



389828

P.- 47.582

2284 S/HB

389828

**Memoria descriptiva**

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C07</u>
SUBCLASE <u>D</u>

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 DE UNA MEZCLA CALIENTE DE GAS DE SINTESIS"  
(Clase Internacional C07d)

11.5.71



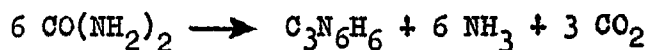
MAY. 1971

389 828

Esta invención se refiere a un procedimiento para la separación de melamina a partir de una mezcla caliente de gas de síntesis que contiene principalmente  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ , junto con vapor de melamina.

5 Una tal mezcla de gases se obtiene por ejemplo en la preparación de melamina a partir de urea, en la cual la urea se convierte por calentamiento, por ejemplo bajo presión, en una mezcla de gases que contiene melamina, amoníaco y dióxido de carbono de acuerdo con la ecuación de reacción:

10



Como la reacción se lleva a cabo usualmente en presencia de un catalizador y una corriente de gas que contiene amoníaco, el gas de síntesis contendrá generalmente más de las proporciones estequiométricas de amoníaco.

15

Enfriando los gases de reacción calientes a una temperatura de aproximadamente  $380^\circ\text{C}$  es posible separar la melamina en forma sólida de los gases restantes.

20

Sabido es que los gases de reacción calientes se pueden enfriar por contacto directo con agua o con una solución circulante de carbonato amónico y/o de bicarbonato y carbamato amónico, las cuales sustancias existen en estado disuelto con carbonato amónico, con el cual están en equilibrio. Una solución diluida se puede considerar como una solución de carbonato amónico, mientras que las soluciones de concentración mayor se pueden considerar como soluciones de carbamato amónico.

25

30

Con el uso de agua o de tales soluciones acuosas como medio de enfriamiento, los gases exentos de melamina



1971

389828

contendrán una proporción sustancial de vapor de agua, generalmente del orden de 25% en peso, lo cual es perjudicial cuando se hace uso de los gases que contienen amoníaco y dióxido de carbono, por ejemplo en la preparación de urea.

5                   La invención proporciona un procedimiento para separar melamina a partir de una mezcla de gas de síntesis caliente que contiene vapor de melamina por tal contacto directo con una solución circulante que contiene carbamato amónico, por el cual los gases residuales exentos de melamina contienen sustancialmente menos agua que en el procedimiento que se ha descrito anteriormente en esta memoria, de tal modo que el contenido de vapor de agua de los gases residuales es menor que 20% en peso. Mientras que en el procedimiento que se ha descrito anteriormente en esta memoria el enfriamiento se efectúa por evaporación de agua, en el procedimiento de acuerdo con la invención este enfriamiento se efectúa en un grado sustancial por la reacción de descomposición endotérmica del carbamato amónico presente en la solución utilizada como medio de enfriamiento tal como se describe más adelante en esta memoria de acuerdo con la ecuación:



Este efecto se consigue de acuerdo con la presente invención utilizando como líquido de enfriamiento una solución acuosa que contiene al menos una parte en peso, preferiblemente de 1,5 a 5 partes en peso de carbamato amónico, por cada parte en peso de melamina en los gases que se enfrían. El procedimiento de acuerdo con la invención hace posible en una realización preferida de la invención conservar calor mediante, por ejemplo, una condensación al menos par-



10 MAY 1971

389828

cial de los gases residuales exentos de melamina en un con-  
densador para formar la solución de carbamato amónico re-  
querida, quedando disponible el calor de condensación libe-  
rado para el uso que se desee, por ejemplo en la recrista-  
5 lización de la melamina bruta producida. El gas residual  
que contiene  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  y algo de vapor de agua, que queda  
disponible después de la condensación parcial, se puede in-  
troducir luego en un aparato de rectificación, en el que  
con suministro de  $\text{NH}_3$  líquido y desprendimiento de calor,  
10 el gas se separa en amoníaco como corriente de cabezas, la  
cual se puede reciclar a la zona de síntesis de melamina,  
y en una solución concentrada de carbamato amónico que se  
puede descargar por ejemplo a una zona de síntesis de urea.  
El calor liberado durante dicha formación de la solución  
15 concentrada de carbamato amónico se puede emplear como se  
desee, y con el fin de asegurar que el calor está disponi-  
ble a una temperatura suficientemente alta para su utiliza-  
ción efectiva, dicha condensación debe efectuarse a una pre-  
sión de al menos 5 atmósferas. Esto se puede conseguir,  
20 por ejemplo, llevando a cabo la síntesis de melamina y efec-  
tuando la separación de melamina de los gases de síntesis  
calientes que contienen vapor de melamina, a una presión  
de al menos 5 atmósferas, o bien llevando a cabo dicha ope-  
ración a la presión atmosférica o a una presión menor de  
25 5 atmósferas y comprimiendo subsiguientemente los gases que  
se han liberado de vapor de melamina, a una presión de, por  
ejemplo 5 a 15 atmósferas, o mayor, con ayuda de un compre-  
sor de gas caliente.

