



10	ES	11	NUMERO	44 9636	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	7-7-1976		

449636.- 63.531
2762 BS

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
75/03098	8-7-75	Holanda
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVULGARIA
	CO 7D	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACIDO CIANURICO"		
71 SOLICITANTE (ES)		
STAMICARBON B.V.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Geleen, Holanda		
75 INVENTOR (ES)		
Augustinus Petrus Hubertus SCHOUTSTEN y Marinus Johannes Adrianus Maria DEK OTTER		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		

Esta invención se refiere a un procedimiento de preparación de ácido cianúrico haciendo reaccionar a temperatura elevada urea y/o biuret disueltos en un disolvente, en una zona de reacción, e introduciendo en dicha zona de reacción un gas de arrastre.

En un procedimiento conocido, el disolvente usado es N-ciclohexilpirrolidona y el gas de arrastre es nitrógeno o dióxido de carbono. En tal procedimiento debe recuperarse amoniaco de una mezcla gaseosa que está muy diluida con un gas inerte, lo que constituye una operación costosa. Por ejemplo, el amoniaco puede ser lavado partiendo de la mezcla gaseosa por medio de agua, pero entonces se obtendrá una solución de amoniaco diluida que hará necesario su concentración para la mayoría de los usos. También es posible enfriar fuertemente el gas de purga del reactor haciendo así que condense el amoniaco. Esto también es caro ya que, a la presión normal, el amoniaco no llega a licuarse hasta una temperatura inferior a -30°C . Aun cuando la temperatura de condensación puede elevarse aumentando la presión, esto hará necesario el uso de grandes cantidades de energía para efectuar la compresión.

Así pues ninguna de estas posibilidades para la recuperación del amoniaco a partir de la mezcla con el gas de purga, fuertemente diluido con gas inerte, es satisfactoria.

Sin embargo si se omite el tratamiento de arrastre, se obtendrá un producto de mala calidad que está fuertemente contaminado con los subproductos amelida y amelina (denominados más adelante en la Memoria producto aminado). Es de gran importancia un contenido bajo de producto amina-

do en el ácido cianúrico obtenido y, en general, un contenido de producto aminado mayor del 1 por ciento en peso es comercialmente inadmisibile. Es práctica común purificar el ácido cianúrico crudo con un contenido de producto aminado superior al 1% en peso tratándole con una solución acuosa fuertemente ácida. Sin embargo, tal etapa de hidrólisis es costosa.

La invención proporciona un procedimiento de preparación de ácido cianúrico en el que se disminuyen las dificultades anteriores.

La invención proporciona un procedimiento de preparación de ácido cianúrico haciendo reaccionar a temperatura elevada urea y/o biuret disueltos en un disolvente e introduciendo en dicha zona de reacción un gas de arrastre que es el vapor de una sustancia vaporizable que tiene un punto de ebullición comprendido entre el del amoniaco y la temperatura de reacción a la presión de reacción.

En el procedimiento según la invención el amoniaco obtenido como subproducto, escapa del reactor en forma de una mezcla gaseosa junto con el vapor de la sustancia vaporizable y algo de vapor del disolvente usado para la urea y el biuret. Una gran ventaja de este procedimiento es que el amoniaco puede recuperarse de esta mezcla de un modo sencillo y barato. A este fin se enfría la mezcla gaseosa, por ejemplo a una temperatura inferior al punto de ebullición de la sustancia vaporizable a la presión dominante, de modo que el vapor de arrastre se condensa junto con el vapor del disolvente. El único componente que permanece en estado gaseoso es el amoniaco, que puede ser descargado y recogido en estado duro. La sustancia vaporizable y el disol-

5 vente pueden hacerse condensar también partiendo de la mezcla del gas de purga por compresión o mediante una combinación de disminución de la temperatura y elevación de la presión. Sin que exista un alto costo de compresión, el calor de condensación se libera a un nivel de temperatura relativamente alto y así puede ser utilizado tanto dentro como fuera del proceso.

