

08862



PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 14 017-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de cloruro de cianógeno puro.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de cloruro de cianógeno anhidro a partir de ácido cianhídrico gaseoso y cloro gaseoso.

Ya se conoce la obtención de cloruro de cianógeno
5. por introducción de cloro en ácido cianhídrico acuoso,



pero de esta manera se obtiene un cloruro de cianógeno tan húmedo que como impurezas aún contiene cloro y ácido cianhídrico y el producto secundario cloruro de hidrógeno, lo que hace necesaria una costosa purificación (véase la patente inglesa nº 601.701).

5.

Si bien mediante el reciclado de la solución acuosa del ácido cianhídrico se obtiene un cloruro de cianógeno húmedo más puro, éste, para la ulterior elaboración, se ha de secar adicionalmente (patente alemana 827.358).

10.

También la reacción descrita en la patente francesa 1.556.676, según la cual una mezcla gaseosa de cloro y ácido cianhídrico se hace reaccionar en un recinto de reacción en el que simultáneamente se pulveriza agua, es en principio el mismo procedimiento.

15.

Todos estos procedimientos tienen la seria desventaja de que como producto secundario se obtiene un ácido clorhídrico acuoso diluido que, además, contiene las sustancias venenosas cloruro de cianógeno y ácido cianhídrico; esto exige costosas etapas de elaboración y de purificación con objeto de lograr un efluente residual que corresponda a las necesidades de la protección del ambiente.

20.

Por la publicación de la solicitud de patente alemana 1.767.004 se conoce además que el hacer reaccionar cloro líquido con ácido cianhídrico proporciona cloruro de cianógeno, pero como productos secundarios se obtienen siempre cloruro de cianurilo y cloruro de cianógeno tetramérico. Además, el calor de reacción que se presenta es difícil de evacuar, razón por la que el procedimiento no se aplica en la industria.

25.

También, ya se conocen procedimientos catalíticos heterogéneos que parten de ácido cianhídrico gaseoso y gas cloro;

30.



5. estos conducen, sin embargo, a una mezcla de poco cloruro de cianógeno y grandes cantidades de productos de polimerización, especialmente cloruro de cianurilo. Por lo tanto, estos sólo se pueden emplear cuando se tenga la intención de producir productos secundarios del cloruro de cianógeno (patente US 2.965.642).
10. Todos los procedimientos para la obtención de cloruro de cianógeno van por lo tanto acompañados de serias desventajas y no son adecuados para la obtención de cloruro de cianógeno puro, libre de cloruro de cianurilo.
15. Sorprendentemente, se ha descubierto que se obtiene cloruro de cianógeno puro, libre de agua y de cloruro de cianurilo, si ácido cianhídrico y gas cloro se conducen, a temperaturas entre 500° y 700° C, a través de un catalizador de carbón activo y los productos de reacción, el cloruro de cianógeno y el cloruro de hidrógeno, se separan en forma en si conocida.
20. La realización del procedimiento según la presente invención resulta especialmente sorprendente, ya que por la patente alemana 842.067 es sabido que el cloruro de cianógeno seco, debido al carbón activo, se polimeriza, a temperaturas superiores a 200° C, catalíticamente a cloruro de cianurilo. Asimismo se conoce, por la patente US 2.965.642 antes citada, que la reacción de cloruro de cianógeno gaseoso y gas cloro da cloruro de cianurilo en un carbón activo de un volumen de poros, determinado a temperaturas de 350° C, de como mínimo, preferentemente 400 a 470° C. La patente americana 3.312.697 describe como especialmente ventajoso un ligero exceso, preferentemente aproximadamente de un 5 % en peso de cloro y una
25. superficie específica del carbón activo superior a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$
- 30.



(medido según BET) y que conduce a una conversión superior al 95 % de cloruro de cianógeno a cloruro de cianurilo. Por lo tanto, justamente la falta de cloruro de cianurilo en el cloruro de cianógeno formado es lo especialmente sorprendente del procedimiento de la presente invención.

5.

Las temperaturas de reacción mas adecuadas para el procedimiento de la presente invención se encuentran entre aproximadamente 500 y 700°C. Se trabaja con preferencia en la zona de temperaturas entre unos 550 y 650°C, especialmente entre 580 y 625°C. Se da especial preferencia a una temperatura de reacción de unos 600°C. Por debajo de unos 500°C se puede detectar, en el producto de reacción, la presencia de productos de polimerización, especialmente cloruro de cianurilo y cloruro de cianógeno tetramérico, mientras que por encima de unos 700°C disminuye el rendimiento.

10.

15.

Los carbones activos que se emplean como catalizadores en el procedimiento de la presente invención tienen una superficie específica (medido según BET (J. Amer. Chem. Soc. 60, (1938) 309)) de 800 a 1100, preferentemente de 900 a 1050 m²/g. Se obtienen, por ejemplo, por molturación de un carbón activo con una granulometría de 4 mm; por ejemplo se ha hallado para un carbón activo molturado a una granulometría de 0,4 a 0,5 mm, una superficie BET de unos 1038 m²/g y para uno molturado a una granulometría de 1,5 a 2,0 mm, una de 965 m²/g.

20.

25.

Por lo general, los tiempos de contacto del gas de reacción se encuentran, con referencia al volumen a granel del catalizador, entre unos 0,02 a unos 2,0 segundos, preferentemente entre unos 0,2 a unos 0,5 segundos. Los tiempos de residencia más cortos o más largos pueden conducir a una

30.



disminución del rendimiento y a la formación de productos secundarios.

5. Los gases de partida, ácido cianhídrico y cloro, se emplean en una proporción molar de 1:1 aproximadamente, preferentemente con un reducido exceso de cloro, pero tampoco un mayor exceso de cloro es perjudicial; por el contrario, se debe evitar un exceso de ácido cianhídrico.

10. El gas de reacción que abandona el recinto de reacción se puede purificar en forma conocida de las partículas de catalizador arrastradas y ser separado en sus componentes, por ejemplo, por licuefacción total y destilación fraccionada o por licuefacción fraccionada.

15. El procedimiento de la presente invención se puede realizar también bajo presión mas elevada, pero por lo general se trabajará sin presión alguna, es decir, los gases de partida se alimentan bajo la presión que es necesaria para mantener los tiempos de residencia seleccionados y vencer la resistencia a la corriente de los aparatos.

20. Mediante los ejemplos siguientes se ha de explicar en principio el procedimiento según la presente invención. Los dispositivos de transporte, dosificación y mezcladores (por ejemplo, bombas y válvulas), dispositivos de refrigeración y de calefacción, dispositivos separadores (por ejemplo, columnas) empleados para la realización del procedimiento de la presente invención, ya se conocen en las mas distintas formas de ejecución y pertenecen al actual estado de la técnica. Asimismo es posible y se conoce por el especialista la forma mas conveniente de unirlos entre ellos a grupos de aparatos para la realización del procedimiento en distintas formas y tamaños.

25.

30.



Ejemplo 1

5. a) En el reactor de ensayo descrito a continuación se introducen 28 cm³ de carbón activo (superficie específica según BET 1000 m²/g) y, bajo nitrógeno, se calienta durante 1 hora a 600°C. A continuación se alimenta el reactor durante 11 horas, y a la misma temperatura, con 1,6 moles/hora de ácido cianhídrico anhidro gaseoso y 1,67 moles/hora de gas cloro seco. Con una conversión del 100 % del ácido cianhídrico se logra un rendimiento por volumen/tiempo de 49 moles de cloruro de cianógeno por hora y litro de volumen de catalizador.

10. b) El reactor de ensayo empleado como ejemplo se componía de un horno de cuarzo termoestabilizado de 20 mm de diámetro y 300 mm de longitud. Los productos de partida gaseosos se dosificaron por el extremo inferior, el producto de reacción se evacuó por el extremo superior del tubo y se analizó espectrofotométricamente por rayos infrarrojos. Por medición de las bandas C-H a 710 cm⁻¹ y de las bandas C-N en 2210 cm⁻¹ se determinó cuantitativamente el contenido en cloruro de cianógeno y ácido cianhídrico residual.

Ejemplo 2

25. Según el ejemplo 1, se emplearon 15 cm³ del mismo catalizador y el reactor se alimentó durante 3 horas con 2,13 moles/hora de ácido cianhídrico y 2,24 moles/hora de cloro. Con una conversión al 98 % de ácido cianhídrico, ascendió el rendimiento por volumen-tiempo a 126 moles de cloruro de cianógeno por hora y litro de volumen del catalizador.

Ejemplo 3

30. Según el ejemplo 1, se emplearon 55 cm³ del mismo catalizador y el reactor se alimentó durante 1 hora con 1,52 moles/hora de ácido cianhídrico y 1,67 moles/hora de cloro.



5. les/hora de ácido cianhídrico y 1,67 moles/hora de gas cloro a 500°C. Con una conversión del 100 % del ácido cianhídrico, ascendió el rendimiento por volumen-tiempo a 19,3 moles de cloruro de cianógeno por hora y litro de volumen de catalizador.

Ejemplo 4

10. Según el ejemplo 1, se emplearon 29 cm³ del mismo catalizador y el reactor se alimentó durante 30 minutos con 2,13 moles/hora de ácido cianhídrico y 2,24 moles/hora de gas cloro, a una temperatura del reactor de 600°C. Con una conversión al 100 % del ácido cianhídrico, ascendió el rendimiento por volumen-tiempo a 66,7 moles de cloruro de cianógeno por hora y litro de volumen del catalizador.

Ejemplo 5

15. Según el ejemplo 1, se emplearon 15 cm³ del mismo catalizador y el reactor se alimentó durante 85 minutos con 2,66 moles/hora de ácido cianhídrico y 2,70 moles/hora de gas cloro a una temperatura del reactor de 600°C. Con una conversión al 97 % del ácido cianhídrico ascendió el rendimiento por volumen-tiempo a 157 moles de cloruro de cianógeno por hora y litro de volumen de catalizador.

- N O T A -

25. 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, presentada en Alemania, con fecha 23 de noviembre de 1971, bajo el número P 21 57 973.7, acogiéndose por lo tanto a los benefi-

30.



cios 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 OBTENCION DE CLORURO DE CIANOGENO PURO; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª.- Procedimiento para la obtención de cloruro de cianógeno puro, libre de agua y de cloruro de cianurilo; caracterizado porque comprende conducir ácido cianhídrico gaseoso y gas cloro, a temperaturas entre 500° y 700°C, a través de un catalizador de carbón activo, y los productos de reacción, cloruro de cianógeno y cloruro de hidrógeno.

10.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja en la zona de temperaturas entre 550° y 650°C.

15.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se trabaja a temperaturas entre 580° y 625°C.

20.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se trabaja a una temperatura de unos 600°C.

25.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el carbón activo empleado como catalizador tiene una superficie específica (medido según BET) de 800 a 1100 m²/g.

30.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el carbón activo empleado como catalizador tiene una superficie específica (medido según BET) de 900 a 1050 m²/g.

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el tiempo de residencia del gas de reac



ción, referido al volumen a granel del catalizador, asciende a unos 0,02 a 2,0 segundos.

5. 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los tiempos de residencia del gas de reacción, referido al volumen a granel del catalizador, se encuentra entre unos 0,2 y 0,5 segundos.

9ª.- Procedimiento para la obtención de cloruro de cianógeno puro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 9 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

22 NOV. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
p. p. Firmados L. García Forcadell