

Affaire 19.

=====

171164

171164

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de fabricación de ácido clorhídrico".

=====

Solicitantes: K R E B S & Cie. Société Anonyme,  
con domicilio en 38 Rue Parmentier, NEUILLY (Sena)  
Francia.

=====

La presente invención consiste en un procedimiento para la fabricación sintética del ácido clorhídrico, partiendo, por un lado, de cloro o de gas que contenga cloro, y por otro lado de hidrógeno, pudiendo disponerse de este último cuerpo como producto directo o secundario de una instalación de

5. electrolisis, o procedente de la descomposición de agua por otros medios, o más generalmente, procedente de una fuente o procedencia cualquiera.

Se debe hacer constar que hasta ahora la fabricación

10. sintética del ácido clorhídrico se ha ejecutado por diversos procedimientos conocidos.

Uno de estos procedimientos consiste en quemar el cloro y el hidrógeno que sale como gas de una instalación de electrolí-



- sis para la descomposición de cloruros alcalinos. Para
15. obtener en estas condiciones un ácido exento de cloro, es necesario introducir en el quemador un exceso de hidrógeno, para tener la seguridad de que la totalidad del cloro se pone en reacción. Por consiguiente, suponiendo que se desée fabricar exclusivamente ácido clorhídrico con el cloro y el
20. hidrógeno producidos por estas instalaciones electrolíticas, el equivalente de estos dos gases en ácido no puede alcanzarse.

Otro procedimiento conocido se basa en la combinación del cloro con materias orgánicas, tales como la celulosa, la turba, el lignito, a temperaturas medianas, comenzando la formación

25. de ácido entre 150° y 350° C. Este procedimiento no dá por lo general, un ácido clorhídrico puro y la depuración del producto obtenido es muy costosa.

Segun otros procedimientos tambien en uso, se trata el cloro a temperaturas mas elevadas, por ejemplo entre 800° y 1000 °

30. C. introduciendole con vapor de agua en una capa de cock incandescente.

En la práctica, estos procedimientos exigen que el tratamiento no sea continuo sino periódico. En efecto, dado que las reacciones no son bastante exotérmicas para mantener

35. constantemente la temperatura a los límites antedichos, estos procedimientos comprenden, obligatoriamente, periodos "muertos" , en el curso de los cuales la conversión de  $Cl^2$  debe interrumpirse mientras se insuffle aire a través de la capa incandescente para elevar la temperatura hasta el punto

40. de descomposición del vapor de agua en hidrógeno y oxígeno.

Una variante de estos mismos procedimientos consiste en trabajar en presencia de agentes catalizadores. Por ejemplo, con carbón de madera, de cock o de carbón activo, se puede producir ácido clorhídrico a temperaturas sensiblemente mas bajas,



45. o sea entre 550° y 600° C.

En todos estos procedimientos como se utiliza el paso de vapor de agua por una capa de carbón incandescente a los fines de la descomposición, es inevitable que el consumo de combustible, - tal como coque, antracita, lignito, carbón de madera - sea muy importante, porque no tan solo el oxígeno procedente de la descomposición del vapor de agua, sino simultáneamente el oxígeno del aire se combinan con el carbón y escapan en estado de CO<sup>2</sup>

Todos los procedimientos que quedan mencionados para la fabricación sintética del ácido clorhídrico - y sobre todo en los que se utiliza una temperatura elevada, o la acción de la llama o una capa incandescente de carbón - dejan mucho que desear en cuanto al aspecto económico se refiere, pues el oxígeno del aire consume forzosamente, ya sea mucho hidrógeno, o mucho carbón. Al mismo tiempo, en este último caso, es muy difícil mantener las temperaturas apropiadas. En los procedimientos en que se emplea carbón a una temperatura elevada, se sufre siempre una pérdida de cloro que puede reducir sensiblemente su rendimiento.

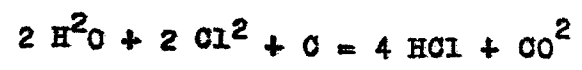
65. La presente invención está exenta de las diversas molestias e inconvenientes que gravan en exceso la economía de los procedimientos anteriores para la fabricación sintética del ácido clorhídrico.

En su principio, la invención consiste en tratar a baja temperatura el cloro gaseoso, o un gas que contenga cloro, por medio de un cuerpo reductor a base de carbono, en presencia de agua y de carbón poroso o su similar, en acumular en este último el ácido clorhídrico formado, en expulsarlo después a una temperatura más elevada, pero permaneciendo sin embargo lo suficientemente baja para que la formación de CO<sub>2</sub> no exceda



171164

sensiblemente de la cantidad correspondiente a la ecuación:



Segun otra característica importante del procedimiento, el cuerpo reductor puede estar constituido por el carbón poroso mismo.

