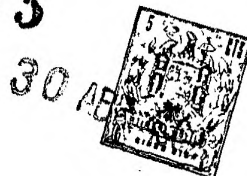


PATENTE DE INVENCION

I.C.I. 62/2 - Case A 15377.

276903



Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de fabricación de cloruro cálcico".

=====

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en:

Imperial Chemical House, Millbank, LONDRES,
Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a un procedimiento para separar los compuestos oxidables de azufre de la cal hidratada o apagada que se produce en la obtención de acetileno mediante carburo, de calcio y agua y que luego se utiliza en la fabricación de

5.



2769.3

cloruro cálcico.

- A veces es conveniente incorporar la fabricación de carburo de calcio partiendo de cal viva y cok, y la ulterior obtención de acetileno a base de cloruro de calcio, con un proceso de sosa amoniacal. Cuando así se procede, parte de la cal viva obtenida en los hornos de cal del proceso de sosa amoniacal, se separa de su función corriente que es, después del apagado la reacción con el cloruro amónico en los destiladores del proceso, con objeto de recuperar amónico, y se usa en lugar de ello para la obtención de carburo de cal. Cuando este se hace reaccionar a continuación con agua para la producción de acetileno, el hidróxido de cal produce como subproducto se retorna a la sección de destilación del proceso de sosa amoniacal. No es práctico devolver el hidróxido de calcio para la fabricación de carburo cálcico, dado que el tamaño de sus partículas es demasiado pequeño para utilizarse en los hornos de carburo cálcico. Así, si se dispone de un proceso de sosa amoniacal, la fabricación de carburo cálcico y acetileno puede reducirse de precio de modo considerable.
25. La proporción de impurezas en la cal de la producción de acetileno, es mayor que la que existe en la cal normalmente suministrada a los destiladores de un proceso de sosa amoniacal, procedente de los hornos del proceso citado; ello se debe a los compuestos de azufre del cok. Estas
5. leno a base de cloruro de calcio, con un proceso de sosa amoniacal. Cuando así se procede, parte de la cal viva obtenida en los hornos de cal del proceso de sosa amoniacal, se separa de su función corriente que es, después del apagado la
10. reacción con el cloruro amónico en los destiladores del proceso, con objeto de recuperar amónico, y se usa en lugar de ello para la obtención de carburo de cal. Cuando este se hace reaccionar a continuación con agua para la producción de
15. acetileno, el hidróxido de cal produce como subproducto se retorna a la sección de destilación del proceso de sosa amoniacal. No es práctico devolver el hidróxido de calcio para la fabricación de carburo cálcico, dado que el tamaño de
20. sus partículas es demasiado pequeño para utilizarse en los hornos de carburo cálcico. Así, si se dispone de un proceso de sosa amoniacal, la fabricación de carburo cálcico y acetileno puede reducirse de precio de modo considerable.
- 30.

impurezas se arrastran normalmente en los líquidos de desecho que contienen cloruro cálcico y que salen de un proceso de sosa amoniaca y producen pequeños inconvenientes; pero si los líquidos desperdiciados se evaporan para obtener cloruro cálcico, parte de los compuestos de azufre producen seria corrosión en los aparatos, especialmente de hierro fundido y acero y también pueden impurificar el cloruro cálcico.

5. La eliminación de estos compuestos, de azufre, especialmente sulfuros y tiosulfatos, es por tanto importante con objeto de aprovechar al máximo el proceso combinado para la fabricación de acetileno y carbonato sodico. En la solitud nº 6529/61 se ha descrito un procedimiento para lograr este objeto, en el que, en una primera etapa, los líquidos de los destiladores se tratan con sulfato ferroso para eliminar los sulfuros, y en una segunda etapa, los líquidos salientes, después de posarse, se oxidan para convertir los tiosulfatos en sulfatos.
10. En el procedimiento de este invento los tiosulfatos se separan de la cal por conversión en sulfuros, antes de penetrar en los destiladores, y los sulfuros se retiran de los líquidos en los destiladores.
15. De acuerdo con este invento, un procedimiento para la fabricación de cloruro de calcio por evaporación de los líquidos que lo contengan y que salen de los destiladores de un pro-
- 20.

