

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

6 NOV. 1978

ES

11

21

NUMERO

469.562

AI

Registro de la Propiedad Industrial **Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.**

FECHA DE PRESENTACION

8-5-1978



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

10 PROPIETARIO: 11 NUMERO		12 FECHA	13 PAIS
77/35050		9-5-1977	Holanda
14 FECHA DE PUBLICIDAD	15 CLASIFICACION INTERNACIONAL	16 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
	CO7D 251/32		
17 TITULO DE LA INVENCION			
"UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA PREPARAR ACIDO CIANURICO"			
18 SOLICITANTE (S)			
SWAMICARBON B.V. (2893 ES)			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE			
P.O. Box 10, Geleen, Holanda			
19 INVENTOR (ES)			
Mario Gustaaf Roger Tilly de COOKER y Anita Gertruda Winanda Gerarda HAEMERS			
20 TITULAR (ES)			
21 REPRESENTANTE			
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.949)			

jga

Esta invención se refiere a un procedimiento continuo y a un aparato para la preparación de ácido cianúrico calentando en un reactor urea y/o biuret en un disolvente, y separando la masa de ácido cianúrico resultante de la mezcla de reacción.

Tal procedimiento proporciona una suspensión de ácido cianúrico en el disolvente del material de partida, la cual puede contener urea y/o biuret sin convertir, en el estado disuelto. El ácido cianúrico se separa desde la suspensión, por ejemplo, por filtración, precipitación y decantación o centrifugación. Sin embargo, el ácido cianúrico producido conserva trazas de disolvente y se obtiene en forma de terrones de una masa pegajosa con malas propiedades de fluidez. Aunque se puede obtener ácido cianúrico puro del producto, lavándolo por ejemplo con agua, este procedimiento conduce a pérdidas, puesto que algo de ácido cianúrico se disuelve en el agua, y, además, se obtienen cristales de ácido cianúrico húmedos, que hay que secar.

La invención está encaminada a un procedimiento mediante el cual, a pesar de las malas propiedades de fluidez de la masa de ácido cianúrico pegajosa, puede separarse el disolvente de esta masa, para obtener cristales de ácido cianúrico que fluyen libremente, en una sola operación, sin lavar ni agitar y sin una pérdida importante de ácido cianúrico.

La invención proporciona un procedimiento continuo para la preparación de ácido cianúrico, calentando en un reactor urea y/o biuret en un disolvente, y separando la masa de ácido cianúrico sólido resultante desde la mezcla de reacción, caracterizado porque la masa de ácido cianúri-

5 go producida, que contiene trazas de disolvente, se introduce en un lecho fluidizado de partículas de ácido cianúrico mantenidas en movimiento mediante un flujo de un gas inerte, y las partículas de ácido cianúrico purificadas se retiran del lecho fluidizado.

 En el procedimiento de acuerdo con la invención, se hace uso de un disolvente, en el cual es/son sustancialmente solubles la urea y/o biuret, pero en el cual es menos soluble el ácido cianúrico.

10 Ejemplos de disolventes que pueden ser utilizados son las dialcilsulfonas o las sulfonas cíclicas con hasta 12 átomos de carbono, los cresoles y fenoles sustituidos con halógeno, las pirrolidonas y los uretanos N-sustituidos con grupos fenilo o alcoholo de hasta 6 átomos de carbono, 15 los uretanos cíclicos, los poliéter-alcoholes y los poliéteres cíclicos y el ciclohexanol o los ciclohexanoles sustituidos con uno o más grupos hidrocarbonados de hasta 6 átomos de carbono como sustituyentes. Los grupos hidrocarbonados son preferiblemente, grupos fenilo, alcoholo o cicloalcoholo. Ejemplos específicos de tales disolventes son dime- 20 tilsulfona, dipropilsulfona, sulfolano, clorocresoles, 5-metil-2-oxazolidinona, éter monometílico de dietilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol, 2-metilciclohexanol, 2,6-dimetilciclohexanol y 2,4,6-trimetilciclohexanol. Sulfolano 25 o un derivado del mismo sustituido con uno o más grupos metilo, son particularmente adecuados. Otros disolventes adecuados son las sales amónicas fundidas, siempre que sean suficientemente volátiles a la temperatura del lecho fluidizado.

30 En la mezcla de reacción se puede incorporar un

catalizador, por ejemplo un ácido que sea soluble en el medio de reacción, o un anhídrido o sal amónica de dicho ácido.

5 La temperatura de reacción puede ser entre 150 y 280°C, preferiblemente entre 170 y 220°C y, particularmente entre 175 y 200°C. A medida que aumenta la temperatura, la reacción transcurre con mayor rapidez, pero con una tendencia creciente a la formación de amelida como producto secundario, y a la descomposición del disolvente.