80.

Este procedimiento se caracteriza porque:

1) permite realizar un ácido clorhídrico puro y concentrado, sin consumo de un exceso de carbón y sin pérdida de cloro; ofrece, además la ventaja de evitar todo peligro de explosión puesto que por consecuencia de su baja temperatura se desarrolla sin llama.

85.

2) los resultados se obtienen por medios en extremo sencillos, una puesta en obra poco costosa y aseguran de un modo económico, la conversión del cloro gaseoso en ácido clorhídrico puro y concentrado.

90.

3) puede transformar en HCl gases muy pobres en cloro, por ejemplo a 0,1% de Cl<sup>2</sup>, lo cual representa una ventaja muy importante, pues hasta ahora, los gases débiles en cloro no podían utilizarse por otros procedimientos de fabricación de ácido clorhídrico, de modo que grandes cantidades de cloro contenidas en gases débiles en Cl<sup>2</sup> se perdían y tenían que destruirse por medios demasiado costosos.

95.

4) mientras que empleando el procedimiento conocido para la fabricación del ácido clorhídrico partiendo del cloro procedente de la electrolisis de los cloruros alcalinos, el hidrógeno fabricado al mismo tiempo durante la electrolisis, se emplea forzosamente para quemarlo con el cloro formando HCl, por el contrario, en la aplicación de la presente invención, utilizando el Cl<sup>2</sup> electrolítico para la fabricación de HCl, el

100.

105.

hidrógeno procedente de esta misma electrolisis no se utiliza

171164

4 U

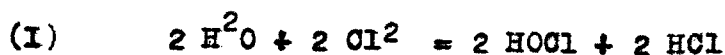


- 5 -

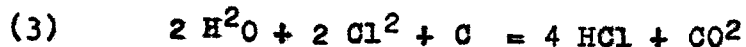
para la expresada fabricación y queda disponible para otras utilizaciones, lo que representa una gran ventaja de la invención sobre el procedimiento conocido.

110. El procedimiento característico de la invención - y los resultados prácticos beneficiosos que se obtienen en consecuencia, - se basan en una serie de observaciones hechas por la sociedad solicitante, siendo las principales las siguientes:

115. 1ª.- Que a baja temperatura, en presencia de agua y de un cuerpo reductor a base de carbono, un carbón poroso puede transformar la totalidad del  $Cl^2$  en HCl y que el consumo de carbón en estas condiciones corresponde a las ecuaciones siguientes:



120. o sea, en total:



125. 2ª.- Que el HCl formado queda retenido por el carbón poroso a baja temperatura, hasta una cierta acumulación - según la naturaleza del carbón poroso, la temperatura en la zona de reacción y la cantidad de agua presente - y que la transformación del  $Cl^2$  en HCl puede pararse completamente cuando los poros del carbón poroso están saturados de HCl por ejemplo a una temperatura de 20° C. en la zona de reacción.

130. 3ª.- Que elevando la temperatura de un carbón poroso que está saturado de HCl este último empieza a ser expulsado del carbón disminuyendo en consecuencia la acumulación de HCl.

135. 4ª.- que la acumulación del carbón poroso en HCl a 150° C.,



es por lo general bastante baja para que se pueda aplicar el procedimiento siguiente para una fabricación industrial de HCl.

140. Acumulación de HCl en un carbón poroso a baja temperatura, a  $110^{\circ}$  C como máximo, después expulsión/a una temperatura de por lo menos  $150^{\circ}$  C. seguida de una nueva acumulación, después expulsión y así sucesivamente. En estas condiciones el  $\text{CO}^2$  formado corresponde a la ecuación (3) antes expresada.

145. 5\*.- Que elevando la temperatura de un carbón poroso que está saturado de HCl, y expulsando así una parte de HCl, los poros quedan mas o menos libres para una transformación ulterior del  $\text{Cl}^2$  en HCl, de modo que puede añadirse continuamente una cantidad de  $\text{Cl}^2$  que se transforma en HCl y que corresponde precisamente a la expulsión de HCl a la temperatura considerada.

