

386653

P.- 46.661

2243 S/HB

386653

26 ENF



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA

CLASIFICACION

CLASE C07

SUBCLASE C

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, Heerken, Holanda,

por: "UN PROCEDIMIENTO INTEGRADO PARA LA PREPARACION DE UREA Y MELAMINA". (Clase Internacional C07c C07d)

26 FIVE



Esta invención se refiere a un procedimiento integrado para la preparación de urea y melamina por síntesis de urea a partir de amoníaco y dióxido de carbono, -
conversión de al menos una parte de la urea en melamina, -
5 y tratamiento para recirculación al reactor de síntesis de urea de la mezcla de gas que contiene amoníaco, dióxido de carbono y posiblemente vapor de agua, después de separar -
de aquella la melamina formada.

La urea se prepara comprimiendo NH_3 y CO_2 a una
10 presión elevada, p. ej., 100-400 atmósferas, formando primero el NH_3 y CO_2 carbamato de amonio que se convierte parcialmente, en las condiciones de presión y temperatura -
reinas, en urea, con formación de agua.

En condiciones de equilibrio, una porción considerable del carbamato de amonio permanece sin convertir,
15 la cual se descarga desde el reactor de urea con la solución de síntesis de urea.

Suministrando calor a la solución de síntesis de urea, es posible separar el carbamato de amonio de la -
20 misma en forma de una mezcla de amoníaco, dióxido de carbono y vapor de agua, mezcla que se condensa de nuevo en una masa fundida o solución de carbamato de amonio, posiblemente después de la adición de agua, recirculándose la masa fundida o solución resultante al reactor de síntesis
25 de urea. Tal separación de carbamato de amonio juhto con agua formada en la síntesis requiere el suministro de una cantidad considerable de energía calorífica.



201163

Un procedimiento de síntesis de melamina -
utilizado en gran escala es aquel en el cual la urea, en
presencia de amoníaco o de una corriente de gas que con -
tiene amoníaco y dióxido de carbono, se convierte en presen-
5 cia de un catalizador en melamina, amoníaco y dióxido de car-
bono, usualmente a una presión elevada comprendida entre -
5 y 10 atmósferas y a una temperatura de aproximadamente -
400°C. La melamina así formada se descarga en forma de -
vapor del reactor lleno con el catalizador junto con -
10 los otros gases, a continuación de lo cual la melamina se
deposita por enfriamiento y se separa de los gases, pudien-
do dichos gases recircularse al reactor de síntesis de urea
como tales o disueltos en agua para formar una solución de
carbamato de amonio.

15 El objeto de la invención es obtener una -
economía de calor mejorada en un procedimiento para la -
preparación de urea y melamina a partir de amoníaco y dió-
xido de carbono utilizando en el procedimiento integrado el
calor liberado durante la deposición de la melamina y tam -
20 bién el calor sensible de los gases descargados del reactor
de síntesis de melamina. Puede utilizarse además el calor -
liberado durante la disolución de la mezcla de gas exenta -
de melamina. Mediante la práctica de la invención, se re -
duce el empleo de superficies intercambiadoras de calor.

25 La invención proporciona, en un procedimiento
integrado para la preparación de urea y melamina por una -
primera reacción en una zona de síntesis de urea de NH_3 -
y CO_2 para producir una solución de urea en agua que con -



26 ENE

5 tiene carbamato de amonio, y por una segunda reacción en una zona de síntesis de melamina para producir a partir - de urea con amoníaco a una temperatura elevada un gas de síntesis que contiene vapores de melamina calientes y NH_3 y CO_2 , y enfriamiento de dicho gas de síntesis caliente - con lo que se forma melamina sólida; la operación de efectuar dicho enfriamiento poniendo en contacto directamente los gases de síntesis calientes que contienen melamina con una solución de urea en agua que contiene carbamato de -
10 amonio obtenida directa o indirectamente de la zona de síntesis de urea, con lo que se obtiene una solución de urea que contiene melamina y que no contiene prácticamente nada de carbamato de amonio, y recuperar cristales de melamina a partir de dicha solución de urea, si es necesario -
15 después de ulterior enfriamiento de la misma.

La solución de urea que contiene carbamato de amonio utilizada para dicha operación de enfriamiento y la deposición consiguiente de melamina puede derivarse de la solución de urea procedente de la zona de síntesis -
20 de urea retirando primero de dicha solución de urea una proporción del carbamato de amonio contenido en la misma, por ejemplo por arrastre con NH_3 ó CO_2 , o bien por una - operación de expansión y calentamiento.

