



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	10 A1
21	449.637	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	7-7-1976	

449637

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.532
2746 ES.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D	

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACIDO CIANURICO"

71 SOLICITANTE (S)
STAMICARBON B.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Geleen, Holanda

72 INVENTOR (ES)
Marinus Johannes Adrianus Maria DEN OTTER, Lambertus Peter Gerardus HAWINKELS y Augustinus Petrus Hubertus SCHOUTETEN

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

P.- 63.532

1 Esta invención se refiere a un procedimiento de
preparación de ácido cianúrico haciendo reaccionar a tempe-
ratura elevada urea y/o biuret disueltos en un disolvente,
en una zona de reacción, mientras se arrastra con un gas de
5 arrastre. En un procedimiento conocido se usa N-ciclohexil
pirrolidona como disolvente y se hace pasar un gas inerte,
por ejemplo, nitrógeno o dióxido de carbono, a través de la
mezcla de reacción para separar el amoniaco formado en la
reacción.

10 Sin embargo, tal procedimiento tiene la desventa-
ja de que el amoniaco, subproducto valioso, debe ser recupe-
rado de una mezcla gaseosa que está fuertemente diluida con
un gas inerte, lo que constituye una operación costosa. Es-
to mismo se aplica a la recuperación del disolvente gaseoso
15 arrastrado por el gas de purga. No obstante, si se omite el
tratamiento de arrastre se obtiene un producto de reacción
de mala calidad que está fuertemente contaminado con los
subproductos amelida y amelina (denominados más adelante
producto aminado). Es de gran importancia en el ácido cia-
20 núrico obtenido un bajo contenido de producto aminado, y en
general un contenido de producto aminado superior al 1 por
ciento en peso es inadmisiblemente comercialmente. Es práctica
común purificar ácido cianúrico crudo con un contenido de
producto aminado superior al 1% en peso, tratándole con una
25 solución acuosa fuertemente ácida, con lo que la amelida y
la amelina se hidrolizan a ácido cianúrico. No obstante tal
etapa de hidrólisis es costosa.

 La invención proporciona un procedimiento para
preparar ácido cianúrico en el que se disminuyen los proble-
30 mas anteriores.

1 La invención proporciona un procedimiento de pre-
paración de ácido cianúrico haciendo reaccionar a tempera-
tura elevada urea y/o biuret disueltos en un disolvente,
5 en una zona de reacción, mientras se arrastra con un gas
de arrastre, en el que dicho gas de arrastre es gas resi-
dual recirculado procedente de la zona de reacción.

En el procedimiento según la invención es innecesario suministrar un gas inerte a la zona de reacción. Parte del gas residual que comprende amoníaco y vapor del disolvente se recircula a la reacción, purgándose el resto del gas residual. El gas purgado contiene amoníaco en una concentración muy superior a la del procedimiento conocido, por lo que este componente puede ser recuperado a bajo costo. Además la cantidad de vapor del disolvente contenida en el gas purgado del que ha de ser recuperado, es mucho menor que la cantidad total existente en el gas residual. Esto significa una economía considerable del costo de recuperación del disolvente.

En procedimientos previamente descritos se dice que la presencia de amoníaco en la conversión de urea en ácido cianúrico da lugar a un contenido superior de producto aminado en el producto de ácido cianúrico.

Por tanto es sorprendente que en el procedimiento según la invención con arrastre con un gas que contiene amoníaco, por ejemplo, una mezcla gaseosa constituida fundamentalmente por amoníaco, pueda obtenerse un producto de ácido cianúrico con un contenido de producto aminado inferior al límite del 1%, por lo que puede omitirse la etapa de hidrólisis.

30 Además, el procedimiento conforme a la invención

1 tiene la ventaja de que el contenido de calor de la parte
del gas residual recirculado procedente del reactor, se
vuelve a utilizar. En los procedimientos conocidos, este
contenido de calor se pierde en la recuperación del amo-
5 niaco y el disolvente, mientras que en el procedimiento se-
gún la invención ésto sólo se aplica al contenido de calor
de la cantidad mucho más pequeña de gas purgado.

Otra ventaja del procedimiento según la inven-
ción es que una carga de gas superior del reactor puede
10 ser obtenida sencillamente aumentando la proporción de re-
circulación. Esto absorbe sólo la pequeña cantidad de ener-
gía de bombeo para la recirculación, pero no va acompañado
de una reducción adicional de la concentración de amoniaco
en el gas residual ni de un costo más elevado de la recupe-
15 ración del amoniaco. De aquí que la acción de mezclado del
gas introducido puede ser aumentada a muy bajo costo. Esta
ventaja puede ser utilizada del mejor modo haciendo que el
reactor sea un lavador por borboteo de gas (sin agitar).
Se hace uso preferiblemente de una velocidad superficial
20 del gas en el reactor de 0,1 a 1, más preferiblemente 0,3
a 0,5 m/segundo.