150. 6\*.- Que a partir de  $150^{\circ}$  C. la expulsión de HCl acumulado se produce con una velocidad tan grande que se puede añadir continuamente una gran cantidad de  $\text{Cl}^2$  que se transforma en HCl y que es lo suficientemente importante para que pueda utilizarse el procedimiento siguiente en una fabricación industrial y continua de HCl: Acumulación y expulsión simultánea de HCl por medio de carbón poroso a una temperatura de por lo menos  $150^{\circ}$  C. Prácticamente se emplean temperaturas de  $180^{\circ}$  a  $250^{\circ}$  para asegurar una marcha cierta con una transformación completa de  $\text{Cl}^2$  en HCl. En estas condiciones, la formación de  $\text{CO}^2$  no excede sensiblemente de la cantidad de  $\text{CO}^2$  que corresponde a la ecuación (3) antedicha.

155. En los modos de ejecución antedichos, la conversión del cloro en ácido clorhídrico se efectúa por el carbón poroso que hace a la vez el papel de cuerpo reductor y de acumulador de HCl. Sin salirse del área del invento esta reducción se puede tambien hacer en parte o completamente por gases reductores, por ejemplo CO, y, en este caso, se puede introducir el cloro



170. y el gas reductor en forma de mezcla, en el aparato que contiene el carbón poroso. Empleando el CO contenido en el gas de las fábricas de cok o en el gas de agua, el hidrógeno contenido en estos gases y que sale del aparato que encierra el carbón poroso puede utilizarse para fabricar HCl quemando Cl<sub>2</sub> y H<sup>2</sup> según los métodos conocidos.

La invención puede aplicarse industrialmente para la fabricación del ácido clorhídrico del modo siguiente:

175. Se instalan, por ejemplo, dos aparatos en paralelo, conteniendo cada uno carbón poroso, por ejemplo, carbón activo, carbón de madera, cok, etc.... Uno de estos aparatos sirve, durante cierta fase, para transformar el cloro gaseoso en ácido clorhídrico a baja temperatura, inferior a 110° C. y hasta la saturación del carbón poroso por HCl, mientras que el otro aparato, en el que el carbón se ha saturado precedentemente de HCl, se calienta a una temperatura superior de 150°, a fin de expulsar el HCl y captarlo en estado concentrado. En la fase siguiente los papeles que desempeñan los aparatos son alternos, es decir, que el segundo efectúa la saturación del carbón con HCl a baja temperatura mientras que el primero efectúa a una temperatura superior a 150° C. el calentamiento del carbón saturado de HCl. Este procedimiento es muy importante para los gases pobres en Cl<sub>2</sub>.
180. Según otra forma de ejecución del invento, se utilizan varios aparatos para la saturación en paralelo, por ejemplo tres, y un aparato destinado al calentamiento, pudiendo variar, naturalmente, este reparto, según el grado de saturación y el tiempo necesario para la calefacción, el cual depende entre otros factores, de la cantidad de Cl<sub>2</sub> de gas empleado, de la cantidad de carbón en los aparatos y de la temperatura elegida para la expulsión del HCl formado.
- 185.
- 190.
- 195.



200. Para la operación de saturación, el carbón se emplea, por lo general, a la temperatura ambiente. En razón a la naturaleza exotérmica de la reacción (3) la temperatura del carbón aumenta durante la saturación según la proporción del gas en Cl<sup>2</sup> y el caudal de gas. Esta temperatura no debe sobrepasar los 110° C, para evitar tener que reducir en demasía la acumulación de HCl.

205. También se puede refrigerar artificialmente el carbón o el gas para hacer descender la temperatura, a fin de obtener la mayor saturación posible.

210. El grado de saturación del carbón por HCl depende, además de la naturaleza o de la calidad del carbón, del contenido del gas en Cl<sup>2</sup> y de la temperatura. Un kilo de carbón activo puede retener, por ejemplo, de 400 a 500 gramos de HCl empleando un gas a 100% de Cl<sup>2</sup>. A una temperatura de 20° C., con un gas de 5% de Cl<sup>2</sup>, un kilo del mismo carbón puede retener solamente 170 a 180 gramos de HCl.

215. Un kilo de carbón de madera puede retener por ejemplo, 125 gramos de HCl con un gas de 100% de Cl<sup>2</sup> y 87 gramos de HCl solamente con un gas de 5% de Cl<sup>2</sup> a una temperatura de 20° C.

220. Cuando el carbón está saturado de HCl, el cloro pasa por la capa de carbón sin transformarse en HCl, lo que podría representar una pérdida en Cl<sup>2</sup>. Prácticamente, se para la introducción de gas en el aparato un poco antes del punto de saturación en HCl y el gas es enviado a otro aparato similar del que ha sido extraído precedentemente el HCl por calefacción.

225. Para la fase de calefacción se elige una temperatura superior a 150° C. Por lo general no es preciso llevar la calefacción a una temperatura superior a 220°/250° C. para extraer la mayor parte de HCl. Después de calefacción, el carbón puede servir para retener una nueva carga de HCl.