Para una economía de calor óptima, el calor -
25 presente en los gases de síntesis que contienen melamina debe corresponderse con el calor necesario para descomponer el carbamato de amonio contenido en la solución de urea con la que se pone en contacto en los gases consti -



26 ENE 1971

tuyentes que se expulsan durante la descomposición.

Teniendo en cuenta el calor total liberado ru -
 rante el enfriamiento de la melamina, los gases de síntesis,
 por ejemplo, el calor producido cuando el vapor de melamina
 se transformar en cristales de melamina y cuando los com -
 ponentes NH_3 y CO_2 presentes en los gases exentos de mela-
 mina se enfrían, por ejemplo desde $380^{\circ}C$ a $150^{\circ}C$; y el ca-
 lor absorbido durante la posible disolución de parte de la
 melamina en la solución de urea, para el calentamiento de
 la solución de urea si es necesario, para la descomposición
 del carbamato de amonio y para expulsar los gases de dicha
 solución; puede obtenerse un balance de calor en el proce-
 dimiento global y utilizarse para calcular la cantidad de
 solución de urea que es necesaria para enfriar y liberar -
 de melamina una cantidad particular de gas que contiene -
 melamina. Por ejemplo, con un gas de síntesis de melamina
 a $390^{\circ}C$ que contiene 12% en peso de vapor de melamina, han
 de disiparse un total de $17,8 \times 10^4$ kcal. cuando se enfrían
 1000 kg. de aquél a $150^{\circ}C$. El calor disipado o descargado
 puede ser absorbido por ejemplo por 820 kg de una solu -
 ción de síntesis de urea expandida que contiene 26% en pe-
 so de carbamato de amonio y tiene una temperatura de $75^{\circ}C$
 o por 860 kg. de una solución síntesis de urea a $190^{\circ}C$ -
 que contiene 44% en peso de carbamato de amonio.

Por la práctica de la invención, puede facili -
 tarse la integración de la preparación de urea y melamina
 separando la suspensión de cristales de melamina en una -
 solución de urea, suspensión que se obtuvo durante el -
 enfriamiento de los gases calientes, y transformando la -

386653



26 ENE

solución de urea en una masa fundida de urea que está prácticamente exenta de agua, después de lo cual esta masa fundida puede utilizarse por sí misma como alimentación para la preparación de melamina.

5 La transformación de la solución de urea en una masa fundida puede llevarse a cabo en 2 operaciones, a saber, en una primera operación en la que la urea se somete a una cristalización a vacío y los cristales de urea se separan de las aguas madres, a continuación de lo cual, en 10 una segunda operación, se funden los cristales de urea. En tales circunstancias, las necesidades de calor para la cristalización a vacío de la urea pueden quedar cubiertos por el calor que se libera cuando el amoniaco y el dióxido de carbono presentes en los gases se disuelven en una solución de carbamato de amonio, los cuales gases se descargan después del contacto entre los gases de síntesis de 15 melamina con la solución de urea que contiene el carbamato de amonio. Dichos gases se comprimen preferiblemente antes de disolverse y condensarse en la solución de carbamato de amonio. 20

 La puesta en contacto de los gases de síntesis de melamina con la solución de urea que contiene carbamato de amonio da por resultado la formación de una solución de urea que contiene melamina, la cual, dependiendo 25 de la cantidad de líquido utilizada, puede ser una suspensión de cristales de melamina en una solución de urea saturada de melamina, o una solución de urea que contiene melamina cuando se utiliza una gran cantidad de líquido de enfriamiento. Por enfriamiento prolongado, puede hacerse

26 ENE 57



que la melamina se separe cristalizada de la última solu -
ción de urea y pueden separarse los cristales del líquido.

5 A continuación se describe e ilustra en esta
memoria una realización de la invención en el dibujo que se
acompaña, el cual es una representación esquemática de un -
aparato utilizado para dicha realización.

10 Con referencia al dibujo, se suministra urea
fundida por la tubería 2 al reactor de síntesis de melamina
A, y se suministra también amoníaco gaseoso, que puede con-
tener dióxido de carbono, al reactor A por la tubería 3, -
estando lleno el reactor con partículas de catalizador, -
p.ej., gel de sílice, que se mantienen a la temperatura re-
querida mediante un serpentín de calentamiento 1.

15 Los gases de síntesis que contienen melami-
na se descargan a una temperatura de 390°C del reactor -
A por la tubería 4, y se separan del mismo partículas de
catalizador en el dispositivo de filtración D, haciéndose -
pasar luego por la tubería 5 y poniéndose en contacto en
el refrigerante B con una solución que contiene carbamato
20 de amonio procedente de una zona de síntesis de urea no -
representada en el dibujo, suministrándose continuamente -
la solución al refrigerante B por la tubería 6 y la válvu -
la de seguridad 7.

