

254822



1.- 19.153

345 HI

254822

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de MASAKATA TOKINE Y MICHIOKI KIKUCHI, de nacionalidad japonesa, residente en nº 324, Kinuta-machi, Setagaya-ku, el 1º y el 2º en nº 735, Izumi-cho, Suginami-ku, ambos en Tokyo, Japón, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CLORURO CIANURICO"

Este invento se refiere a un procedimiento para la producción de cloruro cianúrico mediante la reacción catalítica del cloruro de cianógeno en fase gaseosa.

Hasta ahora, para la producción del cloruro cianúrico mediante la reacción catalítica del cloruro de cianógeno en fase gaseosa, se conoce un método en el que se utiliza carbón vegetal como catalizador, por la patente de los EE.UU. nº 2.491.459 y además se describe otro en la patente de los EE.UU. nº 2.753.346, en el que se utiliza carbón activo cuyo contenido en humedad se halla por debajo del 1%.

254822



5 Sin embargo, en el método de la patente americana anterior nº 2.491.459 solamente es posible llevar a cabo un cierto grado de polimerización utilizando una gran cantidad de carbón vegetal con relación a una velocidad espacial determinada del cloruro de cianógeno. Por otra parte, es prácticamente imposi-
10 ble llevar a la práctica este método en gran escala comercial debido no sólo a que el rendimiento y la vida del catalizador varían dependiendo del tipo de carbón vegetal empleado, sino también por la dificultad que se encuentra para la separación de los productos secundarios.

15 Por otra parte, en el último de los métodos anteriores, simplemente empleando el carbón activo comercial con un contenido de humedad de un 1%, al ser bajo el rendimiento y la vida del catalizador solamente de algunas horas de duración, y debido a que supone la formación de una gran cantidad de productos secundarios que provocan grandes dificultades en la purificación, el método no puede emplearse en una producción en
20 escala industrial. Incluso aunque se utilice carbón activo con un contenido en humedad por debajo del 1%, existen muchos defectos como los siguientes:

- a) Variaciones grandes del rendimiento según el lote de carbones activos utilizados;
- b) No hay uniformidad en la pureza del cloruro cianúrico producido;
- 25 c) La duración que pueda tener el catalizador; es decir, su vida, presenta variaciones muy grandes, teniendo los que poseen la vida más larga una vida catalítica de unas 50 horas, cuando se hace pasar cloruro de cianógeno a través de un litro de la zona catalítica a la velocidad de 500 g por hora. Por
30 consiguiente, desde el punto de vista industrial, como la



2548.2

sustitución del catalizador debe llevarse a cabo frecuentemente, se hacen inevitables resultados indeseables como variaciones del rendimiento, pureza, etc., del producto cada vez que el catalizador se sustituye.

- 5 d) Debido al hecho de que el carbón activo con un contenido en humedad por debajo del 1% absorberá humedad y alcanzará normalmente un contenido en humedad de un 3 a un 25% durante el almacenaje y manejo, es necesario secarlo fuertemente antes de cada uso.

10 De acuerdo con este invento, cuando se fabrica cloruro cianúrico por polimerización catalítica del cloruro de cianógeno en fase gaseosa, es posible producir cloruro cianúrico de excelente pureza, con un rendimiento muy elevado, utilizando como catalizador para la polimerización catalítica un carbón activo
15 comercial del que se hayan separado los óxidos, hidróxidos y sales de los metales pertenecientes a los grupos 2 y 1 de la tabla periódica, en una extensión tal que el pH de un extracto acuoso, obtenido por extracción de las cenizas de combustión de dichos carbones activos comerciales con agua en una cantidad de unas
20 100 veces su peso, no sea perceptible en fenolftaleína; ésto es, que el pH sea, aproximadamente, 8 ó, en especial, aproximadamente 7,6 ó menor. Por otra parte, se ha encontrado en este caso que cuando se comparo la vida catalítica con la vida catalítica media del carbón activo comercial y del carbón activo comercial con un
25 contenido de humedad por debajo del 1%, fué por lo menos 5 veces mayor, siendo normalmente de 15 a 20 ó más veces mayor.

Aunque existe un gran número de materiales orgánicos carbonosos que se utilizan como materias primas para la preparación de carbones activos, los materiales principales son la
30 madera, serrín, carbón, lignito, cáscaras de coco y similares.

