

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(10) ES	(11) 7069	(12) A1
(13)	(14)	(15)

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 569.019	(32) FECHA 17 de Abril de 1.975	(33) PAIS EE.UU. de A.
---	------------------------------------	---------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(48) CLASIFICACION INTERNACIONAL C02C	(49) PATENTE DE LA QUE SE DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROLISIS TERMICA A ELEVADA PRESION DE
CORRIENTES RESIDUALES ACIDAS.

(71) SOLICITANTE (ES)
FMC CORPORATION, entidad norteamericana

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
2000 Market Street, Filadelfia, Pensilvania 19103, EE.UU. de A.

(72) INVENTOR (ES)
Sidney Berkowitz
Charles Vincent Juelke

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

**POOR
QUALITY**

Esta invención se relaciona con un procedimiento de hidrólisis térmica a elevada presión que lleva a cabo una descomposición rápida y eficaz de ácido cianúrico y triazinas amino-sustituidas que están contenidos en corrientes ácidas de desperdicio procedentes de la producción de ácido cianúrico y derivados clorados de ácido cianúrico.

El ácido cianúrico y sus derivados clorados se producen comercialmente en cantidades de muchos millones de kilogramos. El ácido dicloroisocianúrico y el ácido tricloroisocianúrico y las sales de metal alcalino del ácido dicloroisocianúrico, constituyen unas fuentes bien conocidas de cloro activo. Dichos compuestos se emplean ampliamente para tratar suministros de agua al objeto de evitar el crecimiento de bacterias patogénicas, utilizándose en composiciones detergentes, blanqueantes y sanitarias. Las corrientes ácidas residuales de plantas productoras de estos materiales, contienen ácido cianúrico y, en ocasiones, triazinas amino-sustituidas disueltas, en especial amelina, amelina y melamina. Bajo condiciones perturbadas, puede estar presente ácido cianúrico sin disolver en las corrientes residuales.

Ejemplos específicos de corrientes residuales implicadas, son las corrientes residuales de digestores ácidos y las corrientes residuales tratadas con peróxido de hidrógeno.

La corriente residual de un digestor ácido es la fuente más grande de contaminantes carbonaceos y nitrogenados. Esta corriente resulta de la purificación de ácido cianúrico en bruto por hidrólisis con un ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico. El ácido cianúrico en bruto contiene un 80% de ácido cianúrico y un 20% de triazinas amino-sustituidas. Estas últimas se hidrolizan a ácido cianúrico, la mayor parte del

qual se recupera por filtración. El filtrado residual tiene un pH de 0 a 3 aproximadamente y contiene de 0,2 a 2% en peso aproximadamente de ácido cianúrico, así como hasta 2,5% en peso de triazinas amino-sustituidas sin hidrolizar.

5 Las corrientes residuales tratadas con peróxido de hidrógeno se obtienen cuando se usa peróxido de hidrógeno para tratar licores residuales de cloración resultantes de la producción de ácido dicloroisocianúrico, ácido tricloroisocianúrico y sales de metal alcalino de ácido dicloroisocianúrico (patente USA Nº 3.878.208 concedida el 15 de Abril 10 de 1.975). Tras el tratamiento con peróxido de hidrógeno, se produce la descloración y la mayor parte del ácido cianúrico se recupera por filtración. El filtrado residual restante tiene un pH de 0,5 a 3 aproximadamente, cuando ha de 15 recuperarse ácido cianúrico, ó de 6 a 10 aproximadamente cuando han de recuperarse sales de metal alcalino de ácido cianúrico. En la mayoría de los casos, se elige la gama de acidez y el filtrado residual contiene de 0,03 a 0,05% en peso aproximadamente de ácido cianúrico disuelto.

20 Las diversas corrientes residuales que contienen ácido cianúrico y triazinas amino-sustituidas, pueden combinarse para su distribución y, a la vista de la cantidad relativamente grade de corriente residual del digestor ácido, cualquier corriente combinada, que requiera la distribución, 25 será una corriente ácida con un pH de 0 a 6 aproximadamente. Además, durante las condiciones perturbadas, la corriente residual combinada puede ser una lechada conteniendo hasta 25% en peso de ácido cianúrico. Dichas lechadas resultan del derrame de ácido cianúrico que ocurre fuera de la línea 30 durante la fabricación de ácido cianúrico, cuyo derrame se

combina con el efluente residual.

