

414759

PATENTE DE INVENCION

FMC No. 1550.

414.759



COFF

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PRODUCCION DE
DICLOROISOCIANATO SODICO DIHIDRATADO.

=====

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en
633 Third Avenue, New York, New York 10017, EE.UU. de A.

=====

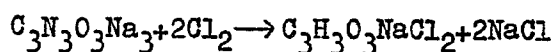
Esta invención proporciona un procedimiento con-
tinuo para la producción de dicloroisocianurato sódico di-
hidratado sin coproducción significativa de cloruro sódico
en el mismo medio acuoso.

5. El proceso descrito en la Patente USA No.3.035.056

414759
- 2 -

produce dicloroisocianurato sódico dihidratado mediante la cloración de isocianurato trisódico con cloro. La producción de dicloroisocianurato sódico dihidratado a partir de isocianurato trisódico y cloro, procede de acuerdo con la reacción:

5.



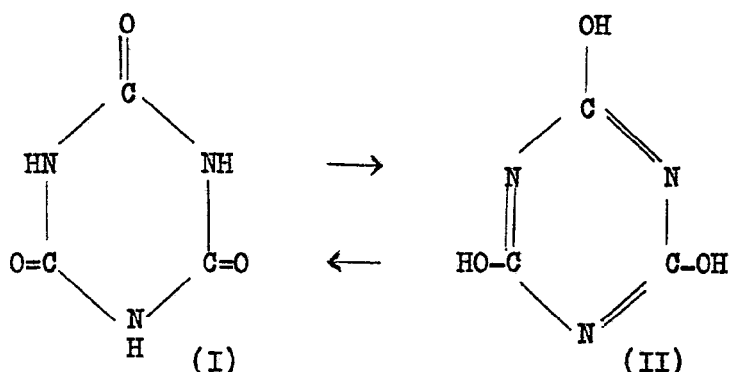
- Esta reacción se traduce en la producción de dicloroisocianurato sódico y cloruro sódico. La presencia de cloruro sódico en un dicloroisocianurato sódico es indeseable ya que interfiere con la estabilidad del dicloroisocianurato dihidratado. Con el fin de obtener continuamente un producto que esté prácticamente libre de cloruro sódico, pueden emplearse en la mezcla de reacción cantidades sustanciales de agua. Sin embargo, si el medio acuoso se recicla después de la separación del dicloroisocianurato sódico dihidratado, entonces el cloruro sódico se acumulará en el medio acuoso independientemente de la cantidad de agua presente al comienzo, debido a que el cloruro sódico se produce continuamente en una proporción de 2 moles de cloruro sódico por mol de dicloroisocianurato sódico dihidratado. Por lo tanto, se requieren grandes cantidades de agua y el medio acuoso no puede reciclarse fácilmente.

- Otro método para producir dicloroisocianurato sódico dihidratado descrito en la Patente británica No. 923.147, que corresponde a la Patente USA No. 3.035.056, comprende clorar un mol de cianurato trisódico con dos moles de ácido tricloroisocianúrico. A pesar de que dicha reacción no produce cantidades significativas de cloruro sódico, requiere una fuente separada de ácido tricloroisocianúrico con el fin de obtener el reactante requerido para el proceso.

25.
30.



