

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningssskrift nr. 123722

Int. Cl. C 07 d 55/40 kl. 12p-10/05

Patentsøknad nr. 12/69 Inngitt 2.1.1969

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 3.7.1970

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 3.1.1972

Prioritet begjært fra: -

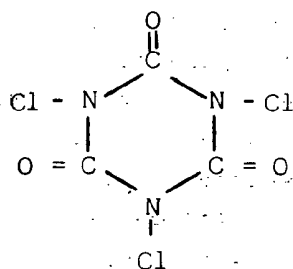
Shikoku Kasei Kogyo Company, Limited,
No. 147-1, Minato-machi, Marugame-shi,
Kagawa-ken, Japan.

Oppfinnere: Toshihiro Kagawa, No. 2018-2, Okadanishi, Ayauta-
machi, Ayauta-gun, Kagawa-ken og Akira Ando, No. 1236,
Shimmyo, Takase-Machi, Mitoyo-gun, Kagawa-ken, Japan.

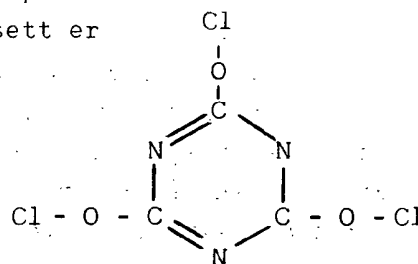
Fullmektig: A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg.

Fremgangsmåte for fremstilling av triklorcyanur-syre.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for frem-
stilling av triklorcyanur-syre, hvis empiriske formel er
CNOH og hvis strukturformel generelt sett er



eller



Triklorcyanur-syre har en kraftig oksydasjonsvirkning og utgjør en i høy grad verdifull forbindelse som komponent i ulike kommersielle og i husholdningen anvendte blekemidler, desinfeksjonsmidler og bakterisider og som generelle oksydasjons- og kloreringsmidler.

Hittil er to fremgangsmåter for klorering av cyanur-syre generelt kjent. Ifølge en fremgangsmåte klorerer man en blanding av cyanursyre og en vannopløsning av en alkalimetallforbindelse som alkalisk middel under en viss pH. Ifølge en annen metode leder man klor gjennom en oppslemning av cyanursyre, som opprettholdes ved en konstant pH ved tilsetning av alkali, for utførelse av kloreringen, hvorved man oppnår en oppslemning av triklorcyanur-syre, fra hvilken triklorcyanursyren skilles fra ved filtrering, sentrifugering, dekantering eller lignende. Ved disse fremgangsmåter oppnår man imidlertid en meget stor mengde nitrogentriklorid (NCl_3), til tross for at man ved utviklingen av disse fremgangsmåter har tatt hensyn til denne risiko.

NCl_3 utgjør en ytterst ubestendig, gul olje, som eksploderer ved stöt, ved innvirkning av en organisk forbindelse eller ved en temperatur høyere enn 60°C . Om NCl_3 ansamles i en fabrikk, er det trolig at en farlig eksplosjon oppstår.

På grunn av at dannelsen av NCl_3 skjer ved spaltning av triklorcyanur-syre er det for oppnåelse av høye utbytter av triklorcyanur-syre nødvendig så meget som mulig å begrense dannelsen av NCl_3 .

En metode for begrensnings av NCl_3 beskrives i det amerikanske patentskrift 2.970.988, hvorved NCl_3 i en oppslemning av triklorcyanur-syre efter klorering spaltes ved at man innstiller oppslemningen på pH 1,5 - 3,5 ved tilsetning av saltsyre eller svovelsyre og opprettholder oppslemningen i denne tilstand i et tidsrom på 10 - 60 minutter. Ifølge den publiserte japanske patentansökning 24815/64 fjernes dannet NCl_3 fra en oppslemning ved anvendelse av en inert gass under

eller etter kloreringen. Ved disse fremgangsmåter nedsettes imidlertid utbyttet av triklorcyanur-syre på en ufordelaktig måte, selv om NCl_3 fjernes.

Det er antatt at oppståelsen av den bireaksjon som ledsager den ferdige dannelsen av NCl_3 under forløpet av omsetningen for dannelsen av triklorcyanur-syre, i hovedsak beror på spaltningen av triazinringen som følge av kloreringen derav, når den flytende reaktanten foreligger i alkalisk miljø med pH over 9,0 i det tidligere stadium av kloreringsreaksjonen, slik som det angis i det amerikanske patentskrift 2.964.525 og det japanske patentskrift 314.501. Som en følge derav har man ansett det å være hensiktsmessig å fremstille triklorcyanur-syre på en sådan måte, at pH i den flytende reaktanten innstilles på en verdi under 9,0 og klor omsettes dermed, inntil den endelige verdi på pH er lavere enn 3,5. For at man skal kunne utføre fremstillingen på en risikofri måte og med høyt utbytte.

