



2523 96

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de patente de invención por veinte años, para España y sus Posesiones, por UN PROCEDIMIENTO DE CLORINIZACION DEL ACIDO CIANURICO, a favor de la firma FOOD MACHINERY AND CHEMICAL CORPORATION, de nacionalidad norteamericana residente en Nueva York 161 East y 42nd Street (Estados Unidos).

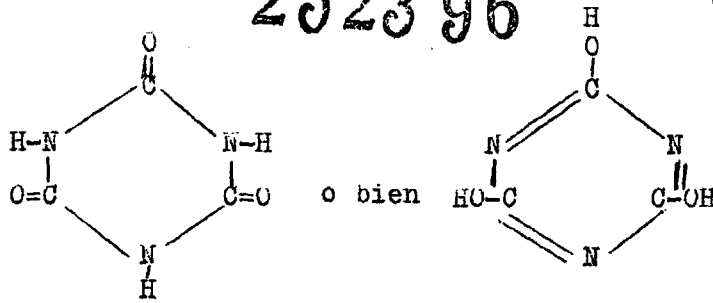
La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de ácido cianúrico clorinado, teniendo como objetivo principal proporcionar un método de producción de estos ácidos por la cloronización directa de un ácido cianúrico acuoso, en altas producciones, con mínimas pérdidas de reactantas y con una mínima labor; de coste también mínimo en sus operaciones y de características ventajosas.

El ácido cianúrico $C_3H_3O_3N_3$ es representado estructuralmente en una de las dos formas que se representan en la página siguiente:

2523 96



15



20

25

30

aunque la estructura es probablemente un equilibrio entre las formas posibles. La preparación del tricloro que se deriva, en el cual los tres hidrógenos son reemplazados por clorina, ha sido estudiada por Chattaway y Wadmore en J. Chem.Society, 81.200 (1902); y el dicloro que se deriva, en el cual dos de los hidrógenos son reemplazados por clorina, habiendo sido sugerido por Wilson y Lang como una fuente de clorina activa (Patente de EE.UU. 2.171.909 5 sep.1939). Más recientemente ha sido sugerido por Hands y Whitt J. Soc. Chem.Ind. 67,66-9 (1948), un proceso continuo para la fabricación de triclorocianuro. Se han realizado considerables trabajos en los últimos años, para la utilización de estos ácidos policlorocianúricos como fuentes de clorina en láminas secas, para composiciones sanitarias y disolventes.

35

40

El método industrial para preparación del ácido tricloro cianúrico ha sido disolver el ácido cianúrico en una solución alcalina acuosa para producir una solución de cianurato metálico alcalino. La mezcla enfriada es clorinada y el metal alcalino es reemplazado por clorina para producir el compuesto deseado. En el proceso continuo sugerido por Hands y Whitt, la solución cianúrica y la clorina son deslizadas a través de un tubo reactor usando energía radiante para aumentar la velocidad de clorinación.

El ácido diclorocianúrico ha sido hecho, poco más o menos, de forma similar, por la clorinización de una sal metálica, tal como el cianurato disódico, en una solución acuosa.



- 5 - 2523 96

45

sa con clorina gaseosa, y recogimiento del ácido dicloro-
cianúrico que precipitase de una mezcla de reacción acuosa.

50

La clorinación de ambos, es decir, del cianurato disódico y del cianurato trisódico para el ácido diclorocianúrico y el ácido triclorocianúrico, se obtiene en pequeñas tandas, en el Laboratorio, obteniéndose altas producciones; pero como el volumen de las tandas es incrementado, o, como se pretende, se verifica el proceso de manera continua tal como sugieren Hands y Whitt, las producciones decrecen, o se obtiene algo así como productos infraclorinados. Con tandas por sobre de varias libras, es posible obtener productos
55 completamente clorinados por incremento de la cantidad de álcali empleada sobre el nivel teórico y por incremento de la cantidad de clorina usada. Con ácido cianúrico dicloro, sobre un 15% á un 20% es la cantidad que se requiere. Para la obtención de ácido triclorocianúrico se precisan niveles
60 hasta cerca de 25% al 35%.

60

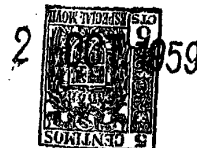
65

El exceso de clorina puede ser algo mayor, implicando ambos la pérdida de clorina en la reacción con el álcali y la pérdida de clorina, en forma de gas. Por otra parte, las producciones basadas sobre ácido cianúrico son más bajas que
65 las obtenidas por pequeños procedimientos de laboratorio bajo las mejores condiciones, siendo solamente de 60% á 70% para el ácido triclorocianúrico y cerca del 80% para el diclorocianúrico.

70

No solamente este proceso ofrece productos infraclorinados y bajas producciones en operaciones de fábrica, sino reacciones laterales, las cuales implican descomposición del ácido cianúrico con la evolución del CO_2 y N_2 y la consumición de caustico y clorina, pueden conducir también a la formación de clorinas inorgánicas, como la triclorida ní-
75 trógena.

2523 96



El exceso de cáustico añadido con el fin de producir un ácido completamente clorinado y triclorocianúrico produce reacciones laterales no deseadas, y es posible que llegue a producir una explosión violenta por suficiente presencia de NCl_3

Es objeto principal de esta invención suministrar un procedimiento de trato del ácido cianúrico clorinado, por el cual las producciones obtenidas se aproximen al nivel teórico, no solamente basado en el ácido cianúrico cargado, sino también basado sobre el álcali y clorina cargados.

Otro fin más de la invención es proveer medios para que controlando la clorinización del ácido cianúrico, pueda obtenerse ácido cianúrico dicloro puro y ácido cianúrico tricloro puro, como una mezcla predeterminada.

Otro objeto más de la invención es producir los ácidos clorocianúricos más económicamente sobre las bases de un trabajo y un equipo adecuado, para producir un funcionamiento en continuo.

Aun tiene otro posterior objeto esta invención: proveer un proceso para clorinización del ácido cianúrico en el cual las reacciones laterales son minimizadas, evitándose así peligrosos productos secundarios.

En concordancia con la presente invención, se prevé un método para la clorinización del ácido cianúrico para producir ácido diclorocianúrico, ácido triclorocianúrico y mezclas que comprendan el ácido cianúrico reactante, y clorina, en un medio acuoso mantenido a un pH por bajo de 9 y a una temperatura entre los 52 y los 402 C; el porcentaje de los equivalentes químicos de álcali, a moles de ácido cianúrico, correspondiente al número de átomos de la clorina, para ser destinados a cada molécula de ácido cianúrico, completando la reacción a un pH de 1.5 á 3.5 y recuperando el ácido cianúrico.

2523 96

2



nérico clorinado precipitado, de la mezcla de reacción.

La reacción se realiza preferiblemente en dos etapas.

110

En la primera etapa, el álcali acuoso, el ácido cianúrico y la clorina se alimentan en continuo en una zona de reacción mantenida a un pH entre cerca de 5 a 9 y preferiblemente entre 6.5 y 8.5 a una temperatura entre 5°C y 40°C.

115

La reacción-mezcla, conteniendo parcialmente un producto clorinado, es removida continuamente desde la zona de reacción y alimentada en una segunda reacción con clorina adicional; la segunda reacción es mantenida a pH entre 1.5 y 3.5 a temperatura entre 5°C y 20°C. El producto es removido continuamente en la zona segunda de reacción en forma de un jarabe, y el producto sólido deseado es separado del jarabe, lavado y desecado.

120

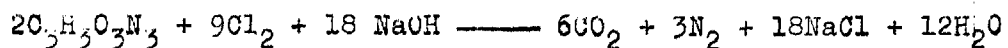
De acuerdo con la invención, el descubrimiento sorprendente es el hecho de que el reemplazamiento del hidrógeno sobre el ácido cianúrico por clorina, procede sin serias reacciones laterales, excepto en un margen muy limitado de pH, si solamente es presente una suficiente cantidad de álcali para neutralizar el ácido hidroclicórico, como se forma en la reacción de clorinización. Hay una mínima cantidad

125

de ácido cianúrico en descomposición a todos los pH resultando una pérdida del orden del 5% al 1.5% de ácido cianúrico. Sin embargo, en el nivel de pH de 9 a 11 ó más alto, la clorina oxidiza lentamente el ácido cianúrico de acuerdo con la ecuación:

130

135



Esta reacción es altamente exotérmica. Se notará que nueve equivalentes de álcali y clorina son consumidos por cada mol de ácido cianúrico.



2523 96

140 En procedimientos de laboratorio, siguiendo el camino de Chattaway y Wadmore, la reacción va tan rápidamente a través del nivel sensitivo de pH que se presentan escasas reacciones laterales.

145 En las grandes tandas de una fábrica, el calor desarrollado por la reacción exotérmica, hace necesario lo dicho, debido al inadecuado cambio de calor, para prolongar el tiempo de sostenimiento en el nivel peligroso de pH.

150 Como resultado, una pequeña cantidad de ácido cianúrico es oxidizada, y una gran cantidad de álcali y clorina son utilizados. Debe notarse que la destrucción de tal sólo un 4% de ácido cianúrico requeriría un exceso de álcali y un 9% de exceso de clorina cuando se hace el ácido cianúrico diclorado

155 A causa de las dificultades implicadas en el nivel de pH por sobre 9, de acuerdo con la invención, el pH es mantenido a 9 o por bajo en todas las ocasiones.

160 Aunque es esencial una reacción continua en dos etapas, para obtener todos los beneficios de la invención, la reacción puede ser realizada en una etapa o proceso único o en una serie de tandas continuas, sin que sea preciso usar un exceso de álcali. Si la operación es por tandas, el álcali debe añadirse en incrementos a lo largo con la clorina, así que el pH nunca excede de 9. El final pH de la tanda se ajusta entre 1.5 y 3.5 a cuyo punto el ácido cianúrico clorinado se precipita y puede recuperarse.

165 El proceso puede también ser continuo en una clorinización de una sola etapa. En este proceso, la zona de reacción es mantenida a un pH en cerca de 1.5 a 3.5 mientras los reactantes son mantenidos dentro, y los productos son retirados continuamente. A causa de la dificultad de control de las tres corrientes de reactantes y la deseabilidad de

170

2523 96 - 2



175 mantener un porcentaje de álcali para el ácido cianúrico, lo más exactamente posible, el álcali y el ácido cianúrico son alimentados, preferentemente, en la mezcla de reacción, juntos; y el pH controlado por el porcentaje, al cual se añade la clorina. La mezcla en reacción puede realizarse partiendo con agua en el reactor o con una tanda de clorinación terminando en el nivel deseado de pH.

180 Sin embargo, para una utilización óptima de la clorina, es esencial para operar en el proceso, por lo menos dos etapas. Se ha descubierto que la absorción de la clorina es más difícil a un pH de 2 a 3 que a niveles más altos de pH, y que para una clorina óptima, el proceso implicaría una primera etapa en la cual es mantenido un pH más alto, parcialmente clorinando el material en esta primera etapa; y
185 una segunda etapa en la cual la clorinación es completada con mezcla en reacción mantenida a un pH de 1.5 a 3.5.

190 La clorina en el escape de gases en el segundo periodo de clorinación, que puede tener tanta clorina como se desee, podrá ser utilizada efectivamente usando para alimentación del escape de gases, con clorina adicional en la primera etapa.

195 En el primer paso de clorinación, hay alimentada en la zona de reacción del ácido cianúrico, la cantidad teórica de álcali cáustico equivalente a la clorina para ser substituida, y suficiente clorina para traer el pH dentro del nivel de 5 a 9. La calidad del producto y su producción son obtenidos satisfactoriamente a cualquier pH por bajo de 9.0; sin embargo, si la primera etapa es corrida a un pH por debajo de 5.0, la utilización de la clorina se hace ineficiente.

200 Preferiblemente debe añadirse una suficiente cantidad de clorina así que el pH de la primera reacción es mantenido en una zona entre 6.5 y 8.5; en esta región, unas pequeñas



2523 96

205 variaciones en el porcentaje del conjunto reactante, causa un muy rapido cambio en el pH, así que este parametro puede usarse para controlar el porcentaje de adición de los materiales de alimentación. Esta misma sensibilidad no se observa sobre pH 8.5 y cae lejos por bajo de pH 6.5 hasta un pH por bajo de 3.5 que se alcanza, cuando la sensibilidad se nota nuevamente.

210 Otro criterio más a recoger en la operación actual para condiciones de fabricación, es la materia de balance del calor. Es deseable igualar el calor desarrollado en las dos etapas de la reacción; así es que el trazado y operación relativos a la obtención del calor necesario, para mantener una temperatura baja, son simplificados.

215 Cuando se hace el ácido diclorocianúrico y se mantiene el pH de la mezcla de reacción entre cerca de 6 y 9, hay alimento para la primera etapa de la reacción, en cerca de la mitad de la clorina utilizada.

