

20 JUL. 1978

ES

NUMERO

466.103

AI



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

FECHA DE PRESENTACION

18-1-1978

466,103

PATENTE DE INVENCION

|                        |                        |                |
|------------------------|------------------------|----------------|
| <b>30</b> PRIORIDADES: | <b>32</b> FECHA        | <b>33</b> PAIS |
| <b>31</b> NUMERO       |                        |                |
| 77/00509<br>77/00553   | 19-1-1977<br>20-1-1977 | Holanda<br>"   |

|                               |                                       |   |
|-------------------------------|---------------------------------------|---|
| <b>37</b> FECHA DE PUBLICIDAD | <b>31</b> CLASIFICACION INTERNACIONAL | <b>32</b> PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|                               | CO7D                                  |   |

**34** TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MELAMINA"

**31** SOLICITANTE (S)

STAMICARBON B.V. (2956 ES)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

P.O. Box 10, Geleen, Holanda

**32** INVENTOR (ES)

Rudolf VAN HARDEVELD

**33** TITULAR (ES)

**34** REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.971)

jga

POOR  
QUALITY

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de melamina por calentamiento de urea o de productos de descomposición térmica de la misma, en presencia de un catalizador y de amoníaco en un reactor provisto, por lo menos, con dos lechos de catalizador mantenidos en un estado fluidificado.

Se puede preparar melamina, evaporando urea líquida o sólida y haciendo pasar los gases resultantes, con un gas portador, a un lecho de catalizador fluidificado, mantenido a una temperatura comprendida entre 300 y 450°C, o haciendo pasar directamente la urea a dicho lecho de catalizador, fluidificado con un gas inerte y/o amoníaco. La mezcla gaseosa producida, que contiene la melamina, se descarga seguidamente y la melamina se separa de ella.

Se ha propuesto anteriormente realizar la reacción en un reactor que contiene dos lechos separados de material granular fluidificado. Así, de acuerdo con las memorias descriptivas de patentes de Estados Unidos 3.158.611, 3.095.416 y 3.152.128, se evapora la urea en una primera zona fluidificada y se descompone en un lecho de material que no favorece la conversión en melamina en las condiciones de reacción, y el vapor resultante se transfiere a una segunda zona que contiene catalizador fluidificado, en la cual se efectúa la conversión en melamina. De acuerdo con la memoria descriptiva de patente de Estados Unidos 3.332.947, el catalizador granular se carga con urea y con productos de descomposición de la misma, a una temperatura comparativamente baja, en una primera zona y, seguidamente, el catalizador cargado se transfiere a una segunda zona, en la cual reina una temperatura más alta y en la que se efectúa

túa la conversión en melamina. Los rendimientos obtenidos mediante tales procedimientos son considerablemente inferiores al 95%.

5 De acuerdo con la memoria descriptiva de patente holandesa 6.503.913, la reacción se efectúa en una primera zona de reacción, a una temperatura comprendida entre 370 y 450°C y en una segunda zona de reacción, a una temperatura comprendida entre 330 y 370°C, intercambiándose de una manera periódica o continua, entre las dos zonas, 10 una pequeña proporción del catalizador. Aunque se ha sugerido que, de esta manera, se mantiene durante un período prolongado la actividad y la selectividad del catalizador, los rendimientos obtenidos no exceden del 95%.

15 La presente invención está encaminada a un procedimiento de preparar melamina, en el cual puede mejorarse la selectividad del catalizador utilizado, y los rendimientos de melamina obtenidos pueden exceder del 95% de los valores teóricos e incluso posiblemente, aproximarse o alcanzar el equilibrio termodinámico, utilizando el calor de reacción liberado de la manera más eficaz posible. 20

La mejora del rendimiento en el procedimiento de acuerdo con la invención, se base en evitar que la urea no descompuesta entre en el lecho superior del reactor. Este efecto se consigue montando dicha división permeable al catalizador, la cual puede ser una rejilla, un plato perforado o un miembro equivalente, que suprime el mezclado axial del catalizador, y divide al catalizador en zonas fluidificadas superior e inferior. 25

30 Así la invención proporciona un procedimiento para preparar melamina, calentando urea o productos de des

composición térmica de la misma, en presencia de un catalizador y de amoníaco, en un reactor provisto, por lo menos, con dos lechos de catalizador mantenidos en un estado fluidificado, caracterizado porque la reacción se efectúa en un reactor provisto de una división permeable al catalizador, que divide al catalizador en una zona fluidificada inferior mantenida a una temperatura entre 325 y 425 °C, en la cual se introduce el material de alimentación, y en la cual se convierte una proporción principal en melamina, y en una zona fluidificada superior mantenida a una temperatura igual o mayor que la temperatura de dicha zona inferior, y en la cual dicha división permite un flujo de catalizador comprendido entre 5% y 75% del catalizador que fluiría si no estuviera presente dicha división.