25 En el refrigerante B, la solución se distri-
buye sobre placas 8 dispuestas verticalmente, a lo largo
de las cuales fluye en forma de película y en paralelo -
con los gases de síntesis que contienen vapor de melamina.
En estas condiciones, los gases se enfrían en tal grado -

26 ENE



que se forma una suspensión de cristales de melamina en una solución de urea o una solución de urea que contiene melamina, acumulándose el producto en la sección de fondo del refrigerante B.

5 La suspensión o solución así obtenida se -
lleva a un dispositivo de separación C, p.ej. una centrífuga, pasando por un recipiente E, una válvula de seguridad 9, un recipiente de separación F y una tubería 10. Al dispositivo de separación C se envía agua de lavado por la -
10 tubería 11. Los cristales de melamina, lavados, salen del sistema por la tubería 12, y las aguas madres obtenidas, - que se han diluido con el agua de lavado, se introducen por la tubería 13 en un sistema de cristalización a vacío G, en el que la solución de urea se concentra y cristaliza.

15 El agua evaporada se descarga por la tubería 14. Los cristales de urea recuperados se secan en un secador no representado en el dibujo y se envían al fundidor de urea - H por la tubería 15, desde donde se suministran al reactor de síntesis de melamina A por la tubería 2.

20 Se emplea la tubería 16 para transportar los gases exentos de melamina desde el refrigerante B al condensador K, en el que se ponen en contacto los gases con un producto de fondo que comprende una solución diluida - de carbamato de amonio o carbonato de amonio que llega desde la columna rectificadora L por la tubería 20, y se condensan en aquél para formar carbamato de amonio. El calor -
25 de condensación liberado en el condensador K se utiliza de acuerdo con una característica preferida de la invención, - para evaporar agua de una solución de urea suministrada y -



descargada por el sistema de tubos 18 con ayuda de la bomba 18b.

5 La solución de carbamato de amonio formada en el condensador K se transporta por la tubería 17 a una zona de síntesis de urea no representada en el dibujo. Los gases que no se han condensado en el condensador K se introducen en la sección de fondo de la columna rectificadora L, donde pueden condensarse en contacto con el líquido de fondo antes citado en una solución que contiene amoníaco y carbamato de amonio. El amoníaco gaseoso se descarga por cabeza de la columna rectificadora L y se envía por la tubería 3 al reactor de síntesis de melamina pasando por el compresor M, y posiblemente por precalentadores no representados en el dibujo, y por la tubería 3.

10 El calor requerido en la columna rectificadora L es proporcionado en gran parte o en su totalidad por el calor de condensación liberado de los gases suministrados por las tuberías 16a y 19.

15 La fase gaseosa que contiene amoníaco, dióxido de carbono y vapor de agua obtenida en el recipiente separador F por expansión se introduce por la tubería 21 en el condensador J, operado a la presión atmosférica y en el cual los gases se condensan con agua suministrada por la tubería 22, para formar una solución diluida de carbamato de amonio. Esta solución se lleva a la columna rectificadora L por medio de la bomba 23, donde sirve como líquido de lavado para los vapores que ascienden por el interior de aquélla.

26 ENE 1971



5 La tubería 25 se utiliza para retirar los gases inertes del condensador J, los cuales gases se suministran por la tubería 24 desde un reactor de síntesis de urea no representado en el dibujo y de los que se recuperan trazas de NH_3 y CO_2 en el condensador J.

10 En el aparato mostrado en el dibujo, los gases que contienen vapor de melamina caliente se ponen en contacto en paralelo con la solución de urea en el refrigerante B. Es posible, no obstante, hacer que el flujo en dicho refrigerante B sea en contracorriente.

15 A continuación se da un ejemplo de operación de la invención, en el cual las referencias corresponden al dibujo que se acompaña. Todos los pesos son pesos por hora de operación.

20 El reactor de síntesis de melamina A, operando a 380°C y a 10 atmósferas de presión, se alimentó por la tubería 2 con 3175 kg. de urea que contenía 79 kg. de melamina, y por la tubería 3 se suministraron 5858 kg. de NH_3 como gas de fluidización.

25 La mezcla de gas de síntesis producida contenía 1080 kg. de vapor de melamina, 6758 kg. de NH_3 , 1048 kg. de CO_2 y 228 kg. de HCNO .