Se conocen varios métodos en la técnica para descomponer ácido cianúrico y triazinas amino-sustituidas, se sabe por ejemplo, que la nitrificación del anillo nitrogenado de ácido cianúrico y de las triazinas amino-sustituidas se efectúa por adición de ciertas bacterias. La degradación biológica de ácido cianúrico, si bien es completa, requiere un mínimo de 6 a 9 semanas. Las triazinas amino-sustituidas son totalmente degradadas incluso después de 15 semanas. (Nitrification Characteristics of Urea Pyrolyzates, Cyanurates, Melamine, and Related Compounds. K. G. Clark, J. Y. Yee, y T. G. Lamont, Fertilizer and Agricultural Lime Section, Soil and Water Conservation Research Division, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture, Beltsville, Maryland.)

Es también conocido que el ácido cianúrico y las triazinas amino-sustituidas presentes en corrientes acuosas residuales de plantas de producción de melamina, pueden hidrolizarse a amoníaco y dióxido de carbono en solución alcalina a temperaturas de hasta 200°C. (V. M. Karlike et al, kinetics of Melamine Hidrolysis, Khim Prom (Moscu) 1971, 47 (10) 784-5; Patente rusa 345.103, fecha publicación 14 de Julio de 1.972). Según el procedimiento descrito en esta patente, las corrientes residuales que contienen 1 a 2 g/l de ácido cianúrico y triazinas amino-sustituidas pueden tratarse con álcali a una temperatura de 120 a 200°C, bajo presión autogena; para llevar a cabo la hidrólisis casi completa del ácido cianúrico y triazinas amino-sustituidas y formar amoníaco y dióxido de carbono.

Por otra parte se sabe que las triazinas amino-

sustituidas experimentarán una hidrólisis en medio ácido para producir ácido cianúrico. (Patente USA Nº 2.768.167. Esta Patente describe un proceso de hidrólisis térmica a elevada presión para preparar ácido cianúrico a partir de triazinas amino-sustituidas, amelina, amelida y melamina. El proceso comprende calentar las triazinas amino-sustituidas en ácido sulfúrico, a temperaturas de al menos 175 a 200°C. La patente establece además que pueden usarse mayores temperaturas, pero las ventajas adicionales con ello obtenidas son normalmente equilibradas por los costos aumentados.

Las consideraciones ambientales hacen imperativo el que los efluentes de las plantas producidos tengan un contenido sustancialmente reducido en contaminantes nitrogenados y carbonaceos. Por tanto, es necesario un proceso que elimine de un modo eficaz ácido cianúrico y triazinas amino-sustituidas de tales corrientes ácidas residuales.

La presente invención proporciona un procedimiento que se traduce en una hidrólisis térmica a elevada presión de las corrientes ácidas residuales que contienen un compuesto elegido del grupo consistente en ácido cianúrico, melamina, amelina y amelida, teniendo dicha corriente residual un pH de 0 a 6 aproximadamente, cuyo procedimiento comprende:

(a) calentar las corrientes residuales en un recipiente a presión a una temperatura de 225 a 275°C aproximadamente, bajo la presión autogenamente desarrollada;

y

(b) continuar dicho calentamiento durante 1-15 minutos aproximadamente hasta que dicho compuesto se ha hidro-

lizado en amoníaco y dióxido de carbono.

5 Resulta más inesperado el que a temperaturas superiores a unos 225°C, se pueda efectuar, en unos cuantos minutos, la hidrólisis completa de ácido cianúrico y triazinas amino-sustituidas presentes en las corrientes ácidas residuales. Este efecto es especialmente sorprendente a la vista de las grandes cantidades de ácido cianúrico, es decir hasta un 25% en peso de ácido cianúrico en dichas corrientes ácidas residuales que puede hidrolizarse por el procedimiento de la invención en un corto espacio de tiempo.

10 La presente Invención puede efectuarse en corrientes acuosas residuales que tienen un pH de 0 a 6 aproximadamente.

15 La corriente residual a tratar se pasa a un recipiente a presión, capaz de operar a 1-30 atmósferas de presión. La presión usada es la autogena resultante de la temperatura de operación elegida y de la cantidad de materiales a hidrolizar.

