

358441

PATENTE DE INVENCION

KtB. 8840 (Spain)

24 SEP. 1924



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO TRICLORO
ROCIANURICO"

Solicitante:

SHIKOKU KASEI KOGYO COMPANY LIMITED, entidad japonesa,
residente en 147-1, Minato-machi, Marugame-shi,
Kagawa-ken, Japón.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de producción de ácido triclorocianúrico con garantías de seguridad y con un excelente rendimiento, sin la formación de tricloruro de nitrógeno, mediante cloración de ácido cianúrico en

5.

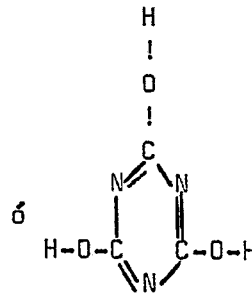
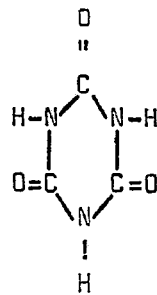


1968

condiciones específicamente combinadas de pH y temperatura.

El ácido cianúrico, cuya fórmula empírica es CNOH, presenta en general la siguiente fórmula estructural:

5.



20.

El ácido triclorocianúrico tiene un fuerte poder oxidante y es un compuesto extremadamente útil como constituyente de varios agentes blanqueadores comerciales y domésticos, desinfectantes y bactericidas y como agente oxidante y de cloración general.

25.

Hasta ahora, se conocen dos procedimientos para la cloración de ácido cianúrico. En un procedimiento, se clora, por debajo de un determinado pH, una mezcla de ácido cianúrico y solución acuosa de un compuesto metálico alcalino como agente alcalino. De acuerdo con otro procedimiento, se pasa cloro a través de una lechada de ácido cianúrico, mantenida a pH constante mediante adición de un álcali, para llevar a cabo la cloración, obteniéndose una lechada de ácido triclorocianúrico, de la que se separa

30.



5. ácido triclorocianúrico por medio de filtración, separación centrífuga, decantación o procedimiento similar. Sin embargo, en estos procesos, a pesar del hecho de que se tuvo en cuenta el factor seguridad en el desarrollo de los mismos, se forma una gran cantidad de tricloruro de nitrógeno (que se representará en adelante por NCl_3).

10. El NCl_3 es un líquido oleoso amarillo extremadamente inestable y explosivo por impacto, acción de un compuesto orgánico o temperatura superior a 60°C . Si se acumula NCl_3 en una planta, es probable que se produzca una peligrosa explosión.

15. Debido al hecho de que la formación del NCl_3 deriva de la descomposición del ácido triclorocianúrico, a fin de obtener ácido triclorocianúrico con excelente rendimiento, es necesario restringir la formación del NCl_3 en la mayor medida posible.

20. Para la separación del NCl_3 , la patente estadounidense nº 2.970.978, concedida el 7 de febrero de 1961 a la American Cyanamid Company, describía un procedimiento en el que descompone NCl_3 contenido en una lechada de ácido triclorocianúrico después de su cloración, llevando la lechada a un pH de 1,5 a 3,5, mediante adición a la misma de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico y mantenimiento de la suspensión en este estado durante 10 a 60 minutos. Como variante, de acuerdo con un procedimiento de la solicitud de patente japonesa nº 24.815, de 1964, depositada el 6 de agosto de 1962 por Allied Chemical Corporation, el NCl_3 formado se separa de una

25.

30.



lechada usando un gas inerte durante o después de la cloración. Sin embargo, de acuerdo con estos procedimientos, la producción de ácido triclorocianúrico resulta desventajosamente disminuída, aun cuando se separe el NCl_3 .

- 5.
- Se ha supuesto que la producción de la reacción subsidiaria que acompaña a la formación del peligroso NCl_3 durante el progreso de la reacción en la producción de ácido triclorocianúrico, se debe principalmente a la descomposición del anillo de triazina del ácido cianúrico resultante de la cloración del mismo, cuando el reactivo líquido se encuentra en un estado alcalino superior a un pH de 9,0, durante la etapa inicial de la reacción de cloración, como se indica en la patente estadounidense nº 2.964.525, concedida en diciembre de 1960 a Monsanto Chemical Company y en la patente japonesa nº 314.501, concedida el 11 de abril de 1964 a F.M.C. Corporation, de los Estados Unidos. En consecuencia,
- 10.
- 20.
- 25.
- 30.
- se ha preferido producir ácido triclorocianúrico de tal manera que el pH del reactivo líquido se ajuste de forma que se mantenga inferior a 9,0, reaccionándose cloro con él hasta que el pH final resulta inferior a 3,5, al objeto de poner en práctica la producción en condiciones de seguridad y de excelente rendimiento.

Sin embargo, se observó mediante experimentos realizados por nosotros y descritos como datos de referencia más adelante e ilustrados en la figura 1, que se forma una gran cantidad de NCl_3



- mientras el pH del reactivo líquido se encuentra entre 7 y 5. Así, en tanto que se forma poco NCl_3 , 0,4 gramos por mol de ácido cianúrico, en un pH necesario para convertir el ácido cianúrico en ácido diclorocianúrico, cuyo valor es superior a 8,0, se forma por el contrario gran cantidad de NCl_3 , 9,2 gramos, durante la conversión de ácido diclorocianúrico en ácido triclorocianúrico, en cuya conversión el pH es del orden de 5 a 7. En vista de esto, se
5. observó recientemente que no se forma NCl_3 por la cloración del anillo triazínico mientras que la alcalinidad permanece elevada en la etapa inicial de la cloración, en la que el pH es superior a 8,0, tal como se describe en la citada patente estadounidense
10. y en la patente japonesa mencionada, pero se forma por la descomposición del ácido triclorocianúrico una vez producido, lo que tiene lugar al fijarse por un álcali cuando el pH del reactivo líquido resulta superior a 7,0 y se aproxima a 5,0. Al mismo
15. tiempo, se observó la posibilidad de disminuir la formación del NCl_3 acelerando el paso entre 9 y 4 en el pH en la reducción de la alcalinidad del reactivo líquido.

