



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	453.028	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	5-11-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.292
43-21-4262A SP

A1 453.028 771101 C07D 251/36

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO		
629.448	6-11-75	E.U.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	F26B	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO DE SECAR PARTICULAS HUMEDAS DE TRICLORO-S-TRIAZINA-TRIONA"

71 SOLICITANTE (S)
MONSANTO COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
George Douglas Nelson, Kenneth James Nissing y William Finley Symes

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

TGG.

P.-64.292

1

ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCampo' de la invención

5 Esta invención se refiere a un método mejorado para secar tricloro-s-triazina-triona. Más específicamente, esta invención se refiere al secado instantáneo de tricloro-s-triazina-triona en una corriente gaseosa o de aire, en el que se consigue un mejor control del proceso, juntamente con una reducción de la humedad no deseable en el pro-
10 ducto acabado.

Descripción de la técnica anterior

15 La tricloro-s-triazina-triona, llamada a veces ácido tricloroisocianúrico o ácido triclorocianúrico, es un material muy conocido que se emplea ampliamente como fuente de cloro disponible en aplicaciones de higienización y blanqueado. Se usa, por ejemplo, en varias formulaciones de limpieza y blanqueado, y es también un sustituto muy conocido del cloro elemental para piscinas.

20 Es conocida la preparación de tricloro-s-triazina-triona por varios métodos diferentes. Un método típico se describe en la Patente de los EE.UU. nº 2.969.360, publicada el 24 de enero de 1961. En este procedimiento, se introduce ácido cianúrico junto con álcali acuoso (en una relación molar de alrededor de un mol de álcali por átomo de
25 cloro a añadir) y cloro en una zona de reacción acuosa que se mantiene a un pH próximo a 3,5. La tricloro-s-triazina-triona bruta precipita de la solución en forma de una suspensión de sólido. El producto en suspensión se filtra con
30 tinúa o periódicamente para separar los productos cristali

1 nos de las aguas madres, y después se seca el producto cris-
talino.

5 Los procedimientos de la técnica anterior para pro-
ducir tricloro-s-triazina-triona han tropezado con numero-
sas dificultades. Por ejemplo, se han encontrado considera-
bles tiempos de parada y variaciones de velocidad de produc-
ción en la fabricación de tricloro-s-triazina-triona, por
10 las dificultades de eliminación de agua causadas por la ali-
mentación pastosa que va al secador. Cuando un material pro-
ducto muy húmedo o pastoso llega a un secador convencional,
tal como un secador de bandejas vibratorias calentadas, fre-
cuentemente se hace necesario reducir la velocidad de produc-
ción o parar la unidad para evitar envasar la tricloro-s-tria-
zina-triona húmeda. Los expertos en la técnica admiten lo in-
15 deseable de envasar tricloro-s-triazina-triona húmeda, por
el desprendimiento o gasificación de cloro y NCl_3 en el bi-
dón de envasado. Esta última posibilidad es potencialmente
peligrosa e indeseable por otras razones.

20 Es conocido el empleo del secado en lecho fluido
de tricloro-s-triazina-triona, aunque con este método pue-
den encontrarse ciertos inconvenientes. Por ejemplo, la ge-
neración de polvo presenta un problema; el lecho fluido pue-
de desplomarse cuando se sobrecalienta; la torta húmeda, si
se mezcla con material caliente que se está secando en el le-
25 cho puede producir NCl_3 peligroso, y la gran masa de mate-
rial en el interior del secador de lecho fluido puede cau-
sar dificultades en ciertas condiciones de trabajo.

30 Un fenómeno asociado al ciclo de secado de la tri-
cloro-s-triazina-triona es el efecto de la máxima temperatu-
ra de secado en la densidad eventual de las partículas seca-

1 das. Se ha observado, por ejemplo, que se obtiene una par-
tícula menos densa cuando la temperatura de la partícula du-
rante el secado excede de unos 130°C, en comparación con la
densidad de las partículas sometidas a menores temperaturas
5 de secado.

Usualmente se observa una brusca absorción de ca-
lor en las partículas cuando se deja que la temperatura de
la partícula durante la operación de secado exceda de unos
130°C.

10 El fenómeno asociado a las temperaturas de seca-
do de las partículas de más de alrededor de 130°C se deno-
mina a veces cambio de fase. La densidad reducida de la par-
tícula obtenida después de enfriar se caracteriza por la ex-
pansión del retículo en la estructura cristalina de la par-
15 tícula.

Aunque la reducción de la densidad física no es en
sí indeseable, hay ciertas características de los cristales
del "cambio de fase" que los hacen menos deseables que los
cristales normales para muchas aplicaciones. Por ejemplo,
20 es evidente que los cristales o partículas del cambio de
fase son más difíciles de comprimir en tabletas u otras for-
mas sólidas. Se ha encontrado que las partículas que han ex-
perimentado un cambio de fase muestran peor estabilidad en
algunas formulaciones blanqueantes. Frecuentemente, estas
25 partículas muestran unas propiedades electrostáticas desusa-
das, que contribuyen a causar problemas de mezclado en las pos-
teriores operaciones de granulación. En la fabricación real,
la densidad de partícula de la tricloro-s-triazina-triona se
usa para determinar que fase de partícula hay presente, es
30 decir la fase normal o la fase de alta temperatura.

1 Por lo tanto, dos objetivos clave en el secado
de tricloro-s-triazina-triona son mantener la temperatura
de la partícula durante la operación de secado a un nivel
tal que se evite el cambio de fase a alta temperatura, y
5 se evite una humedad excesiva en el producto seco para elu-
dir la tendencia a la gasificación en el bidón durante el
almacenamiento. Para la tricloro-s-triazina-triona, usual-
mente es aceptable menos de alrededor de 0,25% en peso de
humedad en el producto seco.

10 Se ve claramente que la tricloro-s-triazina-trio-
na, con su absorción de calor durante el cambio de fase,
unido a la expansión latente de la estructura del retículo
cristalino, se comporta de modo diferente que las dicloro-
s-triazina-trionas de metal alcalino, que también se usan
15 en aplicaciones de higienización, blanqueado y de suminis-
tro de cloro. Es sabido que las dicloro-s-triazina-trionas
de metal alcalino, cuando se exponen a una fuente de alta
temperatura, pueden empezar a arder y continúan en combus-
tión una vez separada la fuente de calor inicial, hasta que
20 se consume todo el material. Durante este fenómeno se des-
prende calor de modo natural. Este fenómeno se denomina des
composición auto-mantenida y auto-propagante. Por este dife-
rente comportamiento del ácido y sus sales, las formas de
secar los materiales respectivos son sustancialmente dife-
25 rentes y esencialmente sin relación alguna. Por lo tanto,
los principios de la técnica anterior aplicables al manejo
y secado de dicloro-s-triazina-trionas de metal alcalino no
son necesariamente útiles para encontrar mejores métodos de
secado de la tricloro-s-triazina-triona.

30 Por lo tanto, el objeto principal de la presente

1 invención es proporcionar un método superior para secar tri
cloro-s-triazina-triona. Otro objeto de esta invención es
proporcionar un método de secado de tricloro-s-triazina-trio
na que minimiza la tendencia a que ocurra el cambio de fase
5 debido al sobrecalentamiento de las propias partículas, lo
que finalmente altera la estructura reticular cristalina.
Otro objeto más es proporcionar un procedimiento de secado
de tricloro-s-triazina-triona que permite introducir direc-
tamente producto en forma de torta húmeda (torta de filtra-
10 ción o torta de la centrífuga) en el secador, sin haber des-
menuzado previamente la torta húmeda en partículas individua-
les, como en el método descrito en la Patente de los EE.UU.
Nº 3.289.312, publicada el 6 de diciembre de 1966. Otro ob-
jeto más de esta invención es proporcionar un método mejora-
15 do para secar tricloro-s-triazina-triona, en el que se mejo-
ran las características de control del proceso y se maximiza
la posibilidad de solucionar las alteraciones en el pro-
cedimiento. Otro objeto más es minimizar la producción de
producto húmedo de tricloro-s-triazina-triona, potencial-
20 mente perjudicial y peligroso. Otro objeto más aún es redu-
cir los problemas de polvo que se han observado con los sis-
temas de secado de la técnica anterior para la tricloro-s-
triazina-triona. Otro objeto es evitar la generación de tri-
cloruro de nitrógeno que puede ocurrir en un secador de le-
25 cho flúido o en cualquier sistema de secado en el que se
mezcla tricloro-s-triazina-triona en forma de torta húmeda
con material caliente secado. Otros objetos de la presente
invención se pondrán de manifiesto en la descripción y las
reivindicaciones que siguen.

30

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Los objetos de la presente invención se consiguen
introduciendo tricloro-s-triazina-triona húmeda en un seca-
dor instantáneo de corriente gaseosa o corriente de aire,
y controlando la temperatura de las partículas de tricloro-
5 ro-s-triazina-triona para evitar el cambio de fase a alta
temperatura. Esto se consigue usualmente controlando la tem-
peratura de las partículas entre alrededor de 80°C y alrede-
dor de 120°C, y preferiblemente entre unos 95°C y unos 105°C.
Se ha encontrado, inesperadamente, que el uso del secado
10 instantáneo con corriente de aire (llamado a veces secado
de tipo de transporte neumático) ha solucionado muchas de
las dificultades encontradas previamente en el secado de
tricloro-s-triazina-triona.

15 DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

En la práctica de la presente invención, puede
prepararse torta húmeda o torta de centrífuga de tricloro-s-
triazina-triona por cualquiera de los diversos métodos con-
vencionales tal como se han descrito anteriormente. Usual-
20 mente, el producto sólido húmedo se separa del medio de reac-
ción o suspensión, y después puede usarse directamente en
el procedimiento de secado de esta invención. Sorprendente-
mente, se ha encontrado que no es necesario emplear producto
seco recirculado en unión del material húmedo para propor-
25 cionar una alimentación al secador instantáneo por corrien-
te de aire. Así pues, puede alimentarse tricloro-s-triazina-
triona directamente al secador sin recirculación del mate-
rial seco, evitando así el riesgo de la técnica anterior del
desprendimiento de NCl_3 .

30 El control de la temperatura de las partículas es

1 importante para el procedimiento de secado aquí descrito.
La temperatura de las partículas en el secador ha de contro-
larse de modo que se minimice o evite el cambio de fase a
alta temperatura. Generalmente se consiguen resultados sa-
5 tisfactorios cuando la temperatura de la partícula en el
secador instantáneo de corriente de aire se controla entre
unos 80°C y unos 120°C. Se han conseguido resultados supe-
riores con una temperatura de partícula controlada entre
10 unos 95°C y unos 105°C, que da como resultado un contenido
de humedad en el producto final de entre alrededor de 0,2%
y 0,25% en peso. Se ha encontrado que estos niveles de hu-
medad son aceptables para la mayoría de las aplicaciones de
la tricloro-s-triazina-triona. Usualmente no se da el des-
prendimiento excesivo de gases en el bidón con un producto
15 de tricloro-s-triazina-triona que contiene niveles de hume-
dad comprendidos en ese intervalo.

La duración del secado instantáneo con corriente
de aire en el procedimiento de esta invención varía según
la temperatura deseada de la partícula, que a su vez depen-
20 de de la temperatura del aire caliente o el gas caliente en
la corriente del secador. En los secadores de transporte
neumático, tales como los que son útiles para el secado ins-
tantáneo en corriente de aire según el presente procedimien-
to, la transferencia de calor es por convección desde el
25 gas transportador. La humedad se separa casi instantánea-
mente de las partículas sólidas húmedas dispersándolas y
transportándolas en contacto íntimo con el aire caliente o
el gas caliente. La característica particular del secado
instantáneo con corriente de aire es el tiempo de permanen-
30 cia extremadamente corto, que puede ser del orden de 3 a 10

1 segundos, y a veces incluso una fracción de segundo.

Con un material de fácil fluidez y sólo humedad fundamentalmente superficial, el secador toma la forma, frecuentemente, de un sistema de transporte de aire, usando gas
5 caliente como medio de transporte.

Hay cuatro factores fundamentales que rigen la evaporación en un secador por convección con un corto tiempo de permanencia (secador instantáneo con corriente de aire), en los que el calor se suministra, y la humedad se transporta,
10 por medio de aire o gases. Estos factores son la dispersión de la humedad, la diferencia de temperaturas, el tamaño de partícula y la agitación. Estos factores se describen con detalle, y se ilustran secadores instantáneos típicos con corriente de aire, en las páginas 242 a 251 de la ENCYCLOPE-
15 DIA OF CHEMICAL PROCESS EQUIPMENT, por William J. Mead, Reinhold Publishing Corporation, Nueva York (1964).

En la realización del método por el que se seca instantáneamente tricloro-s-triazina-triona húmeda, el aire es el medio de contacto preferido, aunque también pueden em-
20 plearse otros gases secadores para conseguir el mismo resultado. A este respecto, el contacto de gas y sólido puede realizarse usando cualquiera de los aparatos de secado conocidos por los expertos en la técnica que permita un contacto íntimo de las partículas de producto con el gas durante el
25 tiempo requerido.

El intervalo típico de la temperatura de las partículas indicado aquí para el secado instantáneo en corriente de aire de tricloro-s-triazina-triona húmeda se estable-
30 ció porque, a temperaturas de la partícula próximas a 130°C, puede haber un cambio de fase unido a una expansión del retí

1 culo cristalino por enfriamiento, lo que causa una reduc-
ción de la densidad de las partículas. Igualmente, a tem-
peraturas de partícula inferiores a unos 80°C, usualmente
5 se encuentra un aumento indeseable de la humedad del produc-
to, lo que, como se ha dicho antes, puede causar desprendi-
miento de cloro y NCl_3 (gasificación) en los bidones de en-
vasado.