Det har imidlertid ved forsøk vist seg at en meget større mengde NCl_3 dannes innenfor et pH-intervall mellom 7 og 5, slik det nærmere fremgår av det følgende og anskueliggjøres i fig. 1. Mens således en liten mengde NCl_3 , 0,4 g pr. mol cyanur-syre, dannes innenfor et pH-intervall egnet for overføring av cyanur-syre til diklorcyanur-syre, hvorved pH er høyere enn 8,0, dannes en stor mengde NCl_3 , 9,2 g, under overføring av diklorcyanur-syre til triklorcyanur-syre, hvorved pH ligger mellom 5 og 7. På basis derav har det nylig vist seg at NCl_3 ikke dannes ved klorering av triazinringen, når alkaliteten opprettholdes på et høyt nivå ved det tidligere punktet av kloreringstrinnet, hvorved pH er høyere enn 8,0, slik det fremgår av sistnevnte amerikanske og japanske patentskrift, men NCl_3 dannes ved spaltning av den en gang dannede triklorcyanur-syren, hvilket skjer ved innvirkning av alkali, når pH i den flytende reaktanten ligger over 7,0 og når det nærmer seg 5,0. Det har samtidig vist seg at det er mulig å nedsette dannelsen av NCl_3 ved at man hurtig passerer pH-intervallet mellom 9 og 4 ved senkning av alkaliteten i den flytende

reaktanten.

Ifølge det japanske patentskrift 314.501 chargerer en reaksjonsanordning for det første trinnet kontinuerlig med cyanursyre, et alkali og klor, hvorved pH opprettholdes mellom 5 og 8. Den deri klorerte reaksjonsblandingen uttas kontinuerlig for å chargerer til en annen reaksjonsanordning, hvorved pH opprettholdes ved 1,5 - 3,5 for ytterligere klorering. Triklorcyanur-syren fjernes kontinuerlig fra den sistnevnte reaksjonsanordningen.

Ifølge det amerikanske patentskrift 2.964.525 chargerer en oppløsning av et alkalimetallsalt av cyanur-syre til en reaksjonssone, som opprettholdes ved en lavere pH enn 4,5 for kontinuerlig produksjon av klorcyanur-syre.

Ved forsøk utført med disse to metoder, har det vist seg at dannelsen av NCl_3 i virkeligheten øker på en ufordelaktig måte innenfor et pH-intervall fra 9 - 5, mens det i det japanske patentskrift 314.501 angis at dannelsen av nevnte substans i reaksjonssystemet unngås ved at man senker pH til en verdi under 9,0. Fremgangsmåten ifølge sistnevnte japanske patentskrift er videre ikke spesielt hensiktsmessig på grunn av at felling av diklorcyanur-syre eller et salt derav har tilbøyelighet til å skille seg fra i det første av de to reaksjonstrinn, hvorved pH opprettholdes mellom 9 og 5, hvorved det blir vanskelig å omrøre og transportere den flytende reaktanten og driften blir vanskelig å mestre. Om man tilsetter vann for å løse dette problem, dannes NCl_3 og tapet av triklorcyanur-syre på grunn av gjenoppløsning derav blir større, hvilket innebærer et lavere utbytte.

Skjønt det er generelt kjent, at dannelsen av triklorcyanur-syre ved klorering av cyanursyre i høy grad er eksotermisk og temperaturen i den flytende reaktanten må holdes ved et temmelig lavt nivå, hvorved reaksjonsvarmen avledes for å forhindre en reaksjon beroende på forhøyet temperatur, utføres kloreringen av materialet, bestående av den væskeformige

reaktanten med en pH mellom 13,5 - 13,8 i et raskt tempo, inntil pH har sunket til under 4,5 i overensstemmelse med det amerikanske patentskrift 2.964.525, hvilket medfører at kaloriverdien økes i høy grad. Det foreligger derfor sådanne ulemper som at det er umulig å fullføre reaksjonen til et høyt utbytte, om ikke varmevekslingskapasiteten vesentlig økes, hvilket på sin side medfører et ytterligere problem og at det foreligger vanskeligheter med å øke klóreringskapasiteten. Klor absorberes dessuten i høy grad på grunn av den lave pH-verdi, hvorved klorets utnyttelsesgrad blir lavere.

Hva som er fremkommet ved nevnte forsøk er at en stor mengde NCl_3 dannes ved de kjente fremgangsmåter og at størstedelen NCl_3 dannes når pH ligger innenfor intervallet 7 - 4, mens dannelsen derav er temmelig liten under de perioder hvorved pH ligger mellom 13,8 og 7 eller er lavere enn 4.

Det har vist seg at det foreligger en liten forskjell hva angår dannelsen av NCl_3 med hensyn til forskjellen mellom de pH-verdier som opprettholdes over 9 og lavere enn 4 og at det er mulig å nedsette dannelsen av NCl_3 , om man ved utførelsen av fremgangsmåten raskt passerer pH-intervallet 9 - 4, innenfor hvilket intervall størstedelen av NCl_3 dannes. Kort sagt dannes en bemerkelsesverdig liten mengde NCl_3 ved en pH høyere enn 9 og lavere enn 4 i den flytende reaktanten, mens en stor mengde dannes mellom pH 9 og 4.