La condensación parcial y rectificación que se  
30 ha descrito anteriormente en esta memoria, puede efectuarse



389828

por separado o en un aparato único que contiene una zona de rectificación dispuesta sobre una zona de condensación.

5 Más adelante se describe en esta memoria una realización de la invención, y se ilustra en el dibujo que se adjunta, el cual es una representación esquemática del aparato utilizado en la realización.

10 Con referencia al dibujo, el reactor A, que está lleno con partículas de catalizador, por ejemplo gel de sílice, a una presión de por ejemplo 10 atmósferas, se carga a través de la tubería 1 con urea fundida y a través de la tubería 2 y del compresor-ventilador B con una corriente de gas constituida principalmente de  $\text{NH}_3$ . Una corriente de gas caliente que contiene vapor de melamina sale del reactor A, siendo separadas las partículas de catalizador de la corriente en el filtro C, y seguidamente se hace pasar por los refrigerantes  $D_1$  y  $D_2$ . En el refrigerante  $D_1$ , la mezcla de gases se hace pasar en flujo paralelo con soluciones acuosas de enfriamiento suministradas por las tuberías 13 y 14, y desciende en forma de una película delgada a lo largo de las placas verticales de enfriamiento 15. De acuerdo con la invención, la corriente de gas se pone en contacto ulteriormente en el refrigerante  $D_2$  con solución de carbamato amónico suministrada por la tubería 5. Esta solución se obtiene condensando en el condensador E provisto de un serpentín de enfriamiento 9, la mezcla de gases que entra en dicho condensador E por la tubería 4, mezcla de gases que está exenta de melamina y contiene amoníaco, dióxido de carbono y menos de 15% en peso de vapor de agua. Dicha condensación se efectúa por enfriamiento a una presión de al menos 5 atmósferas. La solución de carbamato

15  
20  
25  
30



1971

389828

amónico que sale del refrigerante  $D_2$ , bomba 6 y tubería 14, sirve de nuevo como medio de enfriamiento poniéndola en contacto con los gases calientes en el refrigerante  $D_1$ , como resultado de lo cual el carbamato amónico formado se descompone nuevamente en amoníaco y dióxido de carbono, y subsiguientemente retorna al condensador E a través de la tubería 3, refrigerante  $D_2$  y tubería 4 junto con la corriente de gas que ha de enfriarse en  $D_2$ . En una operación práctica, por cada 1000 kg de melamina a separar, se reciclan como líquido de enfriamiento por ejemplo 3000 kg de solución de carbamato amónico al 66% en peso. La suspensión de melamina obtenida durante el enfriamiento se introduce mediante la bomba 7 en un depósito de retención, H, en el cual las partículas pequeñas se pueden disolver en la fase líquida y pueden recristalizarse sobre partículas mayores no disueltas. La suspensión que sale del depósito de retención H se expansiona a la presión atmosférica a través de la válvula de expansión 8, a continuación de lo cual la mezcla resultante de partículas de melamina sólidas, solución y gas se conduce al separador J en el que se efectúa la separación de la fase gaseosa. La suspensión residual de melamina en una solución saturada con melamina, se introduce en un concentrador de ciclón L, y la suspensión concentrada obtenida en el mismo se filtra en el filtro M y se lava con agua de lavado suministrada por la tubería 16. Los cristales de melamina lavados se descargan por la tubería 17 a una sección de recristalización no representada en el dibujo.

El agua de lavado se hace pasar por la tubería 18 y se combina con el rebose del espesador-concentrador 19, y después de pasar por la bomba 20 y la tubería 13 se emplea subsi



1971

380028

güentamente como líquido de enfriamiento en el refrigerante D<sub>1</sub>. Aproximadamente un tercio de este líquido se purga por la tubería 21 para ser reciclado a través de la válvula de expansión 8 a fin de evitar una caída excesiva de temperatura durante la expansión.