10 Para evitar pérdidas innecesarias de energía, se prefiere que la sustancia vaporizable usada según la invención tenga el calor de evaporación/condensación mínimo posible. El punto de ebullición de dicha sustancia vaporizable a la presión de reacción debe ser inferior a la temperatura de reacción para asegurar un efecto de arrastre óptimo. El punto de ebullición cae preferiblemente 30° o más por debajo de la temperatura de reacción. Si el punto de ebullición de dicha sustancia vaporizable es próximo a la temperatura de reacción, la fase líquida en el reactor puede contener una cantidad considerable de agente de arrastre, lo que puede ocasionar complicaciones cuando el producto de reacción es tratado posteriormente. En particular, el punto de ebullición es preferiblemente inferior a 180°C y el punto de ebullición es preferiblemente superior a 25°C, ya que de otro modo habrá de usarse en la condensación un dispositivo de enfriamiento. Puede obtenerse una economía de calor particularmente buena si se hace uso de una sustancia vaporizable con un punto de ebullición comprendido entre 80 y 160°C.

25 La sustancia vaporizable debe tener una estabilidad térmica suficiente.

30 Las sustancias vaporizables adecuadas para usar

en el procedimiento según la invención son hidrocarburos de C_3-C_{12} , preferiblemente de C_6-C_9 , alifáticos, aromáticos o alifático-aromáticos mixtos, hidrocarburos halogenados de C_1-C_{10} , preferiblemente de C_1-C_6 , mono- o poli-éteres, fenoles, amidas sustituidas con alcohol y aminas terciarias. Son ejemplos particulares hexano, heptano, isooctano, ciclopentano, ciclohexano, metil-ciclohexano, benceno, tolueno, los xilenos, tetralina, tetraclorometano, tricloroeteno, clorobenceno, éter diisocamílico, dioxano, el éter dimetílico de glicol ("dimetilcallosolve"), el éter dimetílico del dietilenglicol ("diglime"), fenol, los cresoles, N,N-dimetil-formamida, N,N-dimetil-acetamida, N,N,N,N-tetrametil-urea y N,N-dimetil-anilina, o una mezcla de dos o más de tales sustancias.

15 También es posible introducir en el reactor la sustancia de arrastre auxiliar en forma de un líquido, donde se evaporará y efectuará el proceso de arrastre. Preferiblemente, dicha sustancia vaporizable se introduce en el reactor en fase vapor.

20 También es posible recircular al reactor parte del gas de purga que escapa del reactor y usarle, por sí mismo o en combinación con vapor de dicha sustancia vaporizable, como gas de arrastre. El resto del gas de purga es descargado. El gas de purga contendrá entonces relativamente menos vapor de la sustancia vaporizable y del disolvente respecto al amoníaco, por lo que el amoníaco puede ser recuperado a un coste inferior, tendrá que condensarse menos vapor y menos disolvente, lo que lleva consigo un ahorro considerable del coste de recuperación de la sustancia vaporizable y el disolvente. Además el contenido de

25

30

calor de la parte recirculada del gas de purga de reactor se usa de nuevo.

Otra ventaja de recircular parte del gas de purga procedente del reactor es que puede obtenerse una carga de gas del reactor más alta simplemente aumentando la proporción de recirculación. Esto requerirá sólo la pequeña cantidad de energía de bombeo, pero no implicará una reducción adicional de la concentración de amoníaco del gas que sale del reactor ni un costo más elevado de recuperación del amoníaco. Por tanto la acción de agitación de la carga de gas puede ser aumentada a un coste muy bajo. Esta ventaja puede ser aprovechada del mejor modo haciendo que el reactor sea un dispositivo de contacto gas-líquido (sin agitar). Entonces se hace uso preferiblemente de una velocidad superficial del gas en el reactor de 0,1 a 1, más preferiblemente de 0,3 a 0,5 m/segundo.