254822



Normalmente, para la producción de carbones activos existen los métodos siguientes: (1) el método llamado del cloruro de cinc que consiste en impregnar estos materiales con los cloruros de calcio, magnesio, cinc y similares, llevando a cabo la carbonización en ausencia de oxígeno a temperaturas de unos 600-800° C, eliminando por lavado las sales metálicas y secando; (2) el método llamado de activación por gas que comprende primeramente la carbonización de los materiales anteriores a temperaturas por debajo de 600° C en ausencia de aire, oxidando después una porción del carbón con vapor, dióxido de carbono gaseoso y similares a temperaturas de 800-1000° C ó 300-600° C para separar no sólo los hidrocarburos sino también para provocar el desgaste de la superficie del carbón con objeto de activar el carbón; y (3) el que puede considerarse un tipo de método de activación por gas en el que el material a carbonizar se impregna anteriormente con productos químicos que después serán gases apropiados a las temperaturas de activación, como por ejemplo dolomita, ácido fosfórico, etc. Por otra parte, en los métodos anteriores (2) y (3) cuando se utilizan productos químicos como la sosa cáustica, sulfuro potásico y tiocianato potásico, la superficie de adsorción se desgasta simultáneamente y se dice que el poder de adsorción se aumenta.

Teniendo en cuenta estas materias primas y los procesos de fabricación, es evidente que los carbones activos, normales, disponibles comercialmente, contienen todas cantidades considerables de materiales inorgánicos. En general, el contenido en cenizas de estos carbones activos oscila entre



254822

2 y 9%, aproximadamente. A manera de ilustración, en la tabla I que sigue se indicarán las composiciones de los contenidos en cenizas de los diferentes tipos de maderas utilizados como materias primas.

TABLA I

Composiciones de las cenizas de los carbones
activos

Tipo de madera utilizada como materia prima (composición %)	Haya	Roble japonés	Pino	Cedro japonés
K_2O	28.62	33.17	14.31	19.66
Na_2O	1.91	8.30	0.99	1.37
CaO	37.65	29.90	53.64	33.97
MgO	11.23	6.93	10.69	11.27
Fe_2O_3	1.25	1.50	0.11	1.42
Mn_3O_4	5.08	0.64	3.34	23.96
SiO_2	5.98	5.17	2.61	2.73

Por otra parte, cuando el contenido en cenizas se considera desde el punto de vista del método empleado en su fabricación, el contenido en cenizas del método de activación por gas fué el menor. Cuando se realizó un estudio de las composiciones de los carbones activos comerciales producidos por el método de activación por gas, los resultados fueron los que se indican en la tabla 2 a continuación.

254822



TABLA 2

Composición de las cenizas de carbones activos comerciales

Constituyentes de las cenizas de carbones activos comerciales	Peso %
K_2O	1.4 - 33
Na_2O	1 - 8
CaO	33 - 53
MgO	7 - 11
Fe_2O_3	0.1 - 1.5
Mn_3O_4	0.6 - 5
SiO_2	2.5 - 6

En aquellos carbones activos producidos por métodos diferentes del de activación por gas, el contenido total en cenizas resulta aún mayor debido al contenido en cenizas de los auxiliares de la activación. Por ejemplo, en el método del cloruro de cinc, aunque el cloruro de cinc se elimina por lavado y se recupera, aumenta el contenido en cenizas debido al hecho de que queda una cantidad considerable de cinc.

Hemos realizado un estudio detallado para determinar el efecto que tienen los diversos constituyentes de estas cenizas sobre la reacción de polimerización del cloruro de cianógeno. Como resultado de ello, se ha encontrado que de los constituyentes indicados en la tabla 2 anterior, los óxidos e hidróxidos de los metales pertenecientes a los grupos 1 y 2 de la tabla

2543



periódica, incluso aunque se hallen presentes en cantidades muy
pequeñas, tienen una acción de impedimento de la reacción de
polimerización del cloruro de cianógeno. Aunque no se conoce
todavía el mecanismo de esta acción de impedimento, sin embar-
5 go, los óxidos e hidróxidos de estos metales tienen una acción
catalítica que forma sustancias coloreadas desconocidas en el
proceso de polimerización del cloruro de cianógeno. Este co-
lor varía del amarillo pálido al pardo oscuro según la canti-
dad y tipos de productos secundarios formados. Esta sustancia
10 coloreada de naturaleza desconocida es insoluble en casi to-
dos los disolventes y, por otra parte, tiene un punto de fu-
sión muy elevado. Se supone que esta sustancia cubre la super-
ficie del carbón activo haciéndolo inactivo. Por otra parte,
al estar presente en el cloruro cianúrico producido, se re-
15 baja la calidad del producto.

Los óxidos e hidróxidos más destacados que dan lu-
gar a esta reacción secundaria indeseable son los óxidos e
hidróxidos de los metales del Grupo 2 de la tabla periódica,
por ejemplo, los de magnesio, calcio, estroncio, bario, cinc
20 y cadmio. A continuación de estos están los óxidos e hidróxi-
dos de los metales del Grupo 1 de la tabla periódica, por ejem-
plo, los de potasio y sodio. Hemos encontrado asimismo que,
incluso, aunque estos metales no se hallen presentes en los
carbones activos en forma de óxidos e hidróxidos a temperatu-
25 ra ambiente, aquellos compuestos metálicos, por ejemplo, las
sales de los metales anteriores, que pueden convertirse en
óxidos, hidróxidos, carbonatos y similares metálicos, de los
que la solución acuosa de las cenizas resultantes de la inci-
neración de los carbones activos presente reacción alcalina,
30 fueron, por lo menos, análogos a los óxidos e hidróxidos antes

254822



12 MAR

citados en cuanto al riesgo que suponen de impedir la
reacción de polimerización del cloruro de cianógeno.