Se comprenderá mejor el procedimiento de secado
de la presente invención examinando los Ejemplos siguien-
tes, destinados a ilustrar la invención pero no a limitar
10 su alcance, siendo las partes y tantos por ciento en peso,
si no se especifica otra cosa.

EJEMPLO 1

15 Este Ejemplo ilustra un método conveniente para
preparar tricloro-s-triazina-triona. Aunque efectuado a es-
cala de laboratorio, este esquema de proceso es adaptable
a operaciones de fabricación continua. Se preparó una solu-
ción de alimentación mezclando una suspensión de ácido cia-
núrico con hidróxido de sodio, para producir una solución
20 que contenía 7,6% de ácido cianúrico, con una relación mo-
lar de hidróxido de sodio a ácido cianúrico de 3,2:1. La
reacción de cloración se dispuso por medio de un reactor
de vidrio de 1,4 litros, con camisa y equipado con agitador,
25 tubo lateral para el rebose de producto, tubo de alimenta-
ción bajo la superficie y un burbujeador de vidrio fritado.
Empezando con agua en el reactor, se introduce solución de
alimentación por el tubo de alimentación, a unos 40 ml./min.,
y se introduce cloro por el burbujeador a unos 5,5 gramos/
30 min. El pH se reguló en el intervalo de 3,5 a 3,8 ajustando

1 la velocidad de alimentación de cloro, y la temperatura se
controló entre 22°C y 27°C haciendo circular agua de hielo
por la camisa del reactor. La suspensión de producto, que
5 rebosa por el tubo lateral, se filtra para separar el pro-
ducto cristalino húmedo de las aguas madres. Se consiguió
el secado preliminar de los cristales que habían de secar-
se instantáneamente filtrando sobre un filtro de vidrio fri-
tado sobre un matraz de vacío. La torta húmeda de tricloro-
-s-triazina-triona así preparada contenía 8 por ciento de
10 humedad, y, una vez secada con aire, tenía una densidad en
picnómetro de aire de 2,08 gramos/ml., medida en un picnó-
metro de aire.

EJEMPLO 2

15 Este Ejemplo ilustra la conversión directa, por
secado instantáneo en corriente de aire, de tricloro-s-tria-
zina-triona húmeda en un producto final que contiene menos
de 0,25% de humedad. Se empleó un secador instantáneo de ta-
maño industrial, de diseño similar al descrito en la ENCYCLO
20 PEDIA OF CHEMICAL PROCESS EQUIPMENT, en conjunción con un
procedimiento continuo de fabricación adaptado de la prepa-
ración de producto descrita en el Ejemplo 1. El secador ins-
tantáneo se puso en marcha manteniendo una temperatura de es-
cape de 145°C. La torta centrifugada que comprendía tricloro-
25 -s-triazina-triona húmeda del procedimiento continuo de fa-
bricación se introdujo directamente en el secador, sin reci-
clo alguno de material secado. Una vez puesto en marcha el
secador instantáneo de corriente de aire, la temperatura de
las partículas y la temperatura del aire de escape (aire de
30 salida) del secador se disminuyeron gradualmente hasta que

1 se alcanzó una densidad de producto máxima, con una humedad
en el producto de menos de 0,25%. Las medidas de densidad
se realizaron con un picnómetro de aire convencional. Se to
5 maron muestras de la descarga del ciclón del secador instan
táneo con corriente de aire, para la medida de la humedad y
la densidad, tras cada cambio de temperaturas en el seca-
dor. Esto aportó datos referentes a la temperatura del pro-
ducto, la humedad del mismo, y su estabilidad. Se dejó que
10 debajo de la óptima, para determinar los intervalos de con
trol necesarios y la pérdida de humedad a través del siste
ma de transporte de aire y de apelmazamiento. Durante este
proceso hubo varios problemas naturales, que demostraron la
capacidad del sistema para trabajar con oscilaciones en el
caudal de alimentación y en el contenido de humedad. También
15 se tomaron muestras de la descarga del molino y del produc
to acabado para cada temperatura del secador, para determi
nar cualquier efecto de las condiciones del secador y la
estabilidad del producto en la distribución de tamaños del
20 producto obtenida por apelmazamiento y tamizado.

La temperatura de las partículas se controló con-
venientemente en el secador instantáneo con corriente de ai
re ajustando la temperatura del quemador. La temperatura de
las partículas se midió en la puerta basculante del extremo
25 de descarga del ciclón del secador. Se encontró una rela
ción directa entre la temperatura de las partículas y la
humedad del producto en el producto final de tricloro-s-
triazina-triona. En una realización preferida de la presen
te invención, un intervalo de control de unos 100°C a 105°C
30 en la temperatura de las partículas dió un nivel de humedad

1 deseable en el producto final de entre 0,2 y 0,25%. Se en-
contró, sorprendentemente, que este control cuidadoso de la
temperatura de las partículas impide la producción de mate-
5 rial "húmedo". Si se mantienen las temperaturas especifica-
das de secado de las partículas, el producto de tricloro-s-
triazina-triona se seca, independientemente de los proble-
mas en la alimentación. Al menos en uno de los casos, la
alimentación de torta húmeda que va al secador instantáneo
se hizo tan húmeda que una parte no fue transportada por el
10 aire, sino recogida en el fondo del secador, lo que causó
un estado de obstrucción que tuvo que resolverse por lava-
do. A pesar de este inconveniente en el proceso, no se pro-
dujo material húmedo, durante este tiempo, procedente del
secador instantáneo. No se encontró dificultad alguna en
15 enviar directamente al secador la torta centrifugada proce-
dente del procedimiento de fabricación. Esta circunstancia
continuaba existiendo aun cuando el material secado previa-
mente no se recirculase a la entrada del secador. Esta ines-
perada ventaja era sorprendente, dadas las dificultades de
20 la técnica anterior en el intento de trabajar con una torta
centrifugada o una torta filtrada llevada directamente a un
aparato de secado. La temperatura de salida del secador ne-
cesaria para mantener la temperatura de partículas en el
intervalo de 100°C a 105°C era de 135°C a 140°C. Las tempe-
25 raturas de entrada en el secador eran normalmente de 220°C
a 240°C, dependiendo de la velocidad y del contenido de hu-
medad de la alimentación. Dependiendo del equipo de trata-
miento situado aguas arriba del secador, pueden esperarse
variaciones importantes en los intervalos de control de la
30 temperatura de entrada.

1 Se encontró una relación entre los valores de den-
sidad obtenibles por medio de un picnómetro de aire en el
extremo de descarga del secador de corriente de aire, y el
cambio de fase. Así, se observó que las partículas que te-
5 nían un valor en picnómetro de unos 2,02 gramos por milili-
tro o más al salir del secador, muestran al envejecer (por
ej. 24 horas) la misma densidad que las partículas que se
secaron con aire a temperatura ambiente. Evidentemente, es-
tas partículas no habían experimentado el cambio de fase.
10 Por el contrario, sin embargo, las partículas que experimen-
taban un cambio de fase por las excesivas temperaturas de
secado, muestran usualmente unos valores picnométricos de
alrededor de 1,9 gramos/ml. en la descarga del secador, y,
al envejecer, nunca pasan de 2,00 gramos/ml. en sus valores
15 de densidad en picnómetro.

Aunque esta invención se ha descrito con respec-
to a ejemplos y realizaciones específicos, ha de entenderse
que la invención no se limita a ellos, y que puede ponerse
en práctica de diversos modos, dentro del alcance de las
20 reivindicaciones que siguen.

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de la presente solicitud de
Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los
que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

30 1ª.- Un método de secar partículas húmedas de tri

1 cloro-s-triazina-triona, que comprende introducir dichas
partículas en un secador instantáneo con corriente de aire
o corriente de gas, y controlar la temperatura de las par-
tículas entre unos 80°C y unos 120°C.

5 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el
que la temperatura de las partículas se controla entre unos
95°C y unos 105°C.

10 3ª.- Un método de secar torta húmeda de tricloro-
s-triazina-triona, en el que dicha torta húmeda se introdu-
ce directamente en un secador instantáneo con corriente de
aire o corriente de gas, y se controla la temperatura de
las partículas de la torta húmeda entre unos 80°C y unos
120°C.

15 4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el
que la tricloro-s-triazina-triona seca tiene un contenido
de humedad no mayor de alrededor de 0,25 por ciento en pe-
so.

20 5ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el
que la densidad del producto recién secado en la descarga
del secador es de alrededor de 2,02 gramos/ml. o mayor, y
la densidad después de envejecer durante al menos 24 horas
se aproxima a alrededor de 2,08 gramos/ml.

25 6ª.- Un método de secar partículas húmedas de tri-
cloro-s-triazina-triona.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede y para los fines que se han especificado.

1

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

Madrid, 18. NOV. 1975

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder. *[Signature]*

PBG.

[Handwritten mark]