

14 OCT. 1963



289768

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCIÓN

formulada el 8 de Julio de 1.963, con el Número 289.768

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida en 33 Prince Albert, Ixelles, Bélgica, por:

"PROCEDIMIENTO PARA RECARGAR EN ELEMENTOS ACTIVOS MASAS GRANULARES"

---

El presente invento se refiere a un procedimiento para recargar en elementos activos masas granulares que fluyen continuamente por gravedad en un lecho móvil.

5 Masas granulares, catalíticas o que reaccionan, constituidas por un soporte inerte impregnado de elementos activos, que pasan - de manera cíclica a través de una o varias cámaras de reacción, son utilizadas para efectuar generalmente a temperatura elevada, muy numerosas reacciones químicas entre las cuales se pueden citar el cracking catalítico, la isomerización, la hidrogenación, la deshidrogena-



ción, la aromatización, la cloración y la deshidrocoloración.

En particular, según la patente norteamericana número 2.577.808, masas de contacto de esta especie han sido utilizadas para la fabricación de cloro a partir de cloruro de hidrógeno.

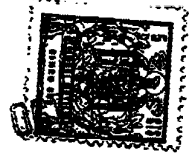
5 Estas masas granulares, que pasan de manera cíclica de una zona de reacción a otra, pueden presentarse en forma de pastillas, de esferas, de cilindros, de tabletas o de partículas de forma irregular. Están constituidas generalmente por un soporte poroso impregnado de uno o varios elementos activos.

10 En el curso de los ciclos de reacción a los cuales están sometidas, las masas granulares se empobrecen progresivamente en constituyentes activos; estos, que se encuentran generalmente en la superficie de los gránulos, pueden perderse por evaporación de la tensión de vapor no despreciable de ciertas sales a las tem-  
15 peraturas elevadas de las zonas de reacción, o por erosión de la capa superficial de los gránulos.

De esto se sigue que el rendimiento de los aparatos disminuye progresivamente y que después de algunas semanas, las masas pueden llegar a ser totalmente inactivas.

20 Es indispensable por consiguiente recargar de modo continuo o periódicamente las masas en elementos activos. Esta recarga puede ser efectuada por reimpregnación de los soportes, operación particularmente delicada y onerosa, que requiere las manipulaciones siguientes: vaciado de los reactores, refrigeración de las masas, reimpreg-  
25 nación, secado de las masas reimpregnadas, recaldeo y reintroducción en los reactores.

La solicitante ha hallado que es posible efectuar la recarga de las masas granulares en el seno mismo de los reactores sin perturbar la marcha de las reacciones químicas que allí se desarrollan,  
30 fijando a la vez convenientemente los elementos activos sobre los



gránulos.

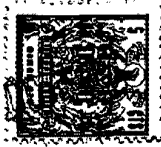
Según el invento, se recargan de elementos activos masas granu-  
lares constituidas de elementos activos depositados sobre un sopor-  
te inerte, que fluyen por gravedad en un lecho móvil a través de una  
o varias cámaras de reacción llevadas a alta temperatura, inyectan-  
do los elementos activos, en estado finamente dividido, bajo su for-  
ma activa o bajo una forma susceptible de generar la forma activa,  
en una zona o inmediatamente antes de una zona donde los elementos  
activos que impregnan las masas granulares están en estado pastoso.

El estado de las capas superficiales de las masas granulares,  
es en efecto, variable según su composición y las condiciones que  
reinan en la zona donde se encuentran. Cuando esta zona está a tem-  
peratura particularmente elevada, o cuando los compuestos de impreg-  
nación están bajo una forma más fácilmente fusible, los elementos  
activos de las masas granulares pueden estar en estado pastoso. Es  
en esta zona donde conviene inyectar los elementos activos en esta  
do finamente dividido, por que se integran entonces inmediatamente  
en los elementos activos de los gránulos.

Operando según el invento, no se separa prácticamente nada de  
material finamente dividido procedente de la inyección, cuando se  
efectua el tamizado de las masas granulares a la salida de la zona  
de inyección. El análisis de las masas muestra muy claramente tam-  
bién que los elementos inyectados han sido fijados.

Por este procedimiento, es posible mantener constante la com-  
posición de las masas granulares, efectuar reacciones de transfor-  
mación química en condiciones siempre idénticas y mantener constan-  
te la composición de los productos de reacción inyectando, cada vez  
que la necesidad se hace sentir los elementos activos cuyo conteni-  
do ha disminuido.

Si, por el contrario, operando según un procedimiento diferen

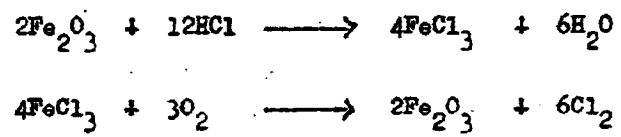


te del invento, se inyectan los elementos activos en un lugar donde las capas superficiales de las masas son duras y sólidas, se comprueba que se vuelve a encontrar la totalidad de los materiales inyectados, siempre finamente divididos, cuando se tamizan las masas a la salida de la zona de inyección. La recarga de las masas es por consiguiente impracticable de esta manera.