Se cree que ésto es debido a que parte de estas sales
forman compuestos metálicos como los óxidos que presentan
5 reacción alcalina, a la temperatura de la reacción de poli-
merización del cloruro de cianógeno.

Por otra parte, en relación con ésto, encontra-
mos un hecho imprevisto. A saber, incluso cuando se calcinan
sales como el cloruro sódico, sus soluciones acuosas presentan
10 reacciones alcalinas. Por ejemplo, aunque no fué perceptible
la formación de sustancias como el óxido de sodio, cuando
se determinó el pH de un extracto de las cenizas de un car-
bón activo, cuyas cenizas se trataron con un ácido para ob-
tener un pH de 7,2, se lavaron, se impregnaron con cloruro
15 sódico en una cantidad igual al 1% en peso del carbón acti-
vo, seguido de incineración y extracción con agua, en una
cantidad igual a unas 100 veces el peso de dichas ceni-
zas, se encontró que era 8,3. (El valor del pH de la solu-
ción acuosa al 1% del cloruro sódico utilizado en esta oca-
20 sión cuando se sometió a una fuerte calefacción durante el
mismo número de horas que en la incineración anterior fué
de 5,6). Se cree que ésto es debido al hecho de que el áci-
do clorhídrico volátil se pierde primeramente debido al
fenómeno de adsorción hidrolítica del carbón activo. Co-
25 mo los carbones activos poseen, además, de ésto, adsorción
de intercambio, diversas propiedades de adsorción selecti-
va y, además propiedades reductoras, las diversas sales que,
normalmente, no se cree que se conviertan con facilidad en
sus óxidos y análogos por calcinación, si se adsorben en
30 las superficies de los carbones activos, se supone que

254822



se convierten fácilmente en sus óxidos y análogos. En lo que sigue, estos óxidos, hidróxidos y sales metálicas se designarán por comodidad compuestos metálicos nocivos.

5 Los óxidos e hidróxidos de los otros metales pertenecientes a los grupos, 3, 6, 7 y 8, como el aluminio, cromo, manganeso, hierro y similares y las sales de estos metales que puedan convertirse en óxidos cuando se incineran, tienen, en un grado reducido, efectos análogos a los anteriores. Sin embargo, no existe ninguna acción visible de impedimento a menos que la cantidad se haga muy grande. Por otra parte, se ha encontrado que los óxidos metálicos del Grupo 4 y las sales metálicas de este grupo que sean capaces de convertirse en óxido cuando se incineran, por ejemplo, el óxido de silicio, no tenían ninguna acción de impedimento.

10

15

Cuando se consideran los resultados anteriores, la diferencia pronunciada en la acción catalítica de los diferentes lotes de carbones activos, cuando se emplean carbones activos ordinarios para activar catalíticamente la polimerización del cloruro de cianógeno, se cree que es atribuible a la diferencia en la cantidad de cenizas y a las variaciones en las cantidades de compuestos metálicos nocivos contenidos en las cenizas. Por otra parte, resultó evidente que no existía prácticamente relación entre el poder de adsorción y la eficacia catalítica de los carbones activos en este caso; sin embargo, cuando contienen compuestos metálicos nocivos formados por óxidos, hidróxidos y sales de los metales indicados anteriormente, la reacción tiene lugar con buenos rendimientos durante las primeras hasta varias decenas de horas, pero la vida cata-

20

25

30

254822



5 lítica se acorta precipitadamente. Aunque es posible evitar algo los efectos catalíticos nocivos de los compuestos metálicos nocivos anteriormente indicados, nunca es completamente adecuado, y mientras que estos compuestos metálicos nocivos se hallen presentes, la vida del catalizador es corta. Por otra parte, al ser muy inestable su vida y, por consiguiente, no llevarse a cabo la sustitución del catalizador a intervalos de tiempo definidos, es imposible controlar la pureza del producto.

10 Por consiguiente, en este invento, se eliminan lo más posible de los carbones activos comerciales, los óxidos e hidróxidos de los metales pertenecientes a los Grupos 2 y 1 de la tabla periódica, por ejemplo magnesio, calcio, estroncio, bario, cinc, cadmio, potasio, sodio y
15 similares y las sales de los metales anteriores cuya solución acuosa presente reacción alcalina y además las sales de estos metales que puedan convertirse en los compuestos antes indicados a la temperatura de polimerización del cloruro de cianógeno. Y la producción del cloruro del
20 ácido cianúrico se lleva a cabo polimerizando catalíticamente el cloruro de cianógeno en fase gaseosa empleando estos carbones activos, de los que se hayan eliminado estos óxidos metálicos, hidróxidos y sales en una extensión tal que se excluya la presencia de efectos nocivos graves en
25 la reacción de polimerización del cloruro de cianógeno.

30 En este invento la eliminación de los compuestos metálicos nocivos, según se indicó anteriormente, se determina ensayando el pH del extracto acuoso de las cenizas de los carbones activos incinerados, debido a la dificultad de examinar el estado de los compuestos metálicos a la tem-

254822

12



peratura de la reacción de polimerización del cloruro de cianógeno. Mediante este examen de las cenizas, la eliminación de los compuestos metálicos que sean nocivos a la temperatura de reacción puede completarse al menos hasta el momento en que no haya impedimentos para llevar a cabo la reacción.

En cuanto a los métodos de eliminación de estos compuestos metálicos nocivos de los carbones activos, puede emplearse cualquiera de los métodos conocidos como, por ejemplo, el método de tratamiento ácido del carbón activo seguido de lavado, el método de diálisis normal y el método de diálisis electrolítica. Sin embargo, generalmente se recomienda el método de tratamiento ácido seguido de lavado por ser el más conveniente y económico. En general, el método de diálisis no es conveniente como medio de eliminación desde el punto de vista industrial a causa del excesivo tiempo necesario. El método de diálisis electrolítica, cuando se compara con éste, es preferible, si bien, el método de tratamiento ácido y lavado es el más conveniente y puede lograr completamente el fin deseado.

Aunque es posible emplear cualquier ácido orgánico e inorgánico, como por ejemplo ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico y ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido flúorico y análogos, en general, se prefieren los ácidos inorgánicos a los ácidos orgánicos. Entre los ácidos inorgánicos, no es conveniente el ácido nítrico porque actúa sobre el carbón y tiene tendencia a rebajar la eficacia catalítica; y como en el caso del ácido sulfúrico y del ácido fosfórico sus sales metálicas son insolubles en agua y tienen tendencia a ser difíciles de eliminar, el ácido clorhídrico es el más preferido.

254822

12



Aunque el tiempo necesario para el tratamiento ácido y lavado para eliminar estos compuestos metálicos nocivos no es uniforme, debido a las variaciones en las cantidades y composiciones de las cenizas que dependen del tipo de carbones activos empleados, normalmente, empleando ácido clorhídrico al 20% a ebullición es inadecuado un tratamiento ácido de menos de 24 horas. El tratamiento ácido debe llevarse a cabo en las condiciones anteriores, por lo menos, más de 48 horas, preferentemente, 72 horas o más, seguido de un lavado completo, es decir, un lavado por lo menos de 48 horas o más.

Debe entenderse asimismo que, dependiendo del tipo de carbón activo, puede haber casos en los que se precise un tratamiento ácido de más de 150 horas y un lavado de 100 horas o más.

En la tabla 3, a continuación, se indica el contenido en cenizas y la reducción de los compuestos metálicos nocivos de los constituyentes de las mismas de un carbón activo comercial (carbón granular producido por la Dai Nippon Active Carbon Co., Ltd.) cuando se trata durante 100 horas a ebullición con ácido clorhídrico al 20%, seguido de lavado.



254822

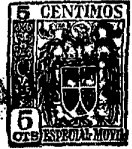
TABLA 3

	Sin tratar	Después de tratado con ácido y lavado
Cenizas	8.40 %	2.15%
pH de cenizas	11.0	7.1
SiO ₂ (%)	21.6%	86.1%
K ₂ O Na ₂ O	10.7%	0.00%
MgO	10.6%	0.00%
CaO	32.3%	0.00%
Al ₂ O ₃	11.3%	4.5%
Fe ₂ O ₃	12.6%	7.1%

El grado hasta el que se eliminan los compuestos metálicos nocivos contenidos en los carbones activos comerciales depende de la vida que se desee para el carbón activo empleado, pureza del producto, rendimiento deseado, etc., y, por lo tanto, no existe necesariamente un límite fijo. Cuanto más se eliminan los compuestos metálicos nocivos, según se indicó anteriormente, incluso una pequeña cantidad, y como consecuencia cuanto más bajo sea el pH de las cenizas del carbón activo incinerado, tanto mayor será la eficacia catalítica y la vida del catalizador del carbón activo.

A modo de ilustración, en la tabla 4, a continuación, se indica la relación entre el tiempo de tratamiento ácido y lavado de los carbones activos y el pH resultante de los extractos en agua de sus cenizas y, asimismo, la vida catalítica de estos carbones activos. El pH de las cenizas de esta tabla se determinó del mismo modo que los de la tabla 3, ya que se midió con una solución de extracción acuosa resul-

254822 124



tante de la extracción de 0,01 g de la ceniza con 1 cc. de agua.