230. El carbón consumido por la reacción se reemplaza, de vez en cuando, echando en los aparatos carbón nuevo sobre la capa de carbón que se está utilizando.

235. La cantidad de agua que debe haber presente durante la saturación, ya sea en forma de agua en el carbón, o sea en forma de gas húmedo, debe corresponder, como mínimo, a la cantidad de agua necesaria para la reacción. Por lo general, se emplea un exceso de agua, por ejemplo 150/800 gramos de agua por kilogramo de carbón seco, según la capacidad de saturación de éste en HCl en los diferentes casos.

240. El agua puede añadirse al carbón antes o durante la fase de saturación. Se puede añadir el agua en parte al carbón y en parte, humectando el gas.

La fabricación industrial puede también ejecutarse del modo siguiente:

245. Se calienta un aparato que contenga carbón poroso, a una temperatura que sobrepase los 150° C. El gas que contiene cloro se introduce en el aparato y pasa por la capa de carbón poroso, en presencia de agua. El agua se puede introducir en forma de humedad contenida en el gas o añadiéndola directamente al

250. carbón. La transformación del Cl<sup>2</sup> en HCl se hace muy viva a partir de unos 180° C. Por lo general no es necesario calentar a más de 220°/250° C. para obtener una transformación rápida. A causa de la elevada temperatura el HCl se expulsa del carbón desde su formación y puede ser condensado o captado por el

255. agua en forma de HCl concentrado.

Regulando el caudal de gas e introduciendo de vez en cuando la cantidad de carbón correspondiente a la que ha sido consumida, el aparato puede funcionar de modo continuo efectuando una transformación total de Cl<sup>2</sup> en HCl.

260. En ciertos casos pueden también combinarse los dos



procedimientos antes descritos. El carbón activo, por ejemplo, puede contener una mayor cantidad de HCl que un carbón poroso de otra clase, por ejemplo, el carbón de madera, pero el primero es de mayor costo que el segundo. La variante que se expresa

265. a continuación permite utilizar un carbón poroso relativamente económico para efectuar la conversión de  $Cl_2$  en HCl consumiendo carbón, y utilizar un carbón poroso que posea una capacidad máxima de saturación en HCl, es decir, por lo general, un carbón de mayor costo - para producir el máximo de acumulación de HCl,

270. partiendo del ácido clorhídrico ya formado que servirá después para producir HCl concentrado por calefacción a una temperatura superior a  $150^{\circ} C$ .

Para ejecutar esta variante se utilice en primer

lugar un aparato que contenga, por ejemplo, carbón de madera calentado a una temperatura superior a  $150^{\circ} C$ . El gas que contiene cloro se introduce en este aparato que produce HCl gaseoso en marcha continua mezclado con  $CO_2$  y eventualmente con

otros gases. Se utilizan uno o varios aparatos en paralelo que contienen por ejemplo carbón activo, para recibir los

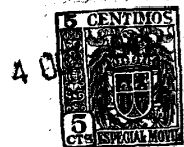
280. gases producidos por el primer aparato, retener el HCl hasta saturación y eliminarle después por calefacción a una temperatura superior a  $150^{\circ}$  como se ha descrito anteriormente.

Este procedimiento es muy importante para el tratamiento de gases pobres en  $Cl_2$ .

285. El ácido clorhídrico concentrado producido según la presente invención es más puro y claro y sin ningún vestigio de cloro, lo que tiene un gran valor para su utilización química e industrial.

Los procedimientos descritos pueden también utilizarse

290. en los casos en que se desee efectuar la saturación del cloro en HCl, en parte o en su totalidad, por medio de gas reductor, por



ejemplo gas de las fábricas de coque o gas de agua.

A continuación se dan algunos ejemplos cuantitativos para la aplicación del invento.

295. EJEMPLO 1. Se introduce una corriente de cloro puro en un recipiente que contenga 1.050 Kgs. de carbón activo a una temperatura de 20° C.

300. El carbón contiene 500 Kgs. de agua. Al cabo de tres horas, el gas que sale del recipiente empieza a sufrir la presencia del cloro y en ese momento se para la introducción de Cl<sub>2</sub>. El carbón se calienta después a 150°/250° C.

El ácido clorhídrico gaseoso y húmedo que sale se condensa primero por refrigeración, y el ácido no condensado se capta por el agua al mismo tiempo que se refrigera.

