

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A 1
	21	451.980	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		30-9-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.076  
FMC 1666

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
639.082	9-12-75	E.U.A.

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

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO MEJORADO DE FABRICACION DE ACIDO CIANURICO"

71 SOLICITANTE (S)
FMC CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
2000 Market Street, Filadelfia, Pensilvania 19103, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
Charles Augustus Gray, Sidney Berkowitz y James Lawrence Manganaro

73 TITULAR (ES)

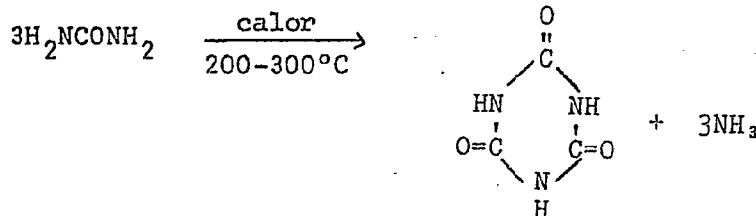
74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

P.- 64.076

1 La presente invención se refiere a la manufac-  
tura de ácido cianúrico. Más en particular, se refiere a  
la recuperación de productos útiles y valiosos a partir de  
ciertas corrientes de procedimiento.

5 El ácido cianúrico es un compuesto químico im-  
portante, cuyo uso principal está en la producción de cianu-  
ratos clorados, una familia de blanqueadores en seco comer-  
ciales. De hecho, fuentes industriales estiman que el 90%  
10 de la producción total se convierte en derivados clorados,  
mientras que el resto halla aplicación como estabilizador  
de cloro para piscinas, y como material de partida para sín-  
tesis orgánicas.

Aunque se puede obtener por una variedad de  
reacciones, el ácido cianúrico se prepara comercialmente -  
15 por pirólisis de urea, según el esquema siguiente:



20 urea

ácido cianúrico

Sin embargo, la reacción no conduce exclusi-  
vamente a ácido cianúrico, sino que produce diversos sub-  
25 productos, principalmente las aminotriazinas amelida, ame-  
lina y melamina. Empleando los últimos perfeccionamientos  
del tratamiento y del diseño del reactor, se puede optimi-  
zar la pirólisis de urea, con lo que se obtiene un producto  
que contiene aproximadamente 80% de ácido cianúrico, apro-  
ximadamente 17% de amelida, aproximadamente 2% de amelina  
30

1 y menos de aproximadamente 1,0% de melamina. Este material  
crudo se trata con una solución ácida, tal como ácido mine-  
2 ral diluído, con lo que las aminotriazinas se hidrolizan a  
ácido cianúrico. La suspensión resultante se separa, se  
5 lava hasta estar exenta de ácido, y se seca, dando ácido -  
cianúrico esencialmente puro. Para un tratamiento más com-  
pleto de la química y manufactura de ácido cianúrico, se ha  
ce referencia a la Enciclopedia Kirk-Othmer de Tecnología  
Química, vol. 20, 2<sup>a</sup> ed. revisada, 1969, páginas 662-671,  
10 y a la bibliografía en anexo a la misma.

Aunque la manufactura de ácido cianúrico -  
por pirólisis de urea es generalmente un procedimiento co-  
mercial de éxito, hay una considerable necesidad de mejora  
en la recuperación del contenido de cianurato que queda tras  
15 separar el ácido cianúrico de la solución de digestión con  
ácido. El ácido de digestor separado es una solución acuosa  
ácida que contiene sales amónicas, triazinas del grupo  
del ácido cianúrico, y aminotriazinas y hierro. Una mues-  
tra representativa de fábrica, producida de la digestión  
20 con ácido mineral, consiste esencialmente en aproximadamen-  
te 10 a 20% en peso del ácido mineral, aproximadamente 4 a  
8% en peso de una sal amónica del ácido, aproximadamente 1  
a 4% en peso de las triazinas amelida, ácido cianúrico,  
amelina y melamina, en orden decreciente de concentración,  
25 más aproximadamente 50 a 70 partes por millón (ppm) de hie-  
rro, mientras el resto es agua. Considerando que el conte-  
nido de nitrógeno del ácido de digestor separado, en una  
fábrica moderna de ácido cianúrico, es aproximadamente 0,4536  
kg de nitrógeno total (Kjeldahl) por cada 4,536 a 9,072 kg  
30 de producto, la pérdida de valiosos compuestos de nitrógeno,

1 es decir, sales amónicas y triazinas, es desde luego sustan-  
cial.

5 Ha habido propuestas para recuperar el con-  
tenido de nitrógeno de las corrientes de ácido de digestor  
separadas. Por ejemplo, en la patente de la URSS 345.103  
se describe un procedimiento para tratar corrientes residua-  
les alcalinas que contienen melamina, amelina, amelida y  
ácido cianúrico, poniendo en contacto las corrientes con  
10 dióxido de carbono para ajustar el pH a aproximadamente 8,  
con lo que la mayoría de las triazinas precipita; la melami-  
na se aísla como su sal cianúrica. Tras separación de las  
triazinas precipitadas, el filtrado se calienta a 120 a -  
200°C, en álcali acuoso, para hidrolizar las triazinas di-  
sueeltas que quedan a amoniaco, dióxido de carbono y agua.  
15 Las trazas finales de triazinas se eliminan por adsorción  
sobre carbono activado, tras lo cual las aguas residuales  
están esencialmente exentas de orgánicos, y se pueden des-  
cargar al ambiente.

20 La técnica antes mencionada para recuperar  
el contenido de triazina de corrientes residuales alcalinas  
no es aplicable al ácido de digestor separado de la manufac-  
tura de ácido cianúrico. En primer lugar, el álcali nece-  
sario para llevar el pH del ácido de digestor separado has-  
ta 8 aumentaría sustancialmente los gastos generales de fá-  
25 brica. Además, las triazinas recuperadas estarían contami-  
nadas con compuestos de hierro, que son insolubles en medio  
alcalino.

30 Según la presente invención, se proporciona  
un procedimiento útil en la manufactura de ácido cianúrico  
por pirólisis de urea para producir ácido cianúrico, que -

1 luego se trata con una solución acuosa ácida para dar ácido  
cianúrico purificado, y ácido de digestor separado que con-  
tiene disueltos sales amónicas, triazinas del grupo del áci-  
do cianúrico, y aminotriazinas y hierro. Según el procedi-  
5 miento de la presente invención, el ácido de digestor sepa-  
rado se trata para recuperar productos útiles y proporcio-  
nar un efluente acuoso residual que no tiene esencialmente  
nada de nitrógeno, comprendiendo las etapas de: (a) ajustar  
10 el pH de la corriente a aproximadamente 2,5 a aproximadamen-  
te 4,0, poniéndola en contacto con una base mineral capaz  
de formar sales solubles con el ácido del ácido de digestor,  
con lo que se precipita una cantidad sustancial de triazi-  
nas y una cantidad secundaria del hierro; (b) separar las  
15 triazinas y hierro precipitados del filtrado acuoso que con-  
tiene el resto del hierro y triazinas; (c) añadir base mine-  
ral al filtrado, hasta que sea suficientemente alcalino pa-  
ra convertir el contenido de nitrógeno en amoniaco; (d) se-  
parar y recuperar el amoniaco, dejando así una solución -  
esencialmente acuosa de una sal derivada de la base mineral.

20 Para efectuar el procedimiento de la inven-  
ción, el ácido de digestor separado se mezcla con la base  
mineral hasta que el pH de la mezcla esté comprendido entre  
aproximadamente 2,5 y 4,0. Trabajando a esos niveles de pH  
se puede efectuar la precipitación de una cantidad sustan-  
25 cial de las triazinas y una cantidad secundaria de hierro.  
Tal como aquí se entiende, cantidad sustancial, cuando se  
aplica a un componente por separado de ácido de digestor,  
significa aproximadamente 50% en peso, mientras que canti-  
dad secundaria significa menos del 50% en peso.

30 La base mineral puede ser cualquier material.

1 alcalino que forme sales solubles con el componente ácido  
del ácido de digestor. Normalmente, la base mineral es un  
hidróxido o sal de ácido débil de los metales alcalinos o  
alcalinotérreos; un miembro preferido es el hidróxido sodi-  
5 co.

La coprecipitación de hierro se puede evi-  
tar, o al menos suprimir mucho, introduciendo la base mine-  
ral en el ácido de digestor separado en presencia de un -  
agente de quelación, tal como ácido cítrico, capaz de for-  
10 mar un complejo de hierro soluble. Sin embargo, esta carac-  
terística incrementa el coste del procedimiento, y la pre-  
sencia de un agente de quelación puede reducir el contenido  
de nitrógeno de algunos de los productos recuperados.