El procedimiento según la invención emplea un di-
solvente en el que la urea y/o el biuret son relativamente
bien solubles en comparación con el ácido cianúrico. El di-
25 solvente debe tener una estabilidad térmica suficiente ba-
jo las condiciones de reacción y ser, de preferencia, quí-
micamente inerte, y debe tener un punto de ebullición sufi-
cientemente elevado. Son ejemplos de disolventes adecuados
las dialcohol-sulfonas o las sulfonas cíclicas con 12 áto-
30 mos de carbono a lo sumo, cresoles y fenoles sustituidos

1 con halógenos, N-alcohol-pirrolidonas, uretanos o uretanos
cíclicos sustituidos en el nitrógeno, con grupos fenilo o
alcoholo con 6 átomos de carbono a lo sumo como sustituyentes,
5 y ciclohexanol o ciclohexanol sustituido con uno
o más grupos hidrocarbonados con 6 átomos de carbono a lo
sumo como sustituyentes. Los grupos hidrocarbonados son
preferiblemente grupos fenilo, alcoholo o cicloalcoholo.
Son ejemplos particulares de disolventes adecuados la di-
10 metil sulfona, dipropil sulfona, sulfolano, clorocresoles,
5-metil-2-oxazolidineno, 2-metil-ciclohexanol, 2,6-dime-
til-ciclohexanol y 2,4,6-trimetil-ciclohexanol. Se prefie-
re sulfolano, o un derivado sustituido con uno o más gru-
pos metilo.

La mezcla de reacción puede contener un cataliza-
15 dor, por ejemplo un ácido o anhídrido de ácido disuelto o
una sal de amonio de un ácido, preferiblemente un ácido o
un anhídrido de ácido o una sal de amonio de un ácido tal,
que sea soluble en el medio de reacción. El punto de ebu-
llición del ácido a la presión de reacción es preferible-
20 mente superior al de la temperatura de reacción. Son áci-
dos adecuados los ácidos orgánicos, por ejemplo ácidos car-
boxílicos alifáticos de alto punto de ebullición, preferi-
ble pero no necesariamente saturados, de preferencia con
24 átomos de carbono a lo sumo, ácidos carboxílicos aromá-
25 ticos preferentemente con 12 átomos de carbono a lo sumo,
ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos preferente-
mente con 12 átomos de carbono a lo sumo, o ácidos policar-
boxílicos semejantes, y los anhídridos o sales de amonio
de tales ácidos.

30 Ejemplos particulares de catalizadores son el

1 ácido palmítico, ácido oléico, ácido esteárico, ácido ben-
zoico, ácidos toluen-carboxílicos, ácidos naftoicos, ácido
fenilacético, ácido succínico, ácido ftálico, y ácido
5 1,3,5-pentano-tricarboxílico, así como los anhídridos o sa-
les de amonio de los mismos. Si se desea, el ácido puede
tener sustituyentes que sean inertes bajo las condiciones
de reacción, por ejemplo grupos alcoholo de C₁-C₄, grupos
arilo con 8 átomos de carbono a lo sumo, o sustituyentes
halogenados. Un catalizador particularmente adecuado es el
10 ácido benzoico o el benzoato amónico.

La concentración del ácido en el medio de reac-
ción puede estar comprendida dentro de amplios límites. La
influencia del ácido es perceptible a baja concentración,
por ejemplo 0,1% en peso, basada en el peso total de mez-
15 cla de reacción. Puede usarse una concentración de ácido
de más de 150 gramos por litro, si se desea, estando com-
prendida la concentración preferida entre 10 y 150 gramos
por litro.

La temperatura de reacción puede estar comprendi-
20 da entre 150° y 280°C, preferiblemente entre 170° y 220°C.
Cuando el disolvente usado es sulfolano o un derivado sus-
tituido con uno o más grupos metilo, la temperatura de reac-
ción es preferiblemente no mayor de 200°C. Al aumentar, la
reacción tiene lugar más rápidamente pero hay un mayor ries-
25 go de que se forme mayor cantidad de amelida como subproduc-
to y de que se descomponga el disolvente.

