

AÑO 1959

Expediente núm.



249780

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN 249780

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de

FOOD ARCHITECTURE AND CHEMICAL CORPORATION, de nacionalidad
norteamericana domiciliado en NUEVA YORK
calle de 161 East 42 nd Street núm.

por:

«PROCEDIMIENTO CON SU APARATO PARA LA PRODUCCION DEL ACIDO
CIANURO A PARTIR DE LA UREA»

249780



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de patente de invención por veinte años, para España y sus Posesiones, por PROCEDIMIENTO CON SU APARATO PARA LA PRODUCCION DEL ACIDO CIANURO A PARTIR DE LA WREA, a favor de la firma FOOD MACHINERY AND CHEMICAL CORPORATION, de nacionalidad norteamericana, residente en Nueva York, 161 East 42nd Street. (Estados Unidos).

La presente invención se refiere a un procedimiento, con su aparato, para la obtención de ácido cianúrico por medio de un tratamiento calórico de la urea, y tiene como principal característica proporcionar un método por el cual se produce ácido cianúrico en altas producciones con un requerimiento mínimo de trabajo y de coste, y en tal grado de relatividad y pureza, que los procedimientos de purificación se reducen al mínimo.

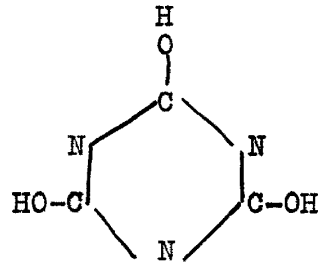
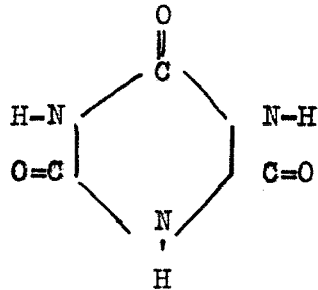
El ácido cianúrico, que es el objetivo deseado como producto del proceso de la presente invención, tiene la fórmula empírica $C_3 H_3 O_3 N_3$ siendo generalmente re-

-2- 249780



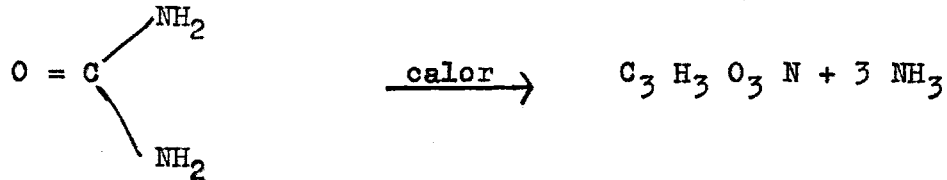
presentado estructuralmente por una de estas dos siguientes fórmulas desarrolladas:

15



20

aunque la estructura es probablemente un equilibrio entre las varias formas posibles. Es uno de los muchos productos obtenibles por la pirólisis de la urea, siendo la ecuación:



25

Desgraciadamente, esta reacción no se produce sola. Cuando se la calienta a la urea, a una temperatura por encima del punto de fusión, puede también volatilizarse parcialmente, isomeriza al cianato amónico y pierde amonía y ó con agua o dióxido de carbono, para producir una serie de productos como adición al ácido cianúrico. Estos productos incluyen las amidas de ácido cianúrico -emmelina, ammelida y mel-amina biuret, triuret, diciandiamida, carbonato amónico, ácido ciánico y polímeros, así como otros varios materiales.

30

35

40

Una mayor dificultad con la urea pirolizante, es el vasto número de productos posibles, y la dificultad de control de la reacción con el fin de reducir al mínimo la producción de productos no deseados, y obtener un producto final deseado, con una buena producción y en una forma rápidamente purificable. Esto es de la mayor importancia cuan-

3-
249780



do el cianuro tiene que ser clorinado, puesto que ello es esencial, si los ácidos cianúricos puros han de ser obtenidos, cuando los mismos han de ser empleados como materia prima. De aquí que es necesario, para obtener un producto comercial enteramente libre de otras degradaciones de los productos de la urea.

Otra mayor dificultad es que durante la pirolisis, la urea pasa a través de una serie de cambios físicos, desde el sólido a líquido, luego a una masa plástica pegajosa y finalmente a un duro sólido.

Esta serie de estados o cambios físicos, ocasiona estados gomosos, pegamentos inconvenientes y problemas de escamación cuando se pretende pirolizar la urea en escala comercial. De esta manera, a pesar del bajo coste de la urea y lo económico del procedimiento de simple pirolisis, la preparación comercial de los varios productos posibles de la urea, haya sido cumplimentada mediante una pirolisis simple. En el caso del ácido cianúrico, han sido sugeridos muchos otros procesos; los propuestos implican la reacción de urea en la presencia de agentes de adición, los cuales se alteran respecto a la serie de estados físicos obtenidos por simple pirolisis seguida de la separación de ácido cianúrico de los agentes de adición.

Anteriormente ha sido descrito un método para obtener ácido cianúrico por la pirolisis de la urea, el cual está caracterizado por el lento calentamiento de la urea de 240°C a 360°C, y preferiblemente entre 280°C y 340°C, mientras que la masa de la reacción va cayendo de 50 a 1000 pulgadas por minuto, preferiblemente en un horno rotativo. Bajo estas condiciones, la urea cubre grandemente el ácido cianúrico y los derivados aminatados (como ammelina, ammelida) los cuales pueden ser convertidos en ácido cianúrico por

4- 2497801J



75 hidrolisis con ácido en una variedad de maneras. El método
según la hidrolisis del ácido del producto de la reacción
primaria realizada desde el horno, produce un ácido cianú-
rico substancialmente puro. Bajo condiciones óptimas, el
producto primario contiene del 60% al 65% de ácido cianúri-
co, y algo como el 90% del producto del horno es recuperable
80 como ácido cianúrico.

Una dificultad del proceso, es el problema de la
recuperación de cantidades de urea volatilizada. A causa del
contenido de urea en los gases desprendidos y el volumen ac-
tual del gas, varía myt ampliamente durante el curso de la
85 reacción, el sistema de recuperación debe ser designado pa-
ra manejar el porcentaje de gases de la composición varia-
ble, resultando en difícil control los problemas, y una eco-
nomía reducida.

