

ESPAÑA

- 4 MAYO 1978 (10) ES (11) (21) (22)

NUMERO

462.561

(10) A1

FECHA DE PRESENTACION

22-9-1977

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO 76/10557	(32) FECHA 23-9-76	(33) PAIS Holanda
(4) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(6) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACIDO CIANURICO"		
(71) SOLICITANTE (S) STAMICARBON B.V. (2854 ES)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE P.O. Box 10, Geleen, Holanda		
(72) INVENTOR (ES) Mario Gustaaf Roger Tilly DE COOKER y Antonius Johannes Maria HERMUS		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-66.946)		

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

5 Los disolventes utilizados hasta ahora en tales procedimientos son usualmente disolventes de tipo orgánico. Ejemplos de disolventes que se han propuesto son sulfonas, p. ej. sulfolano; fenoles, p. ej. clorocresoles; 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 orgánicas que son difíciles de separar.

10 De acuerdo con la invención, el ácido cianúrico se prepara por calentamiento de urea y/o biuret en un disolvente que es nitrato de amonio fundido, manteniéndose las condiciones de reacción siguientes:

- 15 a) la concentración de urea y/o biuret en dicho disolvente es inferior a 500 gramos por kg de solución;
- b) la reacción se lleva a cabo en ausencia de un catalizador de sílice, y
- 20 c) la concentración en el reactor de amoníaco producido durante la reacción se reduce,

25 Se sabe que puede obtenerse nitrato de guanidina por calentamiento de una mezcla líquida de nitrato de amonio y urea a una temperatura de 175-225°C en presencia de un catalizador de sílice, p. ej. gel de sílice. El nitrato de amonio se utiliza como sustancia reaccionante en esta reacción, y es sorprendente que cuando se calienta una solución de urea y/o biuret en nitrato de amonio fundido en ausencia de un tal catalizador de sílice en el procedimiento de acuerdo con la invención, el nitrato de amonio

30

no participa en la reacción en un grado importante, sino que la urea y/o el biuret se convierten casi exclusivamente en ácido cianúrico.

Es sabida también (Zhur. Prikl.Khim. 37 (1964), 1158-60)

5 la preparación de ácido cianúrico por calentamiento de una masa fundida de urea en ausencia de un disolvente pero en presencia de una proporción inferior de nitrato de amonio. El nitrato de amonio se utiliza como un casi-catalizador, y no como disolvente. En un tal procedimiento, el rendimiento de ácido cianúrico es muy pobre.

10 El nitrato de amonio líquido utilizado como disolvente en el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener, si se desea, no más de 50% en peso de una o más sales diferentes, particularmente sales de un metal alcalino o de amonio, o sales de metal alcalinotérreo, además del nitrato de amonio. Son particularmente adecuadas sales de sodio, potasio, amonio, magnesio y calcio, aunque son también útiles las sales de litio, estroncio y bario. La sal puede derivarse, por ejemplo, de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, un ácido orgánico (preferiblemente un ácido carboxílico alifático, particularmente un ácido graso con hasta 18 átomos de carbono por molécula) o preferiblemente ácido nítrico. Son particularmente adecuados nitrato de sodio y/o nitrato de potasio.

15

20

25

30

La memoria descriptiva de la solicitud de Patente española Nº 462.540 presentada el mismo día que la presente describe y reivindica el uso de sales de metal alcalino o de metal alcalinotérreo en estado fundido como disolvente en la producción de ácido cianúrico. De este modo puede reducirse el riesgo de una descomposición indeseable del nitrato de

P- amonio.