305. Se obtienen 1.230 kgs. de ácido clorhídrico al 35% puro, claro y sin vestigios de Cl<sub>2</sub>.

Si se repiten las dos operaciones, se obtienen, conforme a este nuevo tratamiento, 1.180 Kgs. de ácido clorhídrico a 36.2%, de la misma calidad que en el primer tratamiento.

310. EJEMPLO 2. Una corriente de gas que contenga 12% de Cl<sub>2</sub> y 200 grs. H<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup> se introduce en un recipiente que contenga 1070 kgs. de carbón de madera calentado a 150°/230° C. durante 20 horas. El ácido clorhídrico que sale se condensa y capta por el agua al mismo tiempo que se refrigera. Se obtienen 221

315. Kgs. de ácido clorhídrico 34,25% por término medio y por hora. Este ácido es puro, claro y sin vestigios de Cl<sub>2</sub>.

320. EJEMPLO 3. En un recipiente que contiene 95 kgs. de carbón de madera calentado a 150°/225° C. se introduce una corriente de gas que contiene 5% de Cl<sub>2</sub> y 70 grs. de H<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup> durante cuatro horas. El gas que sale se introduce en un recipiente que contiene 1.140 kgs. de carbón activo. Después de este tratamiento el carbón activo se calienta hasta 250° C.

171104



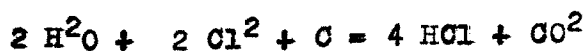
- 12 -

y el ácido clorhídrico se condensa y se capta por el agua al mismo tiempo que se refrigera. Se obtienen 540 Kgs. de ácido clorhídrico al 36%. Este ácido es puro, claro y sin vestigios de  $Cl_2$ .

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Francia con fecha 4 de octubre de 1944, nº 494.533, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por veinte años en España: "Procedimiento de fabricación de ácido clorhídrico"; caracterizándose por lo siguiente:

340. 1º.- Un procedimiento de fabricación de ácido clorhídrico, partiendo del cloro gaseoso o de gas que contenga cloro de la clase según la cual se tratan los citados gases por un cuerpo reductor a base de carbono y en presencia de agua - caracterizándose porque el tratamiento se efectúa en presencia de carbón poroso o similar, en el que se acumula el ácido clorhídrico formado y de donde es expulsado a una temperatura lo bastante baja para que la formación de  $CO_2$  no exceda sensiblemente de la cantidad correspondiente a la ecuación:



350. 2º.- Un procedimiento según reivindicación 1, caracterizado por que el cuerpo reductor está constituido por el carbón poroso mismo.

171164



4 OCT 6

355. 39.- Un procedimiento según reivindicación 1, caracterizándose porque los cuerpos reductores están constituidos, ya sea por uno o varios gases reductores, o bien por un carbón poroso o similar, y uno o varios gases reductores tales como gas de las fábricas de coque o gas de agua.

360. 40.- Un procedimiento según reivindicaciones 1 a 3, que presenta las características siguientes que pueden aplicarse separadamente o en combinación:

365. a) el ácido clorhídrico se acumula en uno o varios aparatos que contienen carbón poroso y a una temperatura inferior a unos 110° C., mientras que otro u otros aparatos, en los que se ha efectuado con anterioridad la acumulación de HCl, se calientan a una temperatura superior a 150° C. para expulsar el HCl acumulado.

b) el ácido clorhídrico formado se acumula en el carbón poroso, se expulsa simultáneamente a una temperatura igual o superior a 150° C.

370. c) se utilizar, por lo menos, dos aparatos en serie que contienen diferentes calidades de carbón poroso y en los que el primero tiene un poder de acumulación de HCl inferior al segundo, trabajando el primer aparato a marcha continua, a una temperatura superior a 150° C. mientras que el segundo aparato trabaja a una temperatura inferior a 110° C. en marcha discontinua, conteniendo el segundo aparato una cantidad relativamente grande de HCl acumulado y calentándose después a una temperatura superior a 150° C., para expulsar HCl mientras que otro aparato análogo al segundo, pero del que ya se ha expulsado el HCl, se pone en serie, y así sucesivamente como se indica en (a).

d) se añade al carbón poroso la cantidad de agua necesaria para ejecutar el procedimiento o se introduce en forma de vapor

471164



- 14 -

385. en el gas, o se añade en parte al carbón y en parte en forma de humedad contenida en el gas.

e) el carbón consumido por las reacciones químicas se reemplaza vertiendo una cantidad igual en los aparatos sobre la capa de carbón que se esté utilizando.

390. 5º.- Procedimiento de fabricación de ácido clorhídrico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 4 de octubre de 1945.

K R E B S & Cie. Société Anonyme.

por Poder de J. GÓMEZ ACEBO