Según una realización particular del procedimiento según la invención, el gas de purga que escapa de la zona de reacción se enfría en un primer condensador a una temperatura todavía superior a la temperatura de condensación del vapor de dicha sustancia vaporizable, se separa el condensado y el gas de purga no condensado se introduce en un segundo condensador, en donde se condensa la sustancia vaporizable, se separa el condensado y se recupera amoníaco del segundo condensador en forma gaseosa. El condensado obtenido en el segundo condensador se usa preferiblemente como agente de refrigeración en el primer condensador con lo que al menos parte de él se evapora, después de lo cual se usa como vapor de arrastre en el zona de reacción. De este modo se obtiene una mayor economía de energía.

En el procedimiento según la invención, se hace

uso de un disolvente en el que la urea y/o biuret son relativamente bien solubles en comparación con el ácido cianúrico. El disolvente debe tener una estabilidad térmica suficiente bajo las condiciones de reacción y ser, de preferencia, químicamente inerte, así como tener un punto de ebullición suficientemente alto. Son ejemplos de disolventes adecuados las dialcohol-sulfonas o las sulfonas cíclicas con 12 átomos de carbono a lo sumo, cresoles y fenoles sustituidos con halógenos, pirrolidonas y uretanos, con grupos fenilo o alcoholo con 6 átomos de carbono a lo sumo sustituidos en el nitrógeno, uretanos cíclicos, polieter-alcoholes y poliéteres cíclicos así como ciclohexanol o ciclohexanoles sustituidos con uno o más grupos hidrocarbonados como sustituyentes, con 6 átomos de carbono a lo sumo. Los grupos hidrocarbonados son preferiblemente grupos fenilo, alcoholo o cicloalcoholo. Son ejemplos particulares de disolventes adecuados dimetil-sulfona, dipropil-sulfona, sulfolano, clorocresoles, 5-metil-2-oxazolidona, éter monometílico del dietilenglicol, éter dietílico del dietilenglicol, 2-metil-ciclohexanol, 2,6-dimetil-ciclohexanol y 2,4,6-trimetil-ciclohexanol. Es particularmente adecuado el sulfolano o uno de sus derivados sustituido con uno o más grupos metilo.

La mezcla de reacción puede contener un catalizador, por ejemplo un ácido, un anhídrido de ácido o una sal de amonio, preferiblemente un ácido o un anhídrido o una sal de amonio derivada de un ácido, que sea soluble en el medio de reacción.

La temperatura de reacción puede estar comprendida entre 150° y 280°C, preferiblemente entre 170° y 220°C, y, cuando se usa como disolvente sulfolano o uno de sus de-

rivados sustituidos con uno o más grupos metilo, la temperatura es preferiblemente no superior a 200°C. Al aumentar la temperatura de reacción tiene lugar más rápidamente pero hay una mayor probabilidad de que se forme más amelida como subproducto y de que se descomponga el disolvente.

La presión de reacción como tal no es crítica y puede estar comprendida por ejemplo entre 0,01 y 10 atmósferas. La reacción puede efectuarse a aproximadamente la presión atmosférica, por ejemplo entre 0,5 y 2 atmósferas. El uso de una presión inferior a la atmosférica, por ejemplo una presión comprendida entre 0,01 y 0,25 atmósferas, puede ser ventajosa en algunas circunstancias.

La concentración del compuesto de partida urea y/o biuret no es, preferiblemente, demasiado alta, ya que de otro modo el contenido de amelida del producto de ácido cianúrico aumentará. Son especialmente adecuadas concentraciones inferiores a 500 gramos por kilogramo de disolvente, pero pueden ser usadas concentraciones de urea y/o biuret más elevadas. El uso de una concentración superior a la concentración de saturación no presenta ventaja alguna.

A concentraciones muy bajas se obtiene un producto de buena calidad pero el coste por unidad de producto será más elevado. La concentración de partida de urea y biuret está comprendida preferiblemente entre 100 y 350 gramos por kg de disolvente.

El procedimiento según la invención puede ser llevado a cabo por tandas pero es especialmente adecuado para una operación continua. Una realización de la invención se describe más adelante y se ilustra en el dibujo esquemático que se acompaña.

Con referencia al dibujo, se cargan urea y/o biuret a través del conducto 1, al recipiente A, donde el compuesto de partida se disuelve en el disolvente usado, en este caso sulfolano. La solución circula a través del conducto 2 al recipiente de reacción B que es un dispositivo de contacto gas-líquido, donde se efectúa la conversión en ácido cianúrico. Se introduce en el recipiente de reacción B, a través del conducto 3, vapor de la sustancia vaporizable particular usada según la invención, en este caso xileno.

5

10 Si se desea, puede cargarse gas de purga recirculado procedente de B, a través del conducto 4a. Una mezcla gaseosa constituida por vapor de xileno, amoníaco y vapor de sulfolano escapa a través del conducto 5 y parte de esta mezcla puede ser recirculada al recipiente de reacción B a través de los conductos 4a y 3. El gas de purga no recirculado se carga al primer condensador C, en el que el gas de purga se enfría a una temperatura que es todavía superior a la temperatura de condensación del vapor del xileno, por lo que condensa vapor del disolvente, pero el xileno y el amoníaco permanecen en estado gaseoso. La fase líquida que

15

20 resulta se devuelve al recipiente de reacción B a través del conducto 6. El condensador C puede ser un lavador, en el que el líquido de lavado es preferiblemente una solución de urea y/o biuret en el disolvente usado, que se carga a través del conducto 2a.

25

La mezcla gaseosa que no se ha condensado en el condensador C se hace pasar a través del conducto 7 a un segundo condensador D, en el que el gas de purga se enfría adicionalmente y condensa xileno. Se recoge amoníaco sustancialmente puro en fase gaseosa a través del conducto 9.

30

El condensado sale del segundo condensador D a través del conducto 8, y sirve de agente de refrigeración en el primer condensador C, cuando se evapora total o parcialmente. El condensado se hace pasar después a través del conducto 10 y, si se desea, un evaporador posterior (no mostrado), y los conductos 11 y 3 regresando al reactor B donde sirve como gas de arrastre.

Una suspensión de ácido cianúrico en el disolvente circula desde el reactor B a través del conducto 12 al separador F. Aquí se separa el ácido cianúrico mediante filtración, precipitación o decantación, centrifugando o de otro modo adecuado. El producto sólido se hace pasar mediante el transportador 13 al dispositivo de lavado G donde el producto se lava con líquido de lavado suministrado a través del conducto 14. El líquido de lavado usado en este caso es agua, que sale del dispositivo de lavado a través del conducto 15. Se descarga ácido cianúrico puro a través del conducto 16. Si se desea el producto de ácido cianúrico que sale del separador F a través del conducto 13 puede ser sometido a una hidrólisis ácida con un ácido mineral fuerte, por ejemplo ácido nítrico o ácido sulfúrico, de un modo conocido, al objeto de hidrolizar los subproductos amelida y amelina a ácido cianúrico. No obstante, esto no es necesario habitualmente, dado que el contenido de amelida del ácido cianúrico es ya lo suficientemente bajo para la mayor parte de las aplicaciones. Las aguas madres que se separan en el separador F y que frecuentemente contienen todavía urea y/o biuret sin convertir y están saturadas de ácido cianúrico, circulan volviendo al recipiente A a través del conducto 17.