5 En el procedimiento de acuerdo con la invención, es necesario reducir la concentración de amoníaco en el reactor. Esto puede efectuarse, por ejemplo, por separación de materias volátiles utilizando un gas de separación de materias volátiles, p. ej. aire, nitrógeno o dióxido de carbono. Puede hacerse uso también de aditivos para separación de materias volátiles o aditivos que hierven en las condiciones de la reacción, los cuales se introducen en el reactor en estado líquido, p. ej. hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, que preferiblemente contengan de 3 a 12 átomos de carbono por molécula. Ejemplos de tales hidrocarburos son ciclohexano, tolueno y los xilenos. La presión parcial de amoníaco puede reducirse también mediante el uso de presión reducida, p. ej. efectuando el procedimiento a una presión inferior a la atmosférica. Pueden utilizarse otros métodos de separación de amoníaco.

10 La temperatura de reacción está comprendida usualmente entre 150° y 280°C, preferiblemente entre 170° y 220°C, y particularmente entre 175° y 200°C. La reacción transcurre más rápidamente con la elevación de la temperatura, pero entonces existe un riesgo mayor de que se formen subproductos indeseados, p. ej. ammelida y ammelina, y de que se descomponga el disolvente.

15 La presión de reacción puede estar comprendida por ejemplo entre 0,01 y 10 atmósferas. La reacción se puede llevar 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, preferiblemente

se hará uso de una presión de reacción comprendida entre 0,01 y 0,25 atmósferas.

5 Cuando se calientan la urea y/o el biuret en solución en el nitrato de amonio fundido, estos materiales de partida se convierten en ácido cianúrico, el cual es comparativamente menos soluble en el nitrato de amonio fundido, y cristaliza como un producto sólido.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención, se obtiene ácido cianúrico con un contenido particularmente bajo de los subproductos ammelida y ammelina. Un contenido bajo de ammelida y ammelina en el ácido cianúrico resultante es de gran importancia práctica, no siendo 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 del mismo con una solución acuosa fuertemente ácida de tal modo que la ammelida y la ammelina se hidrolizan a ácido cianúrico. Sin embargo, una tal etapa de hidrólisis es costosa y es deseable evitarla.

15 Además, el producto de ácido cianúrico contiene poco o nada de nitrato de guanidina como subproducto, usualmente menos de 1% en peso.

20 La concentración de los materiales de partida urea y/o biuret, preferiblemente no será tan alta que el contenido de ammelida del producto de ácido cianúrico aumente significativamente. A concentraciones muy bajas se obtiene un producto satisfactorio, aunque el coste por unidad de producto es alto. Preferiblemente, la concentración de partida de urea y/o biuret está comprendida entre

30

17107

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.

5 La invención se describe e ilustra más adelante en esta memoria particularmente en el dibujo que se adjunta, el cual es una representación esquemática de una realización del aparato para llevar a cabo la invención.

10 Haciendo referencia al dibujo, se hacen pasar urea y/o biuret a través de la tubería 1 al recipiente de disolución A en el que el material de partida se disuelve en nitrato de amonio fundido. La solución fluye por 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 15 de reacción B un gas de separación de materias volátiles, p. ej. nitrógeno y/o un aditivo para separación de materias volátiles condensable, p. ej. xileno, a través de la tubería 3. Una mezcla gaseosa que contiene amoníaco y vapores de nitrato de amonio escapa por la tubería 4 y se hace pasar al condensador C. El nitrato de amonio condensado y el xileno (si 20 está presente) fluyen 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 puede ser una solución de urea 25 y/o biuret en el disolvente utilizado que se suministra por la tubería 2a. Es también posible lavar el nitrato de amonio contenido en la mezcla gaseosa por medio de un líquido acuoso, p. ej. agua. Cualquier cantidad de amoníaco que pueda haberse condensado puede separarse del líquido de lavado por desorción, p. ej. por separación de materias volátiles. 30

El gas no condensado escapa del condensador C por la tubería 6. Este gas está constituido por amoníaco sustancialmente puro o por una mezcla de amoníaco y del gas empleado para la separación de materias volátiles, de la cual puede recuperarse fácilmente el amoníaco.