La presión de reacción no es crítica y puede es-
tar comprendida por ejemplo entre 0,01 y 10 atmósferas. La
reacción puede efectuarse fácilmente a aproximadamente la
30 presión atmosférica, por ejemplo entre 0,5 y 2 atmósfe-

1 ras. El uso de presiones inferiores a la atmosférica, por
ejemplo una presión comprendida entre 0,01 y 0,25 atmósfe-
ras, puede resultar ventajoso en algunas circunstancias.

5 La concentración de la urea y/o biuret empleados
como materia prima es preferiblemente no demasiado alta,
ya que el contenido de amoníaco del producto de ácido cianú-
rico aumentará entonces. Son especialmente adecuadas con-
centraciones inferiores a 500 gramos por kilogramo de di-
solvente, pero pueden usarse concentraciones más altas de
10 urea y/o biuret. El uso de una concentración mayor que la
concentración de saturación no ofrece ventaja alguna.

Se obtiene un producto de buena calidad a concen-
traciones muy bajas pero los costes por unidad de producto
son superiores, Preferiblemente la concentración de parti-
15 da de urea y biuret está comprendida entre 100 y 350 gra-
mos por kilogramo.

El procedimiento según la invención puede ser
llevado a cabo por tandas, pero es adecuado en particular
para una operación continua.

20 Se describe particularmente más adelante una rea-
lización de la invención y se ilustra con el dibujo esque-
mático que se acompaña.

Con referencia al dibujo, se carga(n) urea y/o
biuret a través del conducto 1 al recipiente A, en el que
25 está disuelta la sustancia de partida en el disolvente usa-
do, en este ejemplo sulfolano. La solución circula a tra-
vés del conducto 2 hasta el recipiente de reacción B, pre-
feriblemente un lavador de gas, donde se efectúa la conver-
sión en ácido cianúrico. El gas residual procedente del re-
30 cipiente de reacción B reciclado a través del conducto 4

1 se carga como gas de arrastre al recipiente de reacción B
a través del conducto 3. Si se desea puede introducirse a
través del conducto 5 gas de arrastre adicional, por ejem-
5 plo amoniaco, nitrógeno o ácido carbónico, que puede ser
necesario al comienzo de la operación ya que la cantidad
de amoniaco recirculado será pequeña en esta fase. Del re-
cipiente de reacción B sale a través del conducto 6, una
mezcla gaseosa constituida por vapor de sulfolano, amonia-
co y gas de arrastre adicional, si es que hay alguno, que
10 se recircula en parte al recipiente de reacción B a través
de los conductos 4 y 3, suministrándose el resto al conden-
sador C a través del conducto 7. El disolvente condensado
circula en retroceso al recipiente de reacción B a través
del conducto 8. El condensador C puede ser un lavador en
15 el que el líquido de lavado usado es, preferiblemente, una
solución de urea y/o biuret en el disolvente empleado, que
se suministra a través del conducto 2a. El gas no condensa-
do escapa del condensador C a través del conducto 9. Este
gas está constituido por amoniaco virtualmente puro o por
20 una mezcla de amoniaco y gas de arrastre con un elevado con-
tenido de amoniaco, del que puede recuperarse con facilidad
el amoniaco.

Una suspensión de ácido cianúrico en el disolven-
te circula desde el reactor B a través del conducto 10, al
25 separador D, en el que el ácido cianúrico se separa por fil-
tración, precipitación, decantación o cualquier otro método
adecuado. El producto sólido se hace pasar a través del con-
ducto 11 a la instalación de lavado E donde se lava con lí-
quido de lavado suministrado a través del conducto 12. El
30 líquido de lavado usado en este ejemplo es agua, que sale

1 de la instalación de lavado a través del conducto 13. El
ácido cianúrico puro se descarga a través del conducto 14.
Si se desea el producto de ácido cianúrico que sale del
separador D a través del conducto 11 puede ser sometido de
5 modo conocido a hidrólisis ácida con un ácido mineral fuer
te, por ejemplo ácido nítrico o ácido sulfúrico, con obje
to de hidrolizar los subproductos amelida y amelina a áci
do cianúrico. Esto no es necesario habitualmente, dado que
el contenido de amelida del ácido cianúrico es ya lo sufi
10 cientemente bajo para la mayor parte de las aplicaciones.
Las aguas madres separadas en el separador D, que contie
nen frecuentemente todavía urea y/o biuret sin convertir
y están saturadas de ácido cianúrico, se hacen circular de
nuevo al recipiente A a través del conducto 15.

