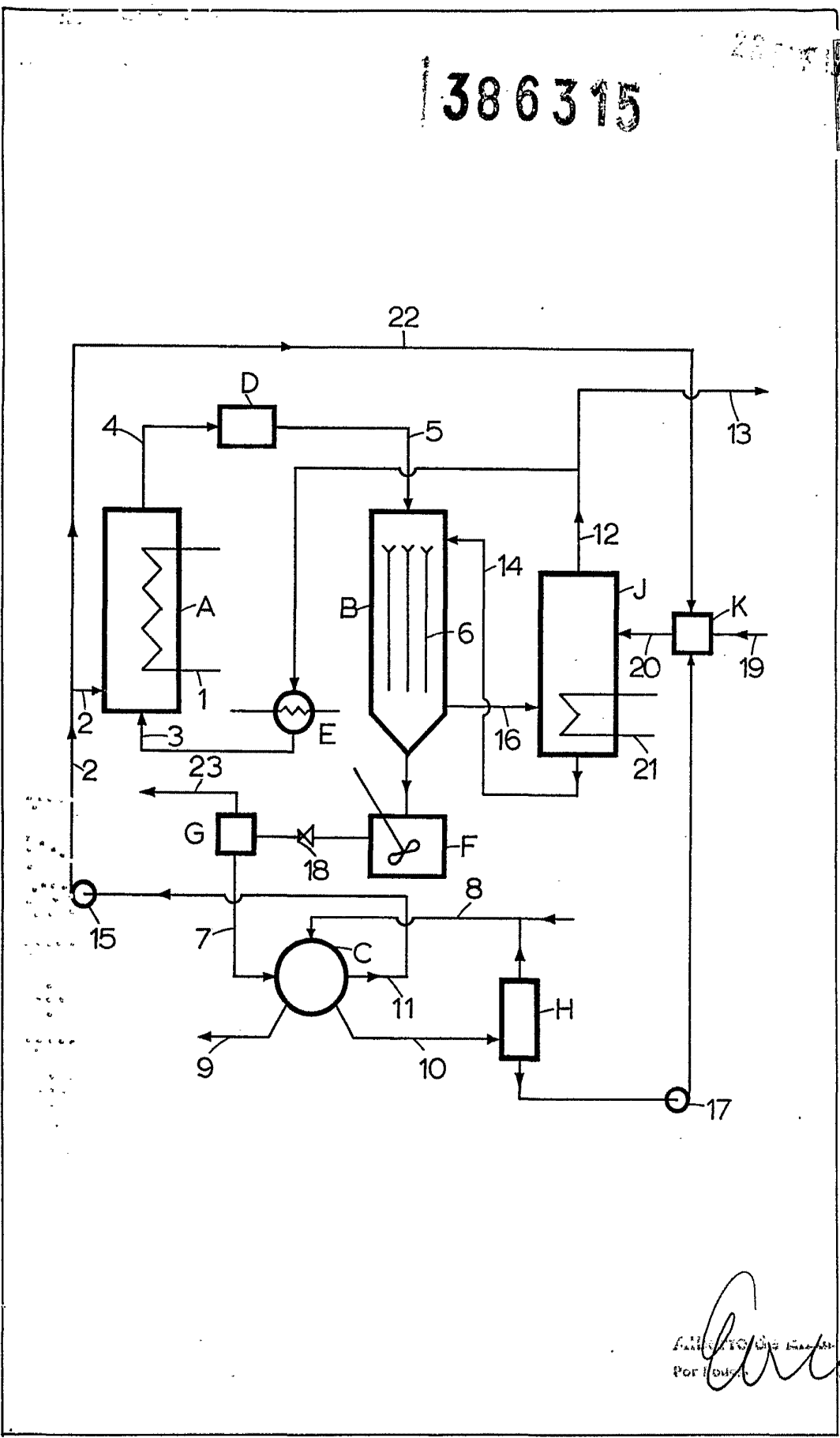
p.a.

*[Handwritten signature]*  
FOR FOUND

38 6315

TRR/.-

386315



MAKES TO THE INVENTOR'S  
FOR INVENTOR