20 La temperatura usada puede oscilar entre 225 y 275°C aproximadamente. La gama preferida es de 245 a 275°C aproximadamente. A estas temperaturas, puede efectuarse la hidrólisis completa en 1 a 15 minutos aproximadamente y, en la mayoría de los casos, se efectúa en 1 a 5 minutos. El tiempo requerido para la hidrólisis completa depende más de la temperatura seleccionada que de la concentración de ácido cianúrico en la corriente residual a hidrolizar. Cuando está presente una mayor concentración de triazinas sustituidas, tales como melamina, amelina y amelida, puede desearse una temperatura superior en comparación con la elegida para la hidrólisis de corrientes residuales que no contienen estos

25

30

materiales.

Este procedimiento puede efectuar la hidrólisis completa de ácido cianúrico y lechadas que contienen hasta 25% en peso de ácido cianúrico, para producir amoníaco y dióxido de carbono. En medios ácidos, el amoníaco produce sales de amonio con el ácido presente, por ejemplo, bisulfato amónico y sulfato amónico. Estas sales pueden recuperarse por métodos convencionales de cristalización. El dióxido de carbono producido se desprende como un gas.

Si se desea, el efluente hidrolizado puede tratarse con caustico, tal como hidróxido sódico, para producir amoníaco y carbonato sódico. El amoníaco puede purgarse del efluente con, por ejemplo, una corriente de un gas inerte a vapor de agua. El carbonato sódico puede recuperarse por métodos convencionales de cristalización.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención.

EJEMPLO 1

Se obtiene una muestra de corriente acuosa residual de digestor ácido a partir de una instalación comercial de fabricación de ácido cianúrico. El análisis de esta corriente demuestra que contiene 20,1% en peso de ácido sulfúrico, 0,27% en peso de ácido cianúrico, 0,49% en peso de amelida, 0,13% en peso de amelina y 4,1% en peso de bisulfato amónico. El pH de esta corriente es de 0,5.

Se carga un autoclave Hastelloy B de 300 ml con 150 ml de esta corriente residual. El autoclave se sella y calienta con agitación a 250°C. La masa de reacción se mantiene a esta temperatura durante 1 minuto y se deja entonces enfriar lentamente a temperatura ambiente. La presión usada

es la presión autogena (presión desarrollada debido al calentamiento) y asciende a 43,59 Kg/cm² g.

La corriente hidrolizada se analiza para determinar la presencia de ácido cianúrico y triazinas amino-sustituidas.

El método de precipitación de melamina usado para analizar el ácido cianúrico, demuestra una ausencia completa de ácido cianúrico. Este método comprende la adición de una solución diluida de melamina para formar un complejo insoluble de ácido cianúrico-melamina, a partir del cual se determina gravimetricamente la cantidad de ácido cianúrico presente. La corriente hidrolizada se analiza adicionalmente por medio de espectroscopía ultravioleta para determinar la presencia de triazinas amino-sustituidas. La ausencia de absorción en la región de 200 a 250 nonómetros indica que no permanece ninguna estructura de anillo triazina.

EJEMPLO II

Se preparan cuatro lechadas separadas al 20% de ácido cianúrico en agua destilada (es decir, 1 gramo de ácido cianúrico por 4 gramos de agua), cuyas lechadas tienen un pH de 4,3.

Un autoclave Hastelloy B de 300 ml se carga individualmente, en cuatro experimentos, con 150 ml de cada una de las lechadas anteriores. El autoclave se sella y calienta con agitación a una de cuatro temperaturas seleccionadas, en especial 190, 200, 225 y 250°C. Cada masa de reacción se mantiene a la temperatura elegida durante un minuto y se deja enfriar entonces lentamente a temperatura ambiente. La presión usada es la presión autogena, ascendiendo a 10,5465,

14,062, 29,17865 y 63,279 Kg/cm^2 g respectivamente.

Las cantidades de ácido cianúrico que permanecen en las corrientes hidrolizadas, se determinan por el método de precipitación de melamina. Los resultados indicados en la Tabla 1, demuestran que a una temperatura de 250°C no permanece ácido cianúrico en la corriente hidrolizada.

EJEMPLO III

Se preparan cuatro lechadas separadas al 20% de ácido cianúrico en ácido fosfórico al 20% (es decir, 1 gramo de ácido cianúrico por 4 gramos de ácido fosfórico al 20%), cuyas lechadas tienen un pH de 0,7.