El flujo de catalizador se expresa como la cantidad en peso de catalizador que pasa por el plano en cualquier dirección, por unidad de tiempo y por unidad de área superficial. El tiempo de permanencia medio del catalizador en la zona superior oscila entonces entre 5 y 2.000 segundos, en las condiciones de reacción usuales.

En el procedimiento de la invención, la mayor parte de la melamina se forma en la zona inferior. Sin embargo, los gases que fluyen desde esta zona contienen todavía productos de descomposición de urea, que se convierten en melamina en una reacción exotérmica, en la zona superior, que sirve como un segundo reactor. Debido al uso de una división permeable al catalizador, que suprime el mezclado axial, pero que permite algún intercambio de catalizador entre ambas zonas, el calor de reacción liberado en la zona superior puede ser absorbido por el catalizador

y transferido a la zona inferior, donde puede ser utilizado para la descomposición térmica de la urea. Sin embargo, si el intercambio es demasiado rápido, entran en la zona superior cantidades apreciables de partículas de catalizador cargadas con urea no convertida, y entonces la altura del lecho en la zona superior sería inaceptablemente grande para obtener el rendimiento deseado. Si existe un intercambio demasiado pequeño, en la zona inferior entra poca cantidad de catalizador que haya sido calentado por la reacción exotérmica en el lecho superior, y parte de este calor de reacción se pierde con el gas de reacción.

Si se hace uso de una división con una pequeña superficie libre, es decir un bajo flujo de catalizador, el balance térmico es menos favorable y tiene lugar una caída de presión. Si se hace uso de una rejilla con un gran área libre y, por lo tanto, un elevado flujo de catalizador, la mejora de rendimiento es solo escasa.

Las divisiones permeables al catalizador particularmente adecuadas, son aquellas que permiten un flujo de entre 10 y 50% de un flujo no impedido, a través de una superficie libre, en las condiciones de funcionamiento. El tiempo de permanencia del catalizador en la zona superior es, entonces, de 10 a 200 segundos.

La división entre las dos zonas del lecho fluidificado es, preferiblemente, una rejilla que puede ser plana, nervada u ondulada. Otros miembros equivalentes que pueden utilizarse, consisten en barras o tubos paralelos, deflectores o platos perforados. El intercambio de catalizador entre la zona inferior y la zona superior no solamente depende de la rejilla o miembro equivalente utilizados, si

no también del tipo de catalizador y de la velocidad del gas en el reactor.

La melamina se forma principalmente en la zona fluidificada inferior. Esta zona puede construirse y hacerse funcionar de la manera convencional. El tiempo de permanencia de los reaccionantes en esta zona puede estar comprendido, por ejemplo, entre 5 y 300 segundos.

La temperatura en la zona fluidificada inferior se mantiene dentro de un margen determinado, mediante miembros de intercambio de calor existentes en el reactor, a través de los cuales fluye un agente de transferencia de calor, por ejemplo, sal fundida. La temperatura en la zona inferior se mantiene a un valor comprendido entre 325 y 425°C, en particular entre 350 y 380°C. Dicha temperatura depende de la presión reinante en el reactor, estando acompañada preferiblemente una presión más alta, por una temperatura más alta.

Aunque se obtienen buenos resultados inyectando urea fundida directamente en el lecho fluidificado de la zona inferior, por cualquier punto, la urea puede introducirse en forma sólida o puede hacerse pasar a través de uno o más lechos de material inerte.

La zona superior funciona como una segunda zona de reacción y, por lo tanto, puede tener un volumen menor que la zona inferior. Si el reactor tiene el mismo diámetro en las regiones de la zona inferior y de la zona superior, la altura del lecho de catalizador fluidificado en la zona superior puede estar comprendida entre 0,2 y 5 metros. Para el valor más bajo de este margen, la mejora de rendimiento es solamente escasa mientras que con una gran

cantidad de catalizador en la zona superior, la mejora de rendimiento no necesita ser proporcionalmente mayor. Se obtienen buenos resultados si la altura del lecho de catalizador en la zona superior está comprendida entre 0,5 y 4,0 metros, más en particular entre 1,0 y 3 metros.