Una suspensión de ácido cianúrico en nitrato de amonio líquido fluye desde el reactor B por la tubería 7, pasando al separador D. En éste se separa el ácido cianúrico 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 un líquido de lavado suministrado por la tubería 10. El líquido de lavado utilizado en esta realización es agua, la cual abandona el lavador E de nuevo 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 pueden separarse y hacerse volver al reactor B. Por la tubería 12 se descarga ácido cianúrico puro. Si se desea, el producto de ácido cianúrico que sale del separador D por la tubería 8 puede someterse a hidrólisis ácida, p. ej. con ácido nítrico para hidrolizar los subproductos ammelida y ammelina en ácido cianúrico. En la mayoría de los casos, sin embargo, esto no es necesario, dado que el contenido de ammelida/ammelina del ácido cianúrico es ya suficientemente bajo para la mayoría de las aplicaciones. 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

nitrate de amonio fundido en el recipiente de reacción B. El disolvente se recircula y cualesquiera pérdidas posibles pueden compensarse por tuberías localizadas preferiblemente en el recipiente A.

5

Se proporcionan los Ejemplos prácticos siguientes de la invención, junto con Experimentos Comparativos.

10

Una mezcla de la cantidad especificada de urea y la sal o sales que se indican más adelante en la Tabla adjunta se calentó desde la temperatura ambiente a la temperatura de reacción especificada en un matraz de 250 ml, con agitación, mientras que la cantidad especificada de gas de separación de materias volátiles constituido por nitrógeno se hizo pasar a través de la mezcla fundida. En el Experimento Comparativo A no se utilizó cantidad alguna de nitrógeno.

15

20

Se dejó que transcurriese la reacción durante el tiempo especificado después que se hubo alcanzado la temperatura de reacción. Al final de este período, 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 (con inclusión de ammelina) referido a la cantidad total de ácido cianúrico formado.

