

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

- 2 MAYO 1978

**CONCEDIDA**  
**PATENTE DE INVENCION**

10	ES	11	NUMERO	10	AI
		21	462.540		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			22-9-1977		

462540

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	76/10556		23-9-1976		Holanda

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			E07C		

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

71	SOLICITANTE (ES)
STAMICARBON B.V.	
(2855 ES)	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
P.O. Box 10, Geleen, Holanda	

72	INVENTOR (ES)
Mario Gustaaf Roger Tilly DE COOKER	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	
(P.-66.947)	

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar ácido cianúrico por calentamiento de urea y/o biuret disueltos en un disolvente.

Los disolventes utilizados hasta ahora en tales procedimientos son usualmente disolventes de tipo orgánico. Ejemplos de disolventes que han sido propuestos son sulfonas, p. ej. sulfolano; fenoles, p. ej. clorocresol, y uretanos, p. ej. 5-metil-2-oxazolidinona. Sin embargo, tales disolventes tienen algunas desventajas, en particular que el producto de ácido cianúrico resultante contiene impurezas inorgánicas que son difíciles de separar.

De acuerdo con la invención, se prepara ácido cianúrico por calentamiento de urea y/o biuret en un disolvente que es una sal fundida de un metal alcalino o metal alcalinotérreo, o una mezcla de tales sales.

La sal utilizada en el procedimiento de la invención debe ser suficientemente inerte en las condiciones de reacción y debe tener un punto de fusión suficientemente bajo en presencia de otros componentes presentes en la mezcla de reacción, p. ej. urea y/o biuret.

El punto de fusión del disolvente puede rebajarse por adición de no más de 50% en peso de una sal distinta de una sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo, p. ej. una sal de amonio, y que preferiblemente se derive del mismo ácido. Son particularmente adecuadas sales de sodio, potasio, magnesio y calcio, aunque son también útiles las sales de litio, estroncio y bario. La sal puede haberse derivado por ejemplo de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o de un ácido orgánico. Preferiblemente se hace uso de un nitrato o una mezcla de

5 nitratos. Los ácidos orgánicos preferidos incluyen ácidos carboxílicos alifáticos, particularmente ácidos grasos con hasta 18 átomos de carbono por molécula. Preferiblemente, las sales se utilizan en un estado sustancialmente exento de agua.

10 Ejemplos de sales adecuadas para uso en la invención son nitrato de sodio, nitrato de potasio, mezclas de nitrato de sodio y nitrato de potasio, mezclas de nitrato de sodio y/o nitrato de potasio y nitrato de amonio, y mezclas de nitrato de sodio, nitrato de potasio y nitrato de calcio. Preferiblemente, las mezclas de sales utilizadas tienen una composición aproximadamente eutéctica. Una mezcla de sales preferible para uso en la práctica es una mezcla eutéctica de nitrato de sodio y nitrato de potasio, que contenga también opcionalmente nitrato de amonio y/o nitrato de calcio. Para obtener un punto de fusión suficientemente bajo de la sal en una mezcla de nitrato de sodio y nitrato de potasio, pueden emplearse relaciones en peso  $\text{NaNO}_3:\text{KNO}_3$  comprendidas entre 20:1 y 1:11; 15 y para mezclas de nitratos de sodio, potasio (amonio y/o calcio), las relaciones en peso adecuadas de  $\text{NaNO}_3:\text{KNO}_3:(\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ y/o } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$  están comprendidas entre 47-2:1-22:(2-47), respectivamente.

25 En el procedimiento de acuerdo con la invención, es ventajoso reducir la concentración en el reactor del amoníaco formado durante la reacción. Esto puede realizarse fácilmente, por ejemplo por separación de materias volátiles con un gas de separación de materias volátiles, p. ej. aire, nitrógeno o dióxido de carbono. Se puede hacer uso también de aditivos para separación de materias vo-

30

láteriles o aditivos que hierven en las condiciones de la reacción, que se introducen en el reactor en estado líquido, p. ej. hidrocarburos alifáticos, aromáticos e hidrocarburos alifáticos-aromáticos mezclados, preferiblemente con 3-12 átomos de carbono por molécula, por ejemplo ciclohexano, tolueno o los xilenos. La presión parcial de amoníaco puede reducirse también por la acción de presión reducida, p. ej. efectuando el procedimiento a presión subatmosférica.

La temperatura de reacción está comprendida usualmente entre 150° y 350°C, preferiblemente entre 170° y 280°C, y particularmente entre 175° y 230°C. Aunque la reacción transcurre más rápidamente a temperatura más alta, existe entonces un mayor riesgo de que se formen subproductos indeseados, p. ej. ammelida y ammelina, y de que se descomponga el disolvente.

