

28 ABR 1963



P. - 24.270  
P. 689 Sp.

286848

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ  
N.V. entidad holandesa, establecida en 30, Carel van By-  
landtlaan, La Haya, Holanda.

por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE  
COMPUESTOS ORGANICOS CLORADOS "

-----

La patente española 264 087 describe un  
procedimiento para la preparación de cloro en el que una  
mezcla gaseosa que contiene oxígeno y cloruro de hidrógeno  
se hace pasar sobre un catalizador que contiene uno o más  
5 compuestos de cobre, uno o más compuestos de tierras raras,  
(entre los cuales figuran escandio, itrio, circonio, torio  
y uranio) y uno o más compuestos alcalinos. Se emplean  
preferiblemente temperaturas de reacción por debajo de 400°  
C. Con este catalizador, y particularmente a temperaturas  
10 por debajo de 400°C, se alcanzan conversiones muy elevadas,



permaneciendo además la actividad del catalizador virtualmente constante a lo largo de un período muy prolongado.

Sin embargo, si este procedimiento se inicia con cloruro de hidrógeno impurificado con compuestos orgánicos, entonces, además del cloro esperado, el producto de reacción contiene también una cierta cantidad de material clorado, cuya presencia, en algunos casos, no es tan deseable. Este material clorado se obtiene en mayores cantidades a medida que disminuye la temperatura durante la oxidación de cloruro de hidrógeno. A temperaturas próximas a 450°C., las impurezas orgánicas se queman en gran parte durante la oxidación. A este nivel de temperatura más elevada, sin embargo, se pierde la ventaja de la posición favorable del equilibrio en la oxidación de cloruro de hidrógeno, y hay que contar con un aumento de la corrosión y con una mayor volatilidad de los compuestos de cobre.

El presente invento proporciona un procedimiento en el cual se conservan las ventajas de una temperatura de reacción moderadamente baja durante la oxidación de cloruro de hidrógeno (ventajas que únicamente pueden conseguirse empleando catalizadores de la composición arriba mencionada) y en el que, además, los compuestos orgánicos clorados son eliminados de la mezcla de reacción de una manera sencilla y sin embargo eficaz.

El invento puede definirse como relacionado con un procedimiento para la eliminación de compuestos orgánicos clorados de mezclas obtenidas por reacción de cloruro de hidrógeno, impurificado con compuestos orgánicos, con oxígeno, bajo la influencia de un catalizador que contiene uno o más compuestos de cobre, uno o más compuestos



de cobre, uno o más compuestos de tierras raras (entre los  
cuales figuran escandio, itrio, circonio, torio y uranio)  
y uno o más compuestos alcalinos, pasando la mezcla reac-  
cionante en corriente del mismo sentido, con ácido clorhí-  
5 drico diluido, en una dirección descendente, a través de  
tubos exteriormente enfriados, siendo el enfriamiento de  
tal naturaleza que cristalizan los compuestos orgánicos  
clorados, y siendo la velocidad de flujo del ácido clorhí-  
drico diluido tal que los cristales son arrastrados. Pre-  
10 feriblemente, se emplea un haz de tubos de paredes delga-  
das, estrechos, conectados en paralelo, cuyas paredes es-  
tán en contacto con líquido tanto por fuera como por den-  
tro. El interior de las paredes del tubo está en contacto  
con el ácido clorhídrico diluido. Es conveniente dejar que  
15 la totalidad del ácido clorhídrico diluido, o por lo menos  
una gran parte del mismo, pase en forma de una película lí-  
quida sobre la superficie interna de las paredes. El exte-  
rior de los tubos está en contacto con el líquido refrige-  
rante, generalmente agua de refrigeración. El ácido clorhí-  
20 drico y el agua refrigerante circulan en direcciones opuestas.

La velocidad de flujo del ácido clorhídrico  
en los tubos debe ser suficientemente alta para impedir que  
los sólidos separados queden depositados sobre las paredes.  
Por consiguiente, con una velocidad de flujo suficiente se  
25 evita cualquier bloqueo de los tubos. Son velocidades ade-  
cuadas, por ejemplo, las de 3 a 10 litros de ácido clorhí-  
drico o más por cm. de sección transversal del tubo por hora.  
Para un tubo con un diámetro de 10 mm., esto equivale a 9,4-  
31,4 ( o más) litros de ácido clorhídrico por hora.

30 Para limitar las cantidades de líquido que



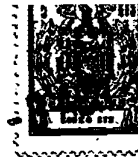
se necesitan para producir determinadas velocidades de flujo, puede devolverse al sistema el ácido clorhídrico; es decir, el ácido clorhídrico que sale del extremo del fondo de los tubos puede volverse a cargar por el extremo superior de dichos tubos.

El cloruro de hidrógeno derivado de la mezcla de reacción gaseosa, se disuelve en el ácido clorhídrico diluido. De este modo, la concentración del ácido clorhídrico puede aumentar considerablemente en el curso de ciclos sucesivos. Sin embargo, parte de la corriente circulante del ácido clorhídrico puede retirarse también, de modo continuo o intermitente, y reemplazarse por el mismo volumen de un ácido clorhídrico más diluido o por agua. De este modo, se pueden conseguir condiciones operatorias aproximadamente constantes. El ácido clorhídrico más diluido en cuestión puede obtenerse lavando con agua el cloro que ha salido del haz de tubos, por ejemplo, en una columna con platos.

Como regla general, convendrá mantener en circulación la mayor parte del ácido clorhídrico que sale de los tubos. En algunos casos, esto alcanzará a 80-90%.

El material sólido puede separarse del ácido clorhídrico filtrando o centrifugando. Son convenientes los filtros fabricados de materiales cerámicos o plásticos, tal como por ejemplo polietileno o Teflon. Si se necesita, puede aplicarse también para este fin un procedimiento de flotación, o bien, un procedimiento de extracción con disolventes adecuados, por ejemplo, hidrocarburos o hidrocarburos clorados.

Como las mezclas de reacción de que aquí se



trata son muy corrosivas, el aparato tiene que ser de material resistente a la corrosión. Para este objeto ha dado resultado muy satisfactorio el grafito, aunque también pueden usarse como materiales de construcción, por ejemplo, vidrio, tántalo y algunos plásticos, tales como polietileno, Teflon y poli (cloruro de vinilo). En general pueden usarse también superficies de acero provistas de capas protectoras, por ejemplo, capas de los plásticos arriba mencionados. La concentración del ácido clorhídrico que sale por el extremo del fondo de los tubos está comprendida generalmente entre 5 y 40% en peso.

El cloruro de hidrógeno impurificado con compuestos orgánicos, que es el material de partida para la preparación de las mezclas que se tratan de acuerdo con el invento, puede ser, por ejemplo, ácido clorhídrico producido en la pirolisis de dicloroetano o dicloropropano, o también en la cloración de varias sustancias orgánicas por sustitución.

El procedimiento de acuerdo con el invento forma parte, por regla general, de un procedimiento para la preparación de cloro, pero puede aplicarse también en un procedimiento para la purificación de ácido clorhídrico de calidad técnica en el que se añade oxígeno suficiente al cloruro de hidrógeno para asegurar que, a una temperatura adecuada y en presencia del catalizador constituido por compuestos de cobre, tierras raras y álcali, se forma cloro suficiente para clorar las impurezas.

EJEMPLO

Este ejemplo se refiere al tratamiento de una mezcla gaseosa obtenida por la oxidación con aire de cloru-

**286848**



ro de hidrógeno impurificado con compuestos orgánicos. Esta oxidación se realizó a 365°C. en presencia de un catalizador que contenía los cloruros de cobre, potasio y didimio (principalmente lantano y neodimio).

5 La mezcla gaseosa se enfrió primeramente a 95°C. mezclándola con ácido clorhídrico de 30,5% en peso y posteriormente se hizo pasar desde la parte superior hasta el fondo a través de un haz de 160 tubos dispuestos verticalmente que tenían una longitud de 4,2 m., con un diámetro interno de 25 mm., y contruidos de grafito.

Por la parte superior de este haz de tubos se cargaron:

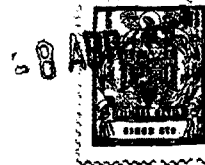
	5804,5	Kg/h	de gas, constituido por:
	834,2	"	HCl
15	918,8	"	H <sub>2</sub> O
	47,4	"	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>
	109,7	"	O <sub>2</sub>
	1952,2	"	N <sub>2</sub>
	35,2	"	CO <sub>2</sub>
20	1897,8	"	Cl <sub>2</sub>
	9,2	"	CCl <sub>4</sub>

Al mismo tiempo, se introdujeron por el extremo superior de los tubos:

6900 Kg/h. de ácido clorhídrico de 30,5% en peso, de una temperatura de 40°C, y  
 25 1184,5 kg/h. de ácido clorhídrico de 12,79% en peso, de una temperatura de 48°C.

El exterior de los tubos se enfriaba con agua en contracorriente.

30 Por el fondo de los tubos se sacó, a 40°C.,



lo siguiente:

4203,7 Kg/h. de gas, compuesto de:

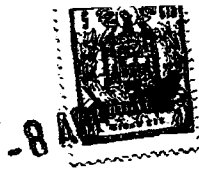
	32,0	"	H <sub>2</sub> O
	143,2	"	HCl
5	24,4	"	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>
	109,7	"	O <sub>2</sub>
	1952,2	"	N <sub>2</sub>
	35,2	"	CO <sub>2</sub>
	1897,8	"	Cl <sub>2</sub>
10	9,2	"	CCl <sub>4</sub>

y 9685,3 Kg/h de ácido clorhídrico de 30,5%, conteniendo 23,0 Kg/h. de C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> sólido. Después de separar por filtración esta materia sólida, se volvieron a cargar 6.900,0 Kg/h. de ácido clorhídrico por el extremo superior del haz de tubos, mientras se emplearon 574,8 Kg/h para la refrigeración arriba citada de la mezcla gaseosa desde 365°C. a 95°C., y se combinó con esta mezcla en forma de vapor. Los 2187,5 Kg/h. de ácido clorhídrico de 30,5% en peso se recogieron como producto.

20 La mezcla gaseosa que salía del haz de tubos se cargó en una columna, de 7 m. de alta, con un diámetro de 0,61 m., en la que había 16 platos. Se lavó aquí con 1.021,6 Kg/h. de agua a 12°C., en la que había disueltos 8,3 Kg/h. de HCl. Este líquido de lavado se reunió en la parte superior de la columna con 2000 Kg/h. del ácido clorhídrico, diluido que salía del fondo de la columna. Antes de volverlos a pasar por la columna, estos 2000 Kg se enfriaron a 15°C.

30 La cantidad total de ácido clorhídrico diluido que salía por el fondo de la columna alcanzó 3184,5 Kg/h., la concentración fué de 12,79% en peso, y la temperatura 48°C.

2 85 848



Mediante filtración; se retiraron del ácido clorhídrico 20,8 Kg/h. más de  $C_2Cl_6$ . Después de ésto, el líquido se separó en 2000 Kg/h. para devolver a la columna y 1184,8 Kg/h para cargar por la parte superior del haz de tubos.

5 La mezcla gaseosa que salía por el fondo de la columna estaba compuesta por:

	20,6 Kg/h	$H_2O$
	109,7 "	$O_2$
	1952,2 "	$N_2$
10	35,2 "	$CO_2$
	1897,8 "	$Cl_2$
	9,2 "	$CCl_4$
	3,6 "	$C_2Cl_6$ que totalizan
	4028,3	

15 De esta mezcla gaseosa se obtuvo cloro por enfriamiento.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 9 de Abril de 1962, bajo el nº 276,976, se acoge á los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

25

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de ésta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30

220848



1933

1.- Un procedimiento para la eliminación de compuestos orgánicos clorados de mezclas obtenidas por reacción de cloruro de hidrógeno, impurificado con compuestos orgánicos, con oxígeno, bajo la influencia de un catalizador que contiene uno o más compuestos de cobre, uno o más compuestos de tierras raras (entre los cuales figuran escandio, itrio, circonio, torio y uranio) y uno o más compuestos alcalinos, que comprende hacer pasar la mezcla de reacción en corriente del mismo sentido con ácido clorhídrico diluido en una dirección descendente, a través de tubos exteriormente enfriados, siendo el enfriamiento de tal naturaleza que cristalizan los compuestos orgánicos clorados, y siendo tal la velocidad de flujo del ácido clorhídrico diluido que los cristales son arrastrados.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se emplean tubos por los que fluye ácido clorhídrico diluido sustancialmente como película líquida sobre la superficie interna.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la 2, en el que el ácido clorhídrico diluido que sale de los tubos se hace pasar en su mayor parte otra vez a través de los tubos.

4.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los cristales de compuestos clorados arrastrados por el ácido clorhídrico diluido se separan por filtración.

5.- Un procedimiento de acuerdo, con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se eliminan compuestos clorados de mezclas obtenidas por reacción de cloruro de hidrógeno, impurificado con compuestos orgáni-

286848

286848



cos, con oxígeno, bajo la influencia del catalizador mencionado en la reivindicación 1 a una temperatura por debajo de 400°C.

5 6.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se emplean tubos hechos de grafito.

7.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE COMPUESTOS ORGANICOS CLORADOS.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 8 ABR. 1908

F. A.

Alonso de Euzkano  
Por Poderes