10 La presión de reacción puede ser, por ejemplo, entre 0,01 y 10, preferiblemente entre 0,5 y 2 atmósferas, por ejemplo, a la presión atmosférica. Si se pretende reducir la presión parcial del amoníaco bajo presión reducida, se puede utilizar una presión de reacción comprendida entre
15 0,01 y 0,25 atmósferas.

La concentración de la urea y/o biuret de partida es preferiblemente hasta 750 gramos por kg de solución, pero se pueden utilizar también concentraciones mayores de urea y/o biuret, sin originar, sin embargo, una tendencia
20 creciente al aumento del contenido de amelida del producto. A concentraciones muy bajas se obtiene un producto excelente, pero aumentan los costes de producción. Preferiblemente, la concentración de partida de urea y/o biuret está comprendida entre 150 y 500 gramos por kg de solución.

25 El lecho fluidificado se mantiene en movimiento mediante un flujo de un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono o un hidrocarburo de C₃-C₁₂ vaporizado, por ejemplo, tolueno, xilenos o ciclohexano.

30 El lecho fluidificado puede mantenerse a una temperatura comprendida entre 25 y 300°C, preferiblemente entre

150 y 250°C. La presión puede ser por ejemplo entre 0,01 y 10 atmósferas, por ejemplo a la presión atmosférica.

De acuerdo con una realización particularmente adecuada del procedimiento de acuerdo con la invención, el gas de escape procedente del lecho fluidizado se utiliza como un gas separador en el reactor, obteniéndose como resultado una velocidad de reacción en él sustancialmente mayor, al tiempo que se resuelve el problema de proporcionar una aplicación para el gas de escape y, asimismo, conservar el contenido de calor del gas de escape en el sistema de reacción.

Además, el contenido de urea de la masa de ácido cianúrico puede reducirse, si así se desea, por incorporación de vapor de agua al gas inerte que se alimenta al lecho fluidizado. El contenido de urea puede incluir también los contenidos de biuret y triuret, los cuales se determinan también como urea en el método de análisis utilizado. Un contenido de urea muy bajo en el ácido cianúrico es deseable para algunas aplicaciones, por ejemplo, para la preparación de derivados del ácido cloroisocianúrico.

La concentración de vapor de agua del gas puede ser, por ejemplo, entre 0,1 % en volumen y la concentración de saturación. La temperatura de tratamiento no difiere de la del tratamiento con un gas inerte que está exento de vapor de agua.

La invención proporciona también un aparato que comprende un reactor que tiene medios de entrada para la urea y/o el biuret, el disolvente y el gas separador, y medios de descarga para el gas de escape, e un recipiente absorbedor para la separación de amoníaco, y para la suspen-

sión de ácido cianúrico, a un recipiente separador; dicho
absorbedor está provisto de una conducción para transportar
el gas desde dicho absorbedor hasta un recipiente destinado
a contener en él un lecho fluidizado, de una conducción pa-
5 ra transportar la masa de ácido cianúrico sólido desde dicho
separador a dicho recipiente destinado a contener en él un
lecho fluidizado, y una conducción de descarga para el gas
de escape/separador hasta dicho recipiente de reacción, y
una conducción de descarga para el ácido cianúrico sólido,
10 y una conducción para transportar líquido a dicho recipien-
te de reacción.

La invención se describe particularmente en lo que
sigue y se ilustra en el dibujo que se acompaña, el cual es
una representación esquemática de una realización de apara-
15 to de acuerdo con la invención.

Con referencia al dibujo, la urea y/o el biuret
se introducen a través de la conducción 1 al recipiente A de
solución, donde se disuelve el material de partida en sul-
folano. La solución fluye por la conducción 2 hasta el re-
20 cipiente de reacción B, donde se efectúa la conversión en
ácido cianúrico. El nitrógeno como gas separador, se intro-
duce al recipiente de reacción B por la conducción 3. Por
la conducción 4 se separa una mezcla gaseosa que contiene
gas separador, amoníaco y vapor de disolvente, y se hace
25 pasar al condensador C. El disolvente condensado retrocede
al recipiente de reacción B por la conducción 5. El condensa-
dor C es preferiblemente un lavador, en el cual el líquido
de lavado utilizado puede ser una solución de urea y/o biu-
ret en el disolvente utilizado, la cual se suministra por
30 la conducción 2a. Desde el condensador C se separa gas no

condensado por la conducción 6. Este gas consiste en una mezcla de amoníaco y gas separador, a partir de la cual puede recuperarse fácilmente amoníaco. En esta realización, esta mezcla gaseosa se alimenta al absorbedor D, en el cual el amoníaco se lava con el agua suministrada por la conducción 7. Por la conducción 8 se descarga una solución acuosa de amoníaco. El gas separador no condensado pasa por la conducción 9, el calentador E y la conducción 10, a la instalación G de lecho fluidizado.