En el estado no fluidificado, la división está situada en el lecho de catalizador, por lo demás no dividido, o incluso ligeramente por encima de él. En el estado fluidificado, la parte alta del lecho de la zona inferior se prolonga justamente hasta por debajo de la rejilla u otra obstrucción, y una cantidad dada de catalizador fluidificado se encuentra por encima de la rejilla. La bibliografía menciona algunas fórmulas referentes a la altura del lecho fluidificado en la zona superior de un lecho de catalizador que ha sido dividido en dos zonas mediante una rejilla. Esta altura depende, entre otras cosas, de la forma del reactor, del área superficial libre de la rejilla, de la cantidad de catalizador, de las propiedades físicas del catalizador y de la velocidad del gas en el reactor; véase, entre otras fuentes, Canadian Journal of Chemical Engineering 51, páginas 573-577 (1973).

Si así se desea, pueden montarse en el lecho fluidificado, en la zona superior, miembros para redistribuir el gas. También es posible utilizar un reactor en el cual la zona superior tenga un diámetro diferente del de la zona inferior.

En funcionamiento, el tiempo de permanencia medio de los reaccionantes en la zona superior depende de la altura del lecho fluidificado en esta zona, y la velocidad del gas oscila entre 0,5 y 20 segundos. Generalmente, los

mejores resultados se obtienen para tiempos de permanencia comprendido entre 1 y 10 segundos.

La temperatura de la zona superior es igual o superior que la temperatura de la zona inferior y, usualmente, no excede de 450°C y, preferiblemente, se encuentra entre 350 y 400 °C.

En una realización preferida de un procedimiento para la preparación de melamina por conversión de urea a una presión y temperatura elevadas, en un lecho fluidificado de material catalíticamente activo, en presencia de un gas que contiene amoníaco, utilizado como gas fluidificante, se pulveriza urea fundida, junto con dicho gas fluidificante, a través de medios de entrada de alimentación, en un recipiente de reacción que contiene dicho lecho fluidificado, estando dividido dicho lecho fluidificado, por lo menos, por un miembro de división vertical, que se prolonga desde un nivel por encima de dichos medios de entrada de alimentación, hasta un nivel por debajo de la superficie superior del lecho fluidificado, para crear por lo menos dos zonas en una de las cuales por lo menos de dichas zonas, las partículas de catalizador ascienden junto con partículas de urea fundida y en otra de dichas zonas, por lo menos, las partículas de catalizador descienden, disponiéndose en la zona o zonas que contienen partículas de catalizador ascendentes, medios de intercambio de calor para suministrar calor a la reacción.

El medio de reacción es altamente corrosivo, en particular, en los puntos en los que hay presente urea no convertida. Las propuestas anteriores para evitar la corrosión mediante la introducción de la urea en el lecho

fluidificado por encima de los cambiadores de calor contenidos en él, tienen las desventajas de que por encima de la alimentación de urea debe haber presente todavía una cantidad de catalizador suficientemente grande, lo que requiere un recipiente de reacción grande, y de que la velocidad del gas debe ser baja, para conseguir una conversión satisfactoria (solicitud de patente holandesa 7305960).

En esta realización, la corrosión de los medios de intercambio de calor es significativamente menor que la corrosión experimentada por los medios de intercambio de calor instalados en un reactor convencional, sin un miembro divisor vertical. Además, la corrosión de otras piezas metálicas del reactor, en particular de la pared del reactor, y de cualquier placa de distribución de gas instalada en el fondo del reactor, es también disminuida. Esto hace posible emplear para la pared del reactor y para las piezas interiores, materiales estructurales más baratos.

La división vertical dentro del recipiente de reacción de acuerdo con la invención, puede efectuarse, por ejemplo, mediante un miembro divisor tubular abierto, dispuesto verticalmente dentro del recipiente de reacción, o mediante una o más placas en disposición diametralmente única. La división en más de dos zonas puede efectuarse mediante el uso de placas en intersección, o mediante una pluralidad de miembros divisores tubulares, de tal modo que se creen una o más zonas para las partículas de catalizador ascendentes, y que se cree una pluralidad de zonas para las partículas de catalizador descendentes, o a la inversa si se desea, que se creen un número de zonas igual para las partículas de catalizador ascendentes y descendentes. Si se

desea, el miembro o miembros divisores puede diseñarse de tal modo que pueden funcionar el mismo tiempo como medios de intercambio de calor.