220 Esta clorina es obtenida parcialmente del escape de gases de la segunda etapa de la reacción y parcialmente suministrada de la clorina fresca. Cuando se está haciendo el ácido triclorocianúrico, cerca de 60% a 65% del total de clorina, se utiliza en la primera etapa de la reacción cuando se mantiene un pH de 6 a 9. Mientras esto tiende a aumentar una carga sobre los requerimientos para el enfriamiento de la 1ª etapa de la reacción, los resultados son razonablemente satisfactorios.

230 Esto tiene la ventaja de reducir la proporción de clorina que tiene que ser reactada en la segunda etapa, en la que la absorción de clorina es más lenta.

Considerando todos los factores arriba citados, el mantenimiento de un pH entre 7.0 y 8.0 en la primera etapa, es considerado como tipo optimo.



2523 96-7

235

La mezcla en reacción en el reactor de la primera etapa de clorinización se alimenta continuamente dentro de la segunda etapa, con clorina fresca. Aquí el alimento de clorina se ajusta así que el pH es mantenido de 1.5 á 3.5. En este nivel de pH la solubilidad de los ácidos dicloro y tricloro cianúricos en el líquido de la reacción, es bajo, y sin embargo la absorción de clorina es suficientemente rápida, así que la clorinización va esencialmente, a completar, con los ácidos clorinados, la precipitación de éstos. A niveles más elevados de pH los ácidos clorocianúricos son suficientemente solubles para reducir la producción del producto sólido significativamente.

240

245

El jarabe producido es arrojado continuamente de esta etapa del reactor, y el producto es separado del licor, lavado y sacado.

250

La reacción de clorinización misma, puede ser efectivamente realizada a cualquier temperatura por encima del punto de congelación, hasta cerca de 40°C. Sin embargo es preferible mantener temperaturas bajo de 20°C para acelerar la absorción de la clorina y minimizar las reacciones laterales.

255

Los ácidos clorocianúricos producidos en la reacción final, son muy estables y pueden ser mantenidos varias horas si es preciso, sin que el producto sea afectado, previsto que el pH y la temperatura de la segunda zona de reacción se mantengan dentro de los límites preferidos. Consecuentemente el tiempo de sostenimiento puede variar de unos pocos minutos a varias horas. El tiempo de mínimo sostenimiento está fijado por el más lento de los porcentajes de los factores de control, los cuales incluyen : (1) el porcentaje al cual puede ser absorbida la clorina; (2) el porcentaje al cual las reacciones de clorinización ocurren y el porcentaje al cual puede ser establecido el equilibrio entre el sólido y el

260

265

2523 96



líquido en las fases de la mezcla de reacción; y (3) el porcentaje al cual el calor de reacción puede ser retirado.

270 De estos factores, el porcentaje al cual ocurren las reacciones de clorinización, es el menos crítico, puesto que dichas reacciones tienen lugar muy rápidamente en la solución; el factor límite en completar la reacción es el porcentaje al cual los reactantes son traídos dentro de la solución y los productos sólidos precipitados del líquido de
275 reacción.

El porcentaje de absorción de la clorina, depende de la efectividad de su dispersión en el líquido y la efectividad de agitación de la mezcla en la reacción incrementa
280 el porcentaje de la absorción de clorina.

Es deseable, con el fin de ganar una velocidad óptima de reacción, utilizar un fino ácido cianúrico y mezclarlo con el álcali para lograr un jarabe fino dispersado, en el caso del ácido diclorocianúrico; o una solución casi clara
285 en el caso del ácido triclorocianúrico; y el tiempo suficiente sería permitido en la primera zona de reacción para la disolución de los reactantes. Sin embargo, un tiempo incluso tan corto como 5 minutos en la primera etapa, es suficiente para producir resultados satisfactorios.

290 En la práctica comercial, el tiempo de retención es realmente fijado por el enfriamiento de la carga, y los requerimientos de transferencia del calor. En el equipo comercial, la provisión de calor suficiente transferida a la superficie mantiene la temperatura en el nivel preferido, resultando un mayor tiempo de retención media, que es necesario
295 para completar la reacción.

En el trazado de una fábrica para un porcentaje de producción dado, el tiempo de residencia es fijado por la balanza más económica entre el tamaño del reactor y la superficie de



300 transferencia del calor. Parte de la superficie de transfe-
rencia del calor puede ser prevista para una acción conti-
nua de bomba, y parte de la mezcla en reacción, a través
de un cambiador de temperatura exterior, y con retorno al
reactor, a una temperatura más baja que aquella en que está
305 mantenida la zona de reacción.