- De acuerdo con el procedimiento descrito
25. en la patente japonesa nº 314.501, se carga un equipo de reacción continuamente para la primera etapa con ácido cianúrico, un álcali y cloro, manteniéndose se el pH entre 5 y 9. La mezcla de reacción clorada se retira continua y parcialmente para cargar otro
30. equipo de reacción con ella, manteniéndose el pH en



este otro equipo entre 1,5 y 3,5, para una ulterior cloración. Luego se recupera ácido triclorocianúrico continuamente del equipo últimamente citado.

- De acuerdo con el procedimiento descrito
5. en la patente estadounidense nº 2.964.526, se carga una solución de una sal metálica alcalina de ácido cianúrico en una zona de reacción mantenida a un pH inferior a 4,5, para la producción continua de ácido clorocianúrico.
 10. Mediante ensayos de confirmación de estos dos procedimientos efectuados por nosotros, se observó que la formación de NCl_3 se incrementa de hecho desventajosamente mientras el pH se mantiene entre 9 y 5, en tanto que en la patente japonesa nº
 15. 314.501 antes mencionada se indica que se impide la formación del sistema de reacción disminuyendo el pH por debajo de 9,0. Además, el procedimiento de esta patente japonesa no es preferible por el hecho de que las precipitaciones de ácido diclorocianúrico o de una sal del mismo son susceptibles de separarse durante la primera etapa de reacción, dividida en dos fases, en las que el pH se mantiene entre 9 y 5, por lo cual resulta difícil de agitar y transportar el reactivo líquido, por lo que la operación
 20. es dificultosa. Si se incrementa la cantidad de agua para resolver este problema, aumentan la formación de NCl_3 y la pérdida de ácido triclorocianúrico debido a su resolución, conduciendo a una disminución del rendimiento.
 - 25.
 30. Aunque es bien sabido que la producción



24 SEP. 1968

de ácido triclorocianúrico mediante la cloración de ácido cianúrico es apreciablemente exotérmica y que la temperatura del reactivo líquido ha de mantenerse bastante baja, separando el calor de reacción para evitar una reacción subsidiaria en el reactivo debido a la elevada temperatura, la cloración del material del reactivo líquido de un pH de 13,5 a 13,8 se realiza con rapidez hasta que el pH disminuye por debajo de 4,6, de acuerdo con el procedimiento de la patente estadounidense nº 2.964.525, lo que tiene por resultado particularmente un aumento del poder calorífico. Por consiguiente, existen unos inconvenientes tales que es imposible hacer avanzar la reacción con excelente rendimiento si no se incrementa particularmente la capacidad de intercambio térmico, con el resultado de una problemática provisión de tal intercambio térmico y la dificultad de una excesiva amplificación de la capacidad de cloración. Además, el cloro no es bien absorbido debido al bajo pH, de manera que disminuye el nivel de utilidad del cloro.

Los citados ensayos de confirmación nos han revelado que se forma una gran cantidad de NCl_3 en los procedimientos del arte anterior y que al menos parte de dicho NCl_3 se forma cuando el pH se mantiene entre 7 y 4, en vista del hecho de que, aunque la formación es bastante pequeña durante los períodos en que el pH está comprendido entre 13,8 y 7 y cuando es inferior a 4, se forma una gran cantidad mientras el pH está comprendido entre 7 y 4.



24 SEP 1960

Se ha comprobado que la pequeña diferencia en la formación del NCl_3 deriva de una diferencia entre los pH mantenidos en unos niveles superiores a 9 e inferiores a 4 y que es posible reducir la formación de NCl_3 si el procedimiento se efectúa pasando rápidamente de un pH 9 a 4, a cuyo valor se forma una gran cantidad de NCl_3 . Resumiendo, se forma una cantidad notablemente pequeña de NCl_3 a un pH superior a 9 e inferior a 4 en el reactivo líquido, formándose una gran cantidad entre un pH de 9 a 4.

Así, hemos observado que se forma una menor cantidad de NCl_3 dividiendo la reacción en dos etapas, en las que se combinan bien unos valores tales en el pH del reactivo líquido, que se formen pequeñas cantidades de NCl_3 , haciendo que el proceso pase instantáneamente del pH 9 a 4 en el reactivo líquido, siendo así posible eliminar todos los inconvenientes anteriormente descritos. Esta invención se basa en tales estudios.

Seguidamente se hará referencia a dichos estudios en los siguientes datos referenciales, considerados en relación con los dibujos.

Dato de referencia 1

Mediante este dato de referencia, al que se llegó por los ensayos, se estudiaron la cantidad y período de formación del NCl_3 en el caso en que se produjo ácido triclorocianúrico de acuerdo con el arte anterior bien conocido. Este hecho está representado por el citado dato de referencia 1.



- Se dispuso un recipiente de reacción de una capacidad de tres litros, constituido de titanio y equipado con un agitador mecánico, una entrada para la carga, otra entrada para cloro, una salida para gas, una tubería de rebosamiento para retirar la lechada formada, una salida inferior, un termómetro y un medidor de pH. Para ajustar la temperatura del reactivo líquido, se sumergió este recipiente en agua helada durante la cloración.
- 5.
10. Se introdujeron en este recipiente de reacción 1,5 litros de agua, 3 moles de sosa cáustica y 1 mol de ácido cianúrico, agitándose hasta su disolución, con lo que se obtuvo una solución de cianurato trisódico. A una temperatura ajustada de 10 a 15^oC, se cargó cloro gaseoso en dicho recipiente a razón de 1 litro por minuto. El pH de la solución fué sucesivamente disminuído de acuerdo con la introducción de cloro, empezando con un pH de 13,8 y terminando con el de 2,0, al terminarse la introducción.
- 15.
20. Se muestreó el reactivo líquido de acuerdo con cambio de pH para medir el NCl_3 formado. Después de la reacción, el ácido triclorocianúrico producido fué filtrado, lavado con agua y secado. El producto seco se pesó para determinar su producción, así como la presencia efectiva del cloro. El cloro efectivo del ácido triclorocianúrico producido era de 90,35 y el producto, corregido con la muestra retirada de la citada manera, era de 175 g, de modo que la producción fué del 73,3 %.
- 25.
30. La formación del NCl_3 se calculó cuantitativa