La presión de reacción puede, por ejemplo, estar comprendida entre 0,01 y 10 atmósferas. La reacción puede llevarse a cabo fácilmente a aproximadamente la presión atmosférica, p. ej. a una presión comprendida entre 0,5 y 2 atmósferas. Si la presión parcial de amoníaco ha de reducirse por el uso de una presión reducida, se hace uso preferiblemente de una presión de reacción comprendida entre 0,01 y 0,25 atmósferas.

Cuando la urea y/o el biuret en solución en la masa fundida de sal se calientan, estos materiales de partida se convierten en ácido cianúrico, el cual es comparativamente menos soluble en la masa fundida de sal, y cristaliza en forma de un producto sólido.

En el procedimiento de acuerdo con la inven-

ción, se obtiene ácido cianúrico con un contenido particularmente bajo de los subproductos ammelida y ammelina si el amoníaco producido durante la reacción se reduce durante la reacción. Un contenido bajo de ammelida y ammelina en el ácido cianúrico resultante es de importancia considerable. En general, no es comercialmente viable un contenido de ammelida y ammelina mayor que 1% en peso. Es conocida la purificación del ácido cianúrico bruto con un contenido de ammelida y ammelina mayor que 1% en peso por tratamiento de aquél con una solución fuertemente ácida, de tal modo que la ammelida y la ammelina se hidrolizan en ácido cianúrico. Sin embargo, una tal etapa de hidrólisis es costosa y es deseable evitarla. Puede obtenerse ácido cianúrico con un contenido bajo de ammelida/ammelina particularmente si la masa fundida de sal contiene también nitrato de amonio.

Preferiblemente, la concentración de los materiales de partida urea y/o biuret no es tan alta que el contenido de ammelida del producto de ácido cianúrico aumente significativamente. Son adecuadas concentraciones de hasta 500 gramos por kg de solución, o más.

Para concentraciones muy bajas se obtiene un producto satisfactorio, aunque el coste por unidad de producto es alto. Preferiblemente, la concentración inicial de urea y/o biuret está comprendida entre 150 y 500 gramos por kg de solución.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo por cargas, pero es también muy adecuado para operación continua.

La invención se describe e ilustra más ade-

lante en esta memoria particularmente en el dibujo que se adjunta, que es una representación esquemática de una realización del aparato para llevar a cabo la invención.

Haciendo referencia al dibujo, se hacen pasar urea y/o biuret por la tubería 1 al interior del recipiente de disolución A en el que el material de partida se disuelve en una sal de metal alcalino fundida o una sal fundida de metal alcalinotérreo. La solución fluye a través de la tubería 2 al recipiente de reacción B, que es una unidad de contacto gas-líquido en la que se efectúa la conversión en ácido cianúrico. Si se desea, puede introducirse en el recipiente de reacción B un gas de separación de materias volátiles, p. ej. nitrógeno y/o un aditivo de separación de materias volátiles condensable, p. ej. xileno, por la tubería 3. Una mezcla gaseosa que contiene amoníaco escapa por la tubería 4 y se hace pasar al condensador C. El xileno condensado fluye por retroceso al recipiente de reacción B por la tubería 5. 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 utilizado, que se suministra por la tubería 2a. Si el disolvente utilizado en la reacción es una mezcla de sales que contiene nitrato de amonio u otra sal de amonio volátil, la mezcla gaseosa alimentada al condensador C contendrá vapores de esta sal. Estos vapores pueden separarse de la mezcla gaseosa por lavado mediante un líquido acuoso, p. ej. agua. Cualquier cantidad de amoníaco que pueda haberse condensado también, puede separarse del líquido de lavado por desorción, p. ej. por separación de materias volátiles.

El gas no condensado escapa del condensador C

30

por la tubería 6. Este gas está constituido por amoníaco sustancialmente puro o por una mezcla de amoníaco y gas de separación de materias volátiles de la cual puede recuperarse fácilmente el amoníaco. Si no se utiliza ningún aditivo de separación de materias volátiles condensable y/o ninguna sal volátil, puede omitirse el condensador C.

Una suspensión de ácido cianúrico en sal líquida fluye desde el reactor B por la tubería 7 al separador D. En éste, el ácido cianúrico se separa por filtración, precipitación y decantación, centrifugación, o de cualquier otra manera adecuada. El producto sólido se hace pasar por la tubería 8 al lavador E, en el que se lava con el líquido de lavado suministrado por la tubería 10. El líquido de lavado utilizado en esta realización es agua, la cual abandona el lavador E por la tubería 11. El agua de lavado contiene sal, urea y/o biuret sin convertir y algo de ácido cianúrico, y si se desea estas sustancias se pueden separar y pueden recircularse al reactor B. Por la tubería 12 se descarga ácido cianúrico puro. Si se desea, el producto de ácido que abandona el separador D por la tubería 8 puede someterse a hidrólisis ácida, p. ej. con ácido nítrico, para hidrolizar los subproductos ammelida y ammelina a ácido cianúrico. Las aguas madres que se separan en el separador D y que a menudo contienen todavía urea y/o biuret sin convertir y están saturadas con ácido cianúrico, fluyen por retroceso al recipiente de disolución A por la tubería 9.

