

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

- 6 NOV. 1978 ES

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

469.563

(11) NUMERO	(10) A1
(21) 469.563	
(22) FECHA DE PRESENTACION	
8-Mayo-1.978	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
77/05049	9-5-77	Holanda

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D 251/32	

(14) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACIDO CIANURICO"

(71) SOLICITANTE (S)	(2892 ES)
STAMICARBON B.V.	

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

(72) INVENTOR (ES)
Mario Gustaaf Roger Tilly De Cooker y Anita Gertruda Winanda Gerarda Haemers

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE	(P.-68.959)
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar ácido cianúrico calentando urea y/o biuret en disolución en un disolvente orgánico polar.

5 Son deseables los productos de ácido cianúrico con el menor contenido posible de amelida y amelina como impurezas. Aunque es posible separar estas impurezas del ácido cianúrico por tratamiento con una disolución acuosa fuertemente ácida, de modo que la amelida y la amelina se hidrolicen a ácido cianúrico, tal operación de hidrólisis es costosa.

10 Por el procedimiento de la invención puede obtenerse ácido cianúrico con un contenido considerablemente reducido de amelida y amelina.

15 La invención proporciona un procedimiento para preparar ácido cianúrico calentando una disolución de urea y/o biuret en un disolvente orgánico polar de los mismos, pero en el que el ácido cianúrico es menos soluble, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un nitrato de amonio, de metal alcalino y/o metal calinotérrico disuelto en el medio de reacción.

20 El procedimiento según la invención tiene la ventaja de que las condiciones de reacción pueden variarse ampliamente, y la costosa hidrólisis de la etapa final puede omitirse para dar ácido cianúrico que es de bajo contenido de amelida. La economía del procedimiento según la invención puede mejorarse aún más, especialmente en un procedimiento continuo, aumentando el nivel de las condiciones de reacción, por ej. usando más alta concentración de urea, temperatura y una mayor velocidad de reacción. Aunque el contenido de amelida del producto tiende a aumentar con la

- severidad de las condiciones de reacción, sin embargo, por medio de un control cuidadoso es posible mantener el contenido de impurezas dentro de límites aceptables sin hidrólisis posterior.

5 En el procedimiento según la invención se hace uso de un disolvente polar adecuado, es decir un disolvente en el que la urea y/o el biuret es/son soluble/s, pero en el que el ácido cianúrico es comparativamente menos soluble. Son ejemplos de tales disolventes las dialcohol-sulfonas y las sulfonas cíclicas que contienen hasta 12 átomos de carbono; los cresoles y fenoles sustituidos por halógenos; las pirrolidonas y los uretanos sustituidos en el átomo de N con grupos fenilo o alcoholilo con hasta 6 átomos de carbono; los uretanos cíclicos, los poliéter alcoholes y los poliéteres cíclicos, y el ciclohexanol o los ciclohexanoles sustituidos con uno o más grupos de hidrocarburo. Son ejemplos de disolventes específicos la dimetilsulfona, dipropilsulfona, el sulfolano, los clorocresoles, la 5-metil-2-oxazolidinona, el éter monometílico de dietilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol, 2-metilciclohexanol, 2,6-dimetilciclohexanol y 2,4,6-trimetilciclohexanol. El sulfolano, o un derivado suyo sustituido con uno o más grupos metilo, son particularmente adecuados para uso en el procedimiento de la invención.

10

15

20

25 El nitrato usado puede ser por ejemplo nitrato de amonio no sustituido o el nitrato de amonio sustituido en el átomo de N por alcoholilo, en el que el (los) grupo(s) alcoholilo contienen preferiblemente hasta 6 átomos de carbono por grupo alcoholilo, el nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de magnesio o nitrato de calcio. Son tam

-bién particularmente adecuadas las sales de litio, estroncio y bario. La concentración de nitrato puede ser, por ejemplo, de desde 0,1% en peso a 50% en peso, particularmente de 0,5% en peso a 10% en peso, basado en el disolvente.