Una suspensión de ácido cianúrico en el disolvente fluye desde el recipiente de reacción B, por la conducción 11, al separador F, en el cual se separa el ácido cianúrico. El producto sólido fluye por la conducción 12 a la instalación G de lecho fluidizado, donde es introducido en un lecho fluidizado de partículas de ácido cianúrico, que se mantienen en movimiento mediante un flujo caliente de nitrógeno, introducido por la conducción 10. El gas de escape procedente del lecho fluidizado se devuelve por la conducción 13 al recipiente de reacción B, donde se utiliza como gas separador. Se descarga ácido cianúrico puro por la conducción 14. Si se desea, este producto puede someterse a una hidrólisis ácida, por ejemplo con ácido nítrico, para hidrolizar los productos secundarios amelida y amelina a ácido cianúrico. Si además se desea, el producto de ácido cianúrico puede someterse también a un tratamiento de lavado, por ejemplo, con agua. Las aguas madres que se separan en el separador F y que pueden contener todavía urea y/o biuret no convertidos, y que están saturadas con ácido cianúrico, retroceden al disolvedor A por la conducción 15.

En el recipiente de reacción B se introduce disol-

vente al principio de un procedimiento continuo. El disolvente y el gas inerte se mantienen en recirculación y cualesquiera pérdidas pueden ser compensadas en el sistema de recirculación, el disolvente preferiblemente en el recipiente de solución A y el gas por la conducción 3.

Se proporciona el siguiente ejemplo práctico:

Urea disuelta en sulfolano se calentó a una temperatura de 200°C en un procedimiento continuo, siendo la concentración de urea de 90 gramos por Kg de sulfolano. El tiempo de permanencia en el reactor fue de una hora. A través del reactor se hicieron pasar 240 litros (en condiciones normales de presión y temperatura) de nitrógeno por Kg/hora de sulfolano, proviniendo el nitrógeno del lecho fluidizado descrito en lo que sigue.

La suspensión obtenida del reactor se hizo pasar a una centrífuga continua, en la cual se separó el producto de reacción sólido. La fase líquida se devolvió al reactor. El producto sólido consistía en ácido cianúrico que contenía 2,1 % en peso de sulfolano y que tenía un contenido de urea (incluido el biuret) de 0,23% en peso, conteniendo también 0,5 % de amelida, y siendo el contenido de amelina inferior al límite de detección del método de análisis. La sustancia sólida tenía malas propiedades de fluidez.

El producto sólido se introdujo en un lecho fluidizado de partículas de ácido cianúrico mantenidas en movimiento por un flujo de nitrógeno caliente. La velocidad de fluidización era de 30 litros (condiciones normales de presión y temperatura) de nitrógeno por cm² de superficie de lecho, por hora. La temperatura se mantuvo a 200°C.

Para un tiempo de permanencia del ácido cianúrico-

co en el lecho flúido, de 10 minutos, se encontró que el contenido de sulfolano había descendido hasta 0,08 % en peso y el contenido de urea a 0,05 % en peso. El producto tenía excelentes propiedades de fluidez.

5

Para un tiempo de permanencia en el lecho flúido de 60 minutos, se obtuvo un producto de ácido cianúrico ligeramente más puro, siendo el contenido de sulfolano del 0,07 % en peso y el contenido de urea de 0,04 % en peso.

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan 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 continuo para preparar ácido
cianúrico por calentamiento en un reactor de urea y/o
biuret en un disolvente, y separación de la masa de ácido
cianúrico sólido resultante de la mezcla de reacción, carac-
terizado porque la masa de ácido cianúrico producida, que
15 contiene trazas de disolvente, se introduce en un lecho flu-
idizado de partículas de ácido cianúrico mantenidas en movi-
miento mediante un flujo de un gas inerte, y se retiran des-
de el lecho fluidizado partículas de ácido cianúrico purifi-
cadas.

20 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1ª, en el cual el disolvente es una dialcohilsulfona
o una sulfona cíclica de hasta 12 átomos de carbono; un cre-
sol o fenol sustituido con halógeno; una pirrolidona o ure-
tano N-sustituídos con grupos fenilo o alcohilo de hasta 6
átomos de carbono; un uretano cíclico, un poliéter-alcohol,
25 un poliéter cíclico; ciclohexanol o ciclohexanoles sustitui-
dos con uno o más grupos hidrocarbonados de hasta 6 átomos
de carbono como sustituyentes, o una sal amónica fundida.

30 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 2ª, en el cual el disolvente es sulfolano.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera

de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el cual el lecho fluidizado se mantiene a una temperatura comprendida entre 25 y 300°C.