30 Esta mezcla de gas se puso en contacto en el refrigerante B con una solución acuosa de urea y carbamato de amonio que se había expandido a 10 atmósferas y estaba a una temperatura de 72°C , que contenía 3016 kg. de urea, 2534 kg. de agua, 1367 kg. de carbamato de amonio y 542 kg. de NH_3 libre. La suspensión de melamina



descargada del refrigerante B estaba a una temperatura -
de 155°C, y tenía la siguiente composición:

	Cristales de melamina	591 kg.
	Melamina en solución	489 kg.
5	Urea	3179 kg.
	H ₂ O	1632 kg.
	Carbamato de amonio	154 kg, y
	Amoniaco	145 kg.

10 Dicha suspensión de melamina se expandió a la presión atmosférica, y se retiró a una temperatura de 106°C del recipiente separador F equipado de un serpentín de refrigeración, introduciéndose después en la centrifuga. La suspensión tenía la siguiente composición:

15	Cristales de melamina	962 kg.
	Melamina en solución	117 kg.
	Urea	3175 kg., y
	H ₂ O	1175 kg.

20 Se descargaron 1000 kg. de melamina de la centrifuga, se utilizaron 318 kg de agua de lavado, y las aguas madres a una temperatura de 80°C tenían la siguiente composición:

25	Urea	3175 kg.
	Melamina	79 kg, y
	H ₂ O	1492 kg.

30 Los 1492 kg. de agua se evaporaron en el cristallizador de vacio G, que operaba a una temperatura de 60°C.

26 ENE



La corriente de gas descargada del refrigerante B tenía una temperatura de 150°C y tenía la siguiente - composición:

	NH ₃	7680 kg.
5	CO	1851 kg, y
	H ₂ O	854 kg.

El 73% de esta corriente de gas se introdujo en el condensador K y el resto en la sección de fondo de la columna rectificadora L por la tubería 16a.

10 Una solución concentrada de carbamato de amonio con 28% en peso de H₂O tenía la siguiente composición:

	Carbamato de amonio	3613 kg.
	NH ₃	578 kg, y
	H ₂ O	1629 kg,

15 y se recirculó desde el condensador K a una zona de síntesis de urea (no representada) por la tubería 17. La fase de gas retirada del recipiente separador F estaba a 40°C, y a la presión atmosférica, y con 318 kg. de agua se condensó en una solución diluida de carbonato de amonio que contenía 60% en peso de H₂O, 330 Kg. de NH₃ y 187 kg. de CO₂.

20 En las condiciones arriba mencionadas, se absorbió en el refrigerante B una cantidad de calor de 16,5 x 10⁵ kcal por tonelada de melamina producida por contacto directo con la solución de urea que contenía carbamato de amonio.

25 Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 20 de Diciembre de 1.969, bajo el número 69 19 152, se acoge a los beneficios del artículo 51 -

30
23.1.71.



del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

5

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

15

20

25

1). Un procedimiento integrado para la preparación de urea y melamina por una primera reacción en una zona de síntesis de urea a partir de NH_3 y CO_2 para producir una solución de urea en agua que contiene carbamato de amonio, y por una segunda reacción en una zona de síntesis de melamina para producir, a partir de urea con amoníaco a una temperatura elevada, un gas de síntesis que contiene vapor de melamina caliente y NH_3 y CO_2 , y enfriamiento de dicha zona de síntesis caliente con lo cual se forma melamina sólida, caracterizado por la operación de efectuar dicho enfriamiento poniendo en contacto directo los gases de síntesis calientes que contienen melamina con una solución de urea en agua que contiene carbamato de amonio obtenida de modo directo o indirecto de la zona de síntesis de urea, con lo cual se obtiene una solución de urea que contiene melamina y sustancialmente nada de carbamato de amonio, y recuperar cristales de melamina desde dicha solución de urea, si es necesario después de enfriarla adicionalmente.

2). Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de urea final, después que se ha separado melamina desde ella, es trata-

23.1.71.

26 ENE 1971



da para formar una masa fundida sustancialmente exenta -
de agua, y dicha masa fundida es recirculada a la zona -
de síntesis de melamina.

5 3). Un procedimiento de acuerdo con la reivindi -
cación 2, caracterizado porque dicha solución de urea -
final libre de cristales de melamina es evaporada por -
una operación de cristalización en vacío y los cristales
obtenidos de este modo son fundidos y recirculados a la
zona de síntesis de melamina.