Los resultados de la tabla 4 se obtuvieron con los siguientes materiales y condiciones. Se emplearon como catalizadores carbones activos producidos mediante varias combinaciones de tratamientos por ácido y de lavado del carbón granulado Bbocoal (contenido de cenizas 4,2% con un pH 10,2). A temperaturas de $380^{\circ} \pm 5^{\circ} \text{C}$ se hicieron pasar 250 g de cloruro de cianógeno a través de 500 cc. de este catalizador y se llevaron a cabo determinaciones mientras una pasada única produjo rendimientos de más del 80%.

TABLA 4

no.	Tiempo de tratamiento ácido.	Tiempo de lavado	pH de las cenizas.	Tiempo en que se obtiene más del 80% de rendimiento	Color de la fase de cloruro cianúrico
1	Ninguno	Ninguno	10,2	0	Amarillo
2	24 h	24 h	8,0	59	Amarillo, exceptuando las primeras 10 h.
3	48 h	48 h	8,0	156	Amarillento, excepto las primeras 20 h.
4	72 h	48 h	7,8	296	Amarillento excepto las primeras 40 h.
5	72 h	72 h	7,6	898	Blanco, excepto las últimas 80 h que presentó ligera coloración.
6	106 h	72 h	7,2	1230	Blanco, durante todo el tiempo.



254822

Como es evidente, a partir de la tabla anterior 4, cuanto más largo es el período de tratamiento ácido y de lavado el pH del extracto acuoso de las cenizas se hace mucho más bajo, la vida del catalizador se prolonga y aumenta la pureza del producto. cuando el pH del extracto acuoso de las cenizas se hace menor de 8,0, la vida catalítica que puede mantener el rendimiento de más del 80% resulta mayor de 156 horas. Estos hechos demuestran que es posible el control de la pureza del producto y la puesta en práctica del proceso en escala industrial. Por otra parte, cuando el pH de la extracción acuosa de las cenizas resulta de 7,6 ó inferior, la vida catalítica se hace de unas 900 horas o más y el funcionamiento continuo de la producción de cloruro cianúrico resulta muy apropiado.

Para confirmar el hecho de que las cantidades de compuestos metálicos nocivos que se hallan contenidas en los carbones activos comerciales como, por ejemplo, los óxidos, hidróxidos y sales anteriores y análogos de los metales de los grupos 2 y 1 de la tabla periódica tengan un efecto importante sobre la eficacia catalítica de los catalizadores de carbón activo empleados en la reacción de polimerización del cloruro del ácido cianúrico, después que los carbones activos comerciales fueron tratados con ácido y lavados a fondo, se impregnaron con las distintas sales metálicas y se observó la variación de la vida catalítica. Los resultados se reúnen en la tabla 5, a continuación. Los resultados de esta tabla se obtuvieron en el experimento siguiente.

El carbón activo obtenido, según se indicó en el número 6, tabla 4, se impregnó con diferentes clases de sales, según se indica a continuación.

254822



Después de seco, se hicieron pasar a través de 250 cc. de cada uno de estos carbonos activos, 125 g de cloruro de cianógeno a temperaturas de $380^{\circ} \pm 5^{\circ} \text{C}$ y se determinaron los rendimientos 1 hora más tarde.

TABLA 5

Clase de sales	Cantidad contenida en el carbón activo (%)	Rendimiento al cabo de una hora	pH de las cenizas de carbón activo
Ninguna	Ninguna	91,5	7,2
NaCl	1	78,9	8,3
Na ₂ SO ₄	1	81,9	8,2
K ₂ CO ₄	1	64,3	9,2
MgCl ₂	0,5	52,7	9,0
MgSO ₄	0,5	80,8	8,0
CaCl ₂	0,5	70,4	8,6
CaSO ₄	0,5	81,7	7,8
ZnCl ₂	0,5	74,2	8,4
BaCl ₂	0,5	85,3	7,8
BaSO ₄	0,5	89,6	7,6
AlCl ₃	10	88,0	7,4
MnCl ₂	25	77,7	-
FeCl ₃	25	72,3	-
Fe ₂ (SO ₄) ₃	25	67,7	-
CoCl ₂	25	57,7	-

Como es evidente, a partir de la tabla anterior 5, prácticamente, todas las sales de los metales de los grupos 2 y 1 de la tabla periódica producen reacciones alcalinas en su solución acuosa cuando estos carbonos activos se incineran. Incluso, si la



2548221 2/4

cantidad es pequeña, puede verse que su influencia es grande. Por otra parte, puede observarse, en general, que el carácter nocivo de los carbonatos y cloruros es grande si se compara con los sulfatos.

5 Asimismo, en la tabla 5 se impregnaron grandes cantidades, puesto que un aumento del 1% aproximadamente en las sales impregnadas casi no mostraba ningún efecto sobre los que tenían más del 10%. Los resultados en estos casos se supone que eran debidos probablemente a que las superficies
10 activantes de los carbones activos estaban cubiertas.