15 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 cata
lizador, por ejemplo ácido benzoico o benzoato amónico. El
disolvente y el catalizador permanecen en recirculación y
20 pueden tener lugar algunas pérdidas a través de conductos
no mostrados, preferiblemente en el recipiente A. Además,
se carga gas de arrastre, preferiblemente amoniaco, a tra
vés del conducto 5 al comienzo del proceso continuo. La
reacción comienza después de calentar el contenido del reac
25 tor, se forma amoniaco y la carga de gas de arrastre adicio
nal a través del conducto 5 puede entonces ser reducida o
detenida completamente.

Se proporcionan los siguientes ejemplos prácticos
de la invención y experimentos comparativos.

30 En cada uno de los Ejemplos y los experimentos

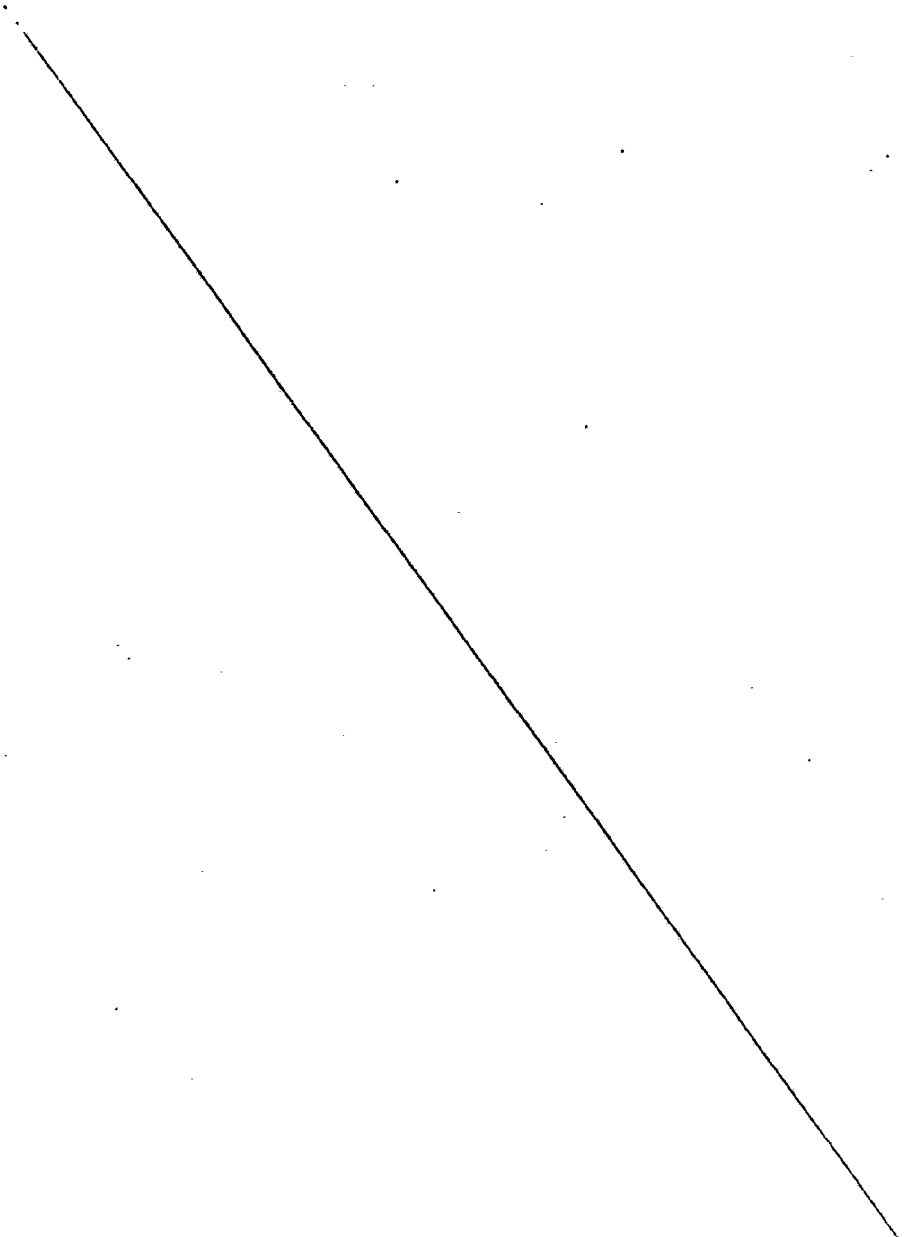
1 comparativos indicados en la tabla que se acompaña, 1 kg
de sulfolano, conteniendo posiblemente el catalizador (co-
luna 3), B significa ácido benzoico; AB significa benzoa-
to amónico, se calienta a aproximadamente 160°C con agita-
5 ción. Entonces se carga al reactor una cantidad específica
da de urea y el contenido se calienta adicionalmente a la
temperatura de reacción. Cuando se alcanza esta temperatu-
ra se recircula como gas de arrastre el 99% del gas resi-
dual procedente del reactor, y se hace pasar al líquido
10 después de ser completado con amoníaco hasta la cantidad
total de gas de arrastre mencionada en la columna 4. A me-
dida que se forma amoníaco como producto de reacción en el
reactor, se reduce el suministro de amoníaco adicional pa-
ra el gas de arrastre de tal modo que la cantidad total de
15 gas de arrastre permanece constante. Una vez reducido a ce-
ro el suministro de amoníaco adicional, el gas de arrastre
pasado se mantiene constante en el valor indicado en la co-
luna 4 controlando la proporción de recirculación del gas
residual. La presión en el reactor es de 1 atmósfera.