15 Siguiendo el tratamiento con base mineral,  
las triazinas precipitadas se aíslan de la mezcla de reac-  
ción por los métodos usuales para separar sólidos de un -  
substrato líquido, tal como filtración, centrifugación, de-  
cantación o similares.

20 El procedimiento de la invención es aplica-  
ble a operaciones discontinuas y continuas. Generalmente,  
su mayor utilidad se consigue cuando se incorpora como ad-  
junto a la manufactura continua en gran escala de ácido cian-  
nórico, en la que las triazinas precipitadas se recirculan  
de nuevo al digestor con ácido, para conversión en ácido  
25 cianúrico.

30 Como se ha señalado antes, el ácido de di-  
gestor descargado de la digestión de ácido cianúrico es una  
solución acuosa ácida que contiene disueltas triazinas del  
grupo del ácido cianúrico y aminotriazinas, hierro y sales  
amónicas formadas por hidrólisis ácida de las aminotriazinas

1 en el ácido cianúrico crudo. Generalmente, el ácido usado  
en la práctica comercial corriente es ácido sulfúrico, aun-  
que son satisfactorios otros ácidos minerales, sobre todo  
ácido fosfórico.

5 El filtrado que queda tras separar los só-  
lidos precipitados, según el presente procedimiento, es una  
solución acuosa de hierro y triazinas sin precipitar, pri-  
mordialmente ácido cianúrico con solo cantidades de traza  
de amelida y amelina, y quizá una traza de melamina, más  
10 sales amónicas y sales derivadas de la base mineral. La -  
composición de las sales amónicas, es decir, el que sean sa-  
les ácidas o neutras, variará con el pH de la corriente de  
procedimiento tras la adición de la base mineral. Así, -  
cuando se usó ácido sulfúrico en la digestión, las sales -  
15 amónicas de la corriente de procedimiento serán una mezcla  
de sulfato amónico y bisulfato amónico.

Enseguida se hace el filtrado muy alcalino,  
al menos pH 11, con una base mineral tal como hidróxido só-  
dico, y el amoniaco desprendido se separa y recupera de ma-  
20 nera usual. Si la separación se hace por debajo de aproxi-  
madamente 200°C, el amoniaco desprendido procede exclusiva-  
mente de las sales amónicas. Por otra parte, si la tempera-  
tura excede de aproximadamente 200°C, las triazinas residua-  
les serán escindidas hidrolíticamente, proporcionando así  
25 un pequeño incremento adicional de amoniaco.

Una vez eliminado el amoniaco, queda una  
solución acuosa de la base mineral y sales formadas por neu-  
tralización del ácido de digestor. Esta solución acuosa -  
alcalina se puede descargar al ambiente, ya que está esen-  
30 cialmente exenta de compuestos de nitrógeno y materia orgá-

1 nica. En algunos casos, dependiendo de la situación eco-  
nómica local, puede ser factible, e incluso provechoso, con-  
centrar el efluente y recuperar la sal sódica, particular-  
mente si es sulfato sódico, que tiene un valor en el merca-  
5 do.

Así, el procedimiento de la presente in-  
vención proporciona una respuesta al cómo recuperar el con-  
tenido de cianurato del enorme volumen de ácido de diges-  
tor producido durante la manufactura de ácido cianúrico.

10 Los siguientes ejemplos ilustran la inven-  
ción en más detalle. Todas las partes son en peso, a no  
ser que se indique otra cosa.

#### Ejemplos 1-11

15 Una muestra de ácido de digestor, tomada  
de la etapa de digestión de una fábrica de cianúrico comer-  
cial, fué analizada y se halló que tenía las siguientes es-  
pecificaciones:

$H_2SO_4$	14,4%
$NH_4HSO_4$	5,0%
$(NH_4)_2SO_4$	0,07%
Acido cianúrico	0,27%
Amelida	0,04%
Amelina	0,090%
Melamina	0,001%
20 Agua	el resto
pH	0,5

25 Cada una de varias muestras del ácido de  
digestor antes mencionado fué tratada con solución de -  
hidróxido sódico al 50%, y se ajustó el pH a niveles en  
30 aumento hasta 8,5. Tras alcanzar el pH deseado para una

1 muestra dada, se dejó equilibrar la mezcla de reacción du-  
rante al menos 24 horas a 23°C, con cualquier fase sólida  
que se hubiese formado. Al final de este periodo, cada una  
de las mezclas de reacción fué filtrada para eliminar sólidos,  
5 y el filtrado se analizó por espectrofotómetro UV. Los  
resultados analíticos se resumen en la Tabla I.