La fase gaseosa descargada del separador J se lleva a una columna de absorción K por la tubería 22; en esta columna, dicha fase de gas se convierte, con ayuda de agua suministrada por la tubería 23, en una solución amoniaca que contiene una pequeña proporción de carbamato amónico. Esta solución se bombea preferiblemente como se muestra, a la columna de rectificación F pasando por la bomba 24 y la tubería 25. Los gases que no se han condensado en el condensador E se llevan también a la columna de rectificación F, y se forma una solución de carbamato amónico de alta concentración, la cual es apropiada para ser descargada a través de la tubería 27 sin separación de agua a una zona de síntesis de urea para su conversión en urea. El calor desprendido durante la condensación se descarga, a niveles de temperatura diferentes, por los serpentines de enfriamiento 10, 11 y 12. El amoníaco gaseoso se retira de la columna F por cabeza, a través de la tubería 28. Por la tubería 29 se introduce en la columna F amoníaco líquido como agente de condensación para liberar de las últimas trazas de agua el amoníaco gaseoso a descargar. El resto del amoníaco gaseoso se envía al reactor A de síntesis de melamina por la tubería 2 y el compresor-ventilador B.

Un Ejemplo de trabajo del procedimiento de la invención se describe más adelante en esta memoria, utilizando el aparato ilustrado en dicho dibujo adjunto. En dicho



MAY. 1971

389828

Ejemplo se supone que la totalidad del  $\text{CO}_2$  contenido en la fase líquida está presente como carbamato amónico.

Para la preparación de 1 tonelada de melamina, el reactor A se cargó con 3180 kg de urea por la tubería 1 y con 5860 kg de  $\text{NH}_3$  por la tubería 2. La reacción se llevó a cabo a una presión de 10 atmósferas, y el gas de síntesis resultante que contenía melamina estaba constituido por:

6670 kg de  $\text{NH}_3$ ,  
1048 kg de  $\text{CO}_2$ ,  
320 kg de "urea", esto es, urea que no se ha convertido en melamina y que está presente como  $\text{NH}_3 + \text{HCNO}$ , y  
1000 kg de melamina.

Dichos gases, a una temperatura de  $390^\circ\text{C}$ , se introdujeron en el refrigerante  $\text{D}_1$ , en el que se obtuvo una suspensión de melamina constituida por:

338 kg de  $\text{NH}_3$ ,  
115 kg de carbamato amónico,  
3270 kg de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
500 kg de melamina en forma disuelta, y  
658 kg de melamina en forma cristalina.

Dicha suspensión de melamina tenía una temperatura de  $145^\circ\text{C}$ , y se envió desde el refrigerante  $\text{D}_1$  al depósito de retención H, en el que la suspensión se diluyó con una suspensión de melamina muy diluida que tenía una temperatura de  $85^\circ\text{C}$ , suministrada a través de la tubería 21 y constituida por:

44 kg de  $\text{NH}_3$ ,  
23 kg de carbamato amónico,  
1420 kg de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
47 kg de melamina en forma disuelta, y



MAY. 1971

389828

15 kg de melamina en forma cristalina.

La solución que contenía melamina se expandió luego a la presión atmosférica a través de la válvula 8 y se envió al separador J. En este separador se obtuvo una suspensión que tenía una temperatura de 85°C y una composición de:

157 kg de  $\text{NH}_3$ ,

80 kg de carbamato amónico,

4397 kg de  $\text{H}_2\text{O}$ ,

145 kg de melamina en forma disuelta, y

1095 kg de melamina en forma cristalina.

Dicha suspensión se llevó al concentrador de ciclón L, del que pudo obtenerse una suspensión espesada constituida por:

60 kg de  $\text{NH}_3$ ,

30 kg de carbamato amónico,

1674 kg de  $\text{H}_2\text{O}$ ,

55 kg de melamina en forma disuelta, y

1021 kg de melamina en forma cristalina.

La suspensión espesada se filtró subsiguientemente y se recuperaron 1000 kg de melamina.

Se suministraron 624 kg de agua de lavado por la tubería 16, y 2298 kg de agua, en la que se encontraban disueltos 60 kg de  $\text{NH}_3$ , 30 kg de carbamato amónico y 76 kg de melamina, se reciclaron por la tubería 18, junto con el rebose del concentrador de ciclón L, a través de la bomba 20. De este modo se pasaron al refrigerante D<sub>1</sub> 3611 kg de agua que contenían 113 kg de  $\text{NH}_3$ , 57 kg de carbamato amónico y 158 kg de melamina, para uso como líquido de enfriamiento, con una temperatura de 85°C.