El procedimiento de hidrolisis seguido es idéntico al descrito en el ejemplo II. Las presiones autogenas correspondientes a las temperaturas de 190, 200, 225 y 250°C, ascienden a 10,5465, 14,062, 29, 17865 y 63,279 Kg/cm^2 relativos respectivamente.

Las cantidades de ácido cianúrico que permanecen en la corriente hidrolizada se determinan por el método de precipitación de melamina. Los resultados mostrados en la tabla II, demuestran que a una temperatura de 250°C no permanece ácido cianúrico en la corriente hidrolizada.

EJEMPLO IV

Se prepara una lechada al 20% de ácido cianúrico en bruto (que por análisis contiene 80% de ácido cianúrico, 18% de amelida, 2% de amelina), en ácido fosfórico al 20% (un gramo de ácido cianúrico en bruto por cuatro gramos de ácido fosfórico al 20%), cuya lechada tiene un pH de 0,5.

La hidrolisis se efectúa a 250°C, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente en el ejemplo II. La

presión autogena es de 63,279 Kg/cm² g.

El análisis de la corriente hidrolizada con respecto al ácido cianúrico, por el método de precipitación de melamina, y con respecto a la estructura del anillo triazina por espectroscopía ultravioleta, indica la ausencia completa de ácido cianúrico y de triazinas amino-sustituidas.

EJEMPLO V

Se prepara una corriente residual, tratada con peróxido de hidrógeno, simulada, disolviendo 320 g de cloruro sódico y 4,5 g de sulfato sódico en 3.416,9 g de agua destilada. Se añaden 22,9 g de ácido cianúrico a la solución y la mezcla se agita durante una hora. Se añaden entonces a la mezcla, 7,1 g de hidróxido sódico y 150 g de agua destilada. La lechada resultante se agita durante 6 horas, se deja reposar durante la noche y los sólidos se separan por filtración. El análisis del filtrado por el método de precipitación de melamina, demuestra que contiene 0,05% en peso de ácido cianúrico. El pH inicial de esta solución, 7,3, se ajusta a 4,2 por adición de ácido clorhídrico.

Un autoclave Hastelloy B de 300 ml, se carga con 150 ml de esta corriente residual simulada. El autoclave se sella y calienta con agitación a 275°C. La masa de reacción se mantiene a esta temperatura durante un minuto y se deja entonces enfriar lentamente a temperatura ambiente. La presión autogena es de 52,7325 Kg/cm² g.

El método de precipitación de melamina demuestra la ausencia completa de ácido cianúrico en la corriente hidrolizada.

T A B L A I

DESCOMPOSICION DE LECHADAS AL
20% DE ACIDO CIANURICO EN AGUA

5

<u>Experimento Nº</u>	<u>Temp. °C</u>	<u>% ácido cianúrico descompuesto en 1 minuto</u>
1	190	0,8
2	200	3,2
10 3	225	28,5
4	250	100,0

T A B L A II

DESCOMPOSICION DE LECHADAS AL
20% DE ACIDO CIANURICO EN ACIDO
15 FOSFORICO AL 20%

20

<u>Experimento Nº</u>	<u>Temp. °C</u>	<u>% ácido cianúrico descompuesto en 1 minuto</u>
5	190	0,2
6	200	0,9
7	225	12,0
25 8	250	100,0

5 Descripta insuficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse en la practica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

10 1. Procedimiento para la hidrolisis térmica a elevada presión de corrientes residuales ácidas, que contienen un compuesto elegido del grupo consistente en ácido cianúrico, melamina, amelina y amelida, teniendo dichas corrientes residuales un pH de 0 a 6; caracterizado porque comprende las etapas de:

- 15 (a) calentar dichas corrientes, en un recipiente a presión, a una temperatura de 225 a 275°C, bajo la presión autogenamente desarrollada; y
- (b) continuar dicho calentamiento durante un periodo de tiempo de 1 a 15 minutos, hasta que dicho compuesto se ha hidrolizado a amoniaco y dióxido de carbono.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura elegida para calentar dichas corrientes residuales, es de 245 a 275°C.

25 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de calentamiento de dichas corrientes residuales, a la temperatura elegida, es de 1 a 5 minutos.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el amoniaco se convierte a por lo menos una sal amónica del ácido presente en las corrientes ácidas residuales.

5. Procedimiento para la hidrólisis térmica a elevada presión de corrientes residuales ácidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 15 1976
FMC CORPORATION

GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
P.º Firmados L. Gómez Fernández