Sin embargo, el proceso tiene ciertas desventajas
90 como procedimiento. La mezcla en reacción tiene una tenden-
cia a cubrir las paredes del horno con una especie de esca-
ma, la cual es difícil de quitar, o formar bolas duras que
reaccionan difícilmente. Cuando las condiciones operativas
son controladas dentro de los límites definidos en el pro-
95 cedimiento antes aludido, es posible, durante un periodo
de tiempo, producir el ácido cianúrico primario en pequeños
gránulos que pueden ser descargados desde un horno con un
trabajo mínimo, y los cuales son insuficientes para calentar
a través de la reacción, de una manera uniforme en la pi-
100 rolisis. Sin embargo, esta operación requiere un severo con-
trol y una atención considerable para que la operación pue-
da realizarse en las condiciones preferidas. Cuando las con-
diciones varían más allá de los estrechos límites especifi-
cados en la solicitud, sucede la formación de escamas, con



249780

105 mayor trabajo como resultado, y menor uniformidad en el pro-
ducto. Cuando se intenta operar continuamente en este pro-
ceso, es sumamente difícil mantener las condiciones de ope-
rar apropiadas, y la formación de escamas sucede en equipos
mayores que los apropiados para un laboratorio.

110 De acuerdo con esta invención está previsto un pro-
ceso para la conversión de la urea en ácido cianúrico prima-
rio, en convertido por hidrólisis ácida, y lavado en ácido
cianúrico puro por el calentamiento de la urea en una zona

115 calentada a temperaturas de 230° C á 375° C en una deammoni-
tación de la urea a través de un paso de fase de plástico
viscoso, a un paso de sólido duro, el cual comprende la pre-
paración de un producto libre y fluyente, granular, de á-
cido cianúrico con urea, alimentando dicha fluyente libre

120 en la zona calentada, agitándolo an la misma continuamente
para preservar los gránulos en el libre fluir, y retirando
los gránulos de la zona calentada. De esta manera, de acuer-
do c on la presente invención, se ha llegado al sorprenden-
te descubrimiento de que si la urea es mezclada con cerca

125 de 2 a 6 veces de su peso libre y con pequeños gránulos fla-
yentes de ácido cianúrico primario, y esta mezcla es aliman-
tada por una zona de reacción calentada con una descarga de
temperatura de 230° C á 375° C, mientras se agitan los gránu-
los para preservarlos en el libre fluir a través de la zona

130 de reacción, la urea se convierte muy rápidamente en ácido
cianúrico primario, de pñreza poco habitual, en unos coefi-
cientes de desusada productividad.

135 En general, existe una relación entre la temperatu-
ra de la reacción y el tiempo de estancia en la zona de re-
acción. En el límite de la temperatura más elevada, el tiem-
po de estancia sería mantenido muy cerca del límite preferi-

-6-249780 JUN



140

do, de 6 minutos, con el fin de hacer mínima la volatilización del producto y de la urea. En la parte más inferior del nivel de la temperatura, pueden ser empleados tiempos mayores de residencia, pero preferiblemente deben evitarse los superiores a 40 minutos para lograr pérdidas mínimas.

145

Los productos en crudo obtenidos de la reacción contienen un 75% a un 80% o más, de ácido cianúrico, sobre un 95% de ácido cianúrico más ammelida, y una pequeña cantidad de impurezas solubles en el agua, así que el ácido, en la hidrólisis del producto comercial, se convierte en una operación muy simple y barata, y se obtiene un ácido cianúrico comercialmente puro. Por lo demás, el total de producción basado en la urea consumida en el proceso, es cerca del 90% de lo teórico, y solamente se volatiliza una pequeña cantidad de urea que debe cubrirse.

150

En consideración a estos resultados, es de notar que debe tomarse cuidado en la comprobación del ácido cianúrico puesto que muchos métodos alcalimétricos, algunos congéneres del ácido cianúrico, se comportan como nuestro ácido, ocasionando altos resultados analíticos erróneos. De esta manera, todos los resultados analíticos expuestos en la literatura, sin informes de los métodos analíticos, son interrogables.

155

160

En el ácido cianúrico comprobado, no se obtienen resultados correctos a menos que los congéneres que interfieren, sean eliminados antes de la determinación del ácido cianúrico contenido. Incluso eliminar éste es difícil para ser realizado completamente y por la mayor exactitud de los congéneres tales como la ammelida, permaneciendo durante el análisis las ammelidas que han de ser tomadas en consideración. En lugar de disolverlas en una solución de so-

165

249780 1 Ju



170 sa cáustica "standard" caliente, el primo ácido es disuelto
en agua a temperatura ambiente , y muy ligeramente, las am-
melidas solubles son eliminadas por filtración. El filtrado
acuoso contiene toso el ácido cianúrico y una pequeña canti-
dad de ammelida. El total de todas estas substancias solu-
bles, es, entonces, determinado titriméticamente. La ammeli-
175 da en la solución acuosa, es determinada por la absorción
ultravioleta y los resultantes tritrimétricos, corregidos, pa-
ra dar una medida verdadera del contenido del ácido cianúri-
co del producto. Si no se toman estas precauciones durante
el ensayo, puede registrarse un producto primo erróneamente,
hecho por la pisolisis de la urea, por la medida de un 62%
de ácido cianúrico, como si su contenido fuese del 81%. Los
180 ensayos dados en esta memoria, son todos ellos corregidos.

En el proceso de esta invención, los gases que con-
tienen la urea volatilizada, fluyeron a un porcentaje relati-
vamente uniforme, así que el tratamiento económico para re-
cuperar los valores de la urea, sería factible. Sin embargo,
185 la composición de la corriente de gas es compleja, compren-
diendo, en adición a la urea y pequeñas cantidades de ácido
cianúrico, biuret, ammonia, dióxido de carbón, agua, ácido
ciánico y quizás otros componentes. La recuperación de la
urea útil vale desde estos valores complejos, en una forma
190 que puede ser rápida y completamente reusada (usada varias
veces) en el proceso de la fabricación del ácido cianúrico,
es difícil. La recuperación en un condensador frío, envolve-
ría la condensación de sólidos con existencia de problemas
de eliminación. En adición, sobre condensación en un conden-
195 sador frío, la urea, parcialmente, se condensa como sólido
cianato amónico, que puede ser vuelto a convertir en urea
útil en valores, solamente, de baja producción, con dificult-

8- 249780



200

205

210

215

220

225

tad, y como carbonato amónico o carbonato, que no puede ser
vuelto a convertir en urea o en ácido cianúrico, y de esta
manera representa una pérdida de urea y ácido, del sistema.
Por otra parte, se ha descubierto que el vapor aparente au-
menta la presión por encima del punto de ebullición. La urea
tiene una presión de vapor aparente de 28mm Hg. a 130°C. Se
derriete a 132°C y la urea fundida tiene una presión de vapor
aparente de 100 mm Hg. a 140°C, 273 mm.Hg. a 150°C y 619 mm
Hg. a 159°C. De esta manera, una operación de simple con-
densación de urea sobre el punto de fusión, puede entrañar
serias pérdidas de urea a causa de su alta presión de vapor.
De acuerdo con esta invención, el descubrimiento sorprenden-
te ha sido que los valores de urea pueden ser separados pre-
ferentemente en un reactor complejo en muy alta producción
y en forma líquida, la cual puede ser vuelta directamente
a la operación de solidificación sin posterior proceso de
paso de los gases del reactor a través de un condensador
con superficies de condensación manteniendo apreciablemente
por debajo el punto de fusión de la urea, en el orden de
115°C á 130°C.

Bajo algunas circunstancias, tales como cuando se
prepara la alimentación del reactor por la solidificación
de fusiones, o mejor dicho, por la so-lidificación con las
soluciones de urea acuosa, es conveniente recobrar los valo-
res de la urea desde los gases del reactor, por contacto de
dichos gases con una solución acuosa de urea caliente en
un equipo convencional. Se ha descubierto que cuando los ga-
ses del reactor son frotados con urea acuosa a temperaturas
del orden de 70°C á 100°C, es posible recolectar los valores
de urea sin condensación a una proporción apreciable del con-
tenido de agua de los gases del reactor. Al mismo tiempo se
ha encontrado que la conversión de los valores de urea en
cianato amónico, carbonato amónico y carbamato amónico, lo

249780

1 Ju



230 cual ocurre en un sistema de condensación sólida por debajo de los 100°C, ha sido, por lo tanto, evitado.

235 La mezcla de reacción es mantenida en forma de pequeños gránulos por solidificación de cerca del 65 a 85 o más partes de pequeños gránulos obtenidos del proceso, con cerca de 35 á 15 o menos partes de urea fresca, cambiando la solidificación granular en reacción Vessel, y agitando los gránulos suficientemente para prevenirlos de pegarse, mientras la urea pasa, por un líquido claro delgado, a través de un estamento plástico viscoso, a un sólido duro como producto terminal de la pirolisis.

240 La agitación necesaria para impedir la adhesión granulosa en el proceso, depende del método usado para la solidificación de la urea y los gránulos del producto de la pirolisis.

245 Los gránulos usados en el proceso, debieran ser preferentemente del tamaño de 1/16 de pulgada a 1/2 de pulgada de diámetro, para lograr óptimos resultados, aunque algunas veces pueden ser de mayor tamaño.

250 Lo más conveniente es que la urea sea endurecida con gránulos de ácido cianúrico primarios, calientes, por la extensión de una descarga de la reacción, caliente, con una solución comercial de urea acuosa (solución 72%) preferiblemente incrementada en fuerza por la adición de un porcentaje condensado, empleando cerca de 35 ó menos partes por peso seco de urea, a 65 o más partes por peso de gránulos de ácido cianúrico primario. Por razones de economía es deseable no exceder de 85 partes por peso, de gránulos de ácido cianúrico en bruto, por 15 partes en peso de urea.

255 Otro método de endurecimiento del producto con urea, es extender la urea fundida hasta que el producto de

260

-10-2497801



265

la reacción caliente intensivamente, va endureciendo como en una argamasa. El endurecimiento intensivo es esencial para impedir que se produzca la propiedad de pegarse endureciéndose en forma de bolas en lugar de hacerlo en gránulos. La máxima cantidad de urea derretida que puede extraerse sin dificultad es de cerca de 25 urea a 75 gránulos de ácido cianúrico en bruto; por debajo de 15 partes de urea a 85 de ácido cianúrico en bruto, el procedimiento es menos deseable por caro. El producto consiste esencialmente en gránulos de ácido cianúrico en bruto impregnados y cubiertos parcialmente con urea pirolizada; la impregnación es menos profunda que con los gránulos hechos con urea acuosa.

270

275

Sin mirar cuál es el método usado para preparar los gránulos, el orden de la composición óptima es de 25 de urea a 75 ácido cianúrico en bruto, y de 20 de urea a 80 de ácido cianúrico en bruto; esta nueva composición de materia puede ser calentada sobre el punto de fusión de la urea, con escaso riesgo de pegarse; mientras los gránulos sean mantenidos en movimiento no se adhieren unos a otros y la conversión de la urea en ácido cianúrico se produce bajo las condiciones de esta invención.

280

285

Con esta composición, la reacción puede realizarse en una variedad de tipos de reactores, incluyendo los reactores de solers fluidos, hornos Herreschoff y otros tipos de endurecedores convencionales. En un horno rotativo la velocidad periférica puede ser variada en amplio margen como exijan los requerimientos de otros tipos de horno, sin miras para los problemas de pegamiento y escamación.

290

Cuando la composición preparada por urea acuosa endurecida con ácido cianúrico crudo caliente, conteniendo 35 de urea a 65 de ácido cianúrico en bruto, es esencial

249780 1 JUN 1959



295

el control del agitado para impedir el pegamento en cualquier punto de la pirolisis. La agitación por movimiento produce una traslación del calor de la superficie (como en un horno rotatorio) a los gránulos de la solera, en un porcentaje de cerca de 150 a 500 pulgadas por minuto, lo que hace que no se pueda producir el pegamento y preservará el carácter granular de la mezcla en reacción. Cuanto más altas proporciones de urea sean usadas, como de 35 a 65, el control de las condiciones operatorias del horno para impedir el pegamento de los gránulos, se hace excesivamente difícil para una operación comercial ordinaria y así tales composiciones no deben ser usadas.

300

305

Cuando operando el proceso en condiciones óptimas, la urea acuosa es extendida hasta tres veces su peso ahídrido de gránulos calientes, de ácido cianúrico, en un mezclador de agitación, tiene suficientemente calor retenido en esta cantidad del producto en bruto, como para evaporar el agua, en esta cantidad de urea comercial acuosa, sin necesidad de añadir más calor. El remanente del ácido cianúrico bruto, que no está solidificado con urea acuosa, es tratado posteriormente para recuperar el ácido cianúrico deseado.

310

315

Cuando se añade urea fundida a tres veces su peso de gránulos calientes de ácido cianúrico bruto, el calor retenido en el producto crudo es bastante para convertir una porción de urea en bituret y ácido cianúrico, así como una pirolisis parcial de la urea se produce durante la operación de endurecimiento. Más que el 50% de urea puede ser convertido en ácido cianúrico bajo estas condiciones y el endurecimiento granular cargado al calcinador contiene como mínimo un 10% de urea no cubierta, y un 90% de mezcla de

320



-12-249780

ácido cianúrico en bruto, y, parcialmente, urea pirolizada.

325

Cuando el 15% de la urea fundida es extendido hasta el 85% de derramamiento en el horno caliente, los gránulos pueden contener no más de un 5% de urea no cubierta. Esto permite una economía térmica en el proceso de conversión de la urea.

330

El endurecimiento puede lograrse mediante la simple mezcla de la urea cristalizada con el producto de la reacción enfriada, y esta mezcla puede ser alimentada dentro de la reacción Vessel. Con tal alimento, el control de la agitación se hace más importante, puesto que la urea al ir a través del estado plástico viscoso, puede causar la formación de bolas de los gránulos por adherirse unos a otros.

335

En general, la agitación producida dentro del horno rotatorio en el cual el calor de la superficie se pasa a la solera entre 150 y 400 pulgadas por minuto, es suficiente para impedir la pérdida del caracter granular de dicha solera.

340

En la urea cristalizada endurecida con gránulos, el máximo porcentaje de urea puede ser usado para gránulos que en práctica de fábrica, son de 30 de urea a 70 gránulos de ácido cianúrico. Por encima de este porcentaje, el pagamento y la formación de bolas, sucede en la zona de reacción en una extensión suficiente para interferir, con operación continuada, incluso cuando las condiciones operativas son cuidadosamente controladas.

345

350

En proceso general opera para producir gránulos finos, que aumentan en tamaño. Con urea acuosa y urea fundida, se alimenta la operación de endurecimiento; los gránulos cargados al reactor, son generalmente de pequeño tamaño. El producto es también de pequeño tamaño y tiende a mantener el tipo de tamaño preferido a través de muchos ci-

249780



1 JU

355

clos de endurecimiento y pirolisis. Con urea cristalizada se alimenta la operación de endurecimiento; el alimento del reactor es de granulación más alta en tamaño y suele presentarse alguna aglomeración de una pequeña cantidad en el producto del reactor. Esta mayor grabulación no sería alimentada directamente para la operación de endurecimiento, si se desea lograr un proceso óptimo. A causa de la mayor cantidad de granulación fina en la urea cristalizada, las condiciones óptimas para la operación del reactor, son ligeramente diferentes de aquéllas que se realizan con la urea acuosa, y la urea fundida se solidifica.

360

365

En las mezclas manejadas, de urea cristalina y granulada en un horno rotatorio, con gránulos claramente impregnados, es esencial que la pared del horno no esté excesivamente caliente al final de la alimentación de dicho horno, para impedir la formación de escamas sobre dichas paredes.

370

Con este tipo de alimentación los hornos son calentados con menor potencia al llegar a las fases finales de su alimentación, que cuando se alimentó con la alimentación granular impregnada; así, para la fase de alimentación final, se requiere como temperatura de la solera, alrededor de 180°C.

375

Con el alimento de impregnación y de cobertura, de esta intervención, no hay límite superior crítico sobre la temperatura de la solera en el alimento final del horno, excepto el requerido para reducir al mínimo la volatilización de la urea y la sobrecarga del sistema de recuperación. En general es

380

también necesario el uso de raspadores y otros objetos mecánicos cuando se está alimentando el horno con gránulos impregnados y cubiertos, ; pero cuando el alimento lleva un endurecimiento de la materia en bruto (producto granular y urea cristalizada) el uso de un mecanismo de raspado permi-

-14-249780-1



385

te un margen más amplio en las operaciones del procedimiento.

390

El tiempo de remanencia es necesario en la práctica del procedimiento y depende de gran manera de la temperatura empleada, de acuerdo con el equipo utilizado. En un horno rotatorio, por ejemplo, que sea uniformemente calentado, el alimento final debe estar siendo enfriado continuamente por adición de nuevo material de alimentación, y el calor es absorbido por la pirolisis, así que la temperatura se elevará continuamente hacia la descarga final del horno. Inmediatamente después de que la alimentación del producto granular entra en el reactor, pasa a través de un estadio pegajoso donde puede provocar una escamación de las paredes o una aglomeración de la solera granular. Esto ocurre en un nivel de temperatura por debajo de cerca de 200°C. El tiempo requerido para calentar la mezcla reactante a través de esta zona pegajosa, variará ligeramente, dependiendo del método de preparar el alimento granular, pero no es tan grande como las condiciones de preparación de dicho alimento y las operaciones del reactor, tales como se han descrito hasta el presente.

395

400

405

En general es necesario suministrar un tiempo suficiente de remanencia en un reactor, para la pirolisis de la urea, para proceder a la terminación. Una remanencia total de unos 40 minutos, suele ser suficiente si la temperatura alcanzada al final por el material de reacción llega a 230°C; para una temperatura final de 250°C suele bastar una remanencia de unos 15 minutos.

410

415

El tiempo mínimo total de remanencia para cumplimentar substancialmente la conversión completa de la urea en ácido cianúrico crudo es de unos 7 minutos a 300°C de temperatura final. La temperatura final preferida, será de



249780

cerca de 375°C antes de que las pérdidas alcancen una proporción no deseable. Cuando se opera a una temperatura final de 300°C o por encima, es preferible mantener el tiempo de remanencia total tan corto como sea posible, pero a más bajas temperaturas finales, los periodos de remanencia por exceso, que se necesitan para una completa conversión del ácido cianúrico crudo, no imponen serios problemas para la recuperación de los valores de urea de los gases exhalados.

420

Los dibujos adjuntos muestran una instalación típica para la práctica de la invención, con la urea acuosa preferida impregnada, como parte del producto de reacción.

425

En dichos dibujos,

La fig. 1 muestra un esquema en planta del aparato para la práctica de la invención.

430

La fig. 2 es una vista en perspectiva, con la tapa quitada, de una batidora en la cual se impregna con urea la pasta en bruto.

435

La fig. 3 muestra un equipo para recuperación de urea, de los gases del reactor, pasando a través de un condensador con las superficies de condensación mantenidas entre 115°C a 130°C.

La fig. 4 muestra un equipo para la recuperación de los valores de urea de los gases del reactor, por intervención con una solución de urea acuosa.

440

Se ha previsto un horno ligeramente inclinado (10) de una longitud equivalente de seis a ocho veces su diámetro, que es puesto en movimiento mediante el motor (12) a través de una cadena (14). En el extremo de alimentación de este horno, se ha previsto un mecanismo de alimentación (16) alimentado a su vez mediante la tolva (18).

445

El mecanismo de alimentación es movido por otro motor (20)

-16-24978011



a través de otra cadena (22) de transmisión. Un raspador (24) se acopla al armazón (25) del alimentador (16) y la rotación del horno contra dicho raspador produce una agitación adicional a la última alimentación del horno.

450

En el extremo de descarga (26) del horno, se ha previsto una pequeña represa (28) para control del tiempo de remanencia. El calor se transfiere eficientemente en el horno. El extremo del horno (26) está montado en un tubo (29) que empuja los gases a un sistema de recuperación por medio de un ventilador (30). En el fondo del tubo (29) están montados un tubo de descarga del producto (32) y un mezclador (34), provisto de aberturas adecuadas para liberar del 11% al 20% de la carga, para el producto final para el perfecto funcionamiento, y el resto va al mezclador. Un tanque (36) para la solución de urea (solución comercial standard, preferiblemente aumentada en fuerza por adición del condensado general) está dispuesto encima del mezclador para desgargar la urea que se desee dentro del mezclador (34) a través de un tubo (38); el cabezal (40) distribuye la solución hasta la pastificación caliente en el mezclador, que se muestra en la fig. 2, ref. (34).

455

460

465

El mezclador (34) es una tolvera adecuada y tiene un par de ejes (42) que giran en direcciones opuestas, con unas hojas acopladas (44) sobre los ejes, que actúan simultáneamente mezclando el material y conduciéndolo desde el extremo del alimentador (46), donde se vierte la pasta del horno y es extendida junto con la urea acuosa hacia una boca de descarga (48) desde donde los gránulos impregnados pueden ser alimentados directamente.

470

475

Los gases tienen tendencia, en general, a condensarse en las paredes del tubo (29) y del ventilador (30)

2497801



480

485

490

495

500

505

formando un sólido que consiste principalmente en ácido cianúrico, si las temperaturas de dicha pared se hallan de 190° a 220° C. Cuando dichas temperaturas se mantienen sobre los 220°C hay poca condensación de material sólido en el sistema gaseoso, hasta que los gases alcanzan el dispositivo de recuperación (50). En dicho aparato (fig.3) las superficies de condensación del condensador (52) son mantenidas a una temperatura de 115°-130°C por un dispositivo (54) en el que está circulando aceite caliente. Sorprendentemente, a estas temperaturas relativamente bajas, por bajo del punto de fusión de la urea, se recoge un líquido de condensación sobre el lado del condensador (52), que consiste principalmente en urea con algo de biuret y muy pocas amidas de ácido cianúrico. Los gases no condensados salen al exterior por medio de un ventilador (56). El líquido fluyente hacia abajo se recoge en el fondo del condensador (52) y es removido a través de una válvula (58). Entonces se añade al tanque de almacenaje de la urea acuosa donde sirve para levantar la fuerza de la misma.

Si la temperatura de condensación se eleva sobre los 130°C la recuperación de los valores de la urea se reduce a causa del rápido incremento en la presión del vapor de urea con temperaturas sobre 130°C; si la temperatura se reduce bajo 115°C la condensación se hiela sobre la superficie de condensación, interfiriendo esta operación con la operación adecuada, y decreciendo la recuperación de la urea a causa de la parcial conversión del producto en cianato amoníaco y carbamato amoníaco.

En el equipo de recuperación de la fig. 4, los gases del reactor ascienden a través del raspador (62) sujetado con anillos Rasching (64); una solución de urea acuosa circula a través de dicho raspador, a través del orifi-

-18-249780, JUN 1952



510 cio interior (70) y de la abertura exterior (72) siendo man-
tenido a una temperatura entre 70°C y 100°C mediante la cámara
térmica (66). Una porción de esta solución de urea se aña-
de continuamente a la urea que se almacena en el tanque
(36). La temperatura y la concentración de la solución de
515 fricción son ajustadas desde 70°C á 100°C para impedir la
condensación de vapor de agua de los gases del reactor.

A continuación se dan varios ejemplos del proce-
dimiento empleando urea acuosa de gránulos impregnados:

EJEMPLO I

520 Un horno de 1 pie de diámetro por ocho pies de
longitud se emplea, esencialmente, como se muestra en el
dibujo, provisto de una represa de 4 pulgadas en el extre-
mo de descarga, usándose el friccionador acuoso de la fig.
4. La pasta caliente del horno, casi enteramente en forma
525 granular, se deja caer dentro de la tolva a 225°C, siendo
los gránulos de un diámetro de 1/16 á 1/2 pulgadas; mezclán-
dose con una solución de urea para lograr gránulos de áci-
do cianúrico crudo, saturado cerca de 1/3 de la profundi-
dad granular, con urea. Los gránulos impregnados en calien-
530 te son vueltos a alimentar también en caliente dentro del
horno.

El horno trabaja continuamente por un tiempo de
3 horas a una velocidad de 7 r.p.m., y con una pendiente
de 1/4 de pulgada por pié. Durante este tiempo, 177,5 li-
535 bras de urea son alimentadas en el sistema, hasta llegar a
cerca de 670 libras del producto crudo desde el horno, (pr-
centaje de ácido cianúrico crudo de 21 a 79) mientras cer-
ca de 97 libras de ácido cianúrico en bruto son entregadas
para su proceso de obtención del ácido cianúrico puro co--

249780



540

mercial, según se describe en el ejemplo VII

545

Los gases del reactor son pasados a través de una columna ajustada con anillos tipo Rasching a través de los que se hace circular una solución al 72% de urea acuosa mantenida a 85°-90°C. Del alimento de la urea dentro del sistema, el 16,6% está recubierta en este friccionador, como medida por elmincremento en el contenido de urea, de más pequeñas cantidades de biuret y ácido cianúrico.

550

El producto del horno contiene un 79,2% de ácido cianúrico y el 19,5% de ammelida. Durante la reacción ácida, la ammelida se convierte cuantitativamente: casi, en ácido cianúrico y las impurezas residuales se separan por lavado y el resultante es casi un 100% de ácido cianúrico puro. Basado sobre la urea consumida en el proceso, la producción de ácido cianúrico es de cerca del 88'5%.

555

Las pérdidas son ocasionadas parcialmente por pérdida de solubles en la conversión del ácido, pero principalmente por rotura de los valores de urea al CO₂. Al final del proceso, las paredes del horno se encuentran con ester libre de material adherente, incluso al final de la alimentación. Esto es notable con vista de la naturaleza pegajosa de la urea misma a las temperaturas que prevalecen al final de la alimentación del horno.

560

565

El porcentaje de alimentación del ácido cianúrico cruto impregnado es de unas 5,4 libras por minuto, y el horno sostiene un total de 66 libras. manteniéndose durante unos 12 minutos. En la alimentación final las temperaturas llegan cerca de 180°C mientras la carga se mueve en el horno hasta 235°C después de 4 minutos; mientras el horno se mueve hacia abajo se eleva la temperatura a 238°C y permanece así unos 4 minutos. En los restantes 4 minutos, se

270



20249780

eleva a 255°C a cuya temperatura se descarga el horno. Como producto analizado, muestra la conversión de urea en bruto en ácido cianúrico crudo, de manera esencialmente completa.

EJEMPLO II

575

Este ejemplo se realiza en el mismo horno del ejemplo I operando a 7 r.p.m., a excepción de que la oquedad es solamente de 2 pulgadas de altura diametral, realizándose solamente en un horno a razón de 17,4 libras. El horno es operado continuamente durante 3,5 horas, durante cuyo tiempo, una mezcla granular de 76,5% de ácido cianúrico crudo y 24,5% de urea, se logran por endurecimiento en la descarga del horno por medio de urea acuosa, alimentándose en un porcentaje medio de 3,74 libras por minuto. La temperatura de descarga es cerca de 345°C pero el tiempo de reacción es solo de 4.7 minutos. Las muestras del producto, analizadas, presentan contenidos de urea y biuret en el orden de 0,4% hasta el 10%, indicando la completa conversión de la urea en ácido cianúrico durante lo menos una parte de la operación.

580

585

590

EJEMPL-O III

Este ejemplo se realiza en el mismo horno del ejemplo I empleando el condensador de la fig. 3, teniendo la oquedad del horno una altura de 4 pulgadas, y realizándose se la operación a 7 r.p.m. durante 49 horas. El horno se carga inicialmente con un producto granular, preparada por extensión del 72% de urea acuosa incrementada en fuerza por la condensación fundida de 125°C del elemento condensador, alimentándose el horno a un porcentaje medio de 4,3 libras por hora. La capacidad del horno es 64 libras y la residencia media es de unos 15 minutos. El producto medio se descarga a 304°C. El producto granular descargado del horno tiene una

595

600

249780 JUN 11



605 composición media de 780% de ácido cianúrico y un 21,4% de ammelida, indicándose la completa conversión de la urea en ácido cianúrico crudo. La temperatura del gas en la tubería es de unos 320°C a causa de que el tubo (29) es calentado ligeramente por encima de la temperatura del horno por los gases en combustión. Las paredes del condensador de gas son mantenidas de 120° a 130°C por la circulación del aceite caliente, a través de un "jacket" y el condensador es fundido y vuelto al alimento de urea acuosa caliente para el endurecimiento. Durante el total de la operación se descargan del horno 9,520 libras de ácido cianúrico crudo. De esto, 1,075 libras son removidas como producto neto y el resto se funde con 2,416 libras de urea añadidas como urea acuosa
610 acuosa caliente, solución reforzada con el condensador del sistema de recuperación. El alimento granular del horno comprende el 80% de ácido cianúrico crudo y el 20% de urea.
615

EJEMPLO IV

620 En el horno del ejemplo III con depósito de 4 pulgadas y operando a 7 r.p.m. se realiza este experimento, mediante su alimentación por un alimento granular del 78% de ácido cianúrico crudo y el 22% de urea preparado por endurecimiento de la descarga del horno caliente con 72% de alimento de urea acuosa, en una tolva, alimentándose así el horno a un porcentaje de 4,06 libras p.m. El horno está operando continuamente durante 4 horas, y tiene una carga de 63
625 libras con un tiempo de retención de 15.5 minutos. La temperatura de descarga es del orden de 372°C. El producto crudo analizado da el 79,1% de ácido cianúrico y el 20,1% de ammelida. La urea de alimentación permite recuperar el 14,2%
630 de la misma en un condensador caliente. Conversión de urea consumida en ácido cianúrico y materiales convertibles en



22-249780 - 1

635

ácido cianúrico por la reacción ácida, es del 80,8%. Esto es algo más bajo que las reacciones obtenidas por operar en las temperaturas señaladas. La carga del condensador de urea es elevada pero la realización es buena. Del alimento de urea en el proceso, el 70,0% es convertido en ácido cianúrico; el 10,8% es convertido en CO₂ ó no se cuenta, ya que el 14,2 por ciento es recuperado en el condensador, en las paredes, a una temperatura de 125°C y el 5% es de gases del ventilador del condensador.

640

En este ejemplo, las érdidas por sobrecarga pueden ser reducidas limitando el tiempo de retención a 6 minutos mientras la conversión permanece susbtancialmente la misma.

645

EJEMPLO V. Gránulos impregnados en urea fundida.

Se usa la urea fundida en lugar de los gránulos impregnados en urea acuosa, como mezcla granular apropiada para el alimento del reactor.

650

Se usa un mezclador de hoja en forma de sigma y 25 partes en peso, de urea fundida a 150°C son extendidas hasta 75 libras o mejor dicho, partes por pedo de masa de horno caliente a 275°C. La mezcla es agitada 3 minutos y la temperatura final es 175°C. El producto resultante son gránulos de ácido cianúrico impregnados y cubiertos con urea parcialmente pirolizada, y contiene 88,5% de ácido cianúrico más ammelida, 9,5% de urea y 2% de bituret. De esta manera una considerable parte de la conversión de la urea en ácido cianúrico se verifica durante el paso de endurecimiento caliente.

655

660

Usando un horno como el del ejemplo I, este material granular, al alimentar dicho horno, da resultados comparables a los obtenidos con el material de alimentación del ejemplo I.

Cuando se intentan extender proporciones mayores



249780

665

que 25 partes de urea y 75 de ácido cianúrico crudo, el porcentaje de urea excede lo que puede ser absorbido por los gránulos y el pegamento se sucede en la fase de endurecimiento.

EJEMPLO VI Mezcla de gránulos de urea.

670

Este ejemplo ilustra el uso de una mezcla de partículas discretas de urea cristalina con gránulos.

El horno del plano, inclinado 1/4 de pulgada por pie, se opera en este ejemplo a 7 r.p.m. usando depósito de 2 pulgadas y condensador debidamente apropiado. Se hace una mezcla de 116,5 libras de urea cristalizada con 349,5 libras de ácido cianúrico crudo en gránulos (porcentaje 25/75 para pasar 1/4 de pulgada) La mezcla es alimentada en un horno por tiempo de 3 horas a un porcentaje de 2,44 libras por minuto. El horno se la caliente de tal manera que el calor de la solera al final de la alimentación es de 170°C y al fin de la descarga, de 275°C. El tiempo medio son 9,4 minutos.

675

680

El producto del horno tiene 80,0% de ácido cianúrico y 19,5% de ammelida. Es convertido durante el proceso ácido prácticamente en 100% de ácido cianúrico. Cerca del 10% de urea cargada es recuperada de los gases del ventilador. Basado sobre la urea consumida, la recuperación del ácido cianúrico después de la hidrólisis es de 81,5%.

685

690

La hidrólisis puede realizarse mediante una variedad de ácidos minerales fuertes, tales como el hidróclórico, o sulfúrico a punto de ebullición atmosférico del ácido, a presión superatmosférica y temperaturas correspondientes más elevadas con decrecimiento del tiempo del proceso. El procedimiento descrito en ejemplo siguiente es típico de un método de hidrólisis del producto bruto del reactor.

695

EJEMPLO VII

24-249780



700 El ácido cianúrico bruto tiene el 82,8% de ácido cianúrico y el 17,2% de ammelida mezclada con un volumen de 5.0 N-ácido sulfúrico suficiente para suministrar 4,9 moles de ácido sulfúrico por cada mol de ammelida; se calienta en un recipiente cerrado durante 2 horas, a 140°C. El recipiente es luego enfriado y el producto sólido se retira y se filtra. Corresponde en peso a 98,5% de recuperación de ambos, del ácido cianúrico y de la ammelida del ácido cianúrico en bruto, consistiendo en 99,6% de ácido cianúrico y 0,5% de ammelida. Es conveniente para la clorización.

705

Es obvio manifestar que los ejemplos citados y otros más, podrían ser multiplicados indefinidamente, y que solo se citan a título de mera ilustración sin caracter limitativo, ya que la invención no se limita a estos ejemplos, sino que queda definida por el espíritu de las reivindicaciones.

710

- - - - -

NOTA. - Descrito suficientemente cuanto an tecede sólo resta consignar que lo que se declara propio y nuevo del solicitante, es lo contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES

715 1 - Procedimiento con su aparato para la producción del ácido cianuro a partir de la urea, caracterizado por el hecho de ser convertible por hidrólisis ácida y lavado del ácido cianúrico puro comercial, mediante el calentamiento de la urea en una zona precalentada, a temperaturas de 230°C á 375°C para desammonizar la urea a través de un estadio plástico viscoso, en un estadio sólido duro, caracterizado por la preparación de un libre fluir granular endurecido, de ácido cianúrico con urea, alimentando dicho libre fluir dentro de la zona calentada y retirándolo después

720

725

249780 1



a través de otra zona calentada, mientras que la masa ha sido agitada continuamente para conservar los gránulos en forma de libre fluir, y retirarlos después de la zona calentada antes citada.

730

2 - Procedimiento con su aparato, según reivindicación 1ª caracterizado porque una parte de los gránulos descargados es endurecida con urea y vuelta a alimentar en la citada zona calentada.

735

3 - Procedimiento con su aparato, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho libre fluir de los gránulos, comprende, por lo menos, 65 partes por peso de los gránulos de ácido cianúrico, con una cantidad límite de 35 partes por peso, de urea.

740

4 - Procedimiento con su aparato, según reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque dicha urea es endurecida con los gránulos de ácido cianúrico en bruto, por el hecho de extender urea fundida sobre los gránulos calientes, mientras se mantienen los mismos bajo un endurecimiento intensivo.

745

5 - Procedimiento con su aparato, según reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque el libre fluir de los gránulos de ácido cianúrico en bruto, se realiza siendo éstos impregnados y cubiertos con un 5% a un 35% de urea, del peso total de los gránulos.

750

6 - Procedimiento con su aparato, según reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque el tamaño de promedio de los gránulos, es de partículas de 1/16 y 1/2 pulgadas.

755

7 - Procedimiento, con su aparato, según reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los gránulos citados se mueven, durante el proceso, a través de una zona calentada durante un periodo que oscila entre 6 y 40 minutos.

-26-249780



760

8 - Procedimiento con su aparato, según reivindicaciones de 1 a 7 caracterizado por el hecho de efectuarse el paso de gases de la zona de reacción, a través de un condensador, cuyas paredes se hallan a temperatura que oscila entre los 115°C y los 130°C para condensar la urea líquida desde los gases, y volver los valores de urea líquida nuevamente al proceso.

765

9 - Procedimiento con su aparato, según reivindicaciones de 1 a 7 caracterizado por el paso de gases desde la zona de reacción, a través de un aparato friccionador especial, teniendo la solución úrea acuosa mantenida en una temperatura que oscila entre los 70°C y los 100°C, retornando el líquido friccionador de nuevo al proceso.

770

10 - Procedimiento con su aparato, según reivindicaciones de 1 a 9 caracterizado por el hecho de que el mismo se desarrolla mediante un aparato consistente en un horno adecuado, con un sistema de alimentación, una represa para control de tiempo de permanencia, un tubo que empuja los gases hacia un sistema de recuperación, un tubo de descarga montado en el fondo del tubo principal, y un aparato mezclador dotado de dos ejes que tienen aletas de batido, cuyos ejes giran en direcciones opuestas; teniendo el horno citado una inclinación ligeramente oblicua y una longitud equivalente a de seis a ocho veces su diámetro.

775

780

11 - PROCEDIMIENTO CON SU APARATO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO CIANURO A PARTIR DE LA UREA.

785

Todo según queda descrito en la presente Memoria, que tiene veintiséis hojas foliadas y mecanografiadas por una sólo cara, con setecientas ochenta y seis líneas y planos anexos.

Madrid 19 junio 1959

p.a.

249780

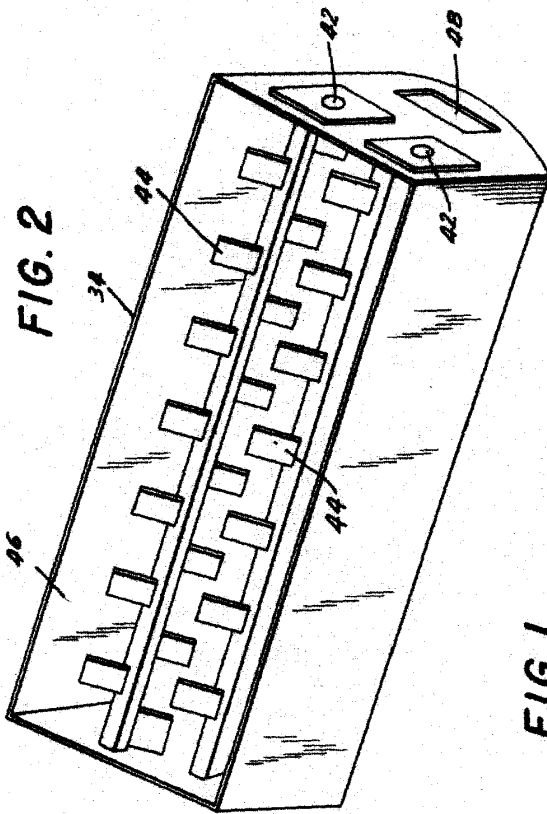


FIG. 2

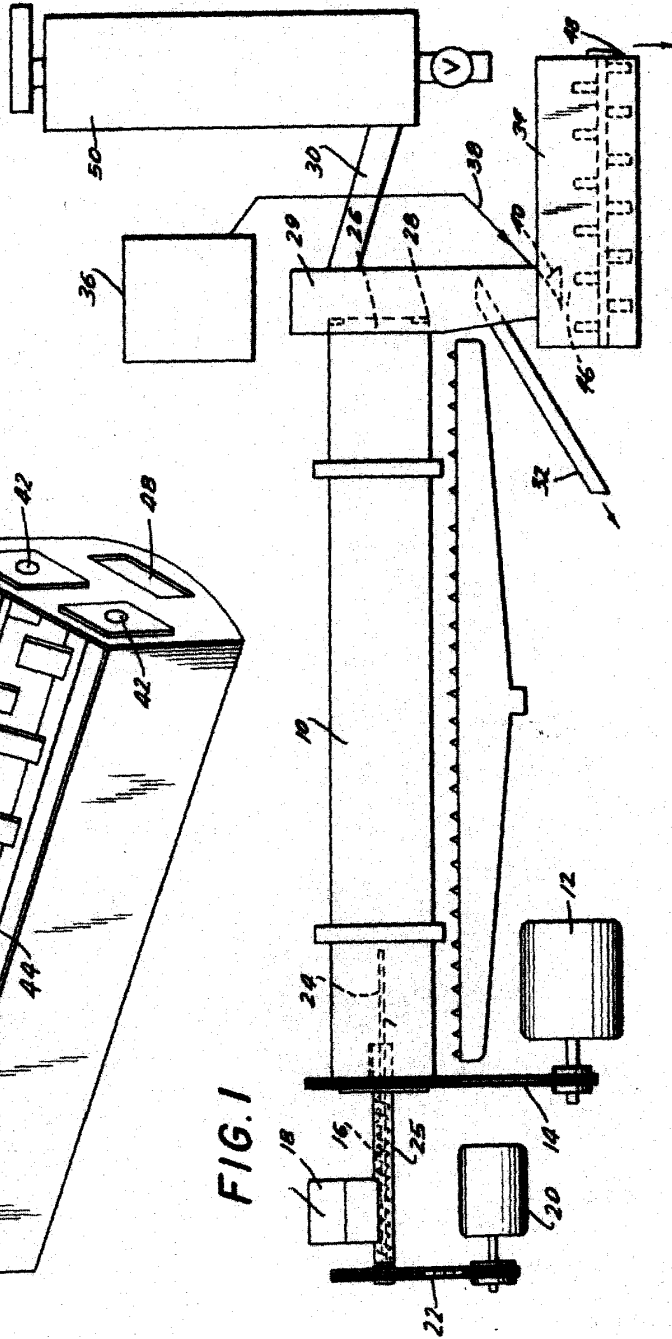


FIG. 1

ESCALA VARIABLE

MADRID 1 JUNIO 1959
C. Araya

249780



FIG. 3

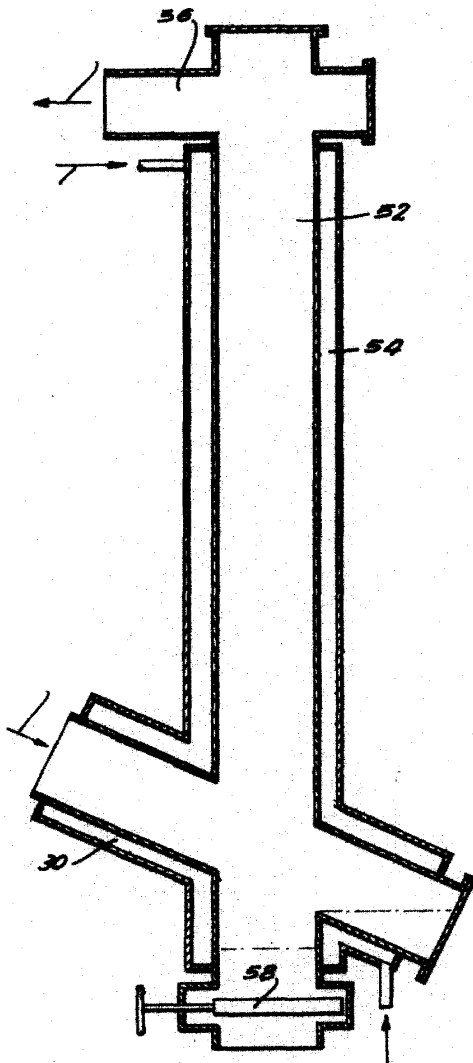
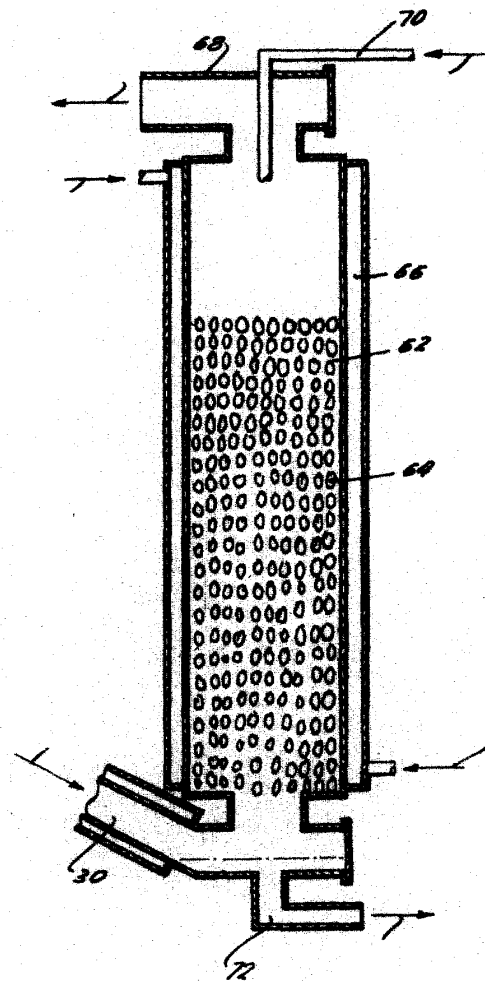


FIG. 4



MAY 11 JUN 19 1959
Maravio

ESCALA VARIABLE