



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 686**

51 Int. Cl.:
C07D 251/60 (2006.01)
C07D 251/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09160056 .9**
96 Fecha de presentación : **12.05.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2119711**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.11.2009**

54 Título: **Procedimiento mejorado para la purificación de melamina e instalación para ello.**

30 Prioridad: **13.05.2008 IT MI08A0861**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.11.2011

73 Titular/es: **Eurotecnica Melamine, Luxembourg
Zweigniederlassung in Ittigen
c/o Peter Muntwyler Fursprecher und Notar
Talgut-Zentrum 19
3063 Ittigen, CH**

72 Inventor/es: **Noe', Sergio y
Santucci, Roberto**

74 Agente: **De Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 367 686 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

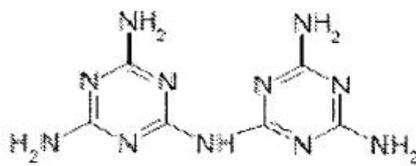
DESCRIPCIÓN

Procedimiento mejorado para la purificación de melamina e instalación para ello

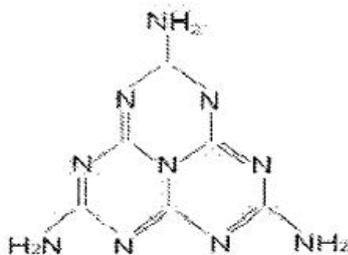
5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la purificación de melamina y a una instalación para ello. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de melamina producida mediante síntesis a partir de urea y, más específicamente, un procedimiento que permite que una parte de las impurezas formadas en la síntesis o durante las manipulaciones posteriores de la melamina sean reconvertidas en melamina.

10 De hecho, es conocido que, en la síntesis de melamina a partir de urea, se forman subproductos de reacción intermedios que ejercen una influencia sobre la pureza de la melamina. Los más importantes entre estos productos de reacción intermedios son amelina y amelida, normalmente indicadas como oxiaminotriazinas (OATs), cuya presencia en el producto en cantidades mayores que 500-1.000 ppm es perjudicial para la formación posterior de resinas basadas en melamina-formaldehído.

15 Además de las OATs, durante la reacción y en dirección descendente e la misma, bajo condiciones particulares de presión parcial recudida de amoníaco, se forma otra categoría de subproductos debido a la reacción de condensación de diversas moléculas de melamina unas con otras la posterior liberación de una o más moléculas de amoníaco. Estos subproductos son conocidos con el nombre colectivo de policondensados. Ejemplos de policondensados son melam y melem, por mencionar solamente los más comunes de estos, caracterizados por las siguientes estructuras moleculares:



Melam



Melem

20 Cuanto menor es la presión parcial de amoníaco, mayor la temperatura y mayor el tiempo de residencia de la melamina bajo las condiciones anteriores, mayor es la formación de policondensados.

Como las OATs, también estos productos son perjudiciales para el uso posterior de melamina en la formación de resinas mediante condensación con formaldehído. Un nivel de policondensados menor que 1.000 ppm en el producto final representa un límite aceptable para el producto.

25 Están disponibles reacciones que conducen a la formación de policondensados. Debido a la acción del amoníaco, no solamente son eliminados los policondensados, sino que como estos son transformados nuevamente en melamina, se obtiene también una recuperación del rendimiento global del procedimiento.

Sin embargo, las condiciones de funcionamiento que permiten que se alcance este objetivo son extremadamente

onerosas económicamente, ya que requieren el tratamiento de melamina fundida a presiones parciales de amoníaco mayores que 250 bares, preferentemente mayores que 400 bares, para obtener una melamina que tenga una pureza aceptable.

5 Las condiciones de transformación de policondensados en un entorno de amoníaco acuoso, por otra parte son más suaves y económicamente más favorables.

10 La mayoría de los procedimientos de síntesis de melamina que están industrialmente en funcionamiento incluyen la recuperación, en un medio acuoso, de la melamina en bruto que sale del reactor de síntesis. El procedimiento consiste en alimentar el producto de reacción, que consiste en una fase líquida, melamina en bruto y una fase acuosa que consiste principalmente en NH_3 y CO_2 , a un aparato de contacto adecuado (torre Quench, o simplemente Quench) en el que dicho producto de reacción es enfriado en presencia de agua en la que se disuelve la melamina en bruto, junto con parte de la fase gaseosa. Al mismo tiempo, la presión es reducida desde la presión de la reacción (por encima de 70 bares) hasta una presión normalmente inferior a 25 bares, correspondiente a una temperatura de equilibrio termodinámico, inferior a 165°C , con el fin de limitar fenómenos de corrosión.