Preferiblemente, el miembro divisor vertical es un tubo de diámetro uniforme, con extremos superior e inferior abiertos, que divide al lecho fluidificado en dos zonas concéntricas, conteniendo la zona central los elementos necesarios para el suministro de calor, y funcionando como una zona en la que el catalizador asciende.

El uso de la zona central como una zona de subida, tiene la ventaja de que es sencillo acomodar el cambiador de calor en el lecho de catalizador, y que la corrosión del reactor está substancialmente inhibida, puesto que la zona de subida, en la cual reinan las condiciones más corrosivas, está encerrada o rodeada por el miembro divisor tubular.

Entonces, las toberas de la urea favorecen el flujo de partículas de catalizador desde la zona de bajada hacia la zona de subida. Debido a que el miembro divisor, especialmente un tubo, no tiene función de sustentación, y a que la diferencia de presión entre las zonas es pequeña, la construcción puede ser ligera.

El miembro divisor puede ser instalado en el reactor en una posición fija o desmontable, siempre que no se estorbe indebidamente el flujo del catalizador. Por ejemplo, puede apoyarse sobre soportes de una placa de distribución de gas, o puede estar unido a la tapa del recipiente de reacción, o puede estar fijada a la pared interior del recipiente de reacción por medio de piezas de unión, o estar apoyado sobre protuberancias que sobresalen de dicha pared. El material estructural del miembro divisor puede

estar constituido, por ejemplo, por las diversas clases de acero inoxidable.

5 La cara inferior del miembro o miembros divisores se prolonga desde un nivel por encima de los medios de entrada de alimentación de la urea, dependiendo la distancia real del tipo de toberas para la urea utilizadas en los medios de entrada de alimentación y, usualmente, es entre 10 y 100 cm, preferiblemente, entre 25 y 60 cm.

10 La parte alta del miembro o miembros divisores se prolonga hasta un nivel en el lecho fluidificado por debajo de la superficie superior del mismo, de tal modo que las partículas de catalizador pueden ser transferidas fácilmente desde una zona a la otra. La distancia entre la parte alta del miembro divisor y la superficie superior del lecho fluidificado es, usualmente, de 10 cm por lo menos. 15 La longitud de dicho miembro es, preferiblemente, de 1 metro por lo menos.

20 El miembro divisor vertical está contenido por completo en el lecho fluidificado de la zona inferior. No debe prolongarse a través de la división que separa al catalizador en una zona superior y una inferior, puesto que se perderían por completo las ventajas de la invención.

25 La consecuencia sería que el rendimiento de melamina quedaría reducido, y que el efecto positivo del miembro divisor vertical sobre la supresión de la corrosión, se perdería.

30 Además, el efecto sinérgico de la combinación del miembro divisor horizontal y el vertical, desaparece. Este efecto reside en que dicha combinación hace posible tener una alimentación de urea superior de la que es posi-

ble con cada una de las divisiones solamente, mientras el rendimiento permanece igual o es superior, y no tiene lugar ninguna corrosión mensurable.

La aplicación del miembro divisor vertical favorece el mezclado en el lecho fluidificado, con lo que se transporta eficazmente calor desde los medios de intercambio de calor.

El área de la sección transversal de la zona o zonas con partículas de catalizador descendentes, puede estar comprendida entre un 5% y un 35% del área de la sección transversal libre total del recipiente de reacción y, preferiblemente, está comprendida entre 10 y 25% de dicha área total.

La proporción entre altura y diámetro de aquella parte del recipiente de reacción en la que se aloja el lecho de catalizador fluidificado que está dividida en zonas, puede estar comprendida entre 0,5 : 1 y 10 : 1 y, preferiblemente, está comprendida entre 1:1 y 5:1.

La proporción entre longitud y diámetro de un miembro divisor tubular está comprendida, preferiblemente, entre 1:1 y 10:1.

Se da preferencia a un procedimiento en el cual la zona superior se hace funcionar en condiciones substancialmente adiabáticas. En estas circunstancias, la temperatura de la zona superior está determinada por el grado de intercambio de catalizador entre la zona superior y la zona inferior que funciona isotérmicamente, y por las reacciones exotérmicas que tienen lugar. No se añade urea de nueva aportación a la zona superior. Sin embargo, es posible eliminar calor de la zona superior de otra manera, por ejem

plo, por medio de intercambio de calor.