Al comienzo del proceso continuo, se encuentra presente en el recipiente de reacción B una cantidad dada de disolvente y, preferiblemente, una cantidad dada de catalizador, por ejemplo ácido benzoico o benzoato de amonio. El disolvente y el catalizador permanecen en recirculación, completándose las pérdidas, si las hay, en el sistema de recirculación a través de conductos no mostrados, preferiblemente en el recipiente A. Además, se carga vapor de xileno a través del conducto 4 al comienzo del proceso continuo. También es posible introducir una cantidad de xileno en forma líquida en el reactor B al comienzo del proceso continuo. Después de haber sido calentado el contenido del reactor, comienza la circulación del xileno y la carga de vapor de xileno a través del conducto 4 puede ser reducida o detenida completamente.

Se proporcionan los siguientes Ejemplos prácticos de la invención.

Ejemplos I - VI

1 kg de sulfolano en el que se han disuelto 70 g de ácido benzoico como catalizador, se calienta a aproximadamente 160°C con agitación, en cada uno de los Ejemplos indicados en la Tabla que se acompaña. Después se introducen en el reactor 275 g de urea y el reactor se calienta posteriormente a 190°C. Cuando esta temperatura ha sido alcanzada, se hacen pasar 13,4 moles g por hora de sustancia vaporizable al líquido a través de un conducto calentado. La presión en el reactor es de 1 atmósfera.

Después de mantener el reactor en 190°C durante 1 hora, se detiene la carga de xileno y se separa por filtración de una vez la mezcla de reacción.

Una vez enfriada a 30°C la torta del filtro, se lava con tolueno, y se establece la composición de la misma en la Tabla que se acompaña. El contenido de amelina de la sustancia sólida fue siempre de 0,01% en peso o menos.

5

Tabla

Ejemplo	Sustancia vaporizable	Composición de la sustancia sólida en % en peso	
		ácido cianúrico	amelida
I	xileno	97,0	0,2
10 II	ciclohexano	95,4	0,2
III	n-heptano	91,8	0,3
IV	monoclorobenceno	98,7	0,3
V	dioxano	97,2	0,3
15 VI	diglime	95,2	0,2

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Un procedimiento para preparar ácido cianúrico haciendo reaccionar a temperatura elevada urea y/o biuret disueltos en un disolvente en una zona de reacción, e introduciendo en dicha zona de reacción un gas de arrastre que es el vapor de una sustancia vaporizable que tiene un punto de ebullición comprendido entre el del amoníaco y la temperatura de reacción a la presión de reacción.

25

30

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha sustancia vaporizable tiene un punto de ebullición comprendido entre 25° y 180°C a la presión de reacción.

5 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que dicha sustancia vaporizable tiene un punto de ebullición comprendido entre 80° y 160°C.

10 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicha sustancia vaporizable es un hidrocarburo de C₃-C₁₂ alifático, aromático o alifático-aromático mixto.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que dicho hidrocarburo es un hidrocarburo de C₆-C₉.

15 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicha sustancia vaporizable es un hidrocarburo halogenado de C₁-C₁₀.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que dicho hidrocarburo halogenado es un hidrocarburo de C₁-C₆.

20 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicha sustancia vaporizable es un mono- o poli-éter.

25 9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que el gas de purga que escapa de la zona de reacción se enfría en un primer condensador a una temperatura todavía superior a la temperatura de condensación del vapor de dicha sustancia vaporizable, se separa el condensado y el gas no condensado se introduce en un segundo condensador, en donde se condensa la sustancia vaporizable, se separa el condensado y se recupera amoníaco gaseo

30

so del segundo condensador.

10^a.- Un procedimiento según la reivindicación 9^a, en el que el condensado obtenido en el segundo condensador se usa como agente de refrigeración en el primer condensador con lo que al menos parte de él se evapora, después de lo cual se usa como vapor de arrastre en la zona de reacción.

11^a.- Un procedimiento para preparar ácido cianúrico.

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

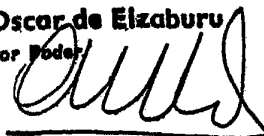
Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14. AGO. 1976

P.A.

Oscar de Elizaburu

Por Poder



5

10

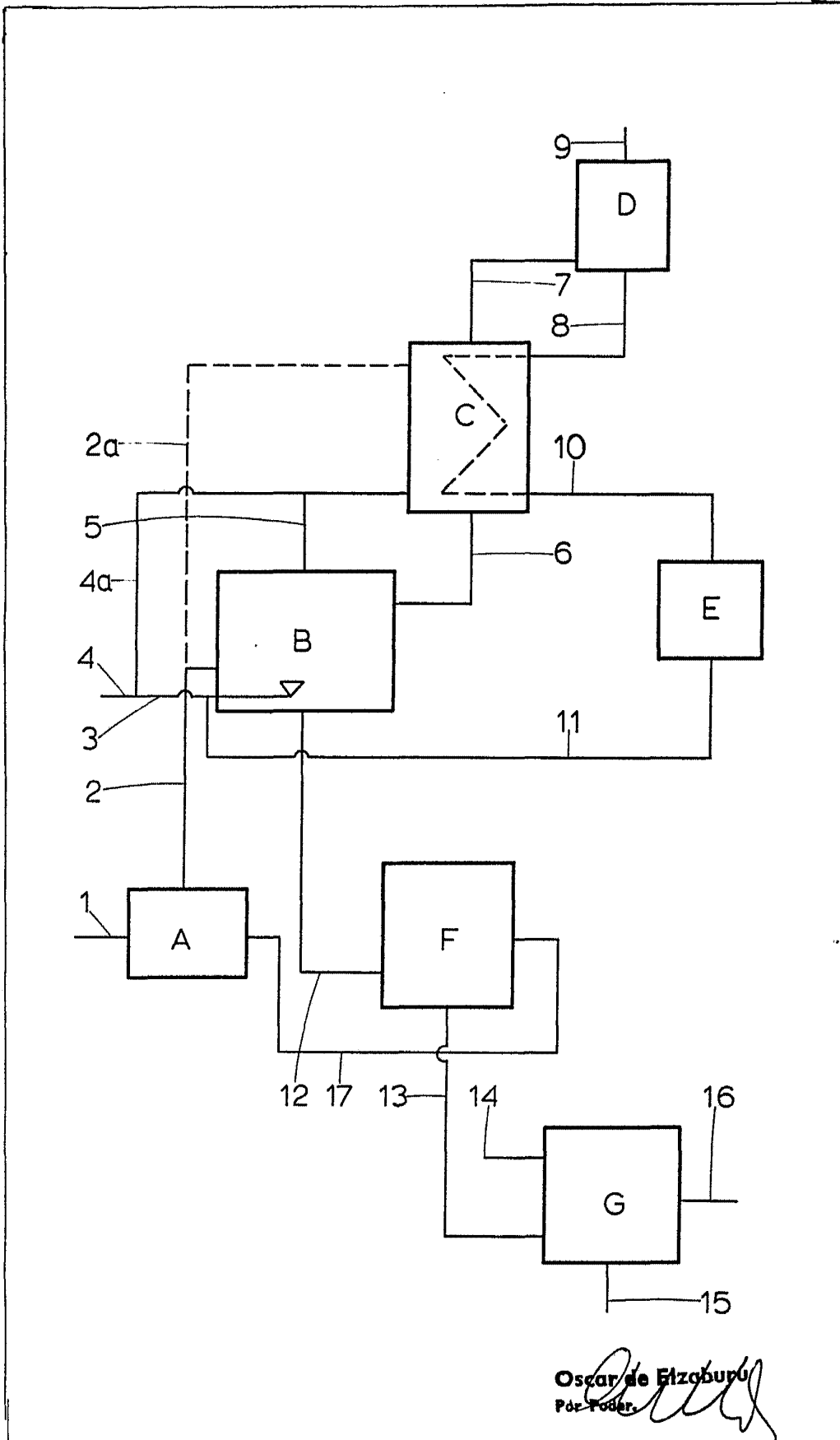
15

20

25

30

CAL.



Oscar de Eizoburu
Pdr. Toder.