

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	1447212		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			21.4.76		

P.- 62.702
PAT/E1
5172 CY

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		P 25 21 580.9-41	15.5.75		Rep.Fed.AL.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO1C		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CLORURO DE CIANOGENO"

71	SOLICITANTE (ES)
	DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Weissfrauenstrasse 9, 6 Frankfurt/Main, República Federal Alemana

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Luc Devlies, Dr. Richard Hendricx, Kurt Henkel, Dr. Norbert Kriebitzsch y Martin Petzold

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

P.- 62.702

La presente invención se refiere a un método para la preparación de cloruro de cianógeno a partir de cianuro de hidrógeno (ácido prúsico) y cloro, en medio acuoso.

El empleo de ácido prúsico y cloro es el modo más frecuentemente utilizado para la preparación de cloruro de cianógeno, y transcurre según la ecuación (1):



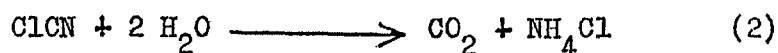
La reacción puede realizarse en fase gaseosa (véase DT-OS 2.154.721), en fase condensada (véase memoria de patente de los Estados Unidos 3.666.427) o en medios líquidos. Como medios líquidos sirven medios orgánicos (véase DT-OS 1.801.311) o también agua.

Preferentemente, la reacción se realiza en medio acuoso, porque ésta puede tener lugar a la temperatura normal o en las proximidades de la temperatura normal y, además, porque no es necesario emplear los líquidos orgánicos relativamente caros, que además son más difíciles de manipular técnicamente que el agua.

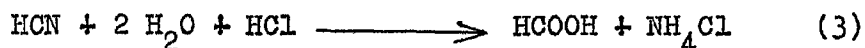
La preparación de cloruro de cianógeno en medio acuoso se describe, por ejemplo, en la memoria de patente alemana 827.358 o en la memoria de patente de los Estados Unidos 3.197.273. En principio, el cianuro de hidrógeno -bien sea en forma de gas, de líquido, de solución acuosa o producido in situ a partir de cianuros y un ácido- se introduce en agua o en ácido clorhídrico diluido. A continuación, se añade cloro gaseoso. La reacción transcurre según la ecuación 1 y el cloruro de hidrógeno que se forma se disuelve en el medio acuoso para dar ácido clorhídrico.

La preparación de cloruro de cianógeno se rea-

liza, preferiblemente, en medio acuoso, pero el cloruro de cianógeno que se forma experimenta, al aumentar la temperatura y/o aumentar la concentración del ácido clorhídrico que se forma simultáneamente, una reacción secundaria, a saber la separación del cloro y la saponificación del grupo nitrilo, lo que conduce, por último, a la formación de cloruro amónico:



Asimismo, el cianuro de hidrógeno contenido en el medio de reacción se saponifica mediante ácido clorhídrico acuoso, con una velocidad de reacción similar y con una dependencia similar de esta velocidad respecto de la temperatura y de la actividad de los iones hidrógeno:



Ambas reacciones significan no sólo una disminución del rendimiento, sino, en condiciones determinadas, también el peligro de la formación de cloruro de nitrógeno explosivo.



De aquí que deba limitarse en lo posible la formación de cloruro amónico.

Es objeto de la invención la limitación de la hidrólisis por disminución del espacio de reacción, es decir la mejora del rendimiento de espacio y tiempo de cloruro de cianógeno.

Se ha encontrado ahora que en la reacción del cloruro de cianógeno a volumen constante, puede mejorarse esencialmente el rendimiento de espacio y tiempo, si en la reacción que transcurre en medio acuoso, se disuelve totalmente la cantidad total del cloro en el medio de reacción

presente, a saber, mediante la utilización de presión.

En comparación con los procedimientos de preparación hasta ahora conocidos, que trabajan en una fase mixta, a saber gaseosa-líquida, a saber en presencia de grandes cantidades de agua y con mal rendimiento de espacio y tiempo, se reconoció que sólo la porción del cloro que se había pasado a disolución reacciona con el cianuro de hidrógeno para dar cloruro de cianógeno.

Preferentemente, la presión se escoge tan elevada que el cloruro de cianógeno formado se encuentre también en solución, de manera que se trabaje en una fase líquida y homogénea. En tal caso, se puede trabajar a presión en el sistema total o solamente en el reactor.

Como presiones se emplean las de 1,5-16 bares, preferentemente de 2-4 bares. La presión que se emplea en un caso determinado se rige por el caudal deseado de cloruro de cianógeno o por la concentración deseada del ácido clorhídrico que se forma simultáneamente. De este modo, resulta que al aumentar la presión reaccionan más cloro y cianuro de hidrógeno por unidad de volumen de agua. Con otras palabras, se forma más cloruro de cianógeno y, simultáneamente, un ácido clorhídrico de mayor concentración.

La cantidad de agua se elige de modo tal que sea suficiente para disolver el cloro y, eventualmente, también el cloruro de cianógeno formado a la temperatura de que se trate y a la presión empleada. Dicha cantidad de agua se puede calcular mediante una sencilla operación manual. En lugar de agua se puede emplear, también, ácido clorhídrico acuoso - tal como resulta en el circuito. -

De acuerdo con la invención se trabaja, por lo

5 tanto, con altas concentraciones de cloro y, también, de cloruro de cianógeno, en medio acuoso. Así, por ejemplo, se puede trabajar con concentraciones de cloruro de cianógeno de más de 100 g de cloruro de cianógeno por litro de medio acuoso.

Hasta ahora eran usuales, en general, solamente unos 30 g de cloruro de cianógeno por litro de medio acuoso.

10 Sin embargo, hasta ahora se evitaban conscientemente concentraciones elevadas de cloruro de cianógeno, porque los técnicos creían que, de este modo, se favorecían las reacciones de hidrólisis según las ecuaciones 2 y 3.

15 No obstante, frente a esta opinión, se comprobó que no solamente no se favorecía la hidrólisis, sino que incluso se disminuía esencialmente, cuando la reacción transcurría bajo las presiones mencionadas. La razón de esto reside en el tiempo de permanencia esencialmente menor de la mezcla de reacción en el reactor, el cual se
20 acertaba de modo tal que se podían emplear temperaturas incluso más elevadas que antes.

Se comprobó que eran ciertamente posibles temperaturas hasta la del punto de ebullición del agua, pero, sobre todo, que se pueden utilizar, sin más, temperaturas
25 de hasta 70°C. El límite inferior del margen de temperaturas se encuentra en la temperatura de ebullición del cloruro de cianógeno, estando el intervalo de temperaturas preferido comprendido entre 20 y 60°C.

30 Hasta ahora, en la zona de reacción sólo se bajaba a unos 30°C, siendo mantenida baja la temperatura.

por ejemplo mediante alimentación directa de agua. Véase la memoria de patente de los Estados Unidos 3.197.273.

5 Las temperaturas más altas en el procedimiento de acuerdo con la invención conducen a un ahorro de energía de refrigeración para la solución que es conducida en el circuito, ya que entonces se puede extraer calor de reacción desde un nivel de temperatura más alto. Así, se puede emplear un agua de refrigeración más caliente que hasta ahora o un refrigerante con una superficie de refri-
10 geración más pequeña.

Puesto que, de este modo, también la temperatura de la corriente parcial de la solución del circuito a re-
15 tirar del circuito - o la cantidad total de líquido en el caso de circulación sencilla - es más alta que en el procedimiento sin presión, se necesitará menos energía térmica para separar por ebullición esta corriente y para recuperar el cloruro de cianógeno y el cianuro de hidró-
20 geno.

También el ácido clorhídrico que resulta como
20 segundo producto final puede obtenerse en una forma más concentrada que hasta ahora.

Por consiguiente, éste es entonces más adecuado para la elaboración ulterior que el ácido clorhídrico muy diluido. De este modo es posible, según el procedimiento
25 de acuerdo con la invención, obtener, por ejemplo, ácido clorhídrico al 25% en peso.

Es favorable trabajar, por ejemplo, a presiones de 2,5 bares y a una temperatura de 55°C, y obtener de este modo un ácido clorhídrico al 15% en peso.

30 Las materias primas, cianuro de hidrógeno y

cloro, pueden emplearse tanto en forma gaseosa como en forma líquida, preferentemente en forma líquida.

También es posible emplear cianuro de hidrógeno como solución acuosa al 20% en peso o liberado a partir de cianuros.