25

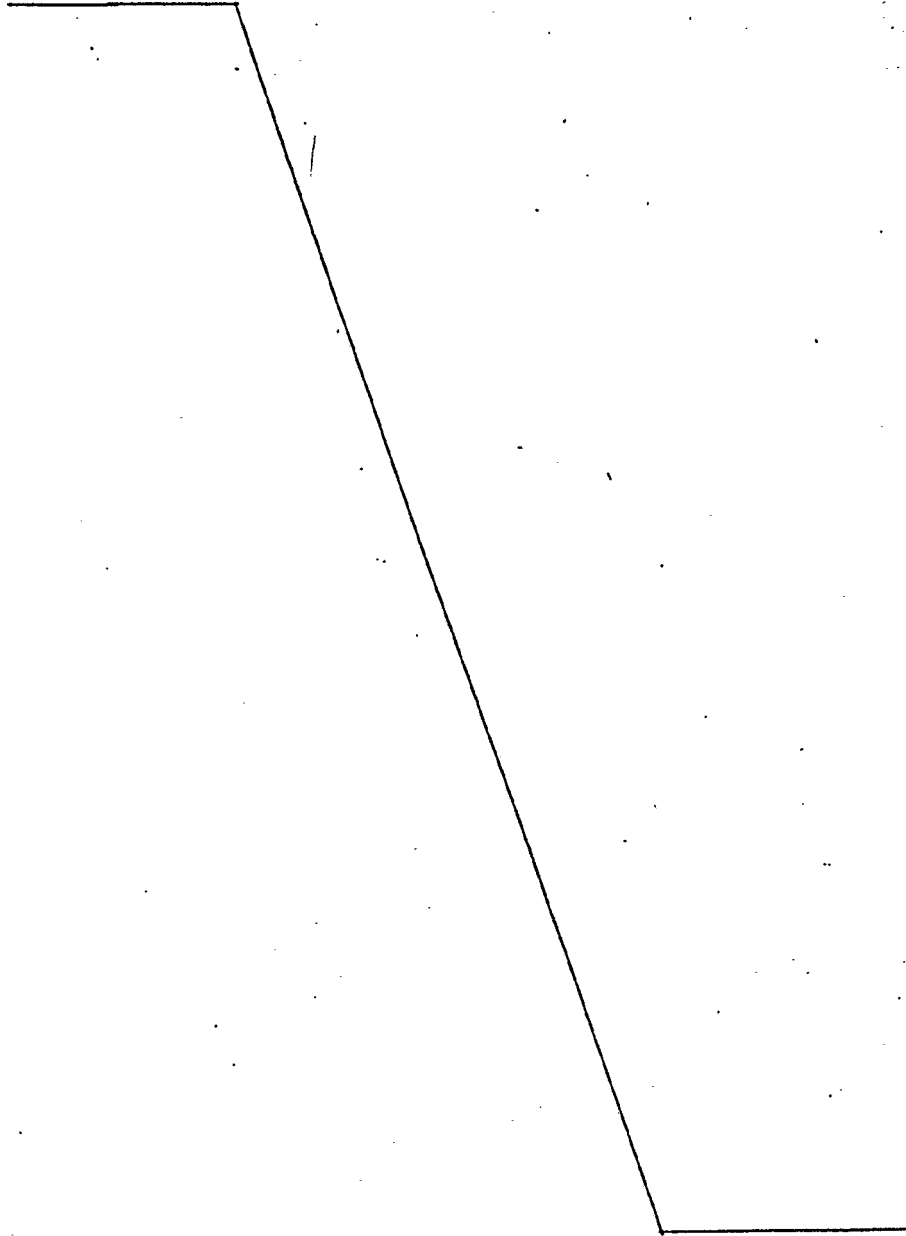
30

En el Experimento Comparativo B se utilizó sólo una proporción relativamente pequeña de nitrate de amonio, de tal modo que éste no puede considerarse como disolvente en el sentido utilizado en la presente memoria descriptiva.

El contenido de ammelida del ácido cianúrico producido es muy alto, y el rendimiento de ácido cianúrico correspondientemente bajo.

Los resultados se indican en la Tabla que se adjunta.

5



TABLA

	Urea	NH ₄ NO ₃	NaNO ₃	Tiempo de reacción (minutos)	Temperatura (°C)	N ₂ (litros norma- les/h)	Conversión de la urea (%)	Ammelida (% en peso)
Ejemplo I	30,0	100,0	-	60	175	80	21	0,03
Ejemplo II	45,0	100,0	-	60	200	80	88	0,34
Ejemplo III	30,0	40,0	30,7	120	176	aproximadamente 80; no medido	50	0,30
Experi- mento Comparativo A	25,0	70,7	-	275	178	0	13	no determi- nado
Experi- mento Comparativo B	75,0	25,0	-	60	200	80	86	3,20

- 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 nitrato de amonio fundido como disolvente en las condiciones de reacción siguientes: a) la concentración de urea y/o biuret en dicho disolvente es inferior a 500 gramos por kg de solución, b) la reacción se lleva a cabo en ausencia de un catalizador de sílice, y c) durante la reacción, se reduce la concentración del amoníaco producido en la mezcla de reacción.

15

20

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el nitrato de amonio fundido contiene no más de 50% en peso de una o más sales distintas de dicho nitrato de amonio.

25

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª o la reivindicación 2ª, en el que la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 150º y 280ºC.

30

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 170º y 220ºC.

17107

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquier

5 ra de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que se separa amoníaco de la mezcla de reacción por separación de materias volátiles con un agente de separación de materias volátiles y/o con un aditivo que hierve en las condiciones de la reacción.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que la separación de amoníaco se efectúa por la acción de una presión reducida.

10 7ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACIDO CIANURICO.