- El dicloroisocianurato sódico anhidro se produce de acuerdo con el proceso descrito en la Patente USA No. 3.270.017 especialmente, el proceso de obtención de una sal de ácido dicloroisocianúrico seleccionada del grupo consistente en dicloroisocianurato sódico y dicloroisocianurato potásico, en donde el ácido dicloroisocianúrico y un hidróxido de metal alcalino, elegido del grupo consistente en hidróxido sódico e hidróxido potásico, se hacen reaccionar conjuntamente como una lechada en un medio acuoso mantenido a un pH de 6 a 7 aproximadamente y a una temperatura de 5 a 65°C aproximadamente, para producir una sal de ácido dicloroisocianúrico, se separa la mezcla de reacción en una corriente de producto sustancialmente sólido y en una corriente efluente sustancialmente líquida, se recicla dicha corriente efluente líquida para utilizarse como un medio de reacción acuoso en la renovación de lechadas adicionales de dicho ácido dicloroisocianúrico y un hidróxido de metal alcalino, y se seca dicha corriente de producto sólido para obtener la citada sal del ácido dicloroisocianúrico en un estado practicamente anhidro, cuyo proceso comprende la mejora de clorar dicho medio de reacción acuoso con una cantidad equivalente de cloro necesaria para llevar el pH de dicho medio de reacción acuoso a un valor de 4 en ausencia de reactantes adicionales, con lo cual dicho medio de reacción acuoso es liberado de impurezas que afectan a la estabilidad térmica de los cristales de sal de ácido dicloroisocianúrico producidos en el mismo, recuperándose de la citada mezcla de reacción una sal de ácido dicloroisocianúrico que posee una elevada estabilidad térmica.
- El ácido cianúrico se representa generalmente en dos formas tautoméricas, del siguiente modo:



Los términos ácido dicloroisocianúrico y dicloroisocianurato se refieren al ácido y a la sal respectivamente, en cualquier forma tautomérica.

5. La presente invención proporciona un procedimiento continuo para producir dicloroisocianurato sódico dihidratado, particulado, de libre fluencia, sin la coproducción de cloruro sódico en el mismo medio acuoso, que comprende hacer reaccionar ácido cianúrico, hidróxido sódico (y/o hipoclorito sódico) y cloro, en un primer medio acuoso, para producir
10. una lechada de ácido dicloroisocianúrico; separar el ácido dicloroisocianúrico sólido de la lechada; neutralizar el ácido dicloroisocianúrico sólido con hidróxido sódico, en un segundo medio acuoso, para formar partículas de dicloroisocianurato sódico dihidratado; separar las partículas de dicloroisocianurato sódico dihidratado del segundo medio acuoso;
15. secar las partículas húmedas de dicloroisocianurato sódico dihidratado a una temperatura de 15 a 50°C, para producir dicloroisocianurato sódico dihidratado esencialmente seco; y
20. reciclar el segundo medio acuoso con preferencia a la etapa de neutralización.

La figura es una representación esquemática de la invención. En ella se muestra el proceso para la producción continua de dicloroisocianurato sódico dihidratado a partir de cloro, ácido cianúrico e hidróxido sódico.

25.



- El proceso proporcionado por esta invención puede ser descrito con mayor detalle haciendo referencia a la figura. En un clorador 10 se hacen reaccionar ácido cianúrico, hidróxido sódico y cloro para producir una lechada acuosa 12
5. que contiene ácido dicloroisocianúrico sólido (DGCA). La lechada acuosa se separa en un separador 14 a ácido dicloro-
10. cianúrico sólido 16 y un efluente de salmuera 18 (primer medio acuoso) que normalmente se desecha. El ácido dicloroisocianúrico sólido 16 se neutraliza en el neutralizador 20 con hidróxido sódico. El efluente del neutralizador es una lechada de dicloroisocianurato sódico dihidratado 22 la cual se separa, en el separador 24, en partículas húmedas de dicloroisocianurato sódico dihidratado 26 y en un segundo medio acuoso 28 que contiene dicloroisocianurato sódico disuelto. El
15. dicloroisocianurato dihidratado sólido se seca entonces en el secador 30 para separar el agua sin combinar, a una temperatura de 20 a 50°C, para producir dicloroisocianurato sódico dihidratado seco, esencialmente libre de contaminación con cloruro sódico. El segundo medio acuoso 28 se recicla con preferencia al neutralizador 20. Cualquier acumulación de líquido debido al reciclo, puede corregirse mediante una corriente de purga o mediante evaporación. Además, los problemas de acumulación de líquido pueden evitarse reciclando el segundo medio acuoso al clorador 10.
- 20.
25. Mediante dicho procedimiento, el coproducto indeseable de cloruro sódico, producido en el clorador 10, se separa en el separador 14 y deja el proceso por el efluente de salmuera 18. En contraste, el proceso de la técnica anterior para fabricar un dihidrato a partir de cianuro trisódico y
30. cloro, se traduce en la coproducción de cloruro sódico en el

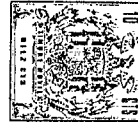


neutralizador 20 y crea problemas tanto con respecto a la pureza del producto como a la estabilidad del mismo, complicando también el reciclaje del segundo medio acuoso.