El procedimiento se realiza con cantidades estequiométricas de los participantes en la reacción, habiendo presente un ligero exceso de cianuro de hidrógeno solamente al principio, preferentemente de 0,1 a aproximadamente 0,5% en peso, referido al medio acuoso, o también más alto, véase memoria de patente alemana 827.358 o memoria de patente de los Estados Unidos 2.672.398.

Las cantidades estequiométricas de cloro y ácido prúsico añadidas durante el procedimiento, reaccionan en solución prácticamente de modo cuantitativo. No se necesita, por lo tanto, ni una alta concentración de cianuro de hidrógeno en la solución acuosa, para mantener al cloruro de cianógeno gaseoso obtenido libre de exceso de cloro, ni el empleo de cantidades de cloro superiores a la estequiométrica, para mantener al cloruro de cianógeno gaseoso producido prácticamente exento de cianuro de hidrógeno. Esto es válido, también, cuando - como se ha mencionado anteriormente - ha de mantenerse en el medio acuoso un nivel conocido y pequeño de cianuro de hidrógeno.

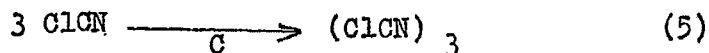
Si entonces se desplaza la reacción, según la ecuación 1, completamente hacia el lado derecho, con una presión correspondientemente elevada, se forma un cloruro de cianógeno que está totalmente libre de cloro gaseoso, como es necesario, por ejemplo, para poder almacenar el cloruro de cianógeno en botellas de acero.

También es posible ajustar la presión en el recinto de reacción algo más baja de lo que acaba de describir. A esta presión más baja, la reacción no se realiza hasta un rendimiento del 100%.

5 Cuando se emplea cloro licuado es conveniente mantener en el tramo de cloración por lo menos una presión que corresponda a la presión de vapor del cloro en el lugar de entrada del cloro en el tramo de cloración, por ejemplo de 9 bares. De este modo, se evitan saltos de presión con los consiguientes fenómenos, conocidos y desagradables, de desprendimientos de gases. La utilización directa de cloro líquido en el procedimiento del cloruro de cianógeno se ha convertido en realizable sin dificultades técnicas mediante la cloración a presión y, por ello, forma parte de la presente invención.

10 En la realización técnica de la preparación de cloruro de cianógeno puede hacerse circular el medio de reacción acuoso una vez por el aparato o varias veces por el circuito, como también era usual en los procedimientos empleados anteriormente. La reacción se realiza en tubos de reacción usuales refrigerados o no refrigerados.

15 La presión sobre el aparato para la producción de cloruro de cianógeno puede aprovecharse parcialmente, para facilitar reacciones consiguientes conexas que transcurren con reducción de volumen, por ejemplo, la trimerización del cloruro de cianógeno sobre carbón activo para dar cloruro cianúrico, según la reacción



20 Otra forma de realización de acuerdo con la invención es la reducción de presión a través de órganos

reductores adecuados, dentro del aparato de obtención de cloruro de cianógeno.

La invención se explicará con más detalle con ayuda de las figuras 1 y 2 y de los ejemplos:

5 Por un refrigerante a, -véase figura 1,- se hace pasar, mediante una bomba b, a través de una conducción 1, agua o ácido clorhídrico acuoso, junto con ácido prúsico, manteniéndose una presión previamente determinada mediante la válvula de regulación c.

10 El cloro entra por la conducción 2.

En el refrigerante se completa la reacción según la ecuación 1. La presión en el refrigerante puede ajustarse de manera tal que el cloro alimentado o también el cloruro de cianógeno que se forma, sean solubles en el ácido clorhídrico.

15 Después de la válvula c de mantenimiento de presión, la solución se reduce de presión, pasando por la conducción 3, dentro de un pequeño separador d, en el cual se produce separación de fases con un enfriamiento adicional. La fase líquida retorna a través de las conducciones 4a y 4b, a la bomba b o, por la conducción 5, directamente a la columna f.

20 El gas liberado entra, por la conducción 6, en una columna de lavado e, en la que es lavado, de manera conocida, con agua que entra por la conducción 7a. La columna de lavado está dimensionada de manera tal que el agua de lavado corresponde cuantitativamente a la porción que es necesaria para el mantenimiento de la concentración deseada de ácido clorhídrico en el circuito a, c, d, b o en el recorrido a, c, d, f.