#### Ejemplos 12 - 25

Se repitió el método de los Ejemplos 1-11,  
pero en este caso el objeto era determinar el hierro que -  
10 quedaba en solución tras añadir hidróxido sódico a muestras  
del ácido de digestor. Se usó la base suficiente para ele-  
var el pH de cada muestra sucesiva en 0,5 unidades de pH,  
empezando con un pH de 0,5 para el ácido sin tratar, y con  
un pH final de 8,5. Los análisis de hierro (método de ab-  
15 sorción atómica) a los diversos niveles de pH se relacionan  
en la Tabla II.

Como es evidente por los datos analíticos  
de la Tabla II, casi todo el hierro permanece en solución  
en el intervalo de pH de aproximadamente 2,5 a 4,0. Sin em-  
20 bargo, una vez excedido el límite superior de pH de este  
intervalo, la precipitación de hierro empieza a aumentar  
rápidamente, contaminando así las triazinas recuperadas y  
haciéndolas inadecuadas para recircularlas de nuevo al di-  
gestor de ácido cianúrico.

25 Los datos de la Tabla I demuestran que una  
cantidad significativa de triazinas precipita en el inter-  
valo de pH de aproximadamente 2,5 a 4. Por ejemplo, la neu-  
tralización del ácido de digestor a pH 4,0 reduce la canti-  
dad de triazinas disueltas desde 0,401 a 0,213%, lo que sig-  
30 nifica que 0,198%, o aproximadamente 50%, precipita y se -

1 recupera para recircular de nuevo al digestor. Sin embargo,  
bajo esas mismas condiciones de pH, solo precipita una can-  
tidad muy pequeña de hierro, como es fácilmente evidente  
por el análisis de hierro de la Tabla II. Obsérvese el -  
5 Ejemplo 16, que muestra que a pH 4,0 el 72,3% del hierro  
queda en solución.

Así, la presente invención proporciona las  
condiciones de pH a las que las triazinas adecuadas para  
recirculación se pueden precipitar del ácido de digestor  
10 contaminado con hierro, junto con la recuperación de amo-  
niaco de especies nitrogenadas disueltas. Además de recu-  
perar esos valiosos subproductos, se produce un efluente  
final consistente esencialmente en una solución acuosa de  
sal, que tiene una compatibilidad ambiental mayor que el  
15 ácido de digestor.

20

25

30

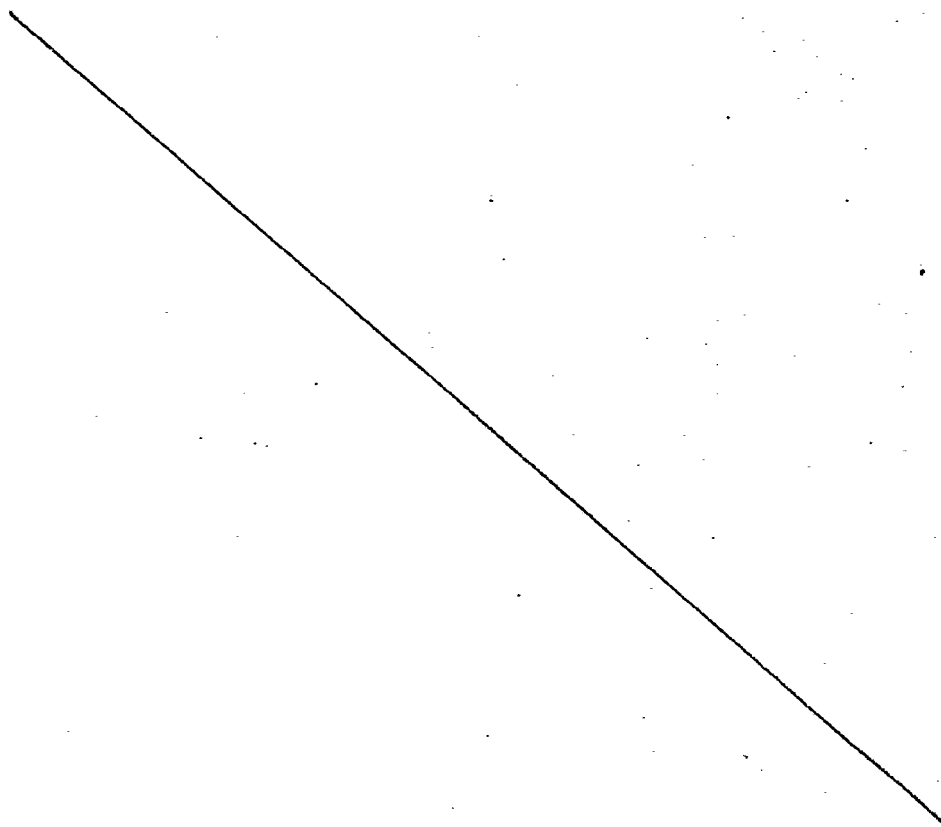


TABLA I

## COMPOSICION (%) DEL ACIDO DE DIGESTOR TRAS NEUTRALIZACION CON HIDROXIDO SODICO

<u>Ejemplo</u>	<u>pH</u>	<u>Amelida</u>	<u>Acido cianúrico</u>	<u>Amelina</u>	<u>Melamina</u>	<u>Triazinas totales</u>
Acido de diges- tor sin tratar	0,5	0,04	0,27	0,09	0,001	0,401
1	3,5	0,02	0,20	0,009	0,001	0,230
2	4,0	0,002	0,20	0,011	0,0	0,213
3	4,5	0,0	0,22	0,009	0,0	0,229
4	5,0	0,0	0,22	0,003	0,005	0,228
5	5,5	0,0	0,22	0,003	0,005	0,228
6	6,0	0,0014	0,16	0,002	0,001	0,164
7	6,5	0,0015	0,16	0,001	0,001	0,164
8	7,0	0,002	0,17	0,003	0,001	0,176
9	7,5	0,003	0,14	0,002	0,001	0,145
10	8,0	0,003	0,14	0,004	0,001	0,148
11	8,5	0,009	0,14	0,003	0,001	0,153

TABLA II

CONCENTRACION DE HIERRO EN EL ACIDO DE DIGESTOR TRAS NEUTRALIZACION CON HIDROXIDO SODICO (A 23°C)

<u>Ejemplo</u>	<u>pH</u>	<u>% de Fe que queda en solución</u>
Acido de diges tor sin tratar	0,5	100
12	2,0	96,8
13	2,5	95,9
14	3,0	90,3
15	3,5	74,5
16	4,0	72,3
17	4,5	67,3
18	5,0	15,6
19	5,5	5,05
20	6,0	2,0
21	6,5	0,7
22	7,0	0,6
23	7,5	0,56
24	8,0	0,16
25	8,5	0,15

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:

1<sup>a</sup>.- Procedimiento mejorado de fabricación de ácido cianúrico, en el que se piroliza urea para producir ácido cianúrico crudo, y el ácido cianúrico crudo se trata con una solución acuosa ácida para dar ácido cianúrico purificado y una corriente separada de ácido de digestor que contiene disueltos sales amónicas, triazinas del grupo del ácido cianúrico, y aminotriazinas y hierro, en el que la mejora está caracterizada por recuperar productos útiles del ácido de digestor separado, por: (a) ajuste del pH del ácido de digestor separado, al intervalo de 2,5 a 4,0, por contacto del mismo con una base mineral, con lo que se precipita una cantidad sustancial de las triazinas y una cantidad secundaria del hierro; (b) separación de las triazinas y hierro precipitados, de la solución acuosa que contiene sales amónicas, y el resto de hierro y triazinas; y (c) aumento del pH de la solución acuosa de hierro y triazinas de la etapa (b), hasta al menos 11, y separación de amoníaco, dejando así una solución acuosa de sal derivada de la base mineral, que tiene un contenido de nitrógeno disminuído.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación

30

1 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el ácido mineral es sulfúrico.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación

1<sup>a</sup>, caracterizado porque la base mineral es hidróxido sódico.

5 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación

1<sup>a</sup>, caracterizado porque la solución acuosa se evapora para recuperar las sales.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento mejorado de fabricación de ácido cianúrico.

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

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

Madrid, 13. OCT. 1976

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder. 

20

25

 30