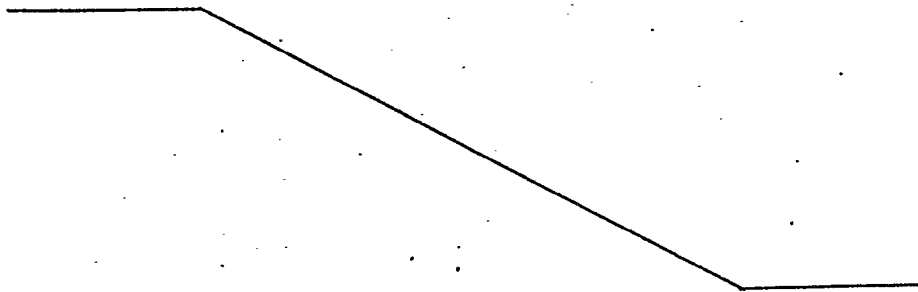
Al comienzo del procedimiento continuo se pone sal fundida en el recipiente de reacción B. El disolvente se recircula y cualesquiera pérdidas pueden compensar-

se por tuberías localizadas preferiblemente en el recipiente A.

Se dan los siguientes Ejemplos prácticos de la invención.

5 Una mezcla de urea y sal o sales como se describe más adelante en esta memoria en la tabla adjunta, se calentó desde la temperatura ambiente a la temperatura de reacción especificada en un matraz de 250 ml (un matraz de 500 ml en el ejemplo V) con agitación, mientras que se  
10 hizo pasar la cantidad especificada de gas de separación de materias volátiles (usualmente nitrógeno) a través de la mezcla fundida. Se dejó que la reacción transcurriera durante el tiempo especificado después que se hubo alcanzado la temperatura de reacción. Al final de este período,  
15 la mezcla de reacción se enfrió rápidamente a la temperatura ambiente por medio de agua de hielo. La sal o sales y la urea sin convertir se disolvieron en agua y el ácido cianúrico se separó por filtración, se lavó con agua y se secó. Se calculó el porcentaje de ammelida (incluyendo ammelina) referido a la cantidad total de ácido cianúrico  
20 formada.

Los resultados se indican en la tabla que se adjunta.



TABLA

Ejemplo	Urea (g)	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (g)	$\text{NaNO}_3$ (g)	$\text{KNO}_3$ (g)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (g)	Tiempo de reacción (minutos)	Tempera- tura (°C)	Nitrógeno (litros norma- les/h.)	Conver- sión de la urea (%)	Amelida (% en peso)
I	20,7	-	67,0	23,0	-	20	225	75	75	29,0
II	31,3	-	67,9	23,4	-	18	230	aproximada- mente 80;(*)	40	21,0
III	50,0	-	50,0	-	-	60	200	80	44	16,5
IV	27,5	17,0	40,3	42,7	-	60	200	100	75	1,15
V	37,5	-	23,8	58,8	42,5	60	200	170	50	7,9

(\*) Amoníaco en lugar de nitrógeno.

- 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 por calentamiento de urea y/o biuret en un disolvente, caracterizado por el hecho de que la reacción se efectúa en una sal fundida de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo, o una mezcla de tales sales, como dicho disolvente.

15 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la sal fundida contiene no más que 50% en peso de una o más sales distintas de dicha sal de metal alcalino y/o dicha sal de metal alcalinotérreo.

20 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que dicha otra sal es una sal de amonio derivada del mismo ácido que la sal de metal alcalino y/o la sal de metal alcalinotérreo.

25 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que la sal utilizada es un nitrato de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo.

30 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el que dicha sal es una mezcla de nitrato de sodio y nitrato de potasio con una relación en peso comprendida entre 20:1 y 1:11.

6<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5<sup>a</sup>, en el que dicha mezcla contiene también no más que 50% en peso de nitrato de amonio.

5 7<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup>, en el que dicha sal es una mezcla de nitrato de sodio, nitrato de potasio y nitrato de amonio y/o de calcio con relaciones en peso  $\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3 : (\text{NH}_4\text{NO}_3)$  y/o  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 47-2 : 1-22 : 2-47, respectivamente.

10 8<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>, en el que la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 150 y 350°C.

15 9<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8<sup>a</sup>, en el que la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 175°C y 230°C.

20 10<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 9<sup>a</sup>, en el que durante la reacción se reduce la concentración del amoníaco producido en la mezcla de reacción.