5 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el cual dicha temperatura está comprendida entre 150 y 250°C.

10 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el cual el gas de escape procedente del lecho fluidizado se utiliza como gas separador en el reactor.

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, en el cual se separa amoníaco desde el gas de escape del reactor y, seguidamente, se recircula el gas de escape al lecho fluidizado.

15 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el cual el gas inerte introducido en el lecho fluidizado contiene vapor de agua.

9ª.- Un procedimiento continuo para preparar ácido cianúrico.

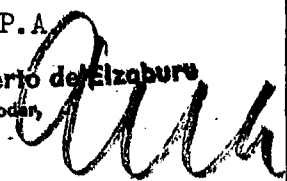
20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

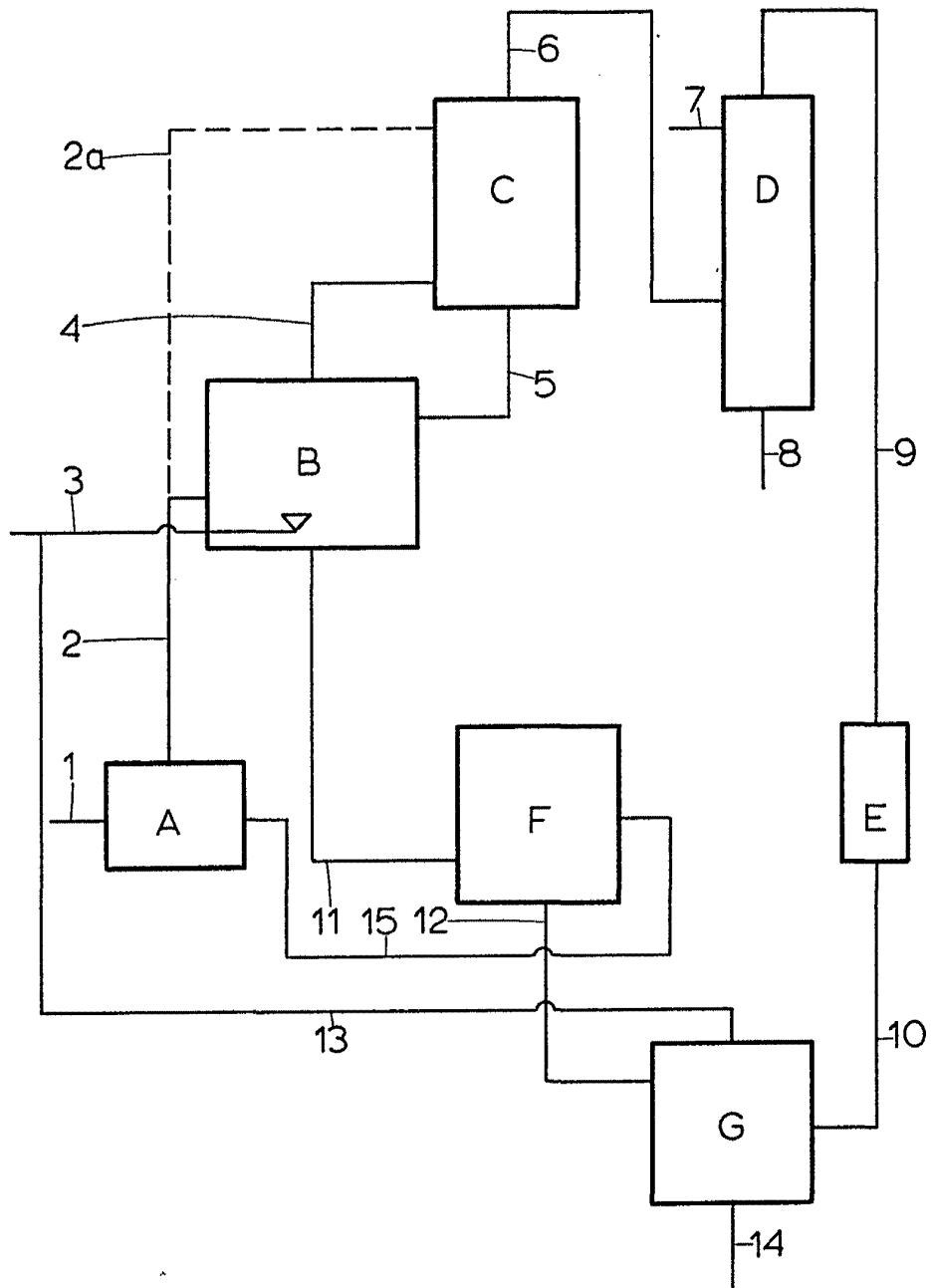
Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 JUN. 1978

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder,





Alberto d'Elzburu
Per Poder