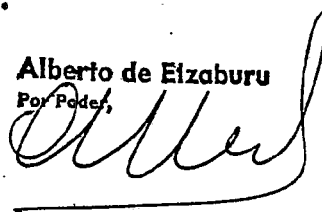
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

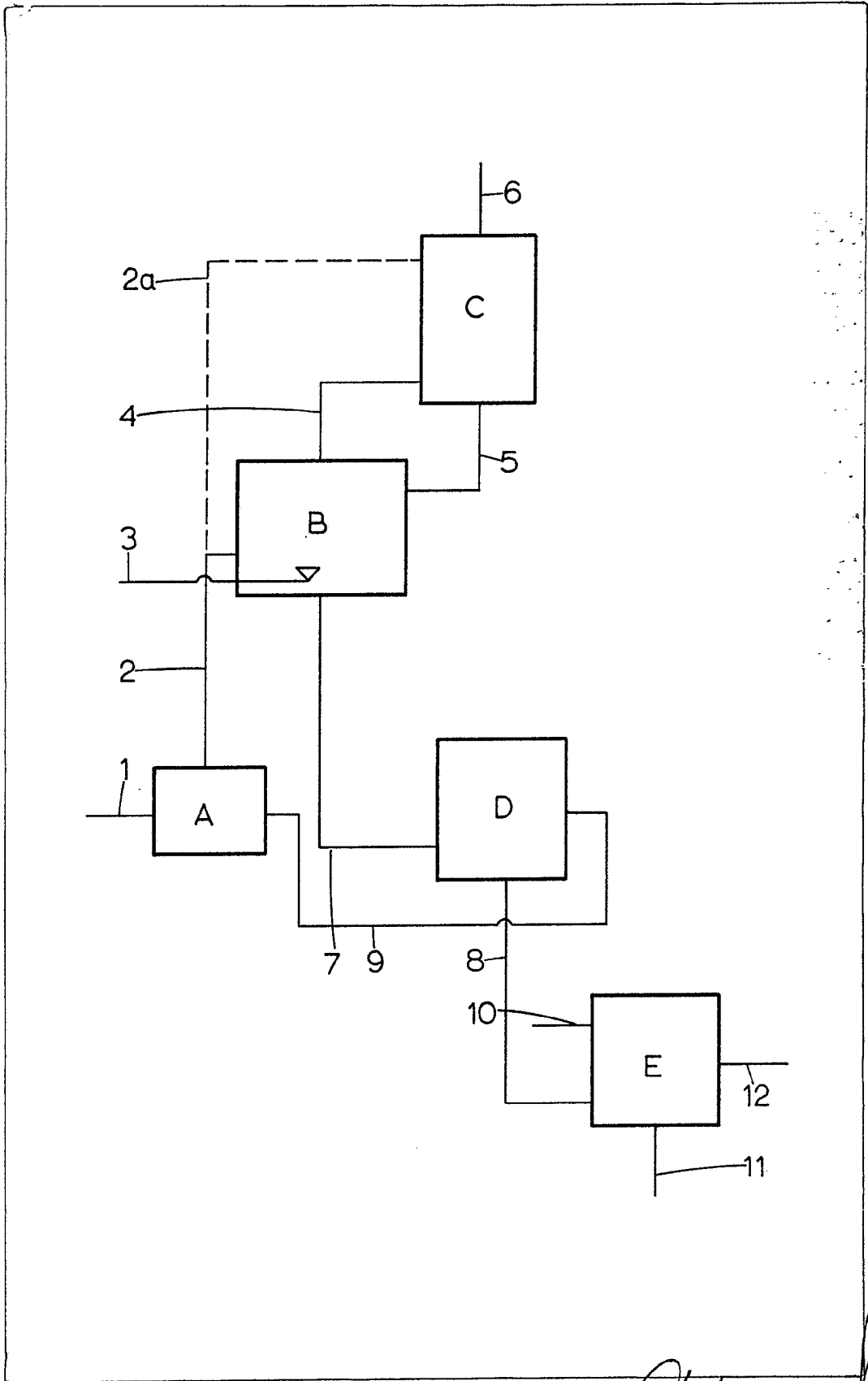
15 Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25.OCT.1977

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder,





Alberto de Eizaguru
For Peden