30

5 A esta corriente de agua de dilución, la cual, -como se ha dicho- entra en la columna e por la conducción 7a y sale de la columna e por la conducción 7b, se añade, a través de la conducción 8, la cantidad de ácido prúsico necesaria para la formación de cloruro de cianógeno según la ecuación 1.

10 Una cantidad de ácido clorhídrico que corresponde a la cantidad de agua de dilución, se retira de la corriente a, c, d o a, c, d, b, a, y, a través de la conducción 5, es liberada de gases disueltos de manera conocida en la columna f provista con el calentador g. Estos gases se hacen retornar, por la conducción 9, al procedimiento. Los números 11 y 12 significan, respectivamente, entrada y salida de agente refrigerante.

15 Esta cloración, denominada "cloración internamente refrigerada", puede efectuarse utilizando un refrigerante inundado -véase figura 1- o también se puede llevar a un refrigerante de película delgada.

20 La ventaja de este modo de trabajar es que el calor de reacción puede eliminarse en el lugar en que se forma y desde el nivel de temperatura más alto posible. Dicho calor de reacción se utilizará, preferentemente, allí donde debe emplearse agua de refrigeración relativamente caliente. Después de la reducción de presión de la solución saliente, aparece de nuevo una disminución de temperatura.

25 Una segunda posibilidad para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención la muestra la figura 2. En un tubo de presión a_1 , se introduce, por la conducción 1, mediante una bomba b, agua o ácido clorhí-

30

drico acuoso, junto con ácido prúsico que se añade por la conducción 8, manteniéndose una presión previamente determinada, mediante la válvula de regulación c.

5 En el tubo de presión a_1 se completa la reacción según la ecuación 1. La presión puede ajustarse de modo tal que el cloro alimentado y/o también el cloruro de cianógeno que se forma, sean solubles en el ácido clorhídrico.

10 Después de la válvula c de mantenimiento de la presión, la solución se reduce de presión, pasando por la conducción 3, -eventualmente por un separador intercalado- en un refrigerante a_2 , en el que tiene lugar separación de fases. La fase líquida se refrigera y se devuelve por la conducción 4, a la bomba b, o, sin refrigerar, se devuelve a la columna de extracción (no mostrada) a través de la
15 conducción 5. La columna de extracción corresponde a la columna f de la figura 1.

El gas liberado toma el mismo camino, a través de la conducción 10, que en la figura 1. También el balance de agua es el mismo que en la figura 1.

20 La ventaja de este modo de trabajar es que el tiempo de permanencia del cloruro de cianógeno disuelto, a temperatura más elevada, es todavía más corto. Además, el refrigerante no debe estructurarse de manera que sea resistente a la presión, con lo que es posible una mayor
25 gama de elección de materiales.

La invención se ilustra con ayuda de los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1 (sin presión)

30 A través de un haz de tubos refrigerados se hacen pasar ácido prúsico y cloro, junto con ácido clorhí-

drico acuoso en iso corriente.

5 Con un caudal de 0,45 kg/hora de HCN y 1,2 kg/hora de cloro, con 60 litros/hora de ácido clorhídrico acuoso al 10% en peso, el ácido prúsico fue hecho reaccio
nar cuantitativamente a 20°C. La concentración de produc
tos de hidrólisis en el ácido clorhídrico, en forma de
NH₄Cl, ascendió a 0,09% en peso. Por lo tanto, se forman
0,05 kg de cloruro amónico por hora, es decir aproximada
mente 11 kg de cloruro amónico por cada 100 kg de cianuro
10 de hidrógeno.

Ejemplo 2

A través de un tubo de 80 mm de diámetro nomi
nal, se hizo pasar una corriente en circuito de 9,5
m³/hora de ácido clorhídrico al 15% en peso, que contiene
15 ácido prúsico, y se añadió cloro en iso-corriente. Las
cantidades de cloro y de ácido prúsico estequiométricas
se aumentaron lentamente en la misma proporción y la mez
cla se separó, a lo largo del tubo de reacción, en gas y
líquido. Se pudieron hacer reaccionar 39 kg/hora, 80
20 kg/hora y 112 kg/hora de ácido prúsico, manteniendo res
pectivamente sobrepresiones de 0,3 bares, 1,5 bares y 2,0
bares al final del tramo de reacción, mediante un órgano
de estrangulación. El paso de la simple presión estática
del aparato subsiguiente (0,3 bares) a 2 bares de sobre
25 presión, permitió, por lo tanto, un caudal tres veces más
alto. Para ello fue decisivo que el cloruro de cianógeno
gasesoso así producido tenía un contenido menor de 0,1%
de cloro libre. El grado de transformación del cloro fue,
por consiguiente, prácticamente de 100%, y el ácido prúsi
30 co reaccionó cuantitativamente.

La temperatura era de 45°C. En el ácido clorhídrico saliente se pudo encontrar 0,02% de NH_4Cl como productos de hidrólisis a partir del cloruro de cianógeno. Por lo tanto, se formaron 1,9 kg de NH_4Cl por hora, es decir aproximadamente 5 kg; 2,5 kg; 2 kg de NH_4Cl por 100 kg de cianuro de hidrógeno.

Ejemplo 3

A través de un tubo de 80 mm de diámetro nominal, se hizo reaccionar ácido clorhídrico con contenido de ácido prúsico -como se ha descrito en el Ejemplo 2- con cloro. La presión sobre el tubo de reacción se mantuvo a 2 bares. Se pudieron hacer reaccionar 103 kg/hora, 112 kg/hora, 144 kg/hora de ácido prúsico, tratando 7,5, 9,5, 11,3 m^3 /hora de ácido clorhídrico al 20% en peso, diluido.

El cloruro de cianógeno estaba exento de cloro y la reacción fue prácticamente cuantitativa.

Ejemplo 4

Se llevó a cabo un experimento a gran escala con un caudal de 580 kg/hora de ácido prúsico, bajo presión (2,4 bares) y refrigeración. La temperatura del ácido clorhídrico era, en tal caso, de 32°C y pudo rebajarse mediante reducción de la presión en otros 6,5°C. El ácido contenía 0,016% de NH_4Cl ; el cloruro de cianógeno no contenía nada de cloro libre. La concentración de ácido clorhídrico era de 13% en peso.

Ejemplo 5

En un experimento análogo al Ejemplo 4, se trabajó con una concentración de ácido de 15% en peso y con una temperatura de 50°C, haciendo circular el ácido clor-

hídrico en circuito y cambiando sólo el 10% del caudal, continuamente, por agua de nueva aportación. Las concentraciones de NH_4Cl permanecieron en 0,01 - 0,03 %.

Ejemplo 6

5 Para la producción de 1 kg/hora de cloruro de cianógeno gaseoso se añadieron dosificadamente, a 2,5 bares, cloro y ácido prúsico en proporción estequiométrica, a 9 litros/hora de agua a 20°C. La temperatura en el tubo de presión ascendió a 100°C. El cloruro de cianógeno se desprendió después de la disminución de presión hasta la presión normal, mientras que la cantidad de ácido clorhídrico resultante, apenas al 7%, se sometió a descontaminación.

10

 El agua que había que alimentar se utilizó para lavar el cloruro de cianógeno producido, que contenía vapor de agua, y simultáneamente para enfriarlo.

15

20

REIVINDICACIONES

 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25

 1ª.- Procedimiento para la preparación de cloruro de cianógeno a partir de ácido prúsico y de cloro, en medio acuoso, caracterizado porque la cantidad total

30

del cloro en el medio de reacción presente, se disolvió completamente, a saber mediante empleo de presión.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean presiones de 1,5 a 16 bares.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se emplean presiones de 2 a 4 bares.

10 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la reacción a presión se realiza dentro de un cambiador de calor.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se trabaja a temperaturas comprendidas entre 12 y 100°C.

15 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque se trabaja a temperaturas de 20 a 60°C.

20 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el cloro utilizado se alimenta en forma líquida.

8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque la reacción a presión se realiza en un tubo no refrigerado.

25 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque la reacción, por variación de la presión, no se realiza hasta un grado de transformación de 100%.

10ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CLORURO DE CIANOGENO".

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an

tecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

5

Madrid, 21.ABR.1976

P.A.

Alberto
Por Foder.

R.R.R.



FIG- 1

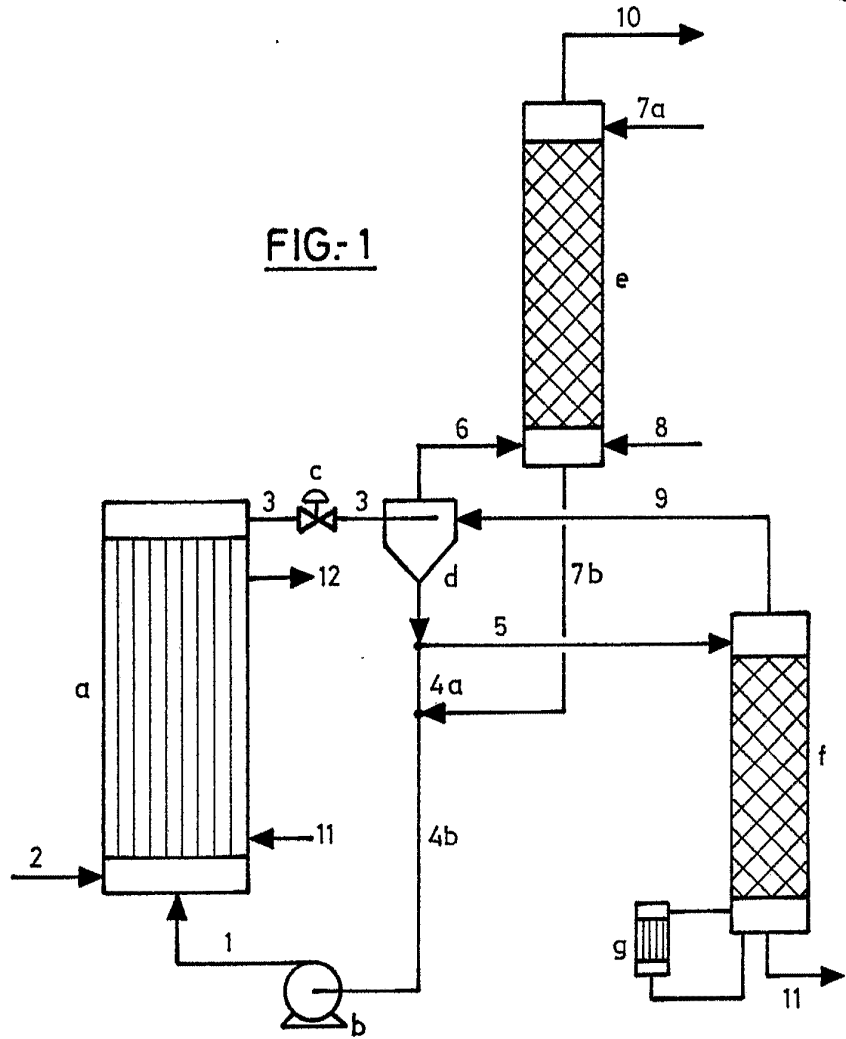
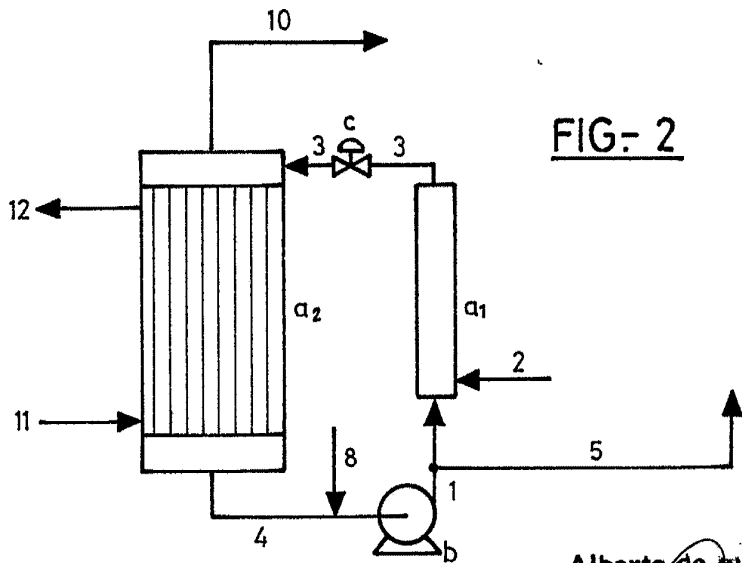


FIG- 2



Alberto de...
Per Fedet...