En algunos casos, puede ser necesario restringir las dimensiones de la zona inferior, de tal manera que sea difícil encontrar acomodo a una superficie de calentamiento suficientemente grande. Entonces, puede utilizarse entre las zonas una división comparativamente abierta, y parte de la superficie de calentamiento total puede montarse en la zona superior. El calor aplicado en la parte alta será absorbido entonces por el catalizador y transferido a la zona inferior. Esto puede hacer disminuir ligeramente el rendimiento, pero es una ventaja el que la altura total del reactor pueda ser menor y que el volumen del lecho de catalizador de la zona inferior pueda ser más pequeño.

El nivel inferior del lecho fluidificado se crea, como es habitual, mediante un elemento de distribución de gas, por ejemplo una placa de distribución de gas, a través de la cual pasa el gas fluidificante. El flujo de dicho gas puede ser, debajo de la zona o zonas para que asciendan las partículas de catalizador, mayor que debajo de la zona o zonas para que descendan las partículas de catalizador (si es conveniente).

La urea se suministra en estado fundido, a través de una o más toberas, en particular toberas de dos fases, en los medios de entrada de alimentación. Tales toberas estén instaladas, preferiblemente, en la pared del recipiente de reacción, por encima de la placa de distribución de gas, con el fin de facilitar la instalación y el mantenimiento y de evitar su obstrucción por partículas de catalizador cuando se interrumpe o reduce el suministro de

gas fluidificante. Usualmente, tales toberas están colocadas en un punto situado entre 10 y 75 cm por encima del elemento de distribución de gas, de tal manera que no se pulverice directamente contra el elemento de distribución de gas, nada de urea fundida. Si hay presente un miembro divisor vertical, las toberas se disponen, preferiblemente, de tal manera que la pulverización de urea fundida se dirija horizontalmente o ligeramente hacia abajo, de tal modo que la punta de la llama denominada "llama de tobera" llegue hasta un punto por debajo de la zona o zonas de subida, mientras que la llama de tobera puede prolongarse a través de la zona o zonas destinadas a zona o zonas de bajada.

El gas que contiene amoníaco utilizado en el procedimiento de conversión, se utiliza como gas fluidificante y puede ser utilizado también como gas atomizador para la urea fundida. La proporción entre amoníaco y urea introducidos por el fondo del reactor pueden ser, por ejemplo, de entre 1 y 5 metros cúbicos (C.N.) de amoníaco por kg de urea, preferiblemente entre 1,5 y 2 m<sup>3</sup> (C.N.)/kg de dióxido de carbono. La velocidad del gas en el reactor, medida a lo largo de la zona inferior, puede variar entre 5 cm/segundo y 200 cm/segundo; en la mayor parte de los casos, se utilizan velocidades de gas comprendidas entre 20 cm/segundo y 70 cm/segundo.

El catalizador puede ser cualesquiera de los catalizadores bien conocidos, utilizados en la producción de melamina a partir de urea, por ejemplo, óxido de aluminio, óxido de aluminio sobre óxido de silicio, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de zirconio, fosfato de bo-

ro o fosfato de aluminio, o una mezcla de los mismos. El término "catalizador" o "material catalíticamente activo" denota aquí cualquier substancia que favorece la conversión de urea en melamina, en las condiciones de reacción.

5 Usualmente, en la parte alta del recipiente de reacción se aloja un ciclón para separar las partículas de catalizador sólidas desde los gases de reacción, y el cual está montado con un tubo de bajada para el retorno de las partículas al lecho de catalizador. En una realización particular de acuerdo con la invención, el tubo de bajada termina en la parte alta de la zona de flujo descendente de las partículas de catalizador.

10 En una realización del procedimiento de acuerdo con el presente estado de la técnica, el tubo de bajada debe prolongarse hasta el fondo del lecho fluidificado, ya que, de otro modo, pueden surgir problemas de fluidificación. Una consecuencia es, sin embargo, que el ciclón debe colocarse a una considerable altura por encima del lecho, para superar la diferencia de presión que es resultado de la diferencia de densidad entre las partículas de catalizador en el lecho y en el tubo de bajada.

15 En una realización especial de acuerdo con la invención, no se tropieza con este problema, de tal modo que es suficiente con un tubo de bajada menos largo y el reactor puede ser considerablemente menos alto.

20 La invención se explicará ahora con referencia a la figura, sin que esté restringida a ella.

25 En la figura, que representa un reactor en el cual se puede realizar el procedimiento de la invención, las figuras tienen las siguientes referencias:

1. reactor
2. tobera de la urea
3. tobera de la urea
4. tobera de alimentación del gas fluidificante
5. placa de distribución del gas fluidificante
6. tubos del cambiador de calor
7. plato perforado
8. tubos del cambiador de calor
9. ciclón eliminador del polvo
10. tubo de bajada
11. descarga de gas de síntesis
12. miembro de separación vertical

En el reactor 1, la urea se inyecta a través de las toberas (1, 2), junto con  $\text{NH}_3$ , en un lecho fluidificado de partículas de catalizador. El lecho se fluidifica por medio de  $\text{NH}_3$  distribuido a lo largo de la sección transversal del reactor mediante la tobera de alimentación 4 y la placa 5 de distribución de gas. El lecho fluidificado se mantiene a la temperatura deseada por medio de los tubos 6 del cambiador de calor, los cuales se muestran aquí esquemáticamente.

Los tubos del cambiador de calor están montados dentro de un miembro de separación vertical (12) de forma tubular.

El reactor 1 está dividido en dos secciones por el plato perforado 7, por encima del cual están dispuestos los tubos 8 del cambiador de calor.

En la parte alta del reactor 1 hay un ciclón 9 para la eliminación de polvo, a fin de separar el polvo del catalizador desde los gases de reacción. El polvo de

catalizador recuperado aquí, se devuelve al lecho de catalizador inferior, a través del tubo de bajada 10. Los gases de reacción salen del reactor a través del miembro de descarga 11.

5

Se proporcionan los siguientes ejemplos:

Ejemplo I

10

La preparación de melamina se realizó en un reactor de lecho fluidificado, cilíndrico, con un diámetro interno de 1,45 metros y una altura total de 15 metros. El catalizador se fluidificó alimentando amoníaco a través de una placa de distribución de gas equipada con toberas, y se calentó mediante los tubos de intercambio de calor en el reactor, por los cuales fluía sal fundida. Se alimentó urea líquida al reactor, directamente por encima de la placa de distribución de gas, por debajo del cambiador de calor, por medio de toberas de dos fases, utilizando amoníaco como gas atomizador. La melamina se aisló del reactor de una manera conocida. A una altura de 6 metros por encima de la placa de distribución de gas, estaba montado en el reactor un plato perforado con un área superficial libre de 40%, de tal manera que se había reducido el flujo de catalizador hasta aproximadamente un 10%, del flujo sin el plato perforado. Para contenidos de catalizador de 5.800 kg, se midió una altura de lecho de 1,7 metros en el segundo reactor, por encima del plato perforado. Las toberas de dos fases alimentaron 644 g de urea por segundo, con 405 g de amoníaco por segundo como gas atomizador. El gas de fluidificación alimentado era 401 g por segundo de amoníaco, de tal modo que la proporción de amoníaco/urea era de 1,8 metros cúbicos (C.N.)/kg de urea. El catalizador era 0,40 kg

15

20

25

30

4028

de urea por hora y por kg de catalizador. Las condiciones de reacción eran una presión absoluta de 6,5 atmósferas absolutas, y una temperatura máxima de 390°C, medida en el lecho del segundo reactor. Como resultado de las reacciones exotérmicas en el lecho del segundo reactor, que funcionaba adiabáticamente, la temperatura en el lecho del segundo reactor era 1,5°C más alta que la temperatura de la zona inferior. El rendimiento de la conversión de la urea anhídrica en melamina, ascendió a 98,7% del valor teórico.

#### Ejemplo II

Se realizaron en el reactor descrito en el Ejemplo I, una serie de ensayos A-F, en los cuales se variaron varias cantidades. Además, se efectuaron en este reactor dos ensayos G, y H, mientras el lecho por encima del plato perforado estaba provisto con un cambiador de calor que suministraba aproximadamente el 25% del calor total que había de ser alimentado al reactor. El ligero aumento de la diferencia de temperatura entre los lechos de catalizador de las zonas superior e inferior, indica un eficaz transporte de catalizador y, por lo tanto, de calor, entre los dos lechos de catalizador. Los resultados de estos ensayos se exponen en la tabla que se acompaña,