5. La reacción en el clorador 10 se muestra empleando ácido cianúrico, cloro e hidróxido sódico como reactantes. Sin embargo, puede utilizarse hipoclorito sódico para reemplazar el hidróxido sódico y parte del cloro.

10. Con preferencia, se produce continuamente ácido dicloroisocianúrico a una temperatura de 5 a 45°C, por reacción de hidróxido sódico y ácido cianúrico en una proporción molar de 1,9:1 a 2,1:1 junto con cloro suficiente en un medio acuoso de reacción para resultar en una lechada de producto que tiene un pH de 1,5 a 3,5.

15. Más preferiblemente, la reacción de cloración se realiza continuamente en dos zonas de reacción alimentando una lechada acuosa que contiene ácido cianúrico y unos dos moles de sosa cáustica por mol de ácido cianúrico y una corriente separada de cloro continuamente a una primera zona de reacción acuosa en la cual el pH se mantiene entre 5 y 9
20. y la temperatura entre 5 y 40°C. Una porción de la mezcla de reacción de la primera zona de reacción se extrae continuamente y se alimenta, con más cloro, a una segunda zona de reacción acuosa en la cual el pH se mantiene entre 1,5 y 3,5 y la temperatura entre 5 y 20°C. El producto de reacción que
25. contiene ácido dicloroisocianúrico sólido se extrae continuamente de la segunda zona de reacción. El producto de reacción se separa normalmente de acuerdo con técnicas convencionales de separación sólido-líquido, en ácido dicloroisocianúrico sólido y un efluente líquido (primer medio acuoso).
30. El ácido dicloroisocianúrico sólido se lava preferiblemente



con agua.

- El ácido dicloroisocianúrico sólido (preferiblemente lavado) se enlecha con un segundo medio acuoso y se neutraliza con hidróxido sódico para producir una lechada acuosa que contiene dicloroisocianurato sódico dihidratado.
5. Esta neutralización se efectúa a temperaturas de 5 a 65°C aproximadamente y a un pH de 6 a 7 aproximadamente. Los reactivos se encuentran normalmente en proporciones aproximadamente estequiométricas dentro de esta gama de pH y están en forma de una lechada acuosa que contiene hasta 50 % de sólidos aproximadamente. La lechada acuosa se separa entonces en sus componentes líquidos y sólidos los cuales son referidos como el segundo medio acuoso y dicloroisocianurato dihidratado sólido respectivamente.
- 10.
15. El segundo medio acuoso está saturado esencialmente con dicloroisocianurato disuelto y, por lo tanto, un proceso continuo eficaz requiere la recuperación de estos valores dicloroisocianurato mediante reciclaje o reutilización del segundo medio acuoso. La cantidad de dicloroisocianurato en el segundo medio acuoso depende de la temperatura y, en una operación comercial, la temperatura varía entre 0 y 40°C, lo cual se traduce en concentraciones de dicloroisocianurato comprendidas entre 10 y 25 % aproximadamente en el segundo medio acuoso.
- 20.
25. El dicloroisocianurato sódico dihidratado sólido, después de haberse separado del segundo medio acuoso, es muy puro debido a que prácticamente no hay cloruro sódico en el segundo medio acuoso.
30. El dicloroisocianurato sódico dihidratado, después de haberse separado del segundo medio acuoso, se seca para el



minar por lo menos el 95 % del agua sin combinar empleando un aparato de secado convencional pero a una temperatura crítica de 50°C o inferior, con preferencia de 15 a 50°C. Más preferiblemente, se separa un 99 % o más del agua sin combinar. La presión durante el secado no es crítica, prefiriéndose la presión atmosférica aproximadamente, por conveniencia, si bien es aceptable el empleo de una presión subatmosférica.