5 La concentración de urea y/o biuret de partida es preferiblemente de hasta 750, y particularmente entre 150 y 500 gramos por kg de disolución.

10 Puede incorporarse un catalizador en la mezcla de reacción, por ejemplo un ácido, un anhídrido de ácido o una sal de amonio, preferiblemente derivada de un ácido que es soluble en el medio de reacción.

15 En el procedimiento según la invención es ventajoso disminuir la concentración de amoníaco en el reactor. Esto puede efectuarse por ejemplo por arrastre con un gas de arrastre, por ej. aire, nitrógeno o dióxido de carbono. Pueden usarse también agentes de arrastre o de ebullición que se introducen en el reactor en forma líquida, por ej. hidrocarburos alifáticos, aromáticos y alifáticos-aromáticos mixtos que contienen preferiblemente de 3 a 12 átomos de carbono, por ej. ciclohexano, tolueno o xileno. La presión parcial de amoníaco puede reducirse también por medio de una presión reducida.

20

25 La temperatura de reacción está usualmente en el intervalo entre 150° y 280°C, preferiblemente entre 170° y 220°C, y particularmente entre 175° y 200°C.

 La presión de reacción puede estar entre 0,01 y 10 atmósferas, y preferiblemente entre 0,5 y 2 atmósferas, por ej. presión atmosférica. Si se pretende reducir la presión parcial de amoníaco bajo presión reducida, esto puede efectuarse a una presión de entre 0,01 y 0,25 atmósfe-

ras.

El procedimiento según la invención puede efectuarse discontinuamente, pero es particularmente adecuado para trabajar en condiciones continuas.

5 La invención se describe e ilustra particularmente más adelante en el dibujo anexo, que es una realización esquemática de la realización de un aparato para llevar a cabo la invención.

10 Haciendo referencia al dibujo, se introducen urea y/o biuret, a través de la conducción 1, al recipiente A de disolución en el que se disuelve el material de partida en una disolución de nitrato de amonio en sulfona.
15 La disolución pasa después por la conducción 2 al recipiente B de reacción que es un lavador de gases, donde se efectúa la conversión en ácido cianúrico. Si se desea puede introducirse un gas de arrastre, por ej. nitrógeno, y/o un aditivo de arrastre condensable, por ej. xileno, en el recipiente B a través de la conducción 3. Una mezcla gaseosa que contiene amoníaco y vapor de disolvente pasa
20 por la conducción 4 al condensador C. Por la conducción 5 vuelven al recipiente B disolvente condensado, y posiblemente xileno condensado. El condensador C es preferiblemente un depurador en el que el líquido de lavado usado puede ser una disolución de urea y/o biuret en el disolvente usado, que se suministra por la conducción 2a. De C
25 sale por la conducción 6 gas no condensado. Este gas consta sustancialmente de amoníaco puro o una mezcla de amoníaco/gas de arrastre, de la que puede recuperarse amoníaco fácilmente.

5 -vente que contiene nitrato de amonio fluye del reactor B, por la conducción 7, al separador D, donde se separa el ácido cianúrico, por ej. por filtración, precipitación, decantación o centrifugación. El producto sólido fluye por la conducción 8 al lavador E, donde el producto se lava con agua suministrada por la conducción 10, y el agua se descarga del lavador a través de la conducción 11. Se descarga ácido cianúrico puro por la conducción 12. Si se desea, el ácido cianúrico que sale del separador, a través de la
10 conducción 8, puede liberarse de disolvente residual tratándolo con un gas inerte caliente que puede contener vapor, para eliminar las trazas de urea sin convertir. Puede someterse también a una hidrólisis ácida, por ej. con ácido nítrico, para hidrolizar las trazas de amelida y amelina a ácido cianúrico, pero esto no es necesario usualmente
15 porque el contenido de amelina/amelida del ácido cianúrico es ya suficientemente bajo para la mayoría de los usos. Las aguas madres que se separan en el separador D, y que pueden contener aún urea y/o biuret no convertidos y que
20 está saturada con ácido cianúrico, vuelve al disolvedor A por la conducción 9.