tivamente como sigue: se introdujo el gas producido en ácido clorhídrico concentrado contenido en una botella absorbente a fin de convertirlo en cloruro amónico a efectos de cálculo. Además, el NCl_3 formado y mantenido en el reactivo líquido se disolvió en tetracloruro de carbono mediante agitación conjuntamente con la muestra del reactivo líquido. El tetracloruro de carbono fué tratado con ácido clorhídrico concentrado a fin de convertir el NCl_3 en cloruro amónico a efectos de cálculo. Los resultados se indican en la siguiente tabla.

Tabla 1

Cantidades de NCl_3 acumuladas en el reactivo líquido a varios pH sucesivamente cambiados.

pH del reactivo líquido	13,8	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4
NCl_3 contenido en él, gramos.	0	0,02	0,03	0,08	0,17	0,23	0,31	0,41	4,30	9,08	9,61

pH del reactivo líquido	3	2
NCl_3 contenido en él, gramos.	9,61	9,61

Tabla 2

30. Diferencias en las cantidades de NCl_3 en-



24 SEP. 1968

tre dos pH de la tabla 1.

pH del reactivo líquido cambiado.	13,8	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3
	-13	-12	-11	-10	-9	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2

NCl ₃ formado en el período, gramos.	0,02	0,01	0,05	0,09	0,06	0,09	0,09	3,90	4,78	0,53	0	0
---	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	---	---

10. La figura 1 de los dibujos adjuntos ilustra un gráfico que representa la interrelación de las cantidades de NCl₃ formadas y acumuladas en el reactivo líquido a varios pH sucesivamente cambiados, con la variación del pH correspondiente a la
15. tabla 1.
20. Por los estudios mostrados en este dato de referencia 1, se observó que la formación de NCl₃ aumenta repentinamente cuando el pH del reactivo líquido desciende por debajo de 7 en el segundo período de la reacción de cloración. En vista del hecho de que la cantidad de cloro suministrada al reactivo líquido antes de que el pH llegue a 7 en dicho reactivo corresponde a dos tercios de la cantidad total de cloro requerida para completar la re-
25. acción, se supone que el tiempo es tal que toda la cantidad de ácido cianúrico usada se ha convertido en diclorocianurato sódico y que la formación de NCl₃ aumenta rápidamente desde que el diclorocianurato se convierte en triclorocianurato o durante
30. tal conversión. Considerando las cantidades de NCl₃



5. formadas en el reactivo líquido durante la variación del pH, se observó que se forma poca cantidad de NCl_3 mientras el pH del reactivo líquido es superior a 7 e inferior a 4, en tanto que se forma una gran cantidad mientras el pH se encuentra comprendido entre 7 y 4.

Dato de referencia 2

10. Mediante este ensayo de referencia, se descubrió que, incluso en el caso en que se produce ácido diclorocianúrico de acuerdo con el arte anterior generalmente bien conocido, es posible operar con seguridad reduciendo la formación de NCl_3 .

15. Se colocaron en el recipiente de reacción usado en el ensayo precedente, 1,5 litros de agua, 2 moles de sosa cáustica y 1 mol de ácido cianúrico, obteniéndose una solución. Se cargó cloro gaseoso a razón de 1 litro por minuto a una temperatura ajustada de 10 a 15°C. El pH del reactivo líquido se disminuyó sucesiva y correspondientemente con
20. la introducción de cloro, a partir de un valor de 13,2. La introducción de cloro se interrumpió cuando el pH llegó a 3. El ácido diclorocianúrico obtenido se trató como en el ensayo precedente. Así, se había asignado un 71,5 % de cloro al ácido dicloro-
25. cianúrico resultante, como cloro efectivo. El rendimiento fué de 178,9 g, de manera que el rendimiento basado en el ácido cianúrico, fué del 90,3 %, mientras que la formación del NCl_3 fué de 0,748 g. Así, se descubrió que incluso cuando se produce ácido di-
30. clorocianúrico de acuerdo con el arte anterior bien



conocido, la operación puede llevarse a cabo con seguridad, formándose poca cantidad de NCl_3 .

Dato de referencia 3

5. Este ensayo de referencia se relaciona con el caso en que se usa cianurato trisódico para la cloración, manteniendo el pH del reactivo líquido a un nivel constante.

10. Se preparó una solución de cianurato trisódico disolviendo 15 moles de sosa cáustica y 5 moles de ácido cianúrico en 9,7 litros de agua. Usando el recipiente de reacción a que se ha hecho referencia en los datos precedentes, se ajustaron 0,5 litros de agua a una temperatura de 10 a 15^oC y a un pH constante mediante adición de cloro a la anterior

15. solución de cianurato trisódico. Seguidamente, mientras se introducía cloro gaseoso a razón de 1 litro por minuto, se efectuó la cloración de tal manera que se mantuviesen el pH constante añadiendo continuamente la citada solución de cianurato trisódico.

20. El reactivo líquido clorado se retiró del recipiente de manera continua a través de las tuberías de rebosamiento. La cantidad de NCl_3 se midió como en el dato de referencia 1.

25. Se efectuaron ensayos similares respecto a los diversos pH. Las siguientes tablas ilustran los pH mantenidos, la formación de NCl_3 por un mol de ácido cianúrico y el cloro absorbido.