Las producciones de ácido clorocianúrico están basadas
sobre ácido cianúrico alimentado caso en lo teórico, en el
proceso de esta invención, corriendo usualmente sobre el
90%. Cerca de un uno a un dos por ciento del ácido cianúrico
310 alimentado, se pierde por reacciones laterales; las otras
pérdidas se deben mayormente a la solubilidad de los produc-
tos terminales en el líquido en reacción.

Estas últimas pérdidas pueden mantensese a un mínimo
por enfriamiento de la mezcla en reacción completamente clo-
315 rinizada, retirada de la segunda zona de reacción hasta una
temperatura baja, preferiblemente de 5º C, antes de separar
los productos sólidos del líquido en reacción.

Cualquier alcali fuerte puede ser empleado en el proce-
so, pero el hidróxido metálico alcalino es preferido a cau-
320 sa de que no causa congelaciones, como sucede con los car-
bonatos, y, por otra parte, es mas económico. De los alcali-
nos cáusticos, se prefiere la sosa cáustica por razones de
coste. El álcali se usa en cantidades teóricas; la sola pér-
dida alcalina es una cantidad muy pequeña manifestada en las
325 reacciones laterales. En el proceso operatorio de dos eta-
pas, la cantidad de clorina absorbida es esencialmente la
equivalente al alcali usado. No hay necesidad de su pérdi-
da final. Cuando se realiza el proceso en una sola etapa,
hay siempre alguna pérdida de clorina, por escape de gases.

330 Los ejemplos siguientes ilustran la invención, haciendo
constar que carecen de carácter limitativo.



2523 96

EJEMPLO I

En este ejemplo se describe la obtención de ácido dicloro-
cianuro en una sola etapa, en clorinización continua.

335 Se fabricó un reactor cilíndrico de 9 mm O.D. tipo Py-
rex, con un tubo de 205 mm de longitud. El reactor era es-
férico en su fondo y estaba cerrado con un tope de goma en
su parte superior. El jarabe de alimentación y los tubos in-
teriores con clorina, desembocadura de productos, electrodos
340 pH y termómetro fueron todos ensamblados en una parte inte-
grante del tope de goma.

Se usó un baño de acetona helada para mantener el reac-
tor a 5°C. El jarabe de alimentación se introdujo a través
de un tubo recto, extendiéndose hasta la superficie superior
345 de una hoja agitadora por medio de una bomba tipo Sigmamotor
Mod.T-68.

La clorina se introdujo a través de un tubo y fué lan-
zada sobre la hoja del agitador. La paleta de este fué gi-
rada a 1400 r.p.m.; las mediciones de pH se hicieron con
350 electrodo de cristal colomen ensamblado e inmerso en el ja-
rabe del reactor. Para el jarabe de alimentación se molió
ácido cianurico en un agitador o pulverizador tipo Micro y
después de esto fué mezclado con el 7% de peso, con una so-
lución de hidróxido sódico para dar 2.02 moles de porcenta-
355 je de cáustico en forma de ácido cianúrico.

El reactor fué llenado con jarabe de alimentación y
se añadió clorina hasta que el pH cayó hasta cerca del 2.5.
El continuo correr fué parado. El jarabe de alimentación
fué fijado en porcentaje constante y la clorina fué alimen-
360 tada al porcentaje requerido para mantener el pH a cerca
de 2.5. Durante los 70 minutos de giro, el reactor fué man-
tenido a 4°C a 8°C y el pH a 2.3 a 2.6. El producto, en for-

2523 96



ma de jarabe, separado, ascendía a 4.6 de lo contenido primariamente en el reactor y el tiempo de retención fué de
365 15 minutos. Cuatro muestras del producto tomadas en el tiempo de su funcionamiento arrojaron los contenidos de clorina aprovechables, de 69.0; 70.7; 71,2 y 71.2 %.

EJEMPLO II

Este ejemplo describe la producción de ácido diclorocianúrico en dos etapas de cloronización continua:
370

Se emplearon en este experimento dos reactores del tipo descrito en el ejemplo I. Cada reactor contenía un brazo lateral para la continua agitación del producto en forma de jarabe. El escape de gas del reactor correspondiente a la segunda etapa, fué pasado al reactor de la primera etapa a través de un tubo interior similar al tubo interior de la clorina.
375

El escape de gas del reactor de la primera etapa, fué pasado a un purificador que contenía cloroformo, y después a otro purificador que contenía una solución de NaOH para medir Cl_2 y CO_2 .
380