25 Al comienzo del procedimiento continuo se introdujeron algo de sulfolano y nitrato de amonio en el recipiente B. El disolvente y el nitrato se recirculan, y cualquier pérdida puede compensarse por las conducciones (que no se muestran) del sistema de recirculación, preferiblemente en el disolvedor A.

Se dan los siguientes Ejemplos de la invención, con un Experimento Comparativo.

En todos los Ejemplos descritos en la Tabla ane

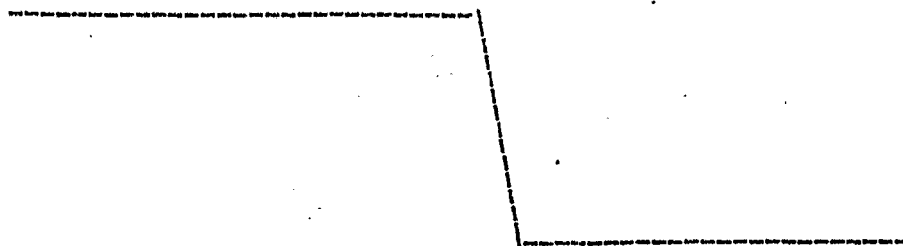
xa y en el Experimento Comparativo, 500 g de sulfolano que
 contenían el tanto por ciento en peso (basado en sulfolano)
 de nitrato de amonio que se indica, se calentaron a 205°C
 con agitación. Se hicieron pasar 170 ml (a temperatura y
 5 presión normales) de nitrógeno por hora a través de la mez-
 cla de reacción. Se añadieron después 137,5 g de urea, des-
 cendiendo la temperatura a 188°C, y la mezcla de reacción
 se mantuvo a esta temperatura. La reacción se efectuó a
 presión atmosférica. Al cabo de una hora se interrumpió la
 10 reacción por enfriamiento en agua de hielo, y se separó el
 ácido cianúrico resultante. El contenido de amelida del
 producto de ácido cianúrico se indica en la Tabla. El con-
 tenido de amelina era menor que el límite de detección del
 método de análisis usado.

15

Tabla

Ejem- plo	Concentración de nitrato de amonio, % en peso	Conversión de urea, %	Contenido de ameli- da del producto de ácido cianúrico, % en peso
20 I	30	16	0,4
II	10	30	0,2
III	1	33	0,3
Experi- mento Compa- rativo	-	62	2,2

25



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 calentando una disolución de urea y/o biuret en un disolvente orgánico polar de los mismos pero en el que el ácido cianúrico es menos soluble, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un nitrato de amonio, de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo disuelto en el medio de reacción.

15

20

2ª. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho disolvente es una dialcohol-sulfona o una sulfona cíclica con hasta 12 átomos de carbono, un cresól o fenol sustituido por halógeno, una pirrolidona o un uretano sustituido en el átomo de N con grupos fenilo o alcohol con hasta 6 átomos de carbono, un uretano cíclico, un poliéter alcohol, un poliéter cíclico, ciclohexanol o un ciclohexanol sustituido con uno o más grupos de hidrocarburo con hasta 6 átomos de carbono en el grupo.

25

3ª. Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que dicho disolvente es sulfolano.

4ª. Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicho nitrato es nitrato de amonio no sustituido.

30
25058

5a. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que la concentración de nitrato es de 0,1% a 50% en peso, con relación al disolvente.

5 6a. Un procedimiento según la reivindicación 5a, en el que la concentración de nitrato es de 0,5 a 10% en peso, con relación al disolvente.

7a. Un procedimiento para preparar ácido cianúrico.


10 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 ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 Madrid, 31. MAY 1978

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder,

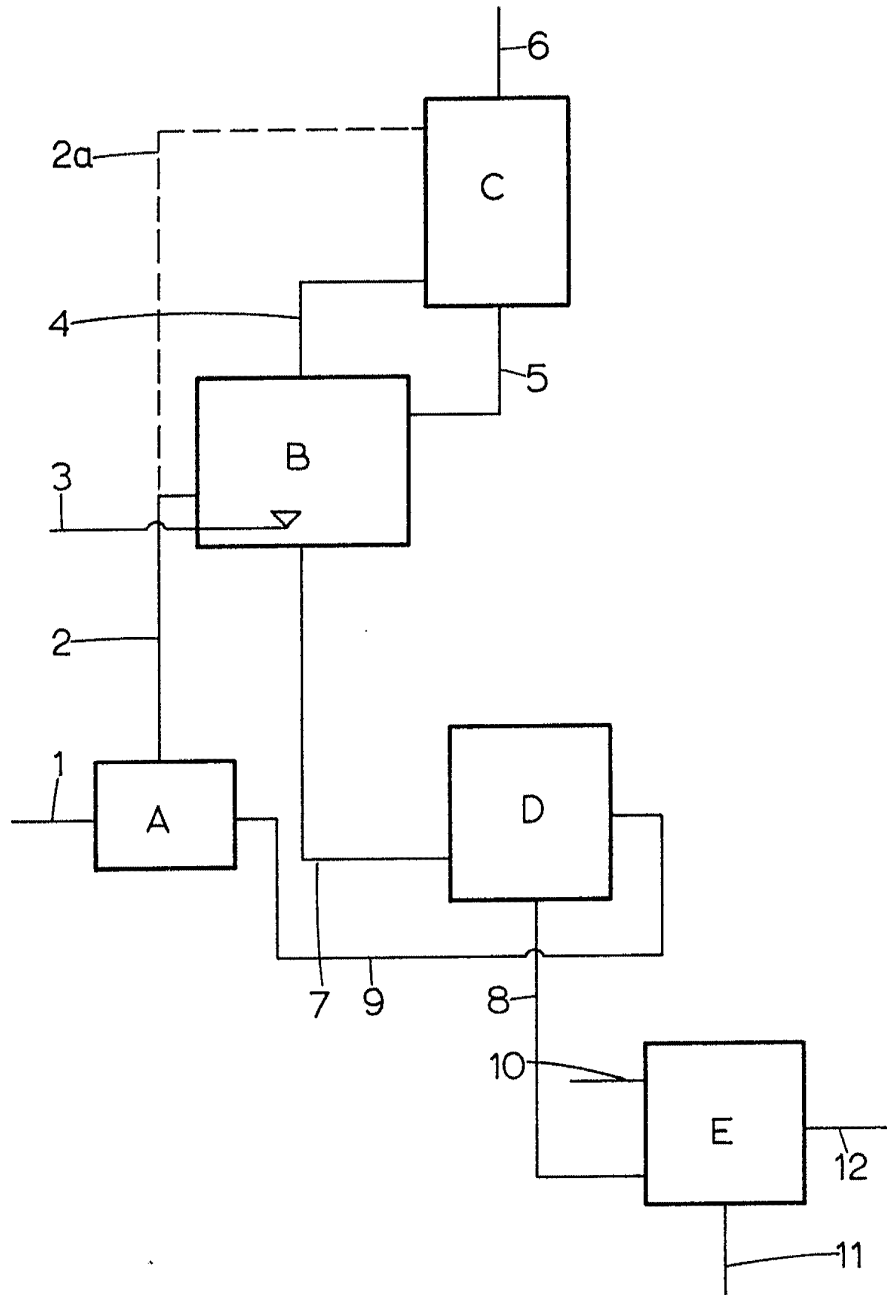


20

25



30
25058
EBL.-



Alberto da Elzabitu
For Power