Tabla 3

30. NCl_3 formado y cloro absorbido en el reactivo líquido cuyo pH se mantuvo constante a varios



niveles, respectivamente.

pH mantenido del reactivo líquido.	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2
NCl ₃ en el reactivo, gramos.	0,04	0,06	0,09	0,19	0,30	0,70	1,05	4,30	9,10	2,8	2,6	2,55
absorción de Cl, %	100	100	100	100	100	100	99,0	97,1	92,4	85,8	78,2	68,3

Tabla 4

15. Diferencias en las cantidades de NCl₃ entre dos ensayos en los que se mantuvo el pH constante con una diferencia de 1.

Dos pH comparados	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	
	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	
Diferencia en la formación de NCl ₃	+	0,02	0,03	0,10	0,11	0,40	0,35	3,25	4,80	6,30	0,20	0,05

La figura 2 ilustra un gráfico que representa la interrelación de las cantidades de NCl₃ formadas en el reactivo líquido mantenido a varios pH correspondientes a la segunda línea de la tabla 3.

30. Por los anteriores estudios, se descubrió



- que, aunque se forma mucho NCl_3 en el caso en que se mantiene el pH en 5, 6 ó 7, no se considera que, aun cuando el pH se mantenga a un nivel inferior a 9, la formación de NCl_3 resulte pequeña. Se observa también
5. que la absorción de cloro resulta deficiente cuando el pH mantenido es inferior a 5. La diferencia en la formación de NCl_3 entre dos pH de una diferencia de 1 es pequeña cuando el pH mantenido es superior a 9 e inferior a 4, mientras que tal diferencia es gran
10. de entre unos valores de 5 y 9. Así, se observó que, si la reacción se hace pasar a través de los pH adecuados para la formación de NCl_3 , instantáneamente, es posible reducir al mínimo la formación de NCl_3 .
- Dato de referencia 4
15. Por este ensayo de referencia, se descubrió la posibilidad de operar con seguridad con menos formación de NCl_3 que en cualquier procedimiento de producción de ácido triclorocianúrico, cuando la reacción de cloración se divide en dos etapas, man
20. teniéndose el pH del reactivo líquido superior a 9 durante la primera etapa y a un valor de 3 durante la segunda etapa de cloración.
25. Sedisolviéron 15 moles de sosa cáustica y 5 moles de ácidocianúrico en 9,7 litros de agua, ob
30. teniéndose una solución de cianurato trisódico. Se cargaron dos recipientes de reacción como los utilizados en los ensayos precedentes, con 0,5 litros de agua, ajustándose a una temperatura de 10 a 15°C. El pH del agua contenida en el primer recipiente de reacción se ajustó a un determinado valor, cuya va-



24 SEP. 1968

riación se probó en una serie de ensayos, siendo el pH del segundo recipiente de reacción de 3, mediante adición de cloro o de solución de cianurato trisódico. Luego se cargó el primer recipiente con la solución de cianurato trisódico continuamente a un ritmo constante, tras lo cual, después de la cloración, el reactivo líquido clorado fué parcialmente pasado de manera continua al segundo recipiente de reacción, donde el reactivo líquido fué adicionalmente clorado en forma de lechada de ácido triclorocianúrico, que fué retirada continuamente del segundo recipiente.

Se introdujo cloro de tal manera que el pH de 3 se mantuviese en el segundo recipiente de reacción y el valor predeterminado a ensayar se mantuviese en el primer recipiente en el que se introdujo cloro sin absorber del segundo recipiente, junto con cloro fresco. Toda la cantidad de solución de cianurato trisódico fué tratada como anteriormente se indica, tratándose luego el producto clorado análogamente a como se hizo en el ensayo de referencia 1.

En la serie de este ensayo, el pH del segundo recipiente de reacción se mantuvo a un nivel constante de 3, mientras que en el primer recipiente de reacción se mantuvo cada uno de 9 variaciones, de 4 a 12, en el pH, a efectos de ensayo. Los resultados se convirtieron en datos basados en un mol de ácido cianúrico, indicándose en la siguiente tabla.

Tabla 5

Interrelación de pH a que mantuvo el recipiente de reacción de la primera etapa, con la can-



tividad de NCl_3 formada en el reactivo líquido y la obtención de producto.

pH en la primera etapa	4	5	6	7	8	9	10	11	12
NCl_3 en el reactivo, gramos	2,7	9,8	5,1	3,5	3,2	1,9	1,3	1,2	1,1
Obtención de producto, gramos.	199,4	186,7	191,6	196,0	196,9	202,5	204,6	208,8	207,6
%	85,8	80,3	82,5	84,3	84,7	87,2	88,1	89,8	89,3

15. Nota: Se mantuvo un valor constante de 3 en el pH en el recipiente de reacción de la segunda etapa durante la serie del ensayo de referencia 4.

20. La figura 3 ilustra un gráfico que representa la interrelación del valor pH a que se mantuvo el recipiente de reacción de la primera etapa, con la cantidad de NCl_3 formada, correspondiente a la segunda línea de la tabla 5.

25. Por este ensayo de referencia, se observó que, dividiendo la reacción de cloración en dos etapas, y manteniéndose el pH del reactivo líquido durante la primera etapa de la reacción a un valor superior a 9 y el de la segunda etapa a un valor de 3, se produce ácido triclorocianúrico con la formación de una pequeña cantidad de NCl_3 y un excelente rendimiento.

30.



14 SEP. 1966

Dato de referencia 5

Este ensayo de referencia es tal que, en virtud del mismo, se descubrió que puede reducirse la formación de NCl_3 disminuyendo la cantidad de agua para preparar la solución acuosa de cianurato trisódico.

Se efectuó una serie de ensayos análogamente al ensayo de referencia precedente. El segundo recipiente de reacción se mantuvo a un pH de 3 mientras el recipiente de reacción de la primera etapa tenía un pH de 6 y el ensayo se repitió también para unos pH de 8, 10 y 12 en lugar del valor 6 del recipiente de reacción de la primera etapa. En cada uno de estos cuatro casos, se varió la cantidad de agua para preparar la solución acuosa de cianurato trisódico; se usaron de 7,5 a 20 veces de agua para una cantidad unitaria de ácido cianúrico. Seguidamente se indican los resultados de esta serie del ensayo.