El funcionamiento se inició con un talón de agua en la primera etapa de la reacción. El ácido cianúrico NaOH de alimentación, fué preparado por la mezcla de ácido cianúrico en seco, con la suficiente solución al 6% de NaOH para proveer un porcentaje de mol de ácido cianúrico NaOH, de 2.02; este jarabe fué alimentado a un porcentaje constante de 12 mililitros por segundo para mantener un PH de 7. Después de llenado el reactor correspondiente a la primera etapa, e iniciado el derrame del reactor de la segunda etapa para mantener un pH de 2.5, el volumen de la mezcla en reacción en la primera y en la segunda etapa fué de cerca de 500 y 1250 mililitros; así es que los tiempos de retención media
385
390

2523 96



fueron de unos 42 y 104 minutos respectivamente.

395

Después de unas 3 horas, ambos reactores estuvieron operando en continuo esencialmente firmes, manteniéndose una temperatura de 15°C y un pH de 7.0 y 2.5. Durante el periodo de sucesión de 3 horas y 20 minutos, manteniéndose dichas condiciones, la cantidad de ácido cianúrico alimenta-

400

tada en la primera etapa, y el producto que fluyó al segundo reactor, fueron medidos. El producto en forma de jarabe fué filtrado esencialmente a la temperatura de trabajo, de 15°C, 292 gramos de producto fueron recobrados sobre las bases secas. Este producto contenía 71% de clorina aprove-

405

chable, mostrando lo que era un verdadero ácido diclorocianúrico puro. La producción de ácido cianúrico clorinado fué del 90%, basado sobre 204 gr. de ácido cianúrico empleado como alimento. Si el jarabe se enfria a 5°C antes del filtrado, se recupera un adicional de 5 gramos del producto,

410

y la producción será entonces del 92%. Las pérdidas se debieron casi exclusivamente a la solubilidad del ácido diclorocianúrico en el líquido madre. El escape de gas y líquidos en reacción, contenían CO₂ equivalente solamente a 0.1% del ácido cianúrico total alimentado, indicando muy poco ácido

415

cianúrico descompuesto a causa de reacciones laterales. El escape de gas tenía solamente un 0.01% de Cl₂ alimentado, mostrando esencialmente un 100% de utilización de clorina en los reactores.

EJEMPLO III

420

Se describe en este ejemplo la producción de ácido triclorocianúrico en dos etapas con cloronización continua.

El procedimiento y el equipo empleados fueron similares a los del ejemplo II. El porcentaje de mol de ácido cianúrico NaOH del alimento, fué de 3.00; esta mezcla fué alimenta-

2523 96

2



425 tada a un porcentaje de unos 13,5 mililitros por minuto en
 el reactor de la primera etapa. Los tiempos de retención
 media fueron de cerca de 37 y 93 minutos respectivamente en
 la primera y en la segunda etapa. El pH de la primera eta-
 pa fué mantenido a 9.0 y en la segunda, a 2.5 por regulación
 430 de la alimentación de clorina en cada una. La temperatura
 mantenida en cada etapa fué de 15°C.

Durante un periodo de cerca de 3 horas y en condicio-
 nes esencialmente firmes, se alimentó la primera etapa con
 170.5 gr. de ácido cianúrico; y el jarabe derramado en la
 435 segunda etapa, después de filtrado, dió 259 gr. de producto
 sobre bases secas. Este producto contenía 89% de clorina
 aprovechable, que demostraba que era esencialmente ácido
 tricolorocianúrico puro. La producción de ácido cianúrico clo-
 rinado fué de 87% basado sobre el ácido cianúrico de ali-
 440 mentación. Si el jarabe producido se hubiera enfriado a 5°C
 antes del filtrado de la producción, hubiera sido de 88%. El
 escape de gas y licores en reacción contenían CO₂ equiva-
 lente solamente a 0.9% del ácido cianúrico alimentado, indi-
 cando que se descompuso muy poco ácido cianúrico a causa de
 445 las reacciones laterales. El escape de gas solamente conte-
 nía 0.8% de la clorina de alimentación.

Nótese que solamente se usó la cantidad teórica de
 NaOH, con alto pH en la primera etapa.

EJEMPLO IV

450 En este ejemplo se describe la producción de ácido tricloro-
 cianúrico con corto tiempo de retención y a bajo pH.

El equipo y los procedimientos operatorios fueron si-
 milares a los del ejemplo II. El porcentaje de mol de ácido
 cianúrico NaOH del alimento, fué de 3.03. El tiempo medio
 455 de retención fué de 22 y 26 minutos en la primera y segunda

2523 96

2



etapa respectivamente. El pH de la primera etapa fué mantenido a 5.0 y en la segunda a 2.5; la temperatura fué mantenida a 15°C.

460 Durante el recorrido, 198 gr de ácido cianúrico fueron alimentados en el reactor; 313 gr de ácido triclorocianúrico fueron recuperados con un contenido medio aprovechable de clorina, de 91.5%. Esto representa un 91% de producción de CO₂ en el escape de gases, que remonta a un 0.5% del ácido cianúrico de alimentación, y cerca del 7.8% del producto se
465 perdió debido a la solubilidad del líquido madre.

EJEMPLO V

Este ejemplo es similar al IV pero con mucho mayor tiempo de retención para mostrar el ligero efecto de tal mayor tiempo de retención.

470 Este ejemplo se realizó exactamente como el ejemplo IV, pero con tiempo de retención de 58 minutos en la primera etapa y con 147 minutos en la segunda (es decir, casi el triple del tiempo de retención del ejemplo IV)

475 Aunque la realización fué algo prolongada, solamente 133.1 gr. de ácido cianúrico fueron alimentados a través del tiempo durante la medición de la realización. La producción fué de 85.2% del material deseado, con 90.5% de clorina aprovechable. Solamente el 0.2% de ácido cianúrico apareció como escape (CO₂) de gases.

480 EJEMPLO VI

Este ejemplo muestra los resultados obtenidos en un ácido triclorocianúrico en tandas de cloronización, usando un 33% de exceso de NaOH (4 moles por 10l de ácido cianúrico) Ha sido necesario usar un cierto exceso en una tanda de clorinización para evitar producir un resultado de bajo nivel
485 de clorinado, excepto a una pequeña escala, de Laboratorio.

✓ 2523 96

2



Se empleó un reactor similar al del ejemplo I con un volumen de trabajo aproximado de 1400 mililitros.

490 Se colocó en el reactor una solución de 58.4 gr. de ácido cianúrico y suficiente 6% NaOH para dar un NaOH cianúrico a porcentaje de 4.0 fué colocada asimismo en el reactor. La clorina fué alimentada al reactor por un periodo de 4.5 horas manteniéndose la temperatura de 15°C á 20°C por medio de un baño en frío. El pH fué del orden de 12.3

495 en el comienzo, llegando a 2.7 al final de la tanda. Muestras de la mezcla en reacción fueron separadas periódicamente y analizadas para ver el contenido de CO₂. El escape de gases desde el reactor fué pasando a través de un purificador que contenía cloroformo, y después, a través de otro purificador que contenía NaOH diluto; y después, se pasó por

500 una botella de gas de recolección. Este sistema de colección de escape fué usado para medir la clorina, CO₂ y nitrógeno en el reactor de escape de gas.

Al final de la tanda, el jarabe fué filtrado y el producto fué desecado, ascendiendo a 57.2 gr. y conteniendo el

505 89% de clorina aprovechable. La producción basada sobre el ácido cianúrico, fué, así, de cerca de 55%. Esto podría haber sido incrementado ligeramente por enfriamiento del jarabe antes del filtrado. Para el total de la tanda, CO₂ equivalente a cerca del 19% del ácido cianúrico, fué formado.

510

El análisis del escape de gas mostró que el nitrógeno equivalente a un 17% aproximadamente del ácido cianúrico fué la cantidad valuada. Se encontró nitrógeno triclorido equivalente a 1.5% del ácido cianúrico. Esto muestra que por

515 lo menos el 19% del ácido cianúrico fué descompuesto por reacciones laterales. Por otra parte, el CO₂ contenido en las muestras periódicas del líquido en reacción mostraba que la mayor parte del total de CO₂ encontrado, se había forma-

2523 96



do a un pH por encima de 9.

520

Los ejemplos citados muestran las ventajas de la invención, pero naturalmente se hace constar que ésta no se limita a los ejemplos descritos, cabiendo en la misma todas cuantas combinaciones sean posibles dentro del cuadro de la invención. Es de notar que la operación en continuo es permitida; que se obtienen muy altas producciones basadas en el ácido cianúrico y el proceso es operable con la casi cuantitativa utilización de ambos álcali y clorina, para producir productos que contienen porcentajes teóricos de clorina activa.

525

530

Asimismo se hace constar que en la presente invención cabe cualquier variante de realización y modo de operar, que no altere el espíritu de cuanto se ha descrito.

- - - - -

535

N O T A. - Descrito suficientemente cuanto antecede, sólo resta consignar que lo que se declara propio y nuevo de la empresa solicitante, es lo contenido en las siguientes

REIVINDICACIONES

540

1 - Un procedimiento de clorinización del ácido cianúrico, caracterizado por el hecho de producir ácido diclorocianúrico, ácido triclorocianúrico y mezclas convenientes, que comprenden ácido cianúrico reactante y clorina en un medio acuoso manteniendo un pH por debajo de 9 y a una temperatura entre cerca de 5°C y 40°C, correspondiendo el porcentaje de equivalentes químicos de álcalis a moles de ácido cianúrico, en correspondencia con el número de átomos de clorina, para ser unidos a cada molécula de ácido cianúrico, completando la reacción a un pH de 1.5 á 3.5 y recobrándose el ácido cianúrico clorinado y precipitado, de la mezcla de reacción.

545



17-252396

550

2 - Un procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que los reactores son añadidos continuamente a una zona de reacción, y los productos de reacción son arrojados continuamente a la misma.

555

3 - Un procedimiento, según reivindicaciones de 1 y 2, caracterizado por el hecho de lograr la producción de ácido diclorocianúrico, ácido triclorocianúrico y mezclas adecuadas, que comprendan ácido cianúrico, mediante la alimentación de álcali y clorina con caracter continuo en una primera zona de reacción acuosa en la cual el pH es mantenido entre 5 y 9, y la temperatura es sostenida entre 5°C y 40°C, correspondiendo el porcentaje de equivalentes químicos de álcali para moles de ácido cianúrico, al número de átomos de clorina, para su unión a cada molécula de ácido cianúrico en forma continua, arrojando una porción de la mezcla de reacción, y alimentándola continuamente con clorina adicional, para una segunda zona de reacción, en la que el pH es mantenido entre 1.5 y 3.5 y la temperatura oscila entre 5°C y 20°C, arrojando continuamente parte del producto de reacción de la segunda zona, y recuperando el ácido clorocianúrico precipitado.

560

565

570

4 - Un procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque la clorina es alimentada, para la primera zona de reacción, a un porcentaje tal como para mantener el pH de dicha reacción entre 6.5 y 8.5.

675

5 - Un procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque la mezcla en reacción extraída de la segunda zona de reacción, es enfriada en cerca de 5°C antes de la separación del sólido a partir del licor de reacción.

580

6 - Un procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque el exceso de clorina separada de la se-

-20- 252396 2



gunza zona de reacción es recuperada por alimentación en la primera zona de reacción.

585 . 7 - Un procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado por comprender la alimentación de una corriente de jarabe acuoso que contiene ácido cianúrico y 2 moles de hidróxido sódico por mol; y una segunda corriente de clorina que va a una zona de reacción acuosa en la cual el pH es mantenido entre 5 y 9 y la temperatura oscila entre el .590 orden de los 5°C á los 40°C, arrojando de manera continua una porción de la mezcla en reacción y alimentando con clorina adicional a una segunda zona de reacción, en la cual el pH es mantenido entre 1.5 y 3.5 y la temperatura oscila entre 595 de la segunda zona y recuperando el ácido diclorocianúrico de la mezcla de reacción arrojada.

8 - Un procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 7 caracterizado porque comprende la alimentación de una corriente de solución acuosa que contiene ácido cianúrico y 600 3 moles de hidróxido sódico por mol de ácido cianúrico; comprendiendo asimismo una segunda corriente de clorina, continua, dentro de una zona de reacción acuosa en la cual el pH es mantenido entre 5 y 9 y la temperatura se mantiene entre los 5°C y los 40°C, arrojando continuamente una parte 605 del producto de reacción, y alimentando en continuo con clorina adicional a una segunda zona de reacción en la cual el pH es mantenido entre 1.5 y 3.5 y la temperatura se sostiene entre 5°C y 20°C, separando continuamente el producto de reacción de esta segunda zona, y recuperando el ácido 610 triclorocianúrico precipitado, del producto de reacción separado.

9 - UN PROCEDIMIENTO DE CLORINIZACIÓN DEL ACIDO CIANU-



2

2523 96

RICO.

615

Todo según queda descrito en la presente Memoria, que consta de veintiuna hojas foliadas y mecanografiadas por una sóla cara con un total de seiscientas diez y siete líneas.

Madrid, a 2 de Octubre de 1959

p.a. *Castro*