25. De acuerdo con este invento, un procedimiento para la fabricación de cloruro de calcio por evaporación de los líquidos que lo contengan y que salen de los destiladores de un pro-

30.

276903



- cedimiento de sosa amoniaca, en el que la cal hidratada obtenida en la producción de acetileno partiendo de carburo de cal, es el utilizado para hacer reaccionar un cloruro amonico,
5. se caracteriza porque antes de penetrar en el sistema destilador del proceso de sosa amoniaca la cal hidratada citada se calienta para convertir los bisulfatos que contiene, en sulfuros después de lo cual la cal mencionada se
10. adrite en el sistema de destilación y se añade sulfato ferroso a los líquidos de los destiladores, para precipitar los sulfuros citados al estado de sulfuro ferroso que a continuación se deja posar de los líquidos que contienen cloruro de calcio y se descargan del destilador.
- 15.

- Los tiosulfatos de la cal hidratada de la preparación de acetileno, a unos 250°C empiezan a convertir parcialmente en sulfuros y sulfitos; parte de estos se oxidan en mayor grado pasando a sulfatos. Si la temperatura se eleva a unos 350°C, más del 90% de los tiosulfatos se convierten en media hora aproximadamente, y la proporción de tiosulfatos que permanece, es demasiado pequeña para producir molestias en el proceso ulterior. A una temperatura de unos 600°C, virtualmente todos los compuestos de azufre, se convierten en sulfatos, y al mismo tiempo, la cal hidratada se deshidrata pasando a cal viva que puede apagarse y utilizarse en los destiladores o, si se desea, pre-
- 20.
- 25.
- 30.

276933



pararse en forma compacta y utilizarse en la fabricación de carburos de cal. Así, la temperatura preferida a que la cal hidratada de la preparación de acetileno se calienta, es de unos 5. 350°C, por ejemplo entre 325° y 400°C.

La cal hidratada puede calentarse en un tambor rotativo, por ejemplo en un horno rotativo, o en una capa fluidizada o en una capa móvil, o de otros modos que proporcionen un 10. cierto grado de agitación y contacto con la atmósfera. El calor de desecho de la instalación en la que se fabrica el carburo de cal, constituye un origen posible de calor.

La cantidad de sulfato ferroso a añadir a los destiladores, es, convenientemente del 15. 5 al 20% en exceso con respecto al equivalente estequiométricamente a los sulfuros totales presentes en la cal hidratada, después del caldeo, o sea, después de haberse transformado los 20. tiosulfatos en sulfuros.

El objeto de este invento es reducir la concentración de tiosulfato en los líquidos descargados de los destiladores, a menos de 0, 12 g/litro aproximadamente al estado de 25. S_2O_3 , y la concentración de sulfuros a cero aproximadamente.

Este invento se aclara por los ejemplos siguientes. La expresión "líquido de caldeo" que se presenta en ellos es la descripción 30. aplicada en la técnica de la sosa amoniacal, al



276903

líquido que contiene cloruro amónico que se ha-
ce reaccionar con lechada de cal para recuperar
amoníaco. "Líquido destilador de salida" es el
líquido que contiene cloruro cálcico que sale
5. de los destiladores después de la reacción com-
pleta entre el líquido de caldeo y la cal.

Ejemplo 1.

=====

Se calentaron 200 g. de cal hidra-
tada seca de un generador de acetileno, en un
10. tambor rotativo, a 350°C durante 15 minutos.
La cal contenía por 100 g.

| | <u>sulfuros</u> | <u>tiosulfatos</u> | <u>sulfatos</u> |
|----------------------------|-----------------|---|-----------------------------|
| antes de calentar | 0.0848 g.S" | 0.475 g.S ₂ O ₃ " | 0.0019 g. SO ₄ " |
| 15. después de calentar | 0.189 | 0.034 | 0.196 |

100 g. de la cal, después de calentar,
se amasan en 190 ml. de líquido de salida del des-
tilador; la masa se mezcla con 762 ml. de líquido
de caldeo y la mezcla se somete a reflujo durante
20. 5 minutos, después de los cuales se añadió una
cantidad de FeSO₄ · 7H₂O en forma de una solución
al 15% correspondiente a un exceso del 10% sobre
el necesario para eliminar todo el sulfuro, y se
continuó el reflujo durante otros 5 minutos. El
25. líquido de cloruro de calcio resultante, después
de la filtración, contenía

| | <u>sulfuros</u> | <u>tiosulfatos</u> | <u>sulfatos</u> |
|--|-----------------|--|------------------------------|
| | nada | 0.087 g./l.S ₂ O ₃ " | 0.017 g./l.SO ₄ " |



276903

Ejemplo 2.

=====

En un tambor rotativo se calentaron a 575°C durante 15 minutos, 200 g. de una cal hidratada seca de un generador de acetileno.

5. La cal contenía, por 100 g.

| | <u>sulfuros</u> | <u>tiosulfatos</u> | <u>sulfatos</u> |
|---------------------|-----------------|---|-----------------------------|
| antes de calentar | 0.0848 g.S" | 0.475 g.S ₂ O ₃ " | 0.0019 g. SO ₄ " |
| después de calentar | 0.014 | 0.016 | nada |

10. Ejemplo 3.

=====

Este ejemplo indica como a temperaturas inferiores, por ejemplo 250°C. se descomponen menos tiosulfatos.

En un tambor rotativo se calentaron durante 15 minutos a 250°C, 200 g. de una cal hidratada seca procedente de un generador de acetileno. La cal contenía, por 100 g.

| | <u>sulfuros</u> | <u>tiosulfatos</u> | <u>sulfatos</u> |
|--------------------|-----------------|--|----------------------------|
| antes del caldeo | 0.0848 g. S" | 0.475 g. S ₂ O ₃ " | 0.0019 g SO ₄ " |
| después del caldeo | 0.147 | 0.179 | 0.20 |

La ulterior reacción de la cal caldeada del modo descrito en el Ejemplo, 1, proporcionó un líquido de cloruro de calcio que contenía

| | <u>sulfuros</u> | <u>tiosulfatos</u> | <u>sulfatos</u> |
|-----|-----------------|---|-------------------------------|
| 25. | nada | 0.211 g./l. S ₂ O ₃ " | 0.0098 g/l. SO ₄ " |

30 ABR.



- 8 -

276903

N O T A
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las

5. disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que este invento se refiere a una solicitud presentada en Inglaterra, con fecha 1

10. mayo de 1961, nº 15.649, 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

15. lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: " PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CLORURO CALCICO"; caracterizándose por lo siguiente.

1ª.- Procedimiento de fabricación

20. de cloruro cálcico, caracterizado por evaporarse líquidos que contengan este producto, procedentes de los destiladores de un proceso de sosa amoniacal en el que la cal hidratada obtenida en la producción de acetileno mediante carburo cálcico, se utiliza para hacerse reaccionar con clo-

25. ruro amónico, y además, porque antes de hacerse penetrar en el sistema destilador del proceso de sosa amoniacal, la mencionada cal hidratada se calienta para convertir los tiosulfatos que contenga en sulfuros, y después de ello la cal mencionada se admite en el sistema de destilación

30.

30 A



5. y se añade sulfato ferroso a los líquidos de los destiladores, para precipitar los sulfuros indicados al estado de sulfuro ferroso que luego se deja posar en los líquidos que contengan cloruro cálcico descargados del destilador.

2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cal hidratada se calienta a una temperatura comprendida entre 325° y 400°C.

10. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la cantidad de sulfato ferroso añadida a los líquidos de los destiladores, es de 5% a 20% en peso, en exceso con respecto a la cantidad de $FeSO_4$ estequiométricamente equivalente a los sulfuros totales presentes en dichos líquidos.

20. 4ª.- " Procedimiento de fabricación de cloruro cálcico"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 FEB. 1962

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODER