

442515

P.- 61.672

2712 ES
PURIFYING
CYANURIC ACID"

CO7D

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de STAMICARBON B.V.

entidad holandesa

establecida en Geleen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACIDO CIANURICO"

4.2.76

- 1 -

Esta invención se refiere a un método de purificación de ácido cianúrico y se refiere en particular a un método de eliminación del ácido cianúrico de indicios de agente de distribución líquido, polar.

5 La invención se refiere también a un procedimiento integrado de producción de ácido cianúrico y de purificación de ácido cianúrico.

Puede prepararse ácido cianúrico calentando urea y/o biuret en presencia de un agente de distribución líquido. Tales agentes de distribución son, por lo general, de naturaleza polar, y, en cierto grado, solubles en agua. Son ejemplos de tales agentes de distribución las sulfonas, por ejemplo, dimetilsulfona, dipropilsulfona y sulfolano; clorocresoles, N-metilpirrolidona, 5-metil-2-oxazolidinona y ciclohexanoles sustituidos con metilo, y sus productos de reacción con urea o biuret. Ya que el ácido cianúrico es sólo escasamente soluble en los agentes de distribución, se obtiene una suspensión de ácido cianúrico cuando se calienta un medio de reacción que comprende el agente de distribución líquido, urea y/o biuret, separándose el ácido cianúrico producto del mismo mediante técnicas convencionales.

10
15
20

Sin embargo el ácido cianúrico preparado de este modo después de la separación contiene todavía indicios del agente de distribución usado, ocluidos en el producto sólido. No es practicable, por ejemplo, separar los residuos del

25

agente de distribución por lavado, ya que se necesitan cantidades tan grandes de líquido de lavado que se llega a disolver una proporción importante del ácido cianúrico en el líquido de lavado, y se pierde. La invención está dirigida a medios con los que tales indicios ocluidos de agente de distribución polar pueden ser prontamente eliminados del ácido cianúrico.

La invención proporciona un método de purificación de ácido cianúrico mediante eliminación del mismo de los indicios de agente de distribución líquido, polar ocluidos, que comprende agitar el ácido cianúrico contaminado en un medio acuoso, y separar el ácido cianúrico sólido purificado de dicho medio acuoso.

La etapa de agitación usada en la presente invención ha de distinguirse con claridad de la etapa de lavado normal, en la que no se aplica un movimiento de agitación, y la que no da como resultado la eliminación de indicios de contaminante polar incluidos. La agitación ha de distinguirse también de una purificación por recristalización, por cuanto el ácido cianúrico está suspendido y no completamente disuelto en el medio acuoso que proporciona las aguas madres.

En la etapa de agitación conforme a la invención se usa una cantidad relativamente mucho menor de medio acuoso, lo que da como resultado una pérdida de ácido cianúrico co-

respondientemente más pequeña y, desde el punto de vista práctico, insignificante. Además no se necesita el uso de grandes cantidades de agua para cualquier calentamiento y enfriamiento sucesivos de la mezcla. Una ventaja más es que el método conforme a la invención se efectúa mucho más rápidamente que la recristalización.

Preferiblemente el citado agente de distribución es una dialcohilsulfona o una sulfona cíclica que no contiene más de 12 átomos de carbono por molécula; un cresol o fenol sustituido con halógenos; una N-alcohol-pirrolidona, un uretano o un uretano cíclico sustituidos en el N en el que los sustituyentes son grupos hidrocarbonados que contienen no más de 6 átomos de carbono; un poliéteralcohol; un poliéter cíclico; un ciclohexanol o un ciclohexanol sustituido con uno o más grupos hidrocarbonados sustituidos, cada uno de los cuales no contiene más de 6 átomos de carbono. De preferencia, dichos sustituyentes son grupos fenilo, alcohol o cicloalcohol.

La etapa de agitación en el método de la invención se efectúa preferiblemente a una temperatura comprendida entre 20°C y 100°C. Pueden ser usadas temperaturas más bajas si se necesita y pueden ser usadas temperaturas más altas, por ejemplo hasta 200°C, pero esto no ofrece ventajas particulares. A una temperatura de mezclado más alta la solubilidad del ácido cianúrico aumenta hasta un grado inaceptable, y

además puede tener lugar la hidrólisis del ácido cianúrico.

El método se lleva a cabo, por conveniencia, a la presión atmosférica pero pueden usarse presiones más altas o más bajas, por ejemplo de 0,2 a 10 atmósferas.

5 De preferencia, la etapa de mezclado se efectúa con una suspensión que contiene de 35 a 40%, preferiblemente de 15% a 30% en peso, de ácido cianúrico.

Como medio acuoso se usa preferiblemente agua. Sin embargo pueden ser usadas en calidad de medio acuoso soluciones en agua de uno o más líquidos orgánicos solubles en agua que no reaccionen con el ácido cianúrico bajo las condiciones de tratamiento, conteniendo dichas soluciones preferiblemente al menos 5% y particularmente, al menos 25% en peso, de agua. Tales líquidos orgánicos solubles en agua son, por ejemplo, los agentes de distribución líquidos usados en la preparación de ácido cianúrico por calentamiento de urea y/o biuret, p.e. dimetilsulfona, dipropilsulfona, o-clorocresol, p-clorocresol, N-metilpirrolidona, N-ciclohexilpirrolidona, 5-metil-2-oxazolidinona, 2-metilciclohexanol, 2,6-dimetilciclohexanol, 2,4,6-tri-metilciclohexanol, sulfolano, y derivados de sulfolano sustituidos con metilo. Otros líquidos solubles en agua adecuados son otros alcoholes, éteres, y ésteres o amidas de ácidos carboxílicos, con 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, metanol, etanol, 2-propanol, éter dietílico, dimetilformamida o acetato de etilo,

10

15

20

25

5

las soluciones acuosas de estos compuestos puede contener hasta 50%, posiblemente hasta 75% en peso, del agente de distribución. Si bien todavía eliminan eficazmente del ácido cianúrico el agente de distribución que actúa como contaminante.

10

Así pues, mediante el método de la invención es posible eliminar del ácido cianúrico, por ejemplo 0,3% en peso de agente de distribución contaminante, agitando con una solución por ejemplo de 50% en peso de agua y 50% en peso del mismo agente de distribución.

15

Una realización particular de la invención comprende un procedimiento integrado para la preparación de ácido cianúrico por calentamiento de urea y/o biuret en un agente de distribución, en un recipiente de reacción, y el ácido cianúrico separado se purifica mediante un método conforme a la invención según se ha indicado anteriormente en esta Memoria, usando una solución de dicho agente de distribución en agua y devolviendo el agente de distribución separado del ácido cianúrico purificado, a dicho recipiente de reacción. Tal procedimiento puede ser realizado sobre base continua con lo que la solución recirculada es suplementada por la adición de agua, de modo que la concentración de agente de distribución en el medio acuoso, permanece constante, por ejemplo de 10% a 15% de agente de distribución.

25

La etapa de agitación usada en el método de la in-

vención se lleva a cabo preferiblemente durante al menos 5 minutos, con objeto de obtener una separación sustancial de los contaminantes. Periodos más largos de 3 horas no tienen objeto alguno. De preferencia el tiempo de permanencia está comprendido entre 10 y 30 minutos.

El ácido cianúrico sólido purificado puede ser separado de la fase acuosa de cualquier modo conocido, por ejemplo, por filtración, centrifugación, o sedimentación y decantación.

El agente de distribución que ha de ser eliminado puede ser cualquier agente de distribución que, a la temperatura de agitación, se disuelve en agua por lo menos en cierto grado, proporcionando, por ejemplo, una concentración de al menos 0,1% en peso.

En la preparación de ácido cianúrico por calentamiento de urea y/o biuret los agentes de distribución usados son tales que la urea y el biuret son relativamente más solubles en ellos que el ácido cianúrico, como resultado de lo cual puede efectuarse con facilidad la separación del ácido cianúrico de la mezcla de reacción. Son ejemplos específicos de agentes de distribución particularmente efectivos la dimetil-sulfona, dipropil-sulfona, o- y p-clorocresol, N-metilpirrolidona, N-ciclohexilpirrolidona, 5-metil-2-oxazolidinona, 2-metil-ciclohexanol, 2,6-dimetilciclohexanol, 2,4,6-trimetilciclohexanol, y, en particular, sulfolano y sus derivados sus-

tituidos con metilo.

El ácido cianúrico contaminado está generalmente asociado por ejemplo con 0,05 a 0,5%, en particular con 0,2 a 0,5% en peso de agente de distribución ocluido, que es difícil de eliminar por métodos convencionales, junto, posiblemente, con agente de distribución adicional que es más fácilmente eliminable. Después del tratamiento de purificación conforme a la invención, la cantidad de agente de distribución asociada todavía con el ácido cianúrico ha sido reducida a menos del 0,05% en peso.

El ácido cianúrico purificado conforme a la invención es adecuado para muchos usos, por ejemplo como compuesto de partida en la preparación de derivados clorados, tris(hidroxiethyl)isocianurato y trialilisocianurato.

Se proporcionaron los ejemplos siguientes de la invención:

Ejemplo I

Se obtuvo ácido cianúrico crudo calentando urea en sulfolano como agente de distribución, seguido de separación del producto sólido. Después de lavar con benceno para eliminar el agente de distribución adherido, el ácido cianúrico obtenido contenía 0,41% en peso de sulfolano (basado en el contenido de azufre). A una temperatura de 80°C

y bajo presión atmosférica, se agitó una parte con tres veces en peso de agua, durante 15 minutos. Se separó por filtración entonces el sólido, se secó y se analizó para determinar azufre.

5 La presencia de azufre no pudo ser demostrada en el ácido cianúrico obtenido, siendo el límite de detección de 0,01% en peso.

Ejemplo II

10

Se agitó una segunda parte semejante del ácido cianúrico impuro usado en el Ejemplo I como compuesto de partida, con el filtrado del Ejemplo I durante 15 minutos, bajo las mismas condiciones. De nuevo, no pudo ser demostrada la presencia de azufre en el ácido cianúrico obtenido.

15

Ejemplo III

20

Se siguió el procedimiento según el Ejemplo I, con la excepción de que la agitación se efectuó a 25°C. El ácido cianúrico obtenido contenía menos de 0,01% en peso de azufre.

25

Ejemplo IV

5 Se siguió el procedimiento según el Ejemplo I, excepto que el ácido cianúrico impuro se agitó en una solución de 55,5% en peso de sulfolano en agua, continuándose la agitación durante 60 minutos. La presencia de azufre no pudo ser demostrada en el ácido cianúrico obtenido.

Experimento comparativo A

10 Se obtuvo ácido cianúrico crudo calentando urea en sulfolano como agente de distribución, seguido de separación del producto sólido. Después de lavar con benceno y eliminar el agente de distribución adherido, el ácido cianúrico estaba asociado todavía con 0,26% en peso de sulfolano (0,07% en peso de azufre). Una parte se hirvió durante 3 horas, con agitación, a reflujo del vapor condensado, a presión atmosférica, con diez veces el peso de benceno. El sólido se separó por filtración después y se secó. Todavía contenía 0,06% en peso de azufre. El vigoroso tratamiento aplicado, no produjo por tanto practicamente resultado.

Experimentos comparativos B-K

25 Se siguió el procedimiento conforme al Ejemplo I,

excepto que la temperatura de operación era de 80°C, o la temperatura de ebullición, a 1 atmósferas, mientras el tiempo de agitación ascendía a 1 hora. En lugar del medio acuoso se usaron diversos disolventes orgánicos que poseían un contenido de agua inferior a 0,2% en peso, con la excepción del metanol que contenía 0,7% en peso de agua. La concentración inicial de sulfolano en el ácido cianúrico fué en todos los casos 0,30% en peso.

Los resultados se indican en la Tabla que figura seguidamente.

Experimento	Disolvente	% en peso de sulfolano en el ácido cianúrico tratado
B	dimetilformamida	0,30
C	N-metilpirrolidona	0,26
D	dioxano	0,23
E	metanol	0,34
F	tricloroetileno	0,30
G	1-hidroxi-2-metoxietano ("monometil cellosolve")	0,26
H	acetato de etilo	0,30
K	éster dietílico	0,30

Experimento comparativo L

El ácido cianúrico crudo con un contenido de azufre

de 0,11% en peso, usado en el Ejemplo I, se lavó 5 veces con una cantidad en peso de agua, cada vez, igual al peso de ácido cianúrico. Después de secar, el ácido cianúrico contenía todavía 0,09% en peso de azufre. Así pues un tratamiento de lavado con agua no produce ningún resultado sustancial.

Ejemplo V

Se siguió el procedimiento según el Experimento Comparativo K excepto que se usó éter dietílico que se saturó con agua a 20°C, siendo el contenido de agua 1,2% en peso, aproximadamente. El ácido cianúrico tratado de este modo contenía todavía 0,15% en peso de sulfolano.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 12 de Noviembre de 1974, bajo el número 7414704, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

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:

15

1ª.- Un procedimiento para preparar ácido cianúrico, por calentamiento de urea y/o biuret en un agente de distribución polar líquido y purificar el ácido cianúrico producido, que comprende separar los indicios ocluidos de dicho agente de distribución de dicho producto obtenido, agitando el ácido cianúrico contaminado, en un medio acuoso, para proporcionar una suspensión con lo que el agente de distribución líquido, polar, pasa a dicho medio acuoso, y separar de dicho medio acuoso el ácido cianúrico sólido purificado.

20

25

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho agente de distribución es una

4.2.76

dialcohilsulfona o una sulfone cíclica que no contiene más de 12 átomos de carbono por molécula; un cresol o fenol sustituido con halógeno; una N-alcohol-pirrolidona, un uretano o un uretano cíclico, sustituidos en el N, en donde los sustituyentes son grupos hidrocarbonados que no contienen más de 6 átomos de carbono; un poliéteralcohol; un poliéter cíclico; ciclohexanol o un ciclohexanol sustituido con uno o más grupos hidrocarbonados sustituidos, cada uno de los cuales no contiene más de 6 átomos de carbono.

5

10

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª o la reivindicación 2ª, en el que dicha suspensión comprende un medio acuoso que contiene de 5% a 40% en peso de ácido cianúrico.

15

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que dicha suspensión contiene de 15% a 30% en peso de ácido cianúrico.

20

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que dicho medio acuoso es agua.

25

6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicho medio acuoso es una solución en agua de un agente de distribución usado en un proceso de preparación de ácido cianúrico, por calentamiento de urea y/o biuret en un agente de distribución.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación

6ª, en el que al menos parte del medio acuoso separado se recircula a la etapa de agitación del ácido cianúrico contaminado en un medio acuoso.

5 8ª.- Un procedimiento para preparar ácido cianúrico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

10

Madrid,

P.A.

15

20

25

4.2.76

EAS.-