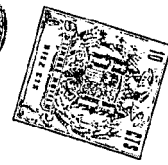
El producto de dicloroisocianurato sódico dihidratado, sólido, puede secarse para separar parte del agua combinada, para obtener una mezcla del dihidrato y monohidrato y/o dicloroisocianurato anhidro. Dicha mezcla producto que tiene un contenido medio en agua superior al 11 %, contiene una cantidad sustancial de dihidrato. La producción de dicha mezcla de producto que contiene más del 11 % de agua constituye la producción de dicloroisocianurato sódico dihidratado como se utiliza el término aquí, aunque están mezcladas con el dihidrato partículas de dicloroisocianurato sódico que tienen menos de dos moléculas de agua de hidratación.

Todas las proporciones empleadas en esta Memoria están basadas en peso a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO

A continuación se ejemplifica la producción de dicloroisocianurato sódico dihidratado comenzando con una cloración continua en dos etapas de ácido cianúrico para producir ácido dicloroisocianúrico seguido por la neutralización del ácido con hidróxido sódico para producir dicloroisocianurato sódico dihidratado y secando a continuación el dicloroisocianurato dihidratado para eliminar el agua sin combinar.

Para la cloración se utilizan dos reactores. Cada



reactor contiene un brazo lateral para el rebose continuo de la lechada de producto. Al reactor de la primera etapa se pasa gas de ventilación procedente del reactor de la segunda etapa. El gas de ventilación del reactor de la primera etapa se pasa a un lavador.

5. El experimento se inicia con un talón de agua en el reactor de la primera etapa. La alimentación de hidróxido sódico-ácido cianúrico se prepara mezclando ácido cianúrico sódico con suficiente solución al 6 % de hidróxido sódico para proporcionar una relación molar de hidróxido sódico/ácido cianúrico de 2,02:1. Esta lechada se alimenta a una velocidad constante de aproximadamente 12 ml/minuto al reactor de la primera etapa junto con la adición separada de suficiente cloro para mantener un pH de 7 en el reactor de la primera etapa.
10. Una vez llenado el reactor de la primera etapa e iniciado el rebose al reactor de la segunda etapa, se alimenta cloro al reactor de la segunda etapa para mantener un pH de 2,5. Los volúmenes de mezcla de reacción en los reactores de la primera y segunda etapa son de aproximadamente 500 y 1.250 ml, de modo que los tiempos de retención medios son de 42 y 104 minutos, aproximadamente, respectivamente.

20. Después de unas 3 horas, ambos reactores se operan en condiciones esencialmente constantes, las cuales son una temperatura de 15°C y un pH de 7,0 y 2,5, respectivamente.
25. Durante el periodo siguiente de 3 horas y 20 minutos, mientras se mantienen estas condiciones, se mide la cantidad de ácido cianúrico alimentado a la primera etapa y el rebose de producto desde el segundo reactor. La lechada de producto se filtra a practicamente la temperatura de operación de 15°C, recuperándose 292 g de producto, sobre una base en se-
- 30.



co. Este producto contiene 71 % de cloro disponible lo que demuestra que era ácido dicloroisocianúrico esencialmente puro. El filtrado (primer medio acuoso) se desecha.

5. La preparación continua de dicloroisocianurato sódico dihidratado se realiza por neutralización, en un tercer reactor, de una lechada acuosa al 20 % en peso de ácido dicloroisocianúrico, producida con el producto de ácido dicloroisocianúrico obtenido anteriormente. La lechada acuosa de ácido dicloroisocianúrico se alimenta al tercer reactor y

10. simultaneamente se alimenta, en este último, una solución al 50 % de hidróxido sódico, en una proporción suficiente para mantener el pH en 6,8. La temperatura de la mezcla de reacción se controla entre 20 y 25°C enfriando la mezcla de reacción en un intercambiador de calor refrigerado con agua. La

15. lechada resultante que contiene dicloroisocianurato sódico sólido dihidratado se separa continuamente y se centrifuga para separar la sal del segundo medio acuoso. El segundo medio acuoso se devuelve al tercer reactor como medio de reacción de compensación.