15 En el método de este invento, el carbón activo que ha de emplearse puede hallarse en forma granulada o en polvo. En general, cuando se emplean carbones activos pulverizados, su utilización como catalizadores fijos no es apropiada, siendo
20 preferible emplearlos como catalizadores fluidos. Sin embargo, de acuerdo con el método de este invento, como no existe gran diferencia en la eficacia porque se empleen catalizadores fijos o catalizadores fluidos, se considera que es más ventajoso utilizar los catalizadores fijos que son más sencillos desde el punto de vista de la instalación. Como catalizadores
25 fijos, son apropiados los carbones granulares y éstos se preparan mediante tamizado de los carbones activos activados con un tamiz de una malla determinada. A veces la granulación se realiza por una variedad de medios antes de la activación. Puesto que este carbón granular se utiliza principalmente en fase gaseosa, no se extraen las sustancias inorgánicas contenidas en él. Por otra parte, como las sustancias inorgánicas en él contenidas no afectan al poder de adsorción de gas, casi nunca se realiza el tratamiento con ácido. Asimismo, si el
30 contenido de las cenizas de dichos carbones granulares se re-

254822



duce demasiado, los carbones granulados se hacen fácilmente quebradizos cuando se reactivan. Por consiguiente, es usual permitir que se conserve una determinada cantidad de cenizas. Como consecuencia de ello, las cenizas de los carbones granulados tienen, ordinariamente, una alcalinidad bastante fuerte.

Cuando se determinó el pH en un gran número de carbones activos que se hallan en el mercado, se encontró que las diferencias existentes incluso en los de la misma marca producidos por la misma Compañía dependían del tiempo de su fabricación. Como ilustración de esto, se indican a continuación, en la tabla 6, los valores reales obtenidos.



TABLA 6

254822

Valores reales del pH de carbones activos comerciales
y pH de sus cenizas

Nombre comercial	Compañía	Tipo	pH ^a	pH de las cenizas
Edocoal HC	Dai Nippon Active Carbon	Granular	8,5	10,2
Tsurumicoal CX	Tsurumi Carbon	id.	7,8	11,2
Shirasagi W	Takeda Pharmaceutical	id.	7,6	9,2
Edocoal AB	Dai Nippon Active Carbon	Polvo	5,6	8,2
Tochicoal	Tochigi Chemical	id.	8,8	10,8
Rittan	Hitachi Carbon	id.	8,4	9,6
Desorex IV	Degussa	Granular	6,4	11,4
Desorex II/III	id.	id.	5,8	8,8
Eponit 114	id.	Polvo	7,6	10,8
Eponit 116	id.	id.	7,5	9,0

Los pH de los carbones activos se definen como el pH de una suspensión de un gramo de carbón activo en 30 ml de agua destilada.

254822



Se dará ahora una explicación adicional de las propiedades de los carbones activos comerciales.

En general, aun cuando existen los dos tipos de carbones activos disponibles comercialmente, los carbones activos pulverizados que se utilizan principalmente en fase líquida para aplicaciones de decoloración y los carbones granulares que se emplean principalmente en fase gaseosa para adsorción, en el caso de los carbones activos pulverizados se preparan pulverizando los carbones después de haberlos activado previamente y tamizándolos a continuación para dar los tamaños de partícula según el uso a que se destinan. El pH del carbón activo, en este caso, es alcalino, cuando se emplea el método de activación que se practica ordinariamente en la actualidad. Los carbones activos se utilizan, generalmente, sin ajustar el valor de su pH; sin embargo, en algunos casos, se desea, por ejemplo, un pH próximo al neutro para el azúcar de caña, mientras que para el azúcar de maíz el pH conveniente se halla entre 4 y 6, dependiendo de las condiciones individuales en que se opere. Por consiguiente, con este objeto, se lleva a cabo la adición de ácidos para ajustar el pH. Por otra parte, para aquellos usos en los que se emplee el carbón activo en la fase líquida en donde puede haber perturbaciones debidas a la presencia de cenizas que se extraen por el disolvente, se realiza el tratamiento ácido y el lavado. Este se lleva a cabo, sólo, sin embargo, en la extensión necesaria para el uso normal.

Normalmente, la mayoría de los carbones activos comerciales contienen cantidades considerables de sustancias inorgánicas derivadas de las materias primas y de los productos

254822



químicos utilizados durante el proceso de activación. La mayor parte de dichos ingredientes, no es soluble o, por lo menos, no se extraen y se considera por ello normalmente que son inertes. El hecho de que estas sustancias inorgánicas contenidas en los carbones activos sean de difícil extracción se cree que es debido a que estas sustancias inorgánicas no están simplemente contenidas en los carbones activos, sino que debe ser debido a la existencia de algún tipo de enlace dentro del carbón. En el tratamiento ácido normal de los carbones activos pulverizados, puesto que es suficiente eliminar aquellas sustancias inorgánicas que puedan extraerse, no se efectúa la separación de estas sustancias inorgánicas tan completamente como se hace en este invento. Por consiguiente, cuando hayan de emplearse en este invento los carbones activos pulverizados disponibles comercialmente, es muy difícil o, incluso, imposible emplearlos tal como están como catalizadores para la polimerización del cloruro del ciano cianídico, puesto que el tratamiento ácido ordinario realizado en dichos carbones activos, si bien ha eliminado una cantidad considerable de los metales alcalinos, deja una gran cantidad de metales alcalinotérreos que hace que su pH sea, normalmente, mayor de 8.