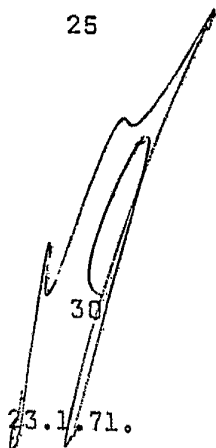
10 4). Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera
de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los -
gases descargados después del contacto de los gases de -
síntesis de melamina con dicha solución de urea que con -
tiene carbamato de amonio, son condensados con descarga -
15 de calor para formar una solución de carbamato de amonio
que es recirculada a la zona de síntesis de urea.

20 5). Un procedimiento de acuerdo con la reivindi -
cación 4, caracterizado porque dichos gases o con compri -
midos antes de ser condensados.

6). Un procedimiento de acuerdo con las reivindi -
caciones 4 ó 5, caracterizado porque dicha descarga de -
calor es utilizada para evaporar una solución de urea.

25 7). Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera
de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizado porque dicha
solución de urea es la solución de urea que es sometida -
a una cristalización en vacío.

8). Un procedimiento de acuerdo con las reivindi -
caciones 4 ó 5, caracterizado porque dicha descarga de -
calor es utilizada para la recristalización de melamina.



386653

26 ENE



9). Un procedimiento integrado para la preparación de urea y melamina.

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

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 26 ENE 1974
P.A.

10

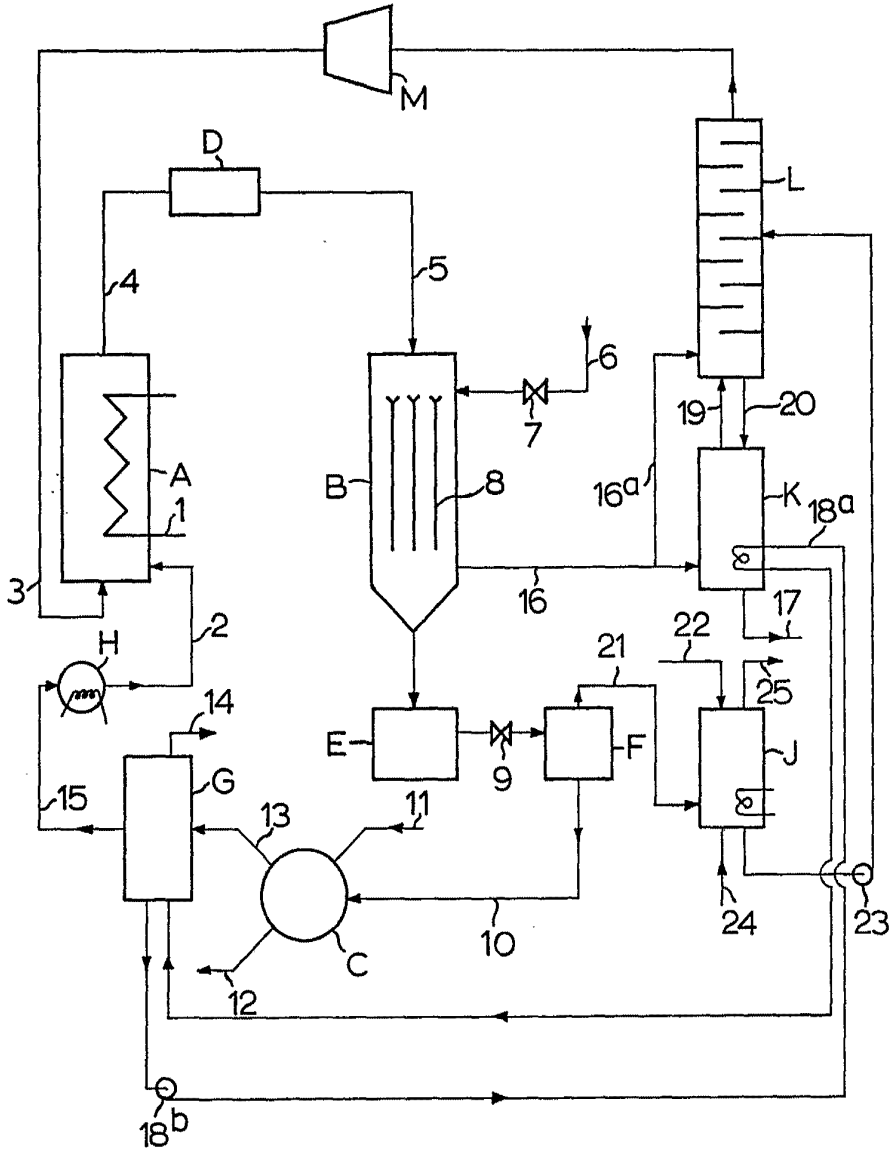
Por Poder. *Carle*

23.1.74 mm.-

- 15 -

386653

386653



Arma