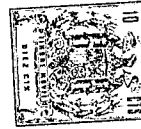
20. La sal húmeda se seca suavemente en una corriente de aire a unos 40°C para separar solo el agua no ligada, dejando esencialmente las dos moléculas de agua ligadas de hidratación. El dihidrato cristalino, blanco, de libre fluencia, resultante, fué ensayado con respecto al cloro disponible (encontrado: 55,2 %, teórico: 55,4 %). En adición, el

25. dihidrato no estaba contaminado con cloruro sódico.

N O T A

=====

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 dos solicitudes de patente presentadas en Norteamérica con los números y fechas siguientes:
5. 252.993 de 15 de mayo de 1.972 y 267.410 de 29 de junio de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PRODUCCION DE DICLOROISOCIANATO SODICO DIHIDRATADO; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1.- Procedimiento continuo para la producción de dicloroisocianurato sódico dihidratado, sin la coproducción de cloruro sódico en el mismo medio acuoso; caracterizado porque comprende clorar ácido cianúrico con suficiente cloro
15. y un álcali seleccionado del grupo consistente en hipoclorito sódico e hidróxido sódico, para producir ácido dicloroisocianúrico sólido en un primer medio acuoso, a un pH de 1,5 a 3,5 y a una temperatura de 5 a 45°C, siendo la relación molar de dicho ácido cianúrico a dicho álcali, del orden
20. de 1,90:1 a 2,1:1; separar el ácido dicloroisocianúrico sólido del primer medio acuoso; neutralizar el ácido dicloroisocianúrico sólido con hidróxido sódico en un segundo medio acuoso, a un pH de 6 a 7 y a una temperatura de 5 a 65°C,
25. para formar partículas de dicloroisocianurato sódico dihidratado; separar las partículas de dicloroisocianurato sódico dihidratado del segundo medio acuoso; reciclar el segundo medio acuoso; y secar las partículas de dicloroisocianurato sódico dihidratado a una temperatura de 15 a 50°C, para separar por lo menos el 95 % del agua sin combinar y producir un
- 30.

mc

414759
- 12 -



producto de dicloroisocianurato sódico dihidratado, particulado, de libre fluencia, esencialmente libre de contaminación con cloruro sódico.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo medio acuoso se recicla a la etapa de neutralización.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo medio acuoso se recicla a la etapa de cloración.

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de secado es del orden de 40°C aproximadamente y por lo menos se separa el 99 % del agua sin combinar.

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque durante el secado, se separa como mínimo el 99 % del agua sin combinar y parte del agua combinada se separa para producir dicloroisocianurato sódico dihidratado mezclado con partículas de dicloroisocianurato sódico que tiene menos de dos moléculas de agua de hidratación, de modo que el contenido en agua de la mezcla sea superior al 11 %.

20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cloración comprende alimentar una corriente de una lechada acuosa, que contiene ácido cianúrico y 2 moles de hidróxido sódico por mol de ácido cianúrico, y una
25. segunda corriente de cloro continuamente a una zona de reacción acuosa en la cual el pH se mantiene entre 5 y 9 y la temperatura entre 5 y 40°C, extraer continuamente una porción de la mezcla de reacción y alimentarla, con cloro adicional, a una segunda zona de reacción acuosa en la cual el pH
30. se mantiene entre 1,5 y 3,5 y la temperatura entre 5 y 20°C

M/E

414753



aproximadamente, extraer continuamente el producto de reacción de la segunda zona de reacción y recuperar el ácido dicloroisocianúrico precipitado del producto de reacción extraído.

5. 7.- Procedimiento continuo para la producción de dicloroisocianato sódico dihidratado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

10. Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1953

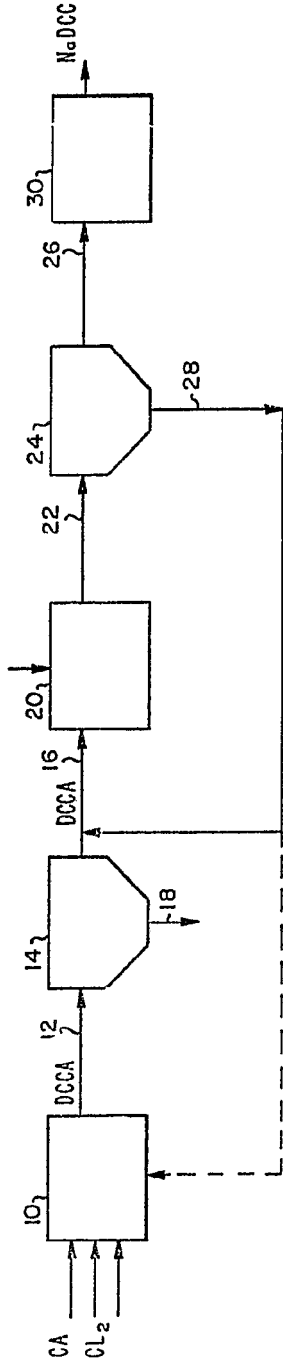
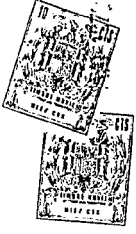
FMC CORPORATION.

J. GOMEZ ACEDO Y RUBEN
Ingenieros de la Guerra Industrial

amc

44739

44739

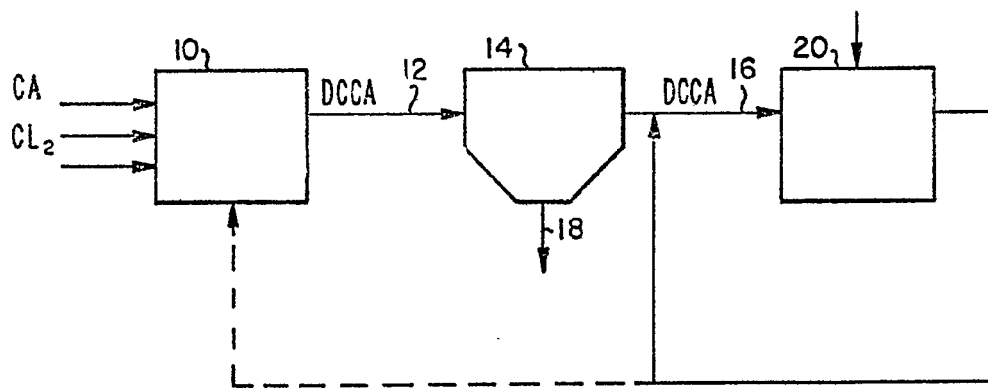


**ESCALA
VARIABLE**

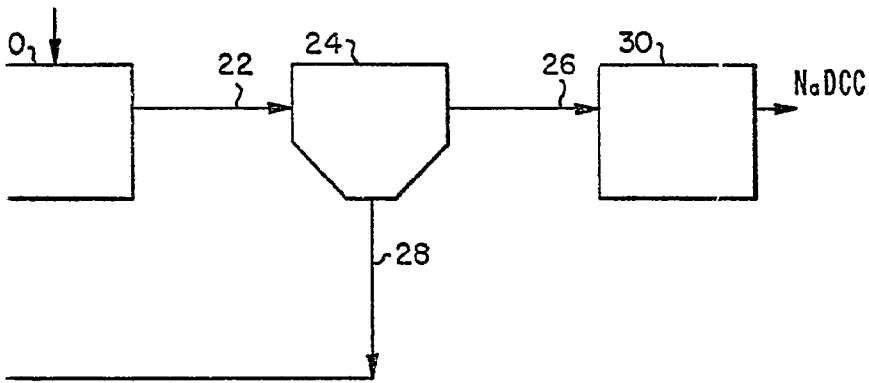
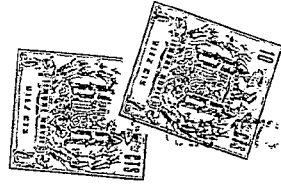
MANEJO

M. GONZALEZ ACEDO Y LINER
E. R. RIVERA L. C. C. S. S. S.

414759



44759



ESCALA
VARIABLE

México, D.F., a los _____ de _____ de 19____
GÓMEZ ADEBO Y MUÑOZ
E. Remedios La García Fernández