Por lo tanto, de acuerdo con este invento, utilizando como catalizador para la polimerización catalítica del cloruro de ciano y en carbones activos comerciales de los que se hayan eliminado los óxidos, hidróxidos y sales de los metales pertenecientes a los grupos 2 y 1 de la tabla periódica en una extensión tal que el pH de un extracto acuoso obtenido extrayendo las cenizas resultantes de la combustión de di-

254822

12M



chos carbones activos comerciales con agua en una cantidad de
unas 100 veces su peso no sea perceptible con fenolftaleina,
ésto es, que el pH sea aproximadamente 8 ó, en especial, de
aproximadamente 7,6 ó menor, fué posible eliminar todos los
5 defectos que aparecen cuando se utilizan los carbones acti-
vos ordinarios generalmente disponibles.

Precisamente, se encontró en este caso que, incluso,
aunque el contenido de humedad del carbón activo se elevó
intencionalmente al 50%, no produjo ningún efecto sobre el
10 rendimiento ni sobre la vida, excepto el hecho de que apare-
cería humedad en los productos de las primeras fases de la
reacción. Por otra parte, como no tuvieron lugar reacciones
secundarias fué evidente que no sólo la calidad del producto
fué muy uniforme durante un gran número de horas, sino tam-
15 bién que cuando se hizo pasar cloruro de cianógeno a través
de 1 litro de catalizador en la proporción de 500 g por hora,
su vida fué tal que fué capaz de mantener una calidad unifor-
me del producto y un rendimiento favorable durante 1000 horas.
Se encontró asimismo que mientras en los carbones activos dis-
20 ponibles ordinariamente existen variaciones apreciables en sus
acciones catalíticas dependiendo, por ejemplo, de diferencias
en las materias primas a partir de las que se obtienen, di-
ferencias en el período de fabricación, diferencias en los mé-
todos de fabricación, etc., en los que se han ajustado de
25 acuerdo con este invento, estas diferencias se hacen muy pe-
queñas y pueden obtenerse, en todo caso, resultados unifor-
mes.

Por otra parte, como en este invento es posible hacer
pasar cloruro de cianógeno a través de un litro de cataliza-
30 dor, en la proporción de 500 g por hora, existe la ventaja de



25482212

que la cantidad de catalizador puede reducirse a una cantidad comparativamente pequeña en relación con una determinada cantidad de producto.

5
10

Sin embargo, en este invento, puesto que los compuestos metálicos nocivos se separan de los carbones activos comerciales, según se describió anteriormente, antes de emplearlos como catalizadores de polimerización, es posible asimismo utilizar no sólo los carbones activos producidos por el método de activación por gas, sino también los producidos por el método llamado del cloruro de cinc u otros como los activados con dolomita, ácido fosfórico, etc., o bien, además, aquellos cuya actividad haya sido mejorada por álcali como la sosa cáustica, sulfuro potásico y similares.

15
20

Lo mejor es mantener la temperatura de reacción a la cual se polimeriza el cloruro del ácido cianúrico, de acuerdo con el método de este invento, normalmente a valores de 300-450° C. Por otra parte, se ha encontrado que aunque el cloro acompaña al cloruro de cianógeno que pasa a través de los carbones activos de este invento, la eficacia catalítica manifestada fué exactamente la misma. Por otra parte, incluso cuando una pequeña cantidad de ácido hidrocianámico acompaña al cloruro de cianógeno, la eficacia catalítica del carbón activo se redujo grandemente. Por lo tanto, es necesario asegurarse de que el cloruro de cianógeno utilizado como materia prima no contenga prácticamente trazas de ácido hidrocianámico.

25

El procedimiento de este invento se aclarará con los ejemplos siguientes. Estos ejemplos, sin embargo, se utilizan sólo a modo de ilustración y no deben interpretarse como limitación del alcance de este invento.