20 En los ejemplos comparativos no se recircula gas
residual, pero el gas de la columna 5 se usa como gas de
arrastre en la cantidad indicada en la columna 4.

El comienzo del tiempo de reacción se toma en el
momento en que se alcanza la temperatura de reacción y se
25 comienza el arrastre.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se
detiene la desorción y la mezcla de reacción que resulta se
enfía a 30°C. Después de filtrar la torta de filtro se la-
va con benceno y se seca. Los resultados se indican en las
30 columnas 8 y 9. El contenido de amelida indicado es la can-

1 tidad total combinada de amelida y amelina. La sustancia
sólida separada por filtración está constituida, además,
casi exclusivamente por urea y biuret sin convertir que
también han cristalizado. Si la filtración se efectúa a
5 temperatura alta la urea y el biuret permanecen en solu-
ción de modo que el producto de ácido cianúrico que resul-
ta contiene solamente indicios de otras impurezas además
de amelida y amelina.



TABLA

Columna 1 Ejemplo	2 urea	3 catali- zador	4 cantidad de gas de arrastre	5 gas de arrastre	6 Temp.	7 tiempo de reac- ción	8 produc- ción de ácido cianúrico	9 % en peso de ameli- da con re- lación al ácido cya- núrico
	g	g	N litros/ho- ra		°C	horas	g/hora	
I	250	150 AB	600	gas resi- dual/NH ₃	190	2	13	0,8
II	280	75 B	300	gas resi- dual/NH ₃	200	1	13	2,0
Experimento comparativo A	250	150 AB	-	ninguno	190	1	8	0,8
Experimento comparativo B	280	75 B	300	CO ₂	200	1	16	3,0

Hoja núm. 12

02086

1

REIVINDICACIONES

5

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:

10

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 mientras se arrastra con un gas de arrastre, en el que dicho gas de arrastre es gas residual recirculado procedente de la zona de reacción.

15

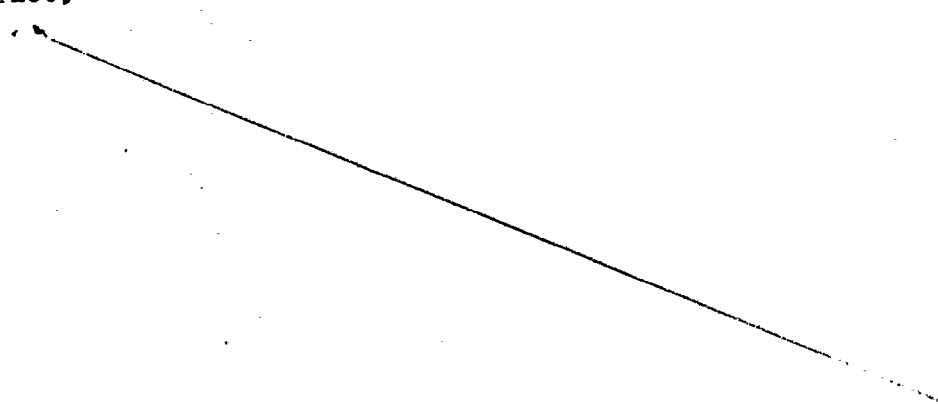
2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se usa un segundo gas de arrastre además de dicho gas residual.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que dicho gas de arrastre es amoníaco.

20

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que la velocidad superficial del gas en el reactor es de 0,1 a 1 m/segundo.

5ª.- Un procedimiento para preparar ácido cianúrico.



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

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

Madrid, 07.AGO.1976

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder

