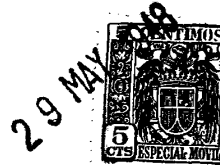


PATENTE DE INTRODUCCION
=====

ICI. Case 6209
=====

183883



183883

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de ácido clorosulfónico"

====

Solicitantes: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED
domiciliados en Millbank, Londres,
Inglaterra.

====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ácido clorosulfónico.

Se sabe que el ácido clorosulfónico puede prepararse mezclando gases que contienen trióxido de azufre con gases que contengan ácido clorhídrico refrigerado habiéndose considerado ventajoso mantener la temperatura a unos 70° C., no pasando ciertamente de 100° C., para evitar la formación de cloruro piro-sulfúrico.

También se ha propuesto hacer reaccionar trióxido de azufre y gas ácido clorhídrico en ácido clorosulfónico como disolvente haciendo pasar los dos gases, si se desea

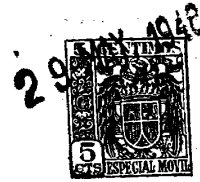


mezclados con aire, dentro del líquido y extraer ácido cloro-sulfónico cuando se forme.

15. En la práctica, no es fácil mantener la proporción de trióxido de azufre en relación con el ácido clorhídrico en los gases, precisamente al valor requerido por consideraciones estequiométricas, y si hay habitualmente presente un exceso de uno u otro agente de reacción. En ambos de los procedimientos citados, el exceso de ácido clorhídrico es perjudicial por cuanto que es difícil recuperar el exceso subsiguientemente de los gases expulsados por un procedimiento económicamente adecuado. Por otra parte, aun cuando puede recuperarse con facilidad exceso de trióxido de azufre de los gases expulsados en forma verdaderamente económica poniendo en contacto los gases con ácido sulfúrico de una concentración apropiada, el trióxido de azufre es rápidamente soluble en ácido clorosulfónico, y de este modo en el procedimiento empleado hasta ahora en el que este agente de reacción estaba en exceso, el producto contenía trióxido de azufre como impureza en cantidades substanciales que varían con la cantidad del exceso.
- 20.
- 25.
- 30.

- Segun la presente invención, se establece un procedimiento continuo para la obtención de ácido cloro-sulfónico que comprende mezclar una corriente de gases que contienen ácido clorhídrico y una corriente de gases que contienen trióxido de azufre en tales proporciones que el trióxido de azufre esté en exceso y en tales condiciones que el ácido clorosulfónico formado se condense, separándose el condensado de los gases de la mezcla de reacción y poner después en contacto el citado condensado con la expresada
- 35.
- 40.

183883



corriente de gases conteniendo ácido clorhídrico. Convenientemente, los gases de la mezcla de reacción después de separar el ácido clorosulfónico líquido se tratan para recuperar el ácido clorosulfónico que queda en forma de niebla y se ponen después en contacto con ácido sulfúrico de 95% a 98% de concentración para recuperar valores de trióxido de azufre.

45.

Por este medio el ácido clorosulfónico se produce de una mezcla de reacción gaseosa en la que el trióxido de azufre está en exceso pudiendo de este modo recuperarse

50.

el exceso de agente de reacción económicamente, Sin embargo el producto contiene todo lo más pequeñas cantidades de trióxido de azufre disuelto, para después de separación de la fase gaseosa ponerle en contacto con gases que contengan ácido clorhídrico lo cual convierte el trióxido de azufre

55.

disuelto en ácido clorosulfónico pero que no introduce ácido clorhídrico como impureza, puesto que el ácido clorhídrico no es soluble en él de modo apreciable. Los gases empleados para la reacción deberán estar secos y pueden obtenerse de cualquier manera apropiada. Cuando se trate de gases que

60.

contengan trióxido de azufre, por ejemplo el contenido en SO_2 puede ser entre 2% y 95% y puede obtenerse haciendo pasar aire caliente por un oleum de fuerza elevada, o más conveniente aun, por oxidación catalítica de gases que contengan dióxido de azufre obtenidos por el quemado del

65.

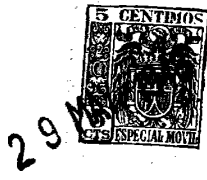
azufre o por tostación de minerales de sulfuro con exceso de aire.