30



EJEMPLO 1

254822

El carbón granular Edcocoal H 4 disponible comercialmente se hirvió junto con ácido clorhídrico al 20% durante 100 horas y a continuación se lavó durante 72 horas. El contenido en humedad después de secar al aire fué de 25,6%. El pH del extracto acuoso de las cenizas de este carbón activo fué 7,1. Se llenó una torre de reacción con 40 litros de este carbón activo y, manteniendo la temperatura de reacción entre 350°C - 400°C mediante un baño de aire desde la parte exterior de la torre de reacción, se hizo pasar cloruro de cianógeno gaseoso que no contenía prácticamente ácido hidrocianico en una proporción de 20 kg por hora. El cloruro del ácido cianúrico polimerizado se apartó continuamente de la cámara de condensación dando el resultado siguiente: a saber, el rendimiento medio durante las primeras 10 horas fué de 82,6%; que ascendió gradualmente dando durante las 20 horas siguientes un valor medio de 86,5%. Las 100 horas siguientes, 90,7%; las 300 horas siguientes, 93,5%; las 100 horas siguientes, 85,3%; las 100 horas siguientes, 82,6%; y como a las 100 horas siguientes resultó ser de 79,9%; se substituyó el catalizador. Durante todo este período, la calidad del producto fué muy elevada y uniforme, siendo de color blanco puro.

EJEMPLO 2

El carbón granulado Edcocoal disponible comercialmente se hirvió junto con ácido clorhídrico al 20% durante 72 horas y se lavó durante 120 horas. Cuando se secó al aire, el contenido en humedad fué de 22,3% y el extracto acuoso de las



2 1822

cenizas tenía un pH de 7,2. Se llenó una torre de reacción con 50 litros de este carbón activo y, con objeto de regular el calor de reacción, el carbón activo, en el orificio de entrada de gas, se eluyó hasta un 50% con anillos Raschig y la temperatura de la torre de reacción se reguló para que se hallara a $350^{\circ} \pm 5^{\circ} \text{C}$, empleando un baño de aire. Como la producción del calor de reacción es considerable con cantidades tan grandes como ésta, a excepción de las primeras fases, el baño de aire se utilizó principalmente para enfriar. Cuando se hizo pasar cloruro de cianógeno a través de éste, se obtuvieron los siguientes resultados. A saber, el rendimiento medio durante las primeras 10 horas fué del 83%; las 20 horas siguientes, 87%; las 100 horas siguientes, 91%; las 400 horas siguientes, 95,5%; las 300 horas siguientes, 94,3%; las 200 horas siguientes, 90,3%; las 100 horas siguientes, 85,4%; las 100 horas siguientes, 83,2%; y como durante las 100 horas siguientes el rendimiento resultó ser del 80,8%, el catalizador se substituyó. Durante todo este tiempo, la calidad del cloruro del ácido cianúrico producido fué excelente y de color blanco puro desde el principio al final.

EJEMPLO 3

El carbón activo pulverizado disponible comercialmente (producido por la Takeda Pharmaceutical Co.) fabricado por el método del cloruro de cianógeno, se hirvió con ácido clorhídrico al 20% durante 72 horas, se lavó durante 72 horas y después de esto se secó a 100°C hasta un contenido en humedad de 3,6%. Cuando se hizo pasar cloruro de cianógeno a través de 500 cc de este carbón activo en la proporción de 250 g por hora en fase fluida mantenida a unos 360°C , el rendimiento una hora des-



254822

pués de iniciarse el paso alcanzó el 92,1% y 10 horas más tarde alcanzó el 96,8%. El rendimiento fué del 82,3% después de un funcionamiento continuo durante 1000 horas.

5 Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en Japón el 9 de Enero de 1.959 bajo el número 166/1959, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10 **↓** **NOTA**

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 siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento para la producción de cloruro cianúrico, que comprende polimerizar catalíticamente cloruro de cianógeno en la fase gaseosa, caracterizado porque los carbones activos usados como catalizador son carbones activos comerciales, de los cuales se han eliminado los óxidos, hidróxi-

20 dos y sales de los metales pertenecientes a los grupos 2 y 1 de la Tabla Periódica, en tal medida que el pH de un extracto acuoso obtenido por la extracción de las cenizas de combustión de dichos carbones activos comerciales con agua en una cantidad aproximadamente 100 veces en peso de las

25 mismas no es perceptible en fenolftaleína, es decir, que el pH es de aproximadamente 8 o especialmente de aproximadamente 7,6 ó menos.

254822



12 MAR

5 2ª.- Un procedimiento según el punto 1ª, en el cual los óxidos y sales de los metales pertenecientes a los grupos 2 y 1 de la Tabla Periódica contenidos en los carbones activos comerciales, se eliminan de ellos por tratamiento con ácidos orgánicos o inorgánicos y lavado posterior.

10 3ª.- Un procedimiento según el punto 1ª, en el cual los óxidos y sales de los metales pertenecientes a los grupos 2 y 1 de la Tabla Periódica contenidos en los carbones activos comerciales se eliminan de ellos por el método de diálisis electrolítica.

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1ª y 2ª, en el cual se emplea ácido clorhídrico en el tratamiento con ácido.

15 5ª.- Un procedimiento para la producción de cloruro cianúrico.

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

Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

20

Madrid, 12 MAR 1930

P. r.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.