25 11<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10<sup>a</sup>, en el que la concentración de amoníaco en la mezcla de reacción se reduce por separación de materias volátiles con un aditivo de separación de materias volátiles y/o un aditivo que hierve en las condiciones de la reacción.

30 12<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10<sup>a</sup> o la reivindicación 11<sup>a</sup>, en el que la presión parcial de amoníaco se rebaja por la acción de una presión reducida.

13<sup>a</sup>.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACIDO  
CIANURICO.

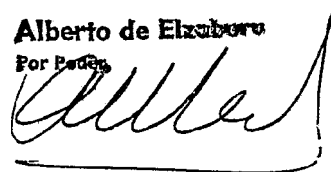
5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que  
antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con  
los fines que se han especificado.

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

Madrid, 25.OCT.1977

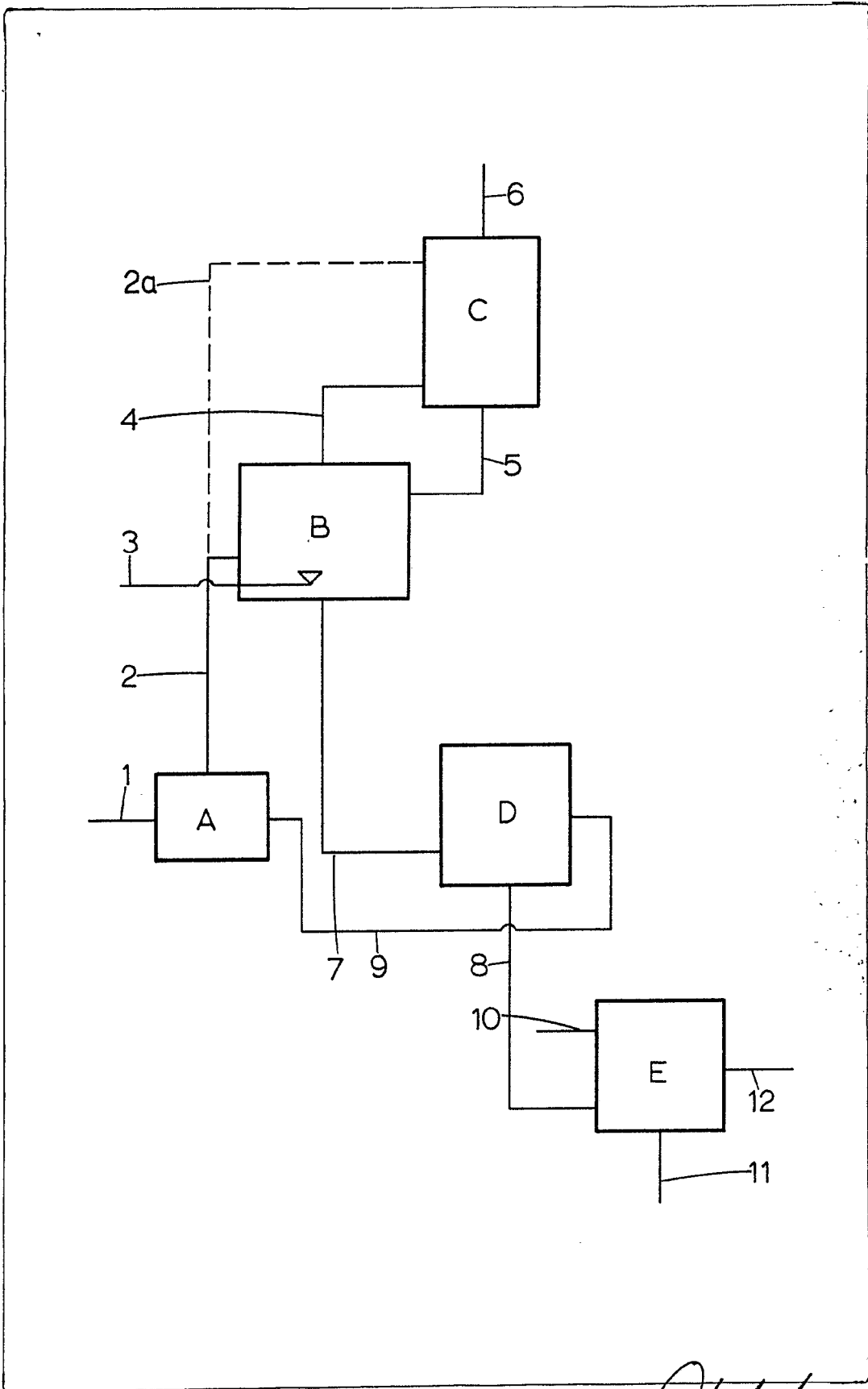
P.A.

**Alberto de Elzaburu**  
Por Poderes



  
17107

fb.



Alberto de Elzabert  
Por Poder,  
*[Signature]*