Det har således vist seg at en mindre mengde NCl_3 dannes ved oppdeling av reaksjonen i to trinn, hvorved man på en hensiktsmessig måte kombinerer de pH-intervall i den flytende reaktanten innenfor hvilke små mengder NCl_3 dannes og i forhold til andre prosesser raskt passerer pH-intervallet 9 - 4, i den flytende reaktanten, hvorved det er mulig å eliminere de nevnte ulemper. Oppfinnelsen bygger på studier av foran angitte typer.

De derved erholdte resultater forklares nærmere i følgende redegjørelser, spesielt med henvisning til de vedlagte tegninger.

Redegjørelse 1.

Denne redegjørelse vedrører forsøk hva angår mengden dannet NCl_3 og perioden for denne dannelsen, hvorved triklorcyanur-syre fremstilles ifølge en kjent metode.

Et reaksjonskar av titan med en kapasitet av 3 liter, hvilket er forsynt med en mekanisk rører, et chargeringsinntak, et klorinntak, et gassutløp, et overstrømningsrør for fjerning av dannet oppslemming, et lavere utløp, et termometer og en pH-måler. For innstilling av temperaturen var dette kar under kloreringen nedsenket i isvann.

1,5 liter vann, 3 mol natriumhydroksyd og 1 mol cyanursyre føres ned i reaksjonskaret og omrøres inntil man har oppnådd en fullstendig trinatriumcyanuratopløsning. Ved en til $10 - 15^\circ\text{C}$ regulert temperatur innføres klorgass med en hastighet av 1 liter pr. minutt. Oppløsningens pH-verdi senkes suksessivt alt etter som klorene innføres, hvorved man begynner ved en pH på 13,8 og slutter ved en pH på 2,0, ved hvilket punkt innføringen av klor avbrytes. Fra den flytende reaktanten uttas prøve i overensstemmelse med endringen i pH for bestemmelse av dannet NCl_3 . Etter omsetningen filtreres, vaskes med vann og tørkes triklorcyanur-syren. Det tørkede produkt veies for bestemmelse av utbyttet og av den effektive klormengden. Den effektive klormengden i den dannede faste triklorcyanur-syren bestemmes til 90,35% og mengden erholdt produkt, korrigert med hensyn til den fjernede prøve, fastslås til 175 g, hvorved utbyttet ble 73,3%.

Dannelsen av NCl_3 bestemmes kvantitativt på følgende måte: Gassutløpet settes i forbindelse med konsentrert saltsyre i en absorpsjonsflaske for overføring av NCl_3 til ammoniumklorid i og for kvantitativ analyse. Dannet og i den flytende reaktanten tilbakeholdt NCl_3 oppløses i karbontetraklorid ved at man deri omrørte prøven fra den flytende reaktanten. Karbontetrakloridet behandles med konsentrert saltsyre for overføring av NCl_3 til ammoniumklorid med det formål å bli bestemt. Resultater er sammenstilt i følgende tabell:

123722

7

TABELL 1

Mengde NCl_3 ansamlet i den flytende reaktanten ved ulike, suksessivt forandrede pH-verdier.

pH i den fl- ytende reak- tanten	13,8	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4
NCl_3 deri g	0	0,02	0,03	0,08	0,17	0,23	0,31	0,41	4,30	9,08	9,61

pH i den fl- ytende reak- tanten	3	2
--	---	---

NCl_3 deri g	9,61	9,61
-----------------------------	------	------

TABELL 2

Forskjell i mengde NCl_3 mellom to pH-verdier i tabell 1

pH-in- tervall i den fly- tende reak- tanten	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 dannet innen- for resp. inter- vall, g	0,02	0,01	0,05	0,09	0,06	0,09	0,09	3,90	4,78	0,53	0	0
--	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	---	---

Fig 1 i de vedlagte tegninger vedrører et diagram som anskullig-
gjør sammenhengen mellom mengde dannet og i den flytende

reaktanten ansamlet NCl_3 ved ulike, suksessivt forandrede pH-verdier tilsvarende tabell 1.

Det fremgår derav at dannelsen av NCl_3 øker plutselig når pH i den flytende reaktanten senkes til under 7 under den siste halvdel av kloreringsperioden. Med hensyn til at mengden av klor ført ned i den flytende reaktant innen pH når verdien 7 i nevnte reaktant utgjør 2/3 av den totale mengden klor som kreves for fullstendig fullføring av reaksjonen, antas det at ved dette tidspunkt er hele mengden tilsatt cyanursyre nettopp omdannet til natriumdiklorcyanurat og at dannelsen av NCl_3 raskt øker etter eller under det at diklorcyanuratet overføres til triklorcyanurat. Med hensyn til de mengder NCl_3 som dannes i den flytende reaktanten under forandringen av pH, fant man at en liten mengde NCl_3 dannes når pH i den flytende reaktanten er høyere enn 7 og lavere enn 4, mens en stor mengde dannes når pH ligger mellom 7 og 4.

Redegjørelse 2.