20. Tabla 6

Interrelación entre la cantidad de agua usada y la formación NCl_3 .

pH en el recipiente de reacción de la primera etapa		6	8	10	12
Cantidad de agua por	7,5	---	---	0,91	0,83
cantidad unitaria de	10,0	---	---	1,03	0,91
ácido cianúrico	12,5	---	3,05	1,17	1,00
	15,0	5,1	3,2	1,30	1,10
	17,5	5,35	3,34	1,43	1,24
	20,0	5,60	3,53	1,59	1,37



Tabla 7

Interrelación entre la cantidad de agua usada y el rendimiento.

pH en el recipiente de reacción de la primera etapa		6	8	10	12
Cantidad de agua por	7,5 veces	---	---	91,3	92,7
cantidad unitaria de	10,0	---	---	90,8	92,0
ácido cianúrico	12,5	---	86,2	89,4	90,6
	15,0	82,5	84,7	88,1	89,3
	17,5	81,0	83,3	86,7	88,0
	20,0	79,6	82,0	85,3	86,5

Nota: En las dos tablas anteriores, ---

15. indica datos no disponibles debido a cristalización.

Por este ensayo de referencia, se descubrió que, reduciendo la cantidad de agua usada, se disminuye la formación de NCl_3 y se mejora también el rendimiento. Sin embargo, en el caso en que el va
20. lor pH de la primera etapa de reacción se mantiene a un nivel inferior a 9, se separan muchos cristales de acuerdo con la cloración, de manera que resulta imposible operar. Por consiguiente, es imposible re
ducir la cantidad de agua sustancialmente.

25. Esta invención se ha completado sobre la base de los nuevos hechos clarificados como resultado de los anteriores ensayos de referencia y otros muchos experimentos repetidos.

El procedimiento de producción de ácido
30. triclorocianúrico de acuerdo con esta invención com



24 SEP. 1944

- prende, para la producción de ácido triclorocianúri
co mediante cloración de ácido cianúrico en un me-
dio acuoso, las operaciones de (1) añadir el ácido
cianúrico un hidróxido de un metal como agente alca
5. lino, que es necesario para la producción de ácido
triclorocianúrico, (2) dividir la reacción de clora
ción en dos etapas, manteniéndose el pH del reacti-
vo líquido superior a 9 durante la primera etapa e
inferior a 4 durante la segunda, (3) mantener la tem
10. peratura del reactivo líquido entre el punto de con
gelación y 40^oC, (4) efectuar la cloración por un
procedimiento de cargas o continuo en la primera eta
pa de la reacción y de tipo continuo en la segunda
etapa, (5) completar la cloración pasando el reacti
15. vo líquido a través de un recipiente de reacción en
la primera etapa y por otro recipiente en la segun-
da, y (6) separar un precipitado de una mezcla forma
da por la reacción.

- En virtud de este procedimiento, no solo
20. resulta posible efectuar la operación en condiciones
de extremada seguridad y sencillez, eliminándose así
el peligro de explosión al restringirse la formación
del peligroso NCl_3 , sino que además la producción de
ácido triclorocianúrico puede acentuarse hasta un
25. 90%, que puede compararse con el 75 % aproximadamen
te conseguido por el procedimiento del arte anterior,
de manera que este procedimiento es extremadamente
importante desde un punto de vista comercial.

- Los estudios relacionados con el arte an-
30. terior ya descritos para compararlos con esta invenu



24 SEP. 1968

ción y explicar la base de la misma, se comprenderán mejor por los expertos en el arte con referencia a los siguientes dibujos, en los cuales:

5. La figura 1 ilustra un gráfico que representa la interrelación entre la cantidad de NCl_3 en el reactivo líquido a diversos pH sucesivamente cambiados.

10. La figura 2 ilustra un gráfico que representa la interrelación entre la cantidad de NCl_3 en el reactivo líquido a diversos pH, respecto a lo cual se efectuaron análogamente varios ensayos; y


15. La figura 3 ilustra un gráfico que representa la interrelación entre la cantidad de NCl_3 en el reactivo líquido a varios pH, sucesivamente cambiados a través de una serie de ensayos de la operación de la primera etapa de la reacción dividida en dos etapas.

EJEMPLO 1

20. En este ejemplo, se produjo ácido triclorocianúrico utilizándose como agente alcalino sosa cáustica, manteniéndose el recipiente de reacción para la primera etapa a un pH de 9,5 y a un valor de 4 en la segunda etapa.

25. Se preparó una solución acuosa de cianurato trisódico disolviendo 15 moles de sosa cáustica y 5 moles de ácido cianúrico en 9,7 litros de agua. Se usaron dos recipientes de reacción como los utilizados en el dato de referencia 1 para la primera etapa de la reacción y para la segunda, respectivamente.
30. Se introdujo en cada recipiente 0,5 litros

24 SEP. 1988



- de agua, ajustándose a una temperatura de 10 a 15°C. El agua contenida en el recipiente de la primera etapa de reacción se ajustó a un pH de 9,5 y el del recipiente de la segunda etapa a un pH de 4 mediante admisión de una cantidad de solución de cianurato trisódico y de cloro gaseoso en tales recipientes.
5. Luego se cargó total y continuamente la solución de cianurato trisódico en el recipiente de reacción de la primera etapa. Se introdujo también cloro gaseoso de la manera indicada seguidamente. El reactivo líquido clorado fué pasado parcialmente al recipiente de reacción de la segunda etapa. con lo que se formó continuamente una lechada de ácido triclorocianúrico. Se suministró cloro gaseoso al recipiente de reacción de la segunda etapa, de tal manera que el pH del recipiente se mantuviese en 4. Se retiró cloro gaseoso no absorbido del segundo recipiente de reacción y se suministró al primero, junto con una cantidad de cloro gaseoso fresco, como anteriormente se indica. Tal cloro gaseoso fué admitido en el primer recipiente de reacción de tal manera que el pH del mismo se mantuviese en 9,5. La lechada del segundo recipiente fué parcialmente retirada del mismo, de manera continua.
10. 15. 20. 25. El ácido triclorocianúrico y el NCl_3 obtenidos fueron tratados como en el ensayo de referencia 1.
30. El NCl_3 formado pesaba 1,42 g por cada mol de ácido cianúrico, se produjeron 203,9 g de ácido triclorocianúrico, con un contenido en cloro efectivo



24 SEP. 1963

vo del 90,6 %; en consecuencia, el rendimiento fué del 67,7 %.

EJEMPLO 2

5. En este ejemplo se produjo ácido tricloro cianúrico manteniéndose el recipiente de reacción de la primera etapa a un pH de 11 y de 3 en el recipiente de la segunda etapa:

10. Se preparó una solución acuosa de cianurato trisódico disolviendo 15 moles de sosa cáustica y 5 moles de ácido cianúrico en 6,5 litros de agua. Se usaron dos recipientes de reacción similares a los empleados en el ejemplo precedente. Los pH de los dos recipientes se ajustaron en 11 y 3, respectivamente, manteniéndose en tales valores durante
15. toda la operación. Se produjo así ácido triclorocianúrico, que se trató análogamente al ejemplo precedente.

20. Los resultados, convertidos en valores por mol de ácido cianúrico, fueron como sigue: la formación de NCl_3 fué de 0,98 g; la producción de ácido triclorocianúrico, de 212,5 g, en el que había un cloro efectivo del 90,3 %. En consecuencia, el rendimiento fué del 91,3 %.

EJEMPLO 3

25. En este ejemplo se produjo ácido tricloro cianúrico análogamente al procedimiento del ejemplo 2, pero usando potasa cáustica como agente alcalino.

30. Se preparó una solución acuosa de cianurato tripotásico disolviendo 15 moles de potasa cáustica y 5 moles de ácido cianúrico en 6,5 litros de



agua. La reacción de cloración se realizó en condiciones similares a las del ejemplo 2. Los resultados, convertidos en valores por mol de ácido cianúrico, fueron como sigue: la formación de NCl_3 fué de 1,01 g; la producción de ácido triclorocianúrico, de 212,1 g, cuyo cloro efectivo era del 90,4 %. En consecuencia, el rendimiento fué del 91,2 %.

EJEMPLO 4

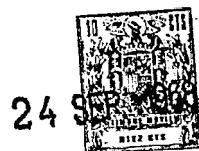
En este ejemplo se produjo ácido tricloro cianúrico efectuándose la primera etapa de la reacción por cargas y manteniéndose a un pH superior a 9 y la segunda reacción en forma continua a un pH inferior a 4.

Se preparó una solución acuosa de cianurato trisódico disolviendo 15 moles de sosa cáustica y 5 moles de ácido cianúrico en 8 litros de agua.

Se colocaron 2 litros de la solución en el recipiente de reacción de la primera etapa y 0,5 litros de agua en el segundo recipiente. Se ajustaron las temperaturas de estos recipientes a 10 a 15°C, respectivamente. Los pH de la primera y segunda etapas se ajustaron a 12 y 3, respectivamente, mediante cloro. La primera etapa de la reacción se llevó a cabo sobre la solución suministrada por cargas, mientras se retiraba de modo continuo el reactivo líquido formado, suministrándose al segundo recipiente de reacción, donde se produjo una lechada, de ácido triclorocianúrico, La lechada producida fué parcial y contianuamente retirada del mismo. Debido a esta manera de operar, el pH mantenido en 12



- en el recipiente de reacción de la primera etapa pa
sa primeramente a 9 debido al progreso de la clora
ción y a la reducción de la cantidad del reactivo
líquido. Cuando se disminuye a 9 el pH, se pasa
5. la solución fresca de cianurato trisódico al primer
recipiente de reacción, de manera que el pH se res
tablezca en 12, pudiéndose variar así dicho valor
entre 12 y 9 repetidamente. Mientras tanto, se man
tuvo el pH en el segundo recipiente a un nivel infe
rior a 4 mediante ajuste del suministro de cloro. El
10. cloro no absorbido del segundo recipiente fué dirigi
do al primero junto con cloro fresco. El ácido tri
clorocianúrico y el NCl_3 obtenidos fueron tratados
como en el ejemplo precedente.
15. Convirtiéndose en valores por mol de áci
do cianúrico, se produjeron 1,16 g de NCl_3 y 208 g
de ácido triclorocianúrico, con un contenido en cloro
efectivo del 89,8 %. En consecuencia, el rendimiento
fué del 89,4 %.
20. EJEMPLO 5
- En este ejemplo, se efectuó la primera eta
pa de la reacción por cargas a fin de disminuir el
pH a 10. El reactivo líquido obtenido por la prime
ra etapa de la reacción fué luego clorado continua
mente, manteniéndose el pH en 3,5, para producir áci
do triclorocianúrico.
25. Se coloraron 2 litros de una solución de
cianurato trisódico como se describe en el ejemplo
4, en un recipiente como el utilizado en los ejemplos
precedentes. Se ajustó la temperatura de la solución
- 30.



entre 10 y 15°C, y se admitió cloro gaseoso en la solución a razón de 2 litros por minuto a fin de disminuir el pH. Cuando el pH hubo descendido a 10, se retiró del recipiente el reactivo líquido. Repitiendo como anteriormente se indica, se cloró toda la solución teniendo el reactivo líquido un pH de 10. se cargó el recipiente de reacción vacío con 0,5 litros de agua, cuyo pH se ajustó en 3,5. Se suministraron al agua continuamente cloro gaseoso y reactivo líquido, efectuándose el suministro del primero a razón de 1 litro por minuto, de tal manera que el pH del reactivo líquido se mantuviese en 3,5, para clorar adicionalmente tal reactivo, dando una lechada de ácido triclorocianúrico. Retirando la suspensión del recipiente, se obtuvo el producto tratándolo análogamente a como se hizo en el ejemplo precedente.

Convertidos en valores por mol de ácido cianúrico, se formaron 1,13 g de NCl_3 y se produjeron 209,2 g de ácido triclorocianúrico, con un 90,5 % de cloro efectivo. En consecuencia, el rendimiento fué del 89,9 %.

EJEMPLO 6

En este ejemplo se utilizaron en lugar del cianurato trisódico una lechada de ácido cianúrico y una solución de sosa cáustica.

Se formaron una lechada preparada por adición de 5 moles de ácido cianúrico a 4,7 litros de agua y una solución preparada por disolución de 15 moles de sosa cáustica en 5 litros de agua.



5. La reacción de cloración se realizó análogamente al ejemplo 1, pero se utilizaron la solución y la lechada citadas, en lugar del cianurato trisódico, cuya proporción era de 1 mol de lechada de ácido cianúrico por 5 moles de solución de sosa cáustica. Todas las demás condiciones fueron similares a las del ejemplo 1.

10. Convirtiéndose en valores por mol de ácido cianúrico, se formaron 1,34 g de NCl_3 y se produjeron 208 g de ácido triclorocianúrico, cuyo cloro efectivo era del 90,1 %. En consecuencia, el rendimiento fué del 88,2 %.

EJEMPLO 7

15. A fin de responder a una petición, se produjo ácido triclorocianúrico con menos cloro efectivo. A tal fin, se usó una menor cantidad de sosa cáustica en proporción con la cantidad de ácido cianúrico usada.

20. Se formaron una lechada preparada por adición de 5 moles de ácido cianúrico a 4,7 litros de agua y una solución preparada por disolución de 14 moles de sosa cáustica en 5 litros de agua.

25. La reacción de cloración se realizó usando la lechada y la solución en lugar del cianuro trisódico del ejemplo 1. El recipiente de reacción de la primera etapa se cargó con la lechada y la solución, continuamente, a razón de 8 moles de sosa cáustica por mol de ácido cianúrico. Las demás condiciones fueron similares a las del ejemplo 1.

30. Convertidos en valores por mol de ácido

24 SEP. 1968



cianúrico, los resultados incluyeron la formación de 0,94 g de NCl_3 y la producción de 201 g de ácido triclorocianúrico, con un 86,5 % de cloro efectivo. En consecuencia, el rendimiento fué del 86,5 %.

5. Aunque hemos mostrado y descrito ciertas versiones específicas de nuestra invención, consideramos que pueden efectuarse muchas modificaciones. Por consiguiente, nuestra invención no deberá restringirse en modo alguno, salvo en la medida exigida por el arte anterior o por el espíritu de las ad juntas reivindicaciones.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente, acogiéndose
20. por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE
25. ACIDO TRICLOROCIANURICO"; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª.- Procedimiento para la producción de ácido triclorocianúrico, mediante cloración de ácido cianúrico en un medio acuosos, caracterizado por que comprende preparar una lechada o una solución



- que contenga ácido cianúrico y álcali cáustico; cargar una primera zona de reacción de cloración, con la lechada o solución citadas, junto con cloro gaseoso, en forma discontinua o continua, manteniéndose el pH del reactivo líquido a un valor superior a 9 y manteniéndose siempre su temperatura a un nivel comprendido entre el punto de congelación y 40°C, a fin de reaccionar el citado reactivo líquido con cloro; retirar el reactivo líquido resultante parcial y continuamente de dicha zona; cargar una segunda zona de reacción de cloración con el citado reactivo líquido retirado anteriormente, junto con cloro gaseoso adicional, de manera continua, manteniéndose siempre el pH del reactivo líquido últimamente citado a un nivel inferior a 4 y conservándose siempre su temperatura a un nivel comprendido entre el punto de congelación y 40°C, a fin de reaccionar el reactivo líquido últimamente citado con el cloro también últimamente mencionado; retirar el reactivo líquido resultante parcial y continuamente de la última zona referida, y separar cristales de ácido trichlorocianúrico precipitados del reactivo líquido retirado, últimamente mencionado.
5. el pH del reactivo líquido a un valor superior a 9 y manteniéndose siempre su temperatura a un nivel comprendido entre el punto de congelación y 40°C, a fin de reaccionar el citado reactivo líquido con cloro; retirar el reactivo líquido resultante parcial y continuamente de dicha zona; cargar una segunda zona de reacción de cloración con el citado reactivo líquido retirado anteriormente, junto con cloro gaseoso adicional, de manera continua, manteniéndose siempre el pH del reactivo líquido últimamente citado a un nivel inferior a 4 y conservándose siempre su temperatura a un nivel comprendido entre el punto de congelación y 40°C, a fin de reaccionar el reactivo líquido últimamente citado con el cloro también últimamente mencionado; retirar el reactivo líquido resultante parcial y continuamente de la última zona referida, y separar cristales de ácido trichlorocianúrico precipitados del reactivo líquido retirado, últimamente mencionado.
10. y continuamente de dicha zona; cargar una segunda zona de reacción de cloración con el citado reactivo líquido retirado anteriormente, junto con cloro gaseoso adicional, de manera continua, manteniéndose siempre el pH del reactivo líquido últimamente citado a un nivel inferior a 4 y conservándose siempre su temperatura a un nivel comprendido entre el punto de congelación y 40°C, a fin de reaccionar el reactivo líquido últimamente citado con el cloro también últimamente mencionado; retirar el reactivo líquido resultante parcial y continuamente de la última zona referida, y separar cristales de ácido trichlorocianúrico precipitados del reactivo líquido retirado, últimamente mencionado.
15. citado a un nivel inferior a 4 y conservándose siempre su temperatura a un nivel comprendido entre el punto de congelación y 40°C, a fin de reaccionar el reactivo líquido últimamente citado con el cloro también últimamente mencionado; retirar el reactivo líquido resultante parcial y continuamente de la última zona referida, y separar cristales de ácido trichlorocianúrico precipitados del reactivo líquido retirado, últimamente mencionado.
20. quido resultante parcial y continuamente de la última zona referida, y separar cristales de ácido trichlorocianúrico precipitados del reactivo líquido retirado, últimamente mencionado.

25. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como álcali cáustico se emplea un miembro seleccionado del grupo consistente en sosa cáustica y potasa cáustica.

30. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se caracteriza porque como álcali cáustico se emplea una mezcla de sosa cáustica y po



tasa cáustica.

5. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la citada carga de la primera zona de reacción de cloración con una lechada o una solución que contiene ácido cianúrico y álcali cáustico, se realiza con una lechada o solución de un cianurato metálico alcalino.

10. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la primera zona de reacción de cloración, se carga con el ácido cianúrico y el álcali cáustico mencionados, separadamente entre sí.

15. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad del referido álcali cáustico a cargar es de 2,6 a 3,2 veces, la cantidad de ácido cianúrico a cargar, en relación molar, de acuerdo con la cantidad de cloro efectivo de dicho ácido triclorocianúrico a producir de acuerdo con determinado requisito.

20. 7ª.- Procedimiento para la producción de ácido triclorocianúrico; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

SHIKOKU KASEI KOGYO COMPANY LIMITED.

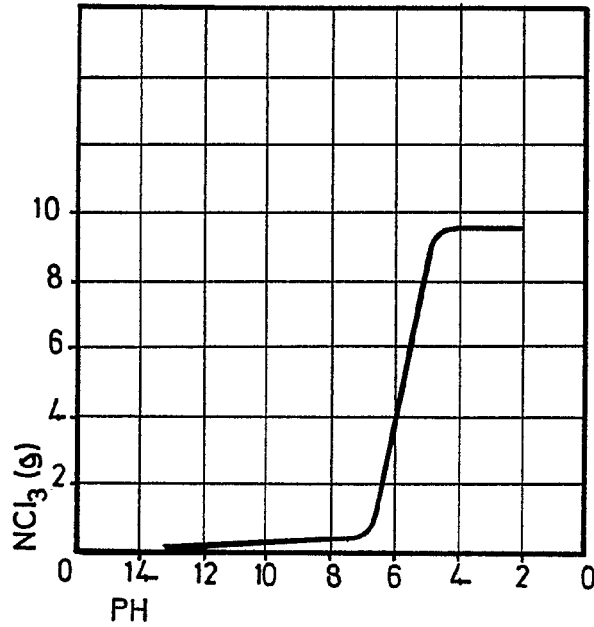
24 SEP. 1968

A. GOMEZ ACEBO Y MODEI
Firmado: F. Hernández Ruiz

350411

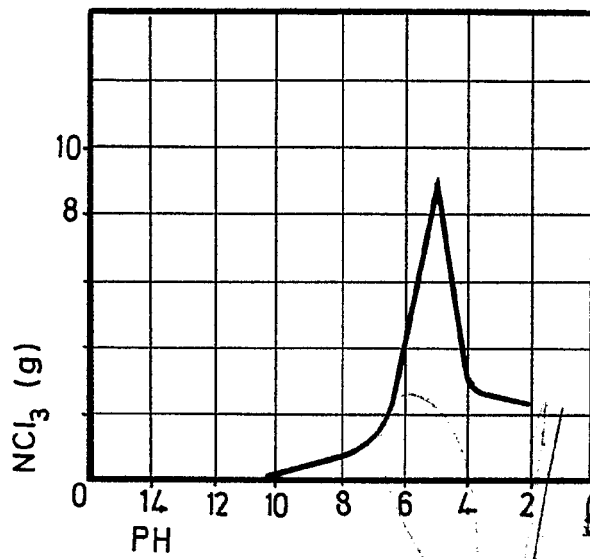


FIG. 1



ESCALA
VARIABLE

FIG. 2



24 SEP 1962

LABORATORIO DE INVESTIGACIONES Y DESARROLLO

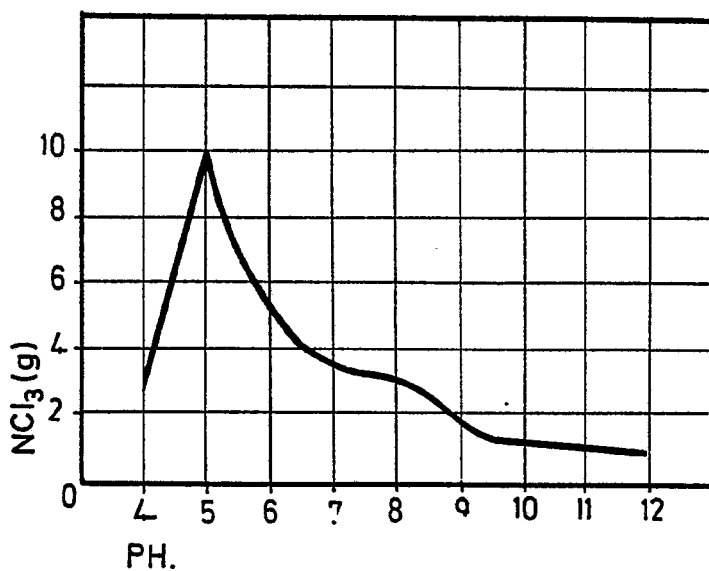
39441



24 SEP 1968

FIG. 3

ESCALA
VARIABLE



24 SEP 1968

Madrid

GOMEZ ACERO Y MODE

Exp. Fundador: E. Hernández Rola