11.5.71



MAY. 1971

389828

La fase gaseosa descargada del separador J estaba constituida por 250 kg de  $\text{NH}_3$ , 33 kg de  $\text{CO}_2$  y 283 kg de  $\text{H}_2\text{O}$ .

En la columna de absorción K, esta fase de gas se transformó, con adición de 377 kg de agua, en una solución de amoníaco de concentración aproximada 25% en peso que contenía 6% en peso de carbonato amónico o carbamato amónico, la cual a una temperatura de  $35^\circ\text{C}$  se condujo, a través de la bomba 24 y la tubería 25, a la columna F.

La fase gaseosa exenta de melamina que salió del refrigerante  $\text{D}_2$  tenía una temperatura de  $115^\circ\text{C}$ , y estaba constituida por 7621 kg de  $\text{NH}_3$ , 2153 kg de  $\text{CO}_2$  y 1235 kg de  $\text{H}_2\text{O}$ .

La fase gaseosa se introdujo en el condensador E, en el cual, a una temperatura de  $93^\circ\text{C}$ , se llevó a cabo una condensación parcial para producir una solución concentrada de carbamato amónico, constituida por 326 kg de  $\text{NH}_3$ , 1597 kg de carbamato amónico y 990 kg de  $\text{H}_2\text{O}$ , la cual se recicló como líquido de enfriamiento por la tubería 5.

El residuo que no se había condensado en el condensador E estaba constituido por 6601 kg de  $\text{NH}_3$ , 1250 kg de  $\text{CO}_2$  y 295 kg de  $\text{H}_2\text{O}$  y se envió a la columna F a través de la tubería 26, en la que prosiguió la condensación, empobreciéndose en  $\text{CO}_2$  los gases que ascendían a través de la columna,

en un grado creciente. Por la tubería 27 puede descargarse una solución concentrada de carbamato amónico, constituida por 304 kg de  $\text{NH}_3$ , 2270 kg de carbamato amónico y 905 kg de  $\text{H}_2\text{O}$ , cuya temperatura asciende a  $90^\circ\text{C}$ , a una síntesis de urea no representada en el dibujo, mientras que

5860 kg de amoníaco gaseoso escapan por la cabeza de la co



871

300020

lumna a través de la tubería 28. Como agente de condensación se introducen en la columna F 300 kg de amoníaco líquido. El calor de condensación se descarga de la columna F a diferentes niveles de temperatura, utilizando los líquidos que pasan por los serpentines de enfriamiento 10, 11 y 12. En la parte del fondo de la columna, la temperatura era aproximadamente de 90°C, en la parte del centro aproximadamente 60°C, y en la cabeza, 47°C. El calor descargado del condensador E y del fondo del condensador F está disponible a un nivel de temperatura lo suficientemente alto para que las soluciones de melamina bruta se puedan hacer pasar a través de los serpentines de enfriamiento y se calienten por tanto, después de lo cual las soluciones se pueden llevar a un evaporador de vacío en el que la melamina se separa cristalizada de dichas soluciones.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 3 de Abril de 1970, bajo el Nº 70 047 65, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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:

- 1.- Un procedimiento para separar melamina de una mezcla caliente de gas de síntesis que contiene vapor

ME

11.5.71



1971

389828

de melamina, amoníaco y dióxido de carbono que comprende poner en contacto la mencionada mezcla de gases en una zona de enfriamiento con una disolución acuosa que contiene al menos una parte en peso de carbamato amónico por parte  
5 en peso de melamina en dicha mezcla de gas, por lo cual la mencionada melamina forma una suspensión en la mencionada solución acuosa y el mencionado carbamato amónico se descompone en amoníaco y dióxido de carbono.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1,  
10 en donde la mencionada disolución acuosa contiene de 1,5 a 5 partes en peso de carbamato amónico por parte en peso de melamina en la mencionada mezcla de gases.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en donde la mencionada disolución acuosa se obtiene condensando al menos parcialmente la mezcla de gases exen  
15 ta de melamina bajo una presión de por lo menos 5 atmósferas en un gas residual y una disolución concentrada que contiene carbamato amónico, cuya solución se suministra como agente de enfriamiento a la zona de enfriamiento.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3,  
20 en el cual el mencionado gas residual contiene menos de 10% en peso de agua.