15 Seguidamente se forma una fase gaseosa que contiene NH_3 , CO_2 y vapor de agua a continuación de esta operación, junto con una fase acuosa líquida que contiene, en solución, además de NH_3 y CO_2 correspondientes al equilibrio termodinámico, melamina, OATs, policondensados, urea sin reaccionar y otras impurezas menores. El contenido de melamina en la fase líquida puede variar de 5 a 15% en peso, mientras que las OATs están presentes en el intervalo de 0,1-0,4% en peso. En particular, los policondensados están presentes en la solución acuosa en una relación que varía en el intervalo de 1:30 a 1:60 en peso con respecto a la melamina y su estado físico (solución o suspensión) depende de las condiciones particulares de temperatura y de la concentración de amoníaco adoptada.

20 Al someter la solución/suspensión que sale del dispositivo Quench a la acción del amoníaco, los policondensados son transformados en melamina. Cuanto mayor es la concentración de CO_2 en la fase líquida, más lenta es esta transformación, requiriendo así tiempos de contacto muy elevados para alcanzar un grado de transformación de policondensados compatible con los requisitos específicos de pureza de la melamina.

25 Para estos fines, en la práctica industrial, la solución/suspensión anterior es sometida, con o sin la adición de amoníaco adicional, a un tratamiento a una temperatura normalmente inferior a 165°C durante un período de tiempo suficiente que varía desde una hasta varias horas. Esta operación requiere volúmenes considerables para el tratamiento que, debido a las condiciones de temperatura y presión y a la naturaleza del material sometido al tratamiento, requiero el uso de aceros inoxidable particulares, teniendo las láminas un grosor considerable y, por lo tanto, costes elevados. Durante este tratamiento, hay también una pérdida no deseada de producto debido a la reacción de hidrólisis simultánea de melamina con agua y la formación de OATs. Cuanto mayor es la temperatura y más largo el tratamiento usado para la reducción de los policondensados, mayor es esta pérdida.

30 Un procedimiento mejorado para la separación de policondensados presentes como impurezas en la melamina producida por la pirólisis de urea se describe en la patente de EE.UU. 6.774.234 (US'234) del mismo solicitante.

35 El procedimiento incluye la disolución de melamina en bruto en un entorno acuoso en el aparato Quench, la posterior separación de CO_2 hasta una concentración menor que 0,5% en peso, seguida de la reacción con el amoníaco añadido en una cantidad de 5-25% en peso, a una temperatura que varía en el intervalo de 100 a 250°C durante unos pocos minutos. Se recupera una solución del tratamiento anterior que tiene una concentración de policondensados menor que 1.000 ppm, normalmente menor que 100 ppm, a partir de la cual puede ser seguidamente cristalizada la melamina.

40 El documento WO 01/36397 describe un procedimiento para la purificación de melamina, que deriva de urea, según un procedimiento no catalítico a presión elevada, por medio de la transformación de policondensados y otros subproductos, subproductos que derivan de la síntesis de melamina, que comprende las siguientes etapas: disolver en agua la melamina en bruto que contiene policondensados y otros subproductos de la síntesis de melamina, someter esta solución a un tratamiento capaz de separar CO_2 disuelto, limitar su concentración a un valor inferior a 0,5% p, someter la solución de melamina en bruto a la acción de amoníaco y recuperar una solución que tiene una concentración de policondensados inferior a 1000 ppm.

45 Incluso aunque el presente estado de la técnica es capaz de purificar melamina a partir de OATs y policondensados a niveles aceptables, hay la necesidad de actuar a concentraciones elevadas de amoníaco y temperaturas relativamente elevadas con los consecuentes costes de inversión y consumo de energía elevados.

50 La presente invención tiene el objetivo de resolver los problemas anteriormente mencionados en la purificación de melamina.

Por lo tanto, un primero objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la purificación de melamina obtenida mediante síntesis a partir de urea, que comprende las siguientes etapas:

- a) poner en solución la melamina en bruto, que contiene impurezas de policondensados y otros subproductos de la reacción de síntesis, obteniendo una solución/suspensión en la que están dispersados los productos insolubles;
- 5 b) someter la solución/suspensión así obtenida a un tratamiento para separar el CO₂ disuelto, reduciendo su concentración hasta valores inferiores a 0,5% en peso;
- c) tratar la solución/suspensión obtenida en la etapa b), que tiene un contenido de CO₂ menor que 0,5% en peso, con amoníaco en una cantidad que varía en el intervalo de 1 a 15%, preferentemente de 3 a 9% en peso, a una temperatura que varía en el intervalo de 110 a 180°C, preferentemente de 130 a 140°C;
- 10 c) Poner en contacto la solución procedente de la etapa c) con un catalizador sólido, que consiste en un lecho de carbón activado, bajo las mismas condiciones que en la etapa c).

Al final de la etapa d), la concentración de policondensados en la solución de melamina se reduce hasta valores menores que 100 ppm en peso.

- 15 El solicitante ha encontrado sorprendentemente que es posible superar los inconvenientes observados en el estado de la técnica, sometiendo la solución/suspensión de melamina a un tratamiento de digestión con NH₃, bajo condiciones mucho más suaves con respecto a las previstas en el documento US'234, siguiendo el tratamiento anterior con una fase de acabado en un soporte catalítico sólido que funcione bajo condiciones inalteradas de temperatura y concentración de NH₃. En particular, se ha observado que la combinación de los dos tratamientos anteriores (digestión y acabado), bajo condiciones adecuadas, permite la reacción de los policondensados en
- 20 solución/suspensión hasta valores de menos de 100 ppm, operando a una temperatura inferior con respecto a los procedimientos conocidos de la técnica, reduciendo así también la formación de OATs. Puede ser obtenida melamina que tiene una pureza elevada a partir de la solución así purificada, mediante cristalización y posterior secado, con ventajas considerables en términos de costes y consumos.

- 25 En la etapa a) del procedimiento, la melamina en bruto se pone en solución, es decir, se disuelve en agua. La melamina contiene impurezas de policondensados y otros subproductos de la reacción de síntesis, que pueden permanecer en suspensión, ya que tienen una baja solubilidad.

- La reducción del contenido de CO₂ en la etapa b) se obtiene preferentemente realizando un barrido con un gas inerte, en que gas inerte significa un gas que es inerte con respecto a los componentes de la solución/suspensión. El gas usado para el barrido de la solución/suspensión es preferentemente vapor de agua. Al someter a
- 30 solución/suspensión de melamina en bruto procedente del dispositivo Quench a una operación de barrido con vapor, el NH₃ y CO₂ disueltos en la misma son casi completamente eliminados. La operación se efectúa con el fin de rebajar la concentración residual de CO₂ en la solución/suspensión de melamina hasta un valor inferior a 0,5% en peso.

- 35 Se añade amoníaco a dicha solución/suspensión de melamina en bruto descarbonatada en una cantidad de 1-15% en peso, preferentemente 3-9% en peso, a una temperatura de 110-180°C, preferentemente a una temperatura de 130-140°C y a la correspondiente presión de equilibrio. Al mantener el sistema bajo estas condiciones durante un período de tiempo entre 10 y 30 minutos, preferentemente menos de 15 minutos, los policondensados presentes en la solución/suspensión original son convertidos en melamina por encima de un 70% de su valor original.

- 40 Una fase fundamental del procedimiento según la presente invención es la etapa d), es decir, el tratamiento de acabado en el que la solución procedente de la etapa c) se pone en contacto con un catalizador sólido bajo las mismas condiciones de la etapa c). La etapa d) se efectúa con un catalizador sólido que consiste en un lecho de carbón activado. Aunque esta etapa de acabado está dirigida a completar la transformación de los policondensados que permanecen tras el tratamiento de digestión con amoníaco, es capaz de separar también otras posibles impurezas solubles y/o insolubles, presentes en la solución, con una mejora en el color final del producto.

- 45 La transformación total de los policondensados en el catalizador sólido, en particular sobre carbón activado, puede estar precedida por una etapa de filtración mecánica dirigida a retener otras posibles impurezas insolubles presentes en la solución procedentes de la etapa c) anteriormente mencionada. Si están presentes, la etapa de filtración mecánica ayuda a evitar o al menos ralentizar la posible desactivación del lecho del catalizador sólido, preferentemente carbón activado, debido a un bloqueo mecánico puro.

- 50 El procedimiento según la presente invención puede comprender también una segunda etapa de filtración mecánica

de la solución que contiene melamina, en dirección descendente del tratamiento de acabado en el lecho de carbón activado, con el fin de retener y separar cualesquiera posibles impurezas sólidas todavía presentes, que comprendan residuos del catalizador.

5 Un objeto adicional de la presente invención se refiere a una instalación para efectuar el procedimiento de purificación mecánica, que comprende:

- una columna para el tratamiento con amoníaco en fase líquida de una solución/suspensión de melamina en bruto que contiene impurezas de policondensados y otros subproductos de la reacción de síntesis de melamina;

- un lecho catalítico de carbón activado para completar la transformación de los policondensados presentes en la solución/suspensión de melamina en bruto procedente de la columna para el tratamiento con amoníaco.

10 La columna para el tratamiento con amoníaco de la solución/suspensión de melamina en bruto que contiene impurezas de policondensados y otros subproductos de la reacción de síntesis puede consistir en una torre convencional que tenga una relación de altura/diámetro mayor que 2.

El lecho catalítico con en el que se pone en contacto la solución/suspensión de melamina en bruto en la fase de acabado del procedimiento de purificación es un lecho de carbón activado.

15 En una realización preferida, la instalación comprende también medios de filtración mecánica para separar las impurezas que permanecen en suspensión en la solución procedente de la columna de tratamiento con amoníaco. Estos medios, por ejemplo, un lecho de material inerte sólido, se colocan en dirección ascendente del lecho catalítico y están funcionalmente conectados a la columna desde la que reciben la solución tratada con amoníaco. La filtración mecánica de la solución no solamente purifica la melamina reteniendo las impurezas sólidas insolubles, sino que contribuye también a evitar bloqueos del lecho catalítico y, consecuentemente, retrasa su inactivación.

20 La instalación puede comprender también medios mecánicos adicionales de separación (filtro de seguridad) funcionalmente conectados al lecho catalítico, desde el que reciben la solución que contiene melamina con el fin de retener cualesquiera posibles impurezas sólidas todavía presentes después del tratamiento en el lecho catalítico, que comprendan posibles residuos del catalizador.

25 Con respecto a los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, el procedimiento según la presente invención y la instalación relativa para efectuarlo, permite que las impurezas de policondensados se eliminen de la solución acuosa que contiene la melamina que va a ser cristalizada, en un tiempo convenientemente corto (menos de 40 minutos) y con un consumo reducido de NH_3 , con un ahorro consecuente de vapor para su recuperación en las fases posteriores del procedimiento de producción de melamina.

30 Las condiciones del procedimiento para la purificación de melamina, que son mucho más suaves que las de los procedimientos de purificación conocidos, conducen también a un aumento del rendimiento global del procedimiento de producción de melamina, ya que es posible operar a temperaturas de tratamiento mucho más bajas con respecto a los del presente estado de la técnica. De hecho, bajo las condiciones de tratamiento óptimas, se reduce considerablemente la formación de OATs por la hidrólisis de melamina.

35 Se proporcionan algunos ejemplos de aplicación para una mejor ilustración de los objetivos y ventajas de la presente invención, pero no se debe considerar en modo alguno que representan una limitación del alcance de las reivindicaciones.

Ejemplo 1

Una solución procedente del dispositivo Quench y que tiene la siguiente composición (en peso):

40	H_2O	68,5%
	Melamina	10%
	OATs	0,3%
	Policondensados	0,23%
	Urea	0,47%
	NH_3	16,7%
	CO_2	3,8%

se sometió a un barrido con vapor efectuado a 5 bares y 160°C (valores del fondo de la columna), permitiendo que

se obtenga una solución descarbonatada que tiene la siguiente composición (nuevamente en peso):

H ₂ O	88,7%
Melamina	9,5%
OATs	0,32%
Policondensados	0,24%
Urea	0,4%
NH ₃	0,51%
CO ₂	0,33%.

5 Se añadió una cantidad de amoníaco igual a 4% en peso a esta solución, disminuyendo simultáneamente la temperatura hasta un valor de 140°C. La solución seguidamente fue alimentada a la instalación según la presente invención, comprendiendo sucesivamente: una columna para un tratamiento con NH₃, un dispositivo de filtración mecánica, un lecho de carbón activado y finalmente un filtro de seguridad. En la fase de tratamiento con NH₃, la solución que contiene melamina se deja en reposo en el interior de la columna durante 15 minutos. La primera filtración mecánica, el tratamiento de acabado en el lecho de carbón activado y la filtración por medio del filtro de seguridad se efectuaron manteniendo la solución que contiene melamina bajo las mismas condiciones de temperatura y concentración de amoníaco que en la columna de tratamiento con amoníaco. La etapa de acabado en carbón activado y la filtración previeron la residencia de la melamina bajo las condiciones anteriores durante 20 minutos adicionales.

15 A la salida de la instalación, se observa la desaparición total de los policondensados, estando su concentración por debajo del límite analítico del método de detección usado (espectrofotometría ultravioleta) y, por lo tanto, por debajo de 10 ppm. Debido a la residencia de la solución acuosa bajo condiciones de 140° en presencia de 4% en peso de NH₃ durante el período de tiempo indicado, la melamina experimenta la reacción de hidrólisis que lleva el valor de las OATs desde el inicial de 33.300 ppm hasta el final de 43.300 ppm con respecto a la melamina. Durante el tratamiento, por lo tanto, se registra una pérdida de melamina debida a la hidrólisis igual a 1% en peso.

20 La recuperación del amoníaco añadido para alcanzar el 4% en peso requerido por el tratamiento, que se efectúa sobre el líquido madre de cristalización, requiere un consumo de vapor igual a 4.260 kg por cada tonelada de melamina producida.

El color de la melamina cristalizada y secada según los métodos conocidos de la técnica demuestra ser inferior al valor de 10 según la escala APHA.

Ejemplo 2 (comparativo)

25 La solución descarbonatada del Ejemplo 1 se trató según lo que se describe en la patente US'234. Se añadió amoníaco a la solución hasta una concentración de 13% en peso aproximadamente y seguidamente se alimentó a una columna adecuada para un tratamiento con amoníaco a una presión de 25 bares y una temperatura de 172°C.

30 El tiempo de residencia en esta columna fue de 15 minutos adicionales, aproximadamente, y la concentración de policondensados a la salida de la columna demostró ser inferior al límite analítico del método de detección usado (espectrofotometría ultravioleta) (es decir, inferior a 10 ppm).

La solución procedente de la columna de tratamiento anterior fue seguidamente sometida a un tratamiento blanqueante normal que requirió un tiempo de residencia adicional de 15 minutos para la eliminación completa de las impurezas en suspensión y para asegurar la formación de producto que tenga un valor del color APHA por debajo de 20.

35 Bajo las condiciones de tratamiento descritas en el documento US'234, se observa un grado de hidrólisis de la melamina respecto a OATs igual a 1,7% en peso, con una pérdida mayor de producto igual a 70% con respecto a la correspondiente al procedimiento según la presente invención.

40 Además de ello, la recuperación del NH₃ necesario para el tratamiento (que ascendía a aproximadamente 13% en peso) a partir del líquido madre de cristalización, requiere un consumo de vapor de 4.930 kg por tonelada de melamina, es decir, un consumo mayor que 0,67 toneladas de vapor por tonelada de melamina producida, con respecto al consumo correspondiente al tratamiento reivindicado por la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento mejorado para la purificación de melamina obtenida mediante síntesis a partir de urea, que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) poner en solución la melamina en bruto, que contiene impurezas de policondensados y otros subproductos de la reacción de síntesis, obteniendo una solución/suspensión en la que están dispersados los productos insolubles;
- b) someter la solución/suspensión así obtenida a un tratamiento para separar el CO₂ disuelto, reduciendo su concentración hasta valores inferiores a 0,5% en peso;
- 10 c) tratar la solución/suspensión obtenida en la etapa b), que tiene un contenido de CO₂ menor que 0,5% en peso, con amoníaco en una cantidad que varía en el intervalo de 1 a 15%, preferentemente de 3 a 9% en peso, a una temperatura que varía en el intervalo de 110 a 180°C, preferentemente de 130 a 140°C;
- d) poner en contacto la solución procedente de la etapa c) con un catalizador sólido que consiste en un lecho de carbón activado bajo las mismas condiciones que en la etapa c).
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fase b) para la separación del CO₂ disuelto se efectúa por medio de un barrido con un gas inerte, preferentemente vapor de agua.
- 15 3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende también una etapa de filtración mecánica de la solución procedente de la etapa c), antes del tratamiento de la etapa d).
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende también una etapa de filtración mecánica de la solución procedente de la etapa d).
- 20 5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución procedente de la etapa d) tiene una concentración de policondensados inferior a 100 ppm en peso.
6. Instalación para efectuar el procedimiento de purificación de melamina según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:
- una columna para el tratamiento con amoníaco en fase líquida de una solución/suspensión de melamina en bruto que contiene impurezas de policondensados y otros subproductos de la reacción de síntesis de melamina;
- 25 - un lecho catalítico de carbón activado para completar la transformación de los policondensados residuales presentes en la solución/suspensión de melamina en bruto procedente de la columna para el tratamiento con amoníaco.
- 30 7. La instalación según la reivindicación 6, que comprende también medios de filtración mecánica para separar cualesquiera posibles impurezas que permanezcan en suspensión en la solución procedente de la columna, estando dichos medios funcionalmente conectados a dicha columna desde la que reciben la solución tratada con amoníaco.
8. La instalación según cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, que comprende también medios de filtración mecánica para retener cualesquiera posibles impurezas sólidas que permanezcan en suspensión en la solución procedente del lecho catalítico, estando dichos medios funcionalmente conectados a dicho lecho catalítico, desde el cual reciben la solución que contiene melamina.