| Ensayo | Urea       | Atomización de amoníaco | Fluidificación | NH <sub>3</sub> /urée      | Catalizador | Altura del lecho de la zona superior | P atmósferas absolutas | T de la zona superior | T inferior/superior | Rendimiento | Tiempo de permanencia del catalizador en la zona superior |
|--------|------------|-------------------------|----------------|----------------------------|-------------|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|-------------|---|
|        | g/se-gundo | g/se-gundos             | g/se-gundos    | m <sup>3</sup> (C.N.) / kg | kg          | m                                    |                        | °C                    | °C                  | %           | Segundos  |
| A      | 660        | 390                     | 476            | 1,7                        | 5600        | 0,5                                  | 6,4                    | 390                   | 7                   | 96          | 9   |
| B      | 660        | 395                     | 480            | 1,7                        | 6100        | 1,0                                  | 6,3                    | 390                   | 5                   | 99,5        | 20  |
| C      | 660        | 400                     | 470            | 1,7                        | 6800        | 2,0                                  | 6,5                    | 391                   | 6                   | 99,5        | 40  |
| D      | 665        | 400                     | 466            | 1,7                        | 7400        | 2,7                                  | 6,4                    | 391                   | 3,5                 | 99,0        | 54  |
| E      | 650        | 352                     | 571            | 1,9                        | 6800        | 1,6                                  | 6,4                    | 380                   | 4                   | 97,5        | 31  |
| F      | 652        | 395                     | 535            | 1,9                        | 7000        | 1,6                                  | 6,4                    | 401                   | 6                   | 98,9        | 31  |
| G      | 640        | 400                     | 330            | 1,5                        | 7800        | 3,0                                  | 6,4                    | 390                   | 7                   | 99,0        | 55  |
| H      | 760        | 400                     | 420            | 1,4                        | 7000        | 1,8                                  | 6,5                    | 390                   | 10                  | 99,3        | 34  |

12

Ejemplo III

Un tubo que tenía un diámetro de 1,30 m y una longitud de 5,20 m, se instaló concéntricamente en un recipiente de reacción, de lecho fluidificado, cilíndrico, provisto en el fondo de una placa de distribución de gas, por debajo de la cual se alimentaba amoníaco como gas fluidificante. El diámetro interior del reactor era de 1,45 m. En la pared del reactor se instalaron toberas de dos fases, para la pulverización de la urea, 0,20 m por encima de la placa de distribución de gas y 0,40 m por debajo del borde inferior del tubo. En las condiciones de funcionamiento, las llamas de tobera de las toberas alcanzaban a un punto por debajo de la abertura inferior del tubo. El tubo encerraba también los haces de cambiadores de calor para el suministro de calor. Los tubos más inferiores estaban situados 0,80 m por encima de las toberas de la urea. A una distancia de 6,60 m por encima de la placa de distribución de gas, estaba montada en el reactor una placa tamizadora que tenía un área superficial libre del 40%. El reactor se cargó con 6.000 Kg de catalizador de sílice-alúmina, cantidad suficiente para proporcionar una altura de lecho de 9,0 metros por encima de la placa de distribución de gas, en las condiciones de funcionamiento. Se alimentó urea a la velocidad de 940 g de urea por segundo, con 200 g de amoníaco por segundo como gas atomizador, y 1.000 g de amoníaco por segundo como gas de fluidificación. La presión absoluta en el reactor era de 6,5 atmósferas y la temperatura se mantuvo a 385°C.

En estas condiciones, la eficacia de la conversión de urea anhídrica en melamina fue del 97,5% del valor

teórico.

Después de un período de funcionamiento de 6 meses, durante el cual se varió el suministro de urea entre 300 y 950 g/segundo y la proporción de amoníaco/urea se varió entre 1,4 y 3,4 metros cúbicos (C.N.) de  $\text{NH}_3$ /kg de urea, el reactor se paró y se vació. Al inspeccionarlo no se observó corrosión apreciable en forma de corrupción del espesor de pared o de picadura de los tubos del cambiador de calor, ni de otras piezas metálicas del reactor, las cuales estaban hechas de acero al cromo-níquel (18-8).

En un recipiente de reacción de lecho fluidificado convencional, en el cual la distancia entre las toberas de urea y los tubos de cambiador de calor superpuestos era de 0,20 metros, se observó, después de un período de funcionamiento de 6 meses, una corrosión en forma de picadura de los tubos hechos de acero al cromo-níquel (18-8).

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la urea se pulverizó por medio de toberas, con una llama de tobera de entre 0,7 y 1,0 metros. En el reactor convencional, se hizo uso de varios centenares de toberas, con una longitud de llama de 0,2 metros, de tal manera que la proporción entre la longitud de llama y la distancia hasta los tubos de cambiador de calor, era la misma en ambos casos.

25

30

4028

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5  
10  
15  
20  
25  
30

1ª.- Un procedimiento para preparar melamina por calentamiento de urea o de productos de descomposición térmica de la misma, en presencia de un catalizador y de amoníaco, en un reactor provisto, por lo menos, de dos lechos de catalizador, mantenidos en un estado fluidificado, caracterizado porque la reacción se efectúa en un reactor provisto de una división permeable al catalizador, que divide al catalizador en una zona fluidificada inferior, mantenida a una temperatura entre 325 y 425°C, en la que se introduce el material de alimentación y en la que una proporción principal se convierte en melamina, y una zona fluidificada superior, mantenida a una temperatura igual o superior que la temperatura de dicha zona inferior, y en la que dicha división permite un flujo de catalizador de entre el 5% y el 75% del catalizador que fluiría si no estuviera presente dicha división.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual dicha división permite un flujo de catalizador de entre 10% y 50% del catalizador que fluiría si no estuviera presente dicha división.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, o reivindicación 2ª, en el cual la temperatura de dicha zona superior se mantiene a un nivel más alto que la temperatura de dicha zona inferior.

4a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1a a 3a, en el cual la reacción en dicha zona superior se efectúa en condiciones substancialmente adiabáticas.

5 5a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1a a 4a, en el cual el tiempo de permanencia medio de los reaccionantes en dicha zona superior, es de 0,5 a 20 segundos.

10 6a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1a a 5a, en el cual el tiempo de permanencia medio de los reaccionantes en dicha zona superior, es de 1 a 10 segundos.

15 7a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1a a 6a, caracterizado porque se pulveriza urea fundida a través de medios de entrada de alimentación, en dicha zona inferior, estando dividida dicha zona inferior, por lo menos, por un miembro divisor vertical que se prolonga desde un nivel por encima de dichos medios de entrada de alimentación, hasta un nivel por debajo de la superficie superior del lecho fluidificado, para crear por lo menos dos zonas, por lo menos en una de las cuales de dichas zonas, las partículas de catalizador ascienden junto con partículas de urea fundida, y por lo menos en otro de dichas zonas, las partículas de catalizador descien-  
20 den, disponiéndose en la zona o zonas que contienen partículas de catalizador ascendentes, medios de intercambio de calor para suministrar calor a la reacción.

25 8a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7a, en el cual el miembro divisor es un miembro tubular de extremos abiertos, de diámetro uniforme, montado  
30

concéntricamente en el reactor.

5 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8ª, en el cual la zona central creada por dicho miembro tubular, funciona como una zona con partículas de catalizador ascendentes.

10 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8ª o reivindicación 9ª, en el cual la proporción de longitud a diámetro de dicho miembro tubular, es entre 1:1 y 10:1.

15 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7ª a 10ª, en el cual el área de la sección transversal total de la zona o zonas para las partículas de catalizador descendentes, es entre el 5% y el 35% del área de la sección transversal del recipiente de reacción.

20 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7ª a 11ª, en el cual el área total de la zona o zonas para las partículas de catalizador descendentes, es entre el 10% y el 25% del área de la sección transversal del recipiente de reacción.

25 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7ª a 12ª, en el cual la distancia desde los medios de entrada de alimentación hasta el fondo de dicha zona o zonas, es entre 10 y 100 cm.

30 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7ª a 13ª, en el cual la distancia desde la parte alta de dicha zona o zonas, hasta la parte alta de dicho lecho fluidificado, es de 10 cm por lo menos.

35 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquier

re de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el cual en la parte alta del recipiente de reacción, está montado un ciclón para la separación de las partículas de catalizador desde los gases de reacción, terminando el tubo de bajada de dicho ciclón, en la parte alta de la zona de flujo descendente de las partículas de catalizador.

16ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, en el cual la temperatura de dicha zona inferior es entre 325 y 380°C, y la temperatura de dicha zona superior, es entre 350 y 400°C.

17ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 16ª, en el cual la presión en el reactor es entre 5 y 12 atmósferas absolutas.

18ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MELAMINA.

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

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

Madrid, 10. FEB. 1978

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder