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 3 ó 4, donde el calor liberado durante la mencionada condensación se utiliza para el calentamiento de una o más  
25 disoluciones.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, donde el mencionado calor se utiliza para el calentamiento de una disolución que contiene una suspensión de melamina, y la melamina pura se recristaliza de la solución ca  
30

11.5.71

ME



4 MAY. 1971

389828

liente.

7.- Un procedimiento para separar melamina de una mezcla caliente de gas de síntesis.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

14 MAY. 1971

P.A.

Alberto de Eizaburu  
Por Orden

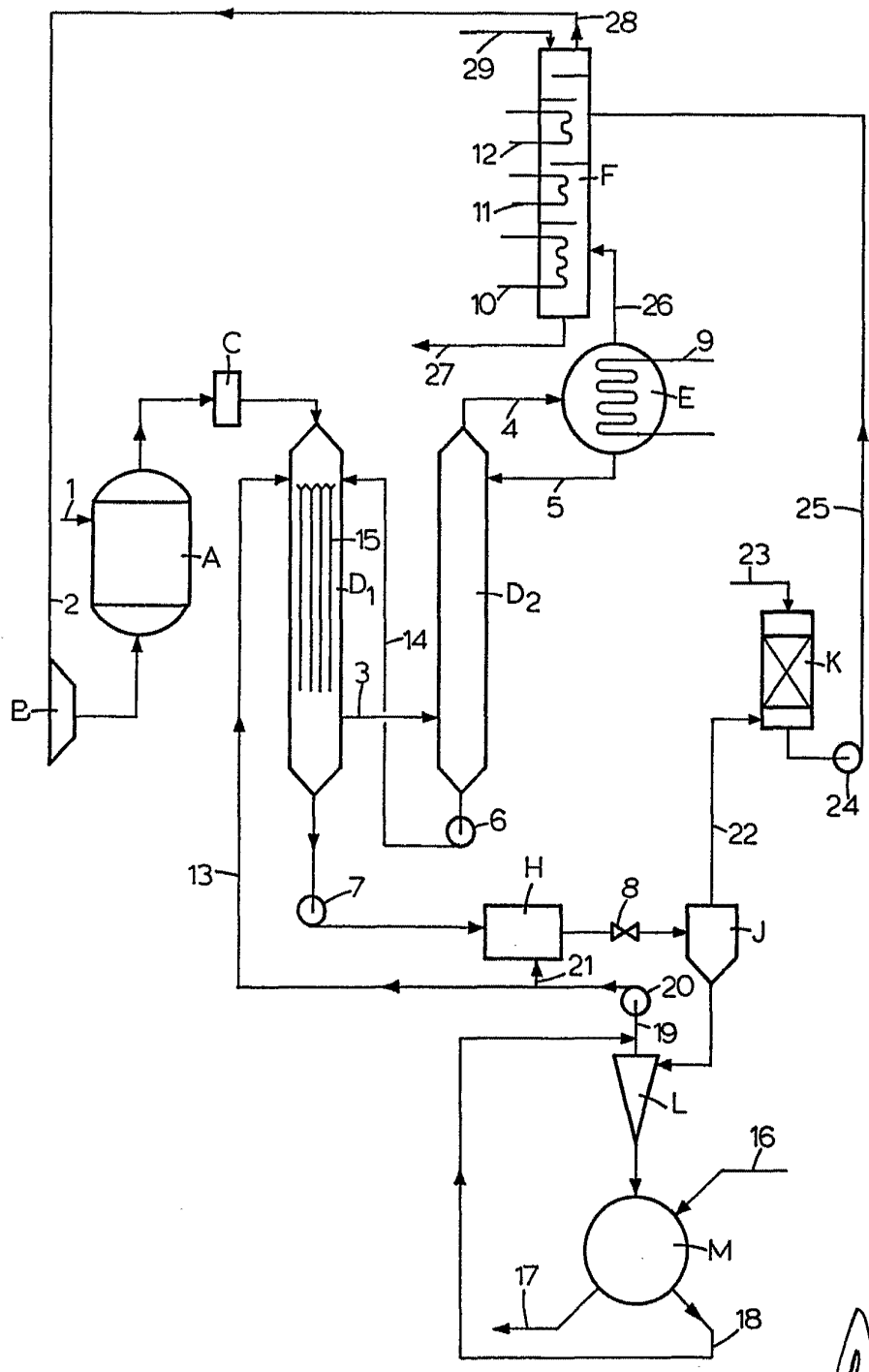
ME

11.5.71

MJP/-

389 828 <sup>27582</sup>

14 MAY 1977



Alberto de Elan...  
Per Federa