Los gases conteniendo ácido clorhídrico pueden ser por ejemplo, gases que contengan entre 15% y 95% de HCl y pueden ser gases tales como los que se obtienen en el proce-

70.

dimiento de costra salina. Pueden obtener también gases

183883



apropiados calentando ácido clorhídrico acuoso concentrado o por cualesquiera otros procedimientos en que se obtiene el gas ácido clorhídrico.

Con arreglo a una forma de llevar a la práctica la invención, se emplea un espacio de reacción amplio

75.

provisto de dispositivos de refrigeración, por ejemplo, una columna vertical de tubos horizontales en serie que pueden rociarse exteriormente con agua fría. Preferentemente, el diámetro de los tubos es tal que los gases pasen a lo largo

80.

de ellos fluyendo con turbulencia. Los gases de reacción pueden escapar por el extremo superior de la columna de tubos, mientras que por el otro extremo puede extraerse ácido clorosulfónico líquido y enviarse a la parte superior de una torre cargada. Los gases conteniendo trióxido de

85.

azufre pueden enviarse libremente a los tubos de reacción, mientras que los gases conteniendo ácido clorhídrico, pasan primero a la parte inferior de la torre por cuya parte inferior pasa el producto bruto y de la parte superior de la torre al tubo de reacción. Los gases expulsados después

90.

de extraídos del producto bruto, pueden pasar primero a través de un dispositivo purificador adecuado, por ejemplo, un purificador Calder-Fox, para extraer cualquier ácido clorosulfónico presente en forma de vapor, y después a la parte inferior de una torre, debajo de la cual pasa ácido

95

sulfúrico de concentración apropiada. Los gases que dejan la parte superior de la torre no tienen prácticamente valor económico alguno, pero antes de lanzarlos a la atmósfera es conveniente lavarlos para extraer todo vestigio de ácido clorhídrico generados por la descomposición del

100.

vapor de ácido clorosulfónico introducido en la torre de

183883



vitriolo.

- 183883
105. Con esta disposición de aparato, los gases conteniendo ácido clorhídrico y los gases que contienen trióxido de azufre salen al espacio de reacción con el último en exceso y convenientemente a una temperatura que no es muy diferente a la atmosférica, por ejemplo, a una temperatura entre 20° C. y 40° C. La formación de ácido clorosulfónico tiene lugar espontáneamente con evolución de calor, pero deberá impedirse que la temperatura se eleve sobre 110° C. y preferentemente deberá mantenerse alrededor de 90° C. En estas condiciones continuará la reacción prácticamente hasta su terminación, y por lo que afecta a la mayor parte del ácido clorosulfónico se condensará para dar el producto líquido bruto que contiene trióxido de azufre disuelto, mientras que una pequeña parte quedará suspendida como vapor en los gases expulsados que consisten en gases inertes, exceso de trióxido de azufre y una pequeña cantidad de vapor ácido clorosulfónico que corresponden a la presión del vapor del ácido a la temperatura existente. El producto líquido bruto se separa de los gases y pasa a la parte inferior de la torre cargada en contracorriente a los gases conteniendo ácido clorhídrico fresco de modo que el trióxido de azufre disuelto se convierte en ácido clorosulfónico y el producto tratado de este modo se retira de la base de la torre como ácido clorosulfónico de elevada pureza. Los gases de los que el producto líquido ha sido extraído pasan a través del purificador para extraer el vapor, añadiéndose el condensado así obtenido a la masa de producto bruto y los gases pasan después a la torre de vitriolo en contracorriente al ácido sulfúrico conteniendo entre 95% y 98% de H₂SO₄. Al contacto
- 110.
- 115.
- 120.
- 125.
- 130.



135. con semejante ácido, el trióxido de azufre y el ácido cloro-sulfónico son absorbidos y este último se hidroliza en trióxido de azufre que permanece disuelto y el ácido clorhídrico que vuelve a pasar a la fase de gas y puede extraerse subsiguientemente mediante lavado de los gases con agua. De este modo, tanto el exceso de trióxido de azufre en los gases expulsados y que es llevado a la torre de vitriolo como el vapor de ácido clorosulfónico se recuperan como ácido sulfúrico de elevada fuerza, habiendose desperdiciado solamente una pequeña cantidad de gas ácido clorhídrico. Se apreciará que estas pequeñas cantidades que corresponden al vapor de ácido cloro-sulfónico enviado a la torre de vitriolo son mucho mas pequeñas que las que hubiera habido en las bases, si el procedimiento se hubiera realizado empleando un exceso de aquel gas para
140. impedir la formación de un producto bruto que contuviese trióxido de azufre disuelto. La extracción de vapor de los gases antes de enviarlos a la torre de vitriolo no tan solo aumenta el rendimiento de ácido, sino que disminuye considerablemente el tamaño de la torre de vitriolo que se necesita para
145. una instalación de una producción dada y facilita enormemente la suavidad en la operación.

La invención se describirá ahora con referencia a los adjuntos dibujos que ilustran esquemáticamente un método de llevar a cabo el invento.

155. En el dibujo, en el que no se ha observado escala alguna, 1 representa un recipiente de reacción alargado sinusoidal, formado por una columna vertical de tubos horizontales (tres tubos, ván representados en el dibujo) y unidos en serie. Por medio de un pulverizador de agua 2; pueden
160. rociarse por la parte superior del tubo y dejar que vaya

183883



165. fluyendo el agua hacia abajo sobre los restantes tubos sucesivamente. Los gases que contienen trióxido de azufre pueden lanzarse al tubo más alto 3 y gases conteniendo ácido clorhídrico en 4 mientras que los productos de reacción pueden dejar la parte inferior del tubo y fluir por gravedad al separador 5. Los tubos que constituyen el recipiente 1 no están apretados sino que tienen un diámetro tal que los gases mezclados pasan por ellos con una corriente de turbulencia. Del separador 5 los gases pasan por un purificador seco 6, apropiado de la clase Calder-Fox y desde allí pasan a la parte inferior de una torre cargada a la que puede enviarse ácido sulfúrico de 95% a 98% de concentración por 9 y extraerse por 10. Los gases fluyen de este modo a través de la torre en contacto con el ácido y en contracorriente al mismo, y dejan el sistema en 8.
- 170.
- 170

- El líquido del separador 5 junto con la cantidad relativamente pequeña de líquido extraído del purificador 6, pasa a la parte superior de la torre cargada 11. Se van introduciendo gases conteniendo ácido clorhídrico por la parte inferior de la torre en 12 y pasa desde la parte superior de la torre a la admisión 4 del recipiente de reacción 1. El líquido que se va alimentando a la torre 11 pasa de este modo por debajo de la torre en contracorriente a los gases conteniendo ácido clorhídrico y en contacto con el mismo y deja la torre en 13.
- 175.
- 180.

Cuando se está realizando el procedimiento, se van alimentando gases conteniendo ácido clorhídrico al sistema por 12 y después de pasar a través de la torre 11 pasan al recipiente de reacción 1 por la admisión 4.

185. Gases conteniendo trióxido de azufre se envían también al

183883



- 8 -

- 183883
- recipiente de reacción 1 en una cantidad tal que los gases mezclados que entran en dicho recipiente contienen un exceso, exceso adecuado de entre 3 mol. % y 15 mol. %, de trióxido de azufre sobre cloruro de hidrógeno. Los gases pasan a través del recipiente en corriente turbulenta y la reacción tiene lugar espontáneamente con evolución de calor que es extraído, por lo menos en parte, por el agua de los rociadores 2, de modo que se forme ácido clorosulfónico líquido. Al llegar al extremo inferior del recipiente 1, la reacción se habrá prácticamente completado y el líquido junto con el exceso de trióxido de azufre, algo de vapor de ácido clorosulfónico y gases inertes presentes en los gases que se alimentan al recipiente 1, pasan al separador 5 en el que el ácido clorosulfónico líquido se separa de los gases. Este último pasa al purificador seco 6 donde el vapor de ácido clorosulfónico se extrae y desde allí a la torre 7 donde fluyen en contracorriente al ácido sulfúrico suministrado por 9. El exceso de trióxido de azufre es absorbido por el ácido y la pequeña cantidad de vapor de ácido clorosulfónico presente se disuelve y descompone por él, con formación de trióxido de azufre que queda retenido por el ácido sulfúrico y ácido clorhídrico que salen fuera del sistema por 8 junto con los gases inertes.

- El condensado obtenido en el separador 5 que constituye la producción de ácido clorosulfónico bruto, se retira de la parte inferior del separador 5, y junto con la cantidad relativamente pequeña de vapor del purificador 6 pasa a la parte superior de la torre cargada 11 por cuya parte inferior se van introduciendo por 12 gases que contienen ácido clorhídrico. El condensado bruto pasa de este modo por debajo de la torre en contracorriente a los gases que



contienen ácido clorhídrico de modo que el trióxido de azufre disuelto se convierte en ácido clorosulfónico, quedando así el producto casi libre de impurezas. El producto purificado sale de la torre por 13 mientras que los gases conteniendo ácido clorhídrico salen por la parte superior de la torre y pasan por la admisión 4 del recipiente de reacción 1.

220.

Si se desea puede omitirse el separador 5, extrayéndose el producto líquido del punto mas bajo del recipiente 1 y los gases desde el lado superior de la vuelta inferior del recipiente.

225.

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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de introducción por 10 años en España: "Procedimiento para la obtención de ácido clorosulfónico"; caracterizándose por lo siguiente:

230.

235.

1º.- Procedimiento para la obtención de ácido clorosulfónico caracterizado porque se mezclan una corriente de gases que contienen ácido clorhídrico y una corriente de gases que contienen trióxido de azufre, en tales proporciones que el trióxido de azufre esté en exceso, y en condiciones tales que el ácido clorosulfónico formado con ello, se condense, separando el condensado de la mezcla de gases de reacción, poniendo subsiguientemente en contacto el citado condensado con la expresada corriente de gases que contienen ácido clorhídrico.

240.

245.

183883



250. 2^a.- Procedimiento segun reivindicación 1^a, caracterizándose porque los gases de reacción después de separados del ácido clorosulfónico líquido, se tratan para recuperar vapor de ácido clorosulfónico y después se ponen en contacto con ácido sulfurico de una potencia de entre 95% y 98%.

183883
255. 3^a.- Procedimiento segun reivindicaciones 1^a o 2^a, caracterizándose porque la cámara de reacción se mantiene a una temperatura que no es prácticamente mayor de 110° C.

4^a.- Procedimiento segun reivindicación 3^a, caracterizándose porque la cámara de reacción se mantiene aproximadamente a 90° C.

260. 5^a.- Procedimiento segun una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque los gases conteniendo trióxido de azufre se obtienen quemando azufre o tostando minerales sulfurosos con exceso de aire y sometiendo los gases resultantes a determinadas condiciones bajo las cuales tiene lugar la oxidación catalítica del bióxido de azufre.

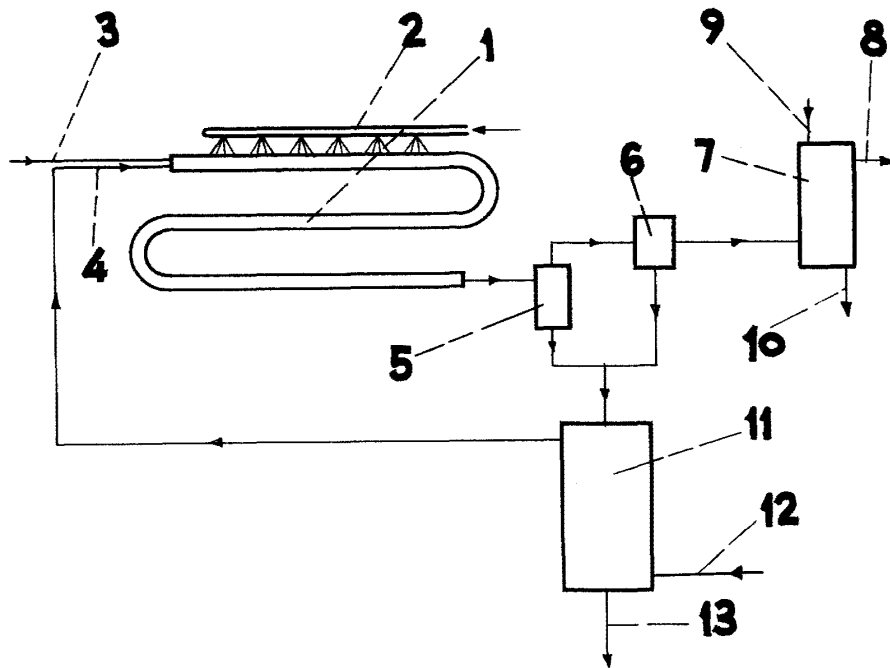
265. 6^a.- Procedimiento segun una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque los gases que contienen ácido clorhídrico son gases obtenidos en el procedimiento de costre salina.

270. 7^a.- Procedimiento para la obtención de ácido clorosulfónico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en los dibujos que se acompañan.

Esta memoria consta de diez hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 29 de mayo de 1948.
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.
Por Poder de J. GOMEZ ACEBO

1838



MADRID 29 DE MAYO DE 1948.
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
" LIMITED " P. P.

1838