Ved dette forsøk kunne man fastslå at det også ved fremstilling av diklorcyanursyre ifølge kjente metoder er mulig å utføre fremgangsmåten på en risikofri måte under redusert dannelses av NCl_3 .

1,5 liter vann, 2 mol natriumhydroksyd og 1 mol cyanursyre føres ned i et reaksjonskar av den i redegjørelse 1 beskrevne type. Klorgass chargerer med en hastighet av 1 liter pr. minutt ved en fra 10 - 15°C regulert temperatur. pH i den flytende reaktanten senkes suksessivt fra 13,2 etter innføringen av klor. Denne innføring avbrytes ved pH 3. Diklorcyanursyren behandles på den i redegjørelse 1 angitte måte. 71,5% klor ble gjenfunnet som aktivt klor i den dannede diklorcyanursyren. Utbyttet var 178,9 g, hvorved utbyttet basert på cyanursyre var 90,3%, mens 0,738 g NCl_3 ble dannet. Det viste seg således at man også ved fremstilling av diklorcyanursyre ifølge teknikkens hittil tilsvarende standpunkt kan utføre fremgangsmåten på en risikofri måte med liten dannelses av NCl_3 .

Redegjørelse 3.

Denne vedrører et forsøk hvorved trinatriumcyanurat kloreres under opprettholdelse av en konstant pH i den flytende reaktanten.

En trinatriumcyanuratoppløsning fremstilles ved oppløsning av 15 mol natriumhydroksyd og 5 mol cyanur-syre i 9,7 liter vann.

Med anvendelse av det beskrevne reaksjonskar innstilte man 0,5 liter vann på en temperatur av 10 - 15°C og ved en konstant pH ved tilsetning av klor eller nevnte trinatriumcyanurat-oppløsning. Derefter tilføres klorgass med en hastighet av 1 liter pr. minutt for klorering, hvilken utføres på sådan måte at en konstant pH opprettholdes ved kontinuerlig tilsetning av nevnte trinatriumcyanuratoppløsning. Den klorerte flytende reaktanten uttas kontinuerlig fra karet gjennom overløpsrøret. Mengden NCl_3 bestemmes på den i redegjørelse 1 angitte måte.

Lignende forsøk utføres med hensyn til ulike pH-verdier.

Følgende tabeller viser de opprettholdte pH-verdiene, dannelsen av NCl_3 pr. mol cyanursyre og mengde absorbert klor.

TABELL 3

pH i den flytende reaktanten	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2
NCl_3 i reaktanten, g	0,04	0,06	0,09	0,19	0,30	0,70	1,05	4,30	9,10	2,8	2,6	2,55
Absorption av Cl_2 , %	100	100	100	100	100	100	99,0	97,1	92,4	85,8	78,2	68,3

TABELL 4

Forskjell i mengde NCl_3 mellom to forsøk oppvisende en forskjell i pH på 1 enhet.

Sammen-
lig-
nende
pH-ver-
dier

13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3
12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2

Fors-
kjell i

mengde
dannet + 0,02 0,03 0,10 0,11 0,40 0,35 3,25 4,80 6,30 0,20 0,05
NCl₃,
g

Fig 2 vedrører et diagram som anskueliggjør forholdet mellom mengde NCl₃ dannet i den flytende reaktanten, opprettholdt ved ulike pH-verdier, tilsvarende den andre linjen i tabell 3.

Det har derved vist seg, at skjönt en stor mengde NCl₃ dannes når pH opprettholdes ved 5, 6 eller 7, er det ikke gitt at dannelsen av NCl₃ blir stor bare når pH opprettholdes under 9. Det har også vist seg at absorpsjonen av klor blir liten når pH opprettholdes ved en verdi under 5. Forskjellen hva angår dannelsen av NCl₃ mellom to pH-verdier med differansen 1 er liten når pH opprettholdes med en verdi over 9 og lavere enn 4, mens den er stor mellom 5 og 9. Det fremgår således at om reaksjonen bringes til hastig å passere de pH-verdier, hvilke begunstiger dannelsen av NCl₃, er det mulig å nedsette dannelsen av NCl₃ til et minimum.

Redegjørelse 4.

Ved dette forsøk viste det seg at det er mulig risikofritt å arbeide med en mindre omfattende dannelsen av NCl₃ enn ved noen annen fremgangsmåte for fremstilling av triklørcyanur-syre når pH i den flytende reaktanten opprettholdes over 9 i det første trinnet og ved 3 i det andre trinnet av kloreringen.

15 mol natriumhydroksyd og 5 mol cyanur-syre oppløses i 9,7 liter vann, hvorved man oppnår en trinatriumcyanuratopløsning. To reaksjonskar av den beskrevne type chargerer hver enkelt med

0,5 liter vann og innstilles på en temperatur på 10 - 15°C. pH i vannet i det første reaksjonskaret innstilles på en viss verdi, hvis variasjon bestemmes i en prøveserie og pH i det andre karet innstilles på 3 ved tilsetning av klor eller trinatriumcyanuratoppløsning. Det første karet chargerer kontinuerlig med trinatriumcyanuratoppløsning med konstant hastighet, fra hvilket kan den flytende reaktanten efter klorering delvis strømmes kontinuerlig over til det andre reaksjonskaret, hvori den flytende reaktanten ytterligere kloreres, hvorved en oppslemning dannes, hvilken delvis strømmes kontinuerlig over og derved kan ivaretas.

Klor innmates på sådan måte, at pH opprettholdes i det andre karet og den forutbestemte, for prøvning beregnede pH-verdi opprettholdes i det første reaksjonskaret, til hvilket ikke absorbert klor fra det andre karet mates sammen med ny klor. Hele mengden trinatriumcyanuratopløsning behandles på angitt måte, hvorefter det klorerte produkt behandles på den i rede-gjørelse 1 angitte måte.

Ved denne forsøksserie opprettholdes pH i det andre reaksjonskaret på en konstant verdi, nemlig på 3, mens man i det første karet innstilte pH på ni verdier fra 4 til 12 for prøvning. De erholdte resultater omregnes til verdier basert på 1 mol cyanursyre, hvilke er sammenstilt i tabell 5.

TABELL 5

Forbindelse mellom det pH som opprettholdes i det første reaksjonstrinnet, mengden i den flytende reaktanten dannet produkt og utbyttet av produkt.

[illegible]

reak-
tanten,
q

123722

Utbytte
av pro-
dukt,

g	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

Anmerkning: pH i det i andre trinnet anvendte reaksjonskar opprettholdes konstant på 3 under hele prøveserien ifølge redegjørelse 4.

Fig. 3 vedrører et diagram som viser forbindelsen mellom pH opprettholdt i det i første trinnet anvendte reaksjonskar og mengden dannet NCl_3 , tilsvarende andre linje i tabell 5.

Det viste seg således ved de i denne redegjørelse beskrevne forsøk, at man ved oppdeling av kloreringen i to trinn, hvorved man i det første trinnet opprettholder en pH over 9 og i det andre trinnet pH 3, kan fremstille triklorcyanur-syre i meget godt utbytte under dannelsen av bare en liten mengde NCl_3 .

Redegjørelse 5.

Det viste seg ved dette forsøk, at dannelsen av NCl_3 kunne nedsettes ved minskning av den mengde vann som anvendes for tilberedningen av vannopløsningen av trinatriumcyanurat.

En serie forsøk ble utført på samme måte som i overensstemmelse med redegjørelse 4. I det andre reaksjonskaret ble pH 3 opprettholdt, mens pH i det første trinn var 6, hvorefter prøven ble gjentatt også for pH 8, 10 og 12 i det første reaksjonstrinnet. For hver og en av disse fire tilfelle ble den mengde vann som anvendes for fremstilling av vannopløsningen av trinatriumcyanurat: vann anvendes i en mengde tilsvarende 7,5 - 20 ganger enhetsmengden cyanur-syre. De erholdte resultater er sammenstilt i tabell 6 og 7.

TABELL 6.

Forbindelse mellom mengde anvendt vann og dannelsen av NCl_3 .

pH i det förste reaksjonskaret		6	8	10	12
Mengde vann pr. enhetsmengde cyanur-syre	7,5 ganger	---	---	0,91	0,83
	10,0	---	---	1,03	0,91
	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

TABELL 7.

Forbindelse mellom mengde anvendt vann og utbytte.

pH i det förste reaksjonskaret		6	8	10	12
Mengde vann pr. enhetsmengde cyanur-syre	7,5 ganger	---	---	91,3	92,7
	10,0	---	---	90,8	92,0
	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

Anmerkning : tegnene "---" i disse to tabeller innebærer at data ikke har vært tilgjengelige på grunn av krystallisasjon.

Det viste seg ved disse forsøk at man ved reduksjon av mengden anvendt vann kunne nedsette dannelsen av NCl_3 og samtidig forbedre utbytte. I det tilfelle at pH i det første reaksjonstrinnet opprettholdes under 9 utskiller det seg imidlertid et stort antall krystaller, hvilket medfører at kloreringen blir umulig å gjennomføre. Det er derfor ikke mulig vesentlig å nedsette vannmengden.

Oppfinnelsen kan sammenfattes på følgende måte:

Den bygger på de nye fakta som er fremkommet ved de foran beskrevne forsøk såvel som ved mange andre gjentatte forsøk:

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen som således vedrører fremstilling av triklorcyanursyre ved klorering av cyanursyre i vannmedium i to trinn ved at man tilbereder en oppslemning eller en oppløsning sammen med klogass i den flytende reaktanten og temperaturen deri alltid opprettholdes ved en temperatur mellom frysepunktet og 40°C , for omsetning av den flytende reaktanten med klor, uttar partielt og kontinuerlig den flytende reaktanten fra nevnte sone,

chargerer kontinuerlig en andre kloreringssone med den uttatte flytende reaktanten sammen med en ytterligere mengde klorgass, hvorved pH i den sistnevnte flytende reaktanten alltid opprettholdes ved en verdi under 4 og temperaturen deri alltid opprettholdes ved en temperatur mellom frysepunktet og 40°C , for omsetning av den sistnevnte flytende reaktanten med sistnevnte klorcharge, uttar partielt og kontinuerlig den sistnevnte flytende reaktanten fra sistnevnte sone og avskiller utfelte krystaller av triklorcyanursyre fra sistnevnte, uttatte flytende reaktant, og er karakterisert ved at pH i første kloreringstrinn alltid opprettholdes ved en verdi over 9.

Ifølge denne fremgangsmåte blir det ikke bare mulig å utføre reaksjonen på en meget risikofri og enkel måte, hvorved eksplosjonsrisikoen elimineres ved begrensnings av dannelsen av farlig NCl_3 , uten man kan også oppnå et forbedret utbytte av triklorcyanur-syre på opptil 90 %, hvilken verdi bør sammenlignes med 75 % ved forut kjente fremgangsmåter. Den nye fremgangsmåte er således fra et økonomisk synspunkt spesielt egnet.

Kort beskrivelse av de vedlagte tegninger:

Studiene i forbindelse med teknikkens standpunkt for sammenligning med denne oppfinnelse og forklaringen av denne på basis derav er lettere å forstå for fagmannen om man henviser til følgende tegninger, hvorav:

fig. 1 vedrører et diagram som viser variasjonen av mengden NCl_3 i den flytende reaktanten ved suksessivt forandrede pH-verdier;

fig. 2 vedrører et diagram som viser variasjonen av mengden NCl_3 i den flytende reaktanten ved ulike pH-verdier, hvorved samtidig visse prøver utføres;

fig. 3 vedrører et diagram som viser mengden NCl_3 i den flytende reaktanten ved ulike pH-verdier, hvilke suksessivt forandres under en forsøksserie ved utførelsen av det første trinnet av reaksjonen, hvilken oppdeles i to trinn.

Oppfinnelsen anskueliggjøres nærmere ved hjelp av følgende eksempler, hvori de angitte temperaturer er Celsius-grader.

E K S E M P E L 1.

Ved dette forsøk er det alkaliske midlet natriumhydroksyd, det opprettholdes i reaksjonskaret for det første trinnet pH 9,5 og det opprettholdes i reaksjonskaret for det andre trinnet pH 4.

En vannoppløsning av trinatriumcyanurat fremstilles ved oppløsning av 15 mol natriumhydroksyd og 5 mol cyanur-syre i 9,7 liter vann. To reaksjonskar av den i redegjørelse 1 beskrevne type anvendes for det første og andre reaksjonstrinnet.

Hvert enkelt kar mates med 0,5 liter vann og innstilles på en temperatur på 10 - 15°. Vannet i det første reaksjonskaret innstilles på pH 9 og vannet i det andre karet på pH 4 ved tilsetning av trinatriumcyanuratoppløsning og klorgass.

Trinatriumcyanuratoppløsningen, som ble en fullstendig oppløsning, chargerer kontinuerlig til det første karet. Også klorgass tilføres på den i det følgende angitte måte. Den klorerte flytende reaktanten strømmer delvis over til det andre reaksjonskaret, hvorved en oppslemning av triklorcyanur-syre dannes kontinuerlig. Klorgass innføres i det andre reaksjonskaret på sådan måte at pH opprettholdes på 4. Ikke absorbert klorgass i det andre reaksjonskaret uttas og innføres i det andre reaksjonskaret sammen med ny klorgass på angitt måte. Slik klorgass innføres i det første reaksjonskaret på sådan måte at pH deri opprettholdes på 9,5. Den i det andre reaksjonskaret dannede oppslemning strømmer delvis over og kan derved ivaretas kontinuerlig. Dannet triklorcyanur-syre og NCl_3 behandles på i redegjørelse 1 angitt måte.

Dannet NCl_3 veier 1,42 g pr. mol cyanur-syre. 203,9 g var blitt dannet, tilsvarende 90,6% effektivt klor. Utbyttet var således 87,7%.

E K S E M P E L 2.

Ved dette forsök opprettholdes pH i det første reaksjonskaret på 11 og i det andre reaksjonskaret på 3.

En vannoppløsning av trinatriumcyanurat fremstilles ved oppløsning av 15 mol natriumhydroksyd og 5 mol cyanursyre i 6,5 liter vann. To reaksjonskar av den i redegjørelse 1 beskrevne type anvendes. pH i begge karene reguleres til 11 resp. 3 og opprettholdes ved disse verdier under hele forløpet. Den dannede triklorcyanur-syren behandles på i eksempel 1 angitt måte.

Resultatene, omregnet pr. mol cyanur-syre, er følgende: dannet NCl_3 veier 0,98 g. Produksjonen av triklorcyanur-syre er 212,5 g, hvorav 90,3 % utgjøres av effektivt klor. I overensstemmelse dermed er utbyttet 91,3 %.

E K S E M P E L 3.

Ved dette forsök fremstilles triklorcyanur-syre på i eksempel 2 angitt måte, men med anvendelse av kaliumhydroksyd som alkalisk middel.

En vannoppløsning av trikaliumcyanurat fremstilles ved oppløsning av 15 mol kaliumhydroksyd og 5 mol cyanur-syre i 6,5 liter vann. Kloreringsreaksjonen utføres på i eksempel 2 angitt måte. Resultatene, omregnet pr. mol cyanur-syre, er følgende : dannet NCl_3 veier 1,01 g. Produksjonen av triklorcyanur-syre er 212,1 g, hvorav 90,4 % utgjøres av effektivt klor. I overensstemmelse dermed er utbyttet 91,2 %.

E K S E M P E L 4.

Ved dette forsök fremstilles triklorcyanur-syre ved at man utfører det første reaksjonstrinnet som en periodisk fremgangsmåte på et pH over 9 og det andre reaksjonstrinnet som en kontinuerlig fremgangsmåte på et pH under 4.

En vannoppløsning av trinatriumcyanurat fremstilles ved oppløsning av 15 mol natriumhydroksyd og 5 mol cyanur-syre i 8

liter vann.

2 liter av oppløsningen føres ned i det første reaksjonskaret på i de foregående eksemplene angitt måte. Temperaturene i karet innstilles på 10 resp. 15°. pH innstilles på 12 resp. 3 ved innføring av klor. Det første reaksjonstrinnet utføres med periodisk tilført oppløsning, mens den dannede væskeformige reaktanten uttas kontinuerlig og innføres i det andre reaksjonskaret, hvori en oppslemning av triklorcyanur-syre dannes. Dannet oppslemning strømmes delvis kontinuerlig over. Ved å utføre reaksjonen på en slik måte synker den på 12 opprettholdte pH-verdi først til 9 på grunn av kloreringens forløp og reduksjonen av mengden flytende reaktant. Når pH er sunket til 9, tilsettes det første reaksjonskaret den nye trinatriumcyanuratoppløsningen på slik måte, at pH gjentatte ganger får variere mellom 12 og 9. I mellomtiden opprettholdes pH i det andre reaksjonskaret på en verdi under 4 ved regulering av klortilførselen. Ikke absorbert klor i det andre reaksjonskaret føres til det første reaksjonskaret sammen med ny klor. Dannet triklorcyanur-syre og NCl_3 behandles på i eksempel 3 angitt måte.

Regnet pr. mol cyanursyre dannes 1,16 g NCl_3 og 208 g triklorcyanur-syre, tilsvarende 89,8% effektiv klor. I overensstemmelse dermed er utbyttet 89,4%.

E K S E M P E L 5.

Ved dette forsøk utføres det første trinnet periodisk for senkning av pH ned til 10. Den flytende reaktanten, oppnådd i det første reaksjonstrinnet, kloreres ytterligere kontinuerlig, hvorved pH opprettholdes på 3,5, for produksjon av triklorcyanur-syre.

2 liter av en oppløsning av trinatriumcyanurat ifølge eksempel 4 nedføres i et kar av angitt type. Temperaturen i oppløsningen innstilles på 10 - 15°. Klorgass innføres i oppløsningen med en hastighet av 2 liter pr. minutt for senkning av pH. Når pH er sunket til 10, uttas den flytende reaktanten fra karet.

Denne fremgangsmåte gjentas og hele oppløsningen kloreres inntil den flytende reaktanten oppviser en pH på 10. Det tomme reaksjonskaret chargerer med 0,5 liter vann, mens pH innstilles på 3,5. Klorgass og den flytende reaktanten føres ned kontinuerlig i vannet, hvorved klorene innmates med en hastighet av 1 liter pr. minutt, på en slik måte at pH i den flytende reaktanten opprettholdes på 3,5, for ytterligere klorering av den flytende reaktanten, hvorved man oppnår en oppslemning av triklorcyanur-syre. Oppslemningen uttas fra karet og produktene behandles på i eksempel 4 angitt måte.

Regnet pr. mol cyanur-syre oppnår man 1,13 g NCl_3 og 209,2 g triklorcyanur-syre, tilsvarende 90,5% effektivt klor. I overensstemmelse dermed er utbyttet 89,9%.

E K S E M P E L 6.

Ved dette forsøk anvender man en oppslemning av cyanur-syre og en oppløsning av natriumhydroksydoppløsning i stedet for trinatriumcyanuratet.

Man fremstiller en oppslemning ved å tilsette 5 mol cyanur-syre til 4,7 liter vann og en oppløsning fremstilles ved oppløsning av 15 mol natriumhydroksyd i 5 liter vann.

Kloreringen utføres på i eksempel 1 angitt måte, men hvorved nevnte oppslemning anvendes i stedet for trinatriumcyanuratet. Proporsjonen er 1 mol cyanur-syre pr. 3 mol natriumhydroksydoppløsning. Samtlige øvrige vilkår er identiske med de ifølge eksempel 1.

Regnet pr. mol cyanur-syre oppnår man 1,34 g NCl_3 og 205 g triklorcyanursyre, hvorav 90,1% utgjøres av effektiv klor. I overensstemmelse dermed er utbyttet 88,2%.

E K S E M P E L 7.

For å kunne besvare et spørsmål fremstilles triklorcyanur-syre med et lavere innhold effektivt klor. Man anvender derfor mindre mengde i relasjon til mengden cyanur-syre.

En oppslemning fremstilles ved at man tilsetter 5 mol cyanursyre til 4,7 liter vann og en oppløsning fremstilles ved oppløsning av 14 mol natriumhydroksyd i 5 liter vann.

Ved kloreringen anvender man oppslemningen og oppløsningen i stedet for trinatriumcyanuratet ifølge eksempel 1. Det første karet chargerer kontinuerlig med oppslemningen og med oppløsningen med en hastighet på 2,8 mol natriumhydroksyd pr. mol cyanur-syre. Andre betingelser er ifølge eksempel 1.

Regnet pr. mol cyanur-syre oppnår man 0,94 g NCl_3 og 201 g triklorcyanur-syre med et innhold effektiv klor på 86,5%. I overensstemmelse dermed er utbyttet 86,5%.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av triklorcyanursyre ved klorering av cyanursyre i vannmedium i to trinn, ved at man tilbereder en oppslemning eller en oppløsning inneholdende cyanursyre og alkali, chargerer til en førstetrinns-kloreringssone perisk eller kontinuerlig nevnte oppslemning eller oppløsning sammen med klorgass i den flytende reaktanten og temperaturen deri alltid opprettholdes ved en temperatur mellom frysepunktet og 40°C for omsetning av den flytende reaktanten med klor, uttar partielt og kontinuerlig den flytende reaktanten fra nevnte sone, chargerer kontinuerlig en andre kloreringssone med den uttatte flytende reaktanten sammen med en ytterligere mengde klorgass, hvorved pH i den sistnevnte flytende reaktanten alltid opprettholdes ved en verdi under 4 og temperaturen deri alltid opprettholdes ved en temperatur mellom frysepunktet og 40°C , for omsetning av den sistnevnte flytende reaktanten med sistnevnte klørcharge, uttar partielt og kontinuerlig den sistnevnte flytende reaktanten fra sistnevnte sone og avskiller utfelte krystaller av triklorcyanursyre fra sistnevnte, uttatte flytende reaktant, k a r a k t e r i s e r t v e d a t pH i første kloreringstrinn alltid opprettholdes ved en verdi over 9.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 2.969.360, 3.120.522

Fig. 1

123722

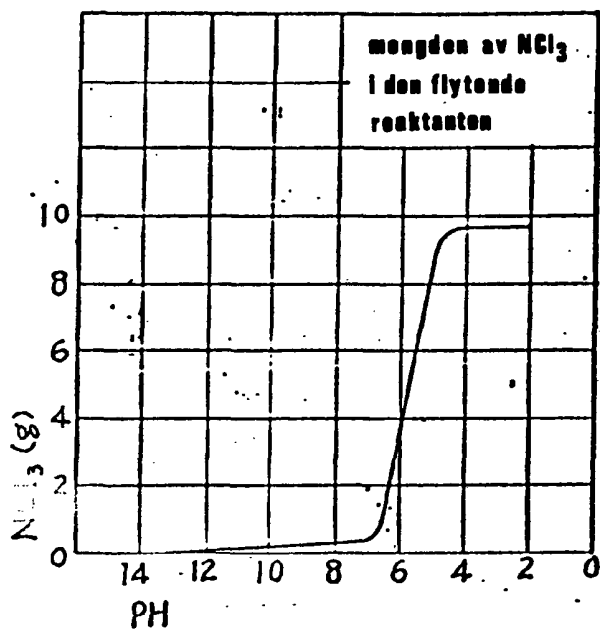
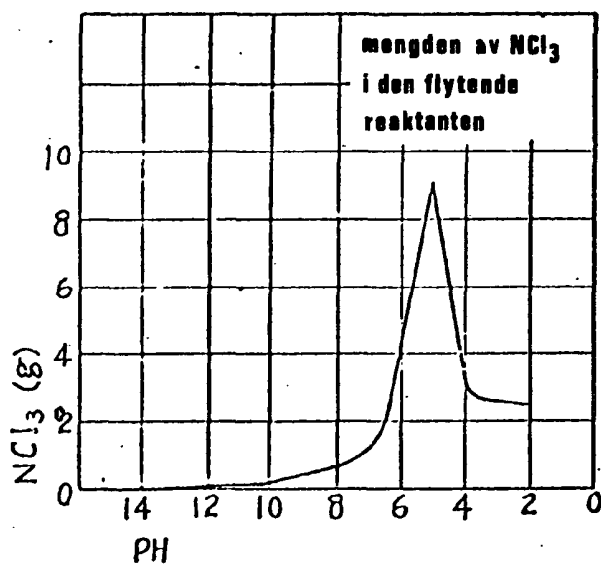


Fig. 2



123722

Fig. 3