Aunque el invento se aplica muy generalmente a la recarga de cualesquiera masas granulares en el seno de lechos móviles, - encuentra una aplicación particularmente interesante en un procedimiento para la fabricación de cloro a partir de cloruro de hidrógeno y/o de cloruro de amonio.

Es conocido preparar cloro por cloración y oxidación alternativas de óxidos de metales polivalentes. Los procedimientos de este tipo, comprenden, en una primera etapa, el paso de vapores de cloruro de hidrógeno y/o de cloruro de amonio sobre masas que contienen óxidos metálicos para formar los cloruros correspondientes y luego, en una segunda etapa, la oxidación de estos cloruros por el oxígeno o el aire, con liberación de cloro.

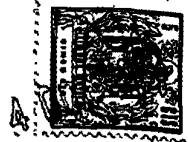
En el caso particular de los óxidos de hierro, las reacciones fundamentales son las siguientes:



Se opera ventajosamente con masas de reacción que contienen, además del cloruro férrico, cloruro de potasio para reducir la volatilidad del cloruro férrico, un promotor constituido por cloruro de cadmio o de cobre y un soporte inerte.

Se han obtenido rendimientos elevados efectuando las fases sucesivas de cloración y de oxidación en un lecho móvil.

289768



Las masas que reaccionan circulan de arriba a abajo en cámaras de cloración y de oxidación superpuestas, donde vuelven a encontrar a contracorriente respectivamente el cloruro de hidrógeno y un gas que contiene oxígeno. Siendo las masas continuamente recicladas, resulta de ello que se pueden obtener buenos rendimientos incluso si el índice de conversión por pasada es relativamente pequeño. Utilizando aire como gas oxidante, ha sido posible obtener gracias a este procedimiento mezclas gaseosas que contienen una proporción de cloro superior a 20% en volumen.

El contenido de las masas que reaccionan en componentes activos tiene una influencia determinante sobre el rendimiento de las reacciones de cloración y de oxidación: una disminución del contenido global en constituyentes activos reduce la cantidad de gas que puede ser tratada, mientras que una variación de los contenidos relativos de las diferentes sales y óxidos puede hacer variar la composición de los gases de reacción y, en particular, disminuir su concentración en cloro.

En el curso de los ciclos de reacciones a los cuales están sometidas las masas que reaccionan, éstas se empobrecen progresivamente en componentes activos. Este empobrecimiento puede ser causado por la evaporación de ciertas sales, especialmente el cloruro férrico, que tiene una tensión de vapor no despreciable a las temperaturas elevadas de las zonas de reacción, o por la erosión de la capa superficial de los gránulos, capa que es la más rica en elementos activos.

De esto se sigue que el rendimiento de los aparatos de fabricación de cloro disminuye progresivamente y que después de algunas semanas las masas que reaccionan pueden llegar a ser totalmente inactivas.

El estado de los compuestos minerales que impregnan las masas

239768



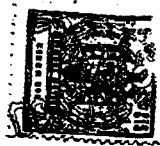
granulares varía fuertemente con su composición química. Cuando la mayoría de estos compuestos están en estado de cloruros, constituyen una mezcla relativamente fusible y, en las condiciones en que se efectúan las operaciones, se encuentran en estado pastoso. Por el contrario, cuando una fuerte proporción de estos compuestos está en forma de óxidos, siendo estos últimos netamente menos fusibles, las masas son entonces perfectamente duras y sólidas.

La composición química de las masas cambia constantemente en el curso del ciclo de reacciones a las cuales están sometidas, los elementos activos de las masas están en estado de cloruros cuando se encuentran o han estado en contacto con gases clorurantes, cloruro de hidrógeno y/o cloruro de amonio, y por lo tanto en la zona de cloración o a la salida de ésta. Es en esta zona, o inmediatamente antes de la entrada en esta zona donde según el invento se efectúa la inyección de los elementos activos en estado finamente dividido; los elementos activos de las masas están allí en su mayoría en forma de cloruros y, a consecuencia de la temperatura elevada, en estado pastoso.

Se pueden inyectar los elementos activos necesarios en forma de cloruros o bajo cualquier otra forma que puede transformarse en cloruro al contacto con gases que se encuentran en la zona de inyección. En particular, el potasio puede ser inyectado en forma de cloruro, de carbonato o de hidróxido, el hierro y el cobre en formas de limadura metálica o en estado combinado, cloruro, carbonato u óxido.

En todos los casos, es esencial que el sólido a introducir se encuentre en estado finamente dividido para que se distribuya uniformemente en toda la zona de inyección y que un máximo de granulos esté en contacto con él. Para favorecer la dispersión del material introducido, se efectuará de preferencia la inyección allí

289768



donde la velocidad de los gránulos es máxima, por ejemplo en el espacio estrecho que separa las dos zonas de reacción, o en la parte superior de un reactor, espolvoreando el cono de gránulos.

5 Según una variante particularmente interesando del presente invento, se inyectan separadamente el potasio por una parte, y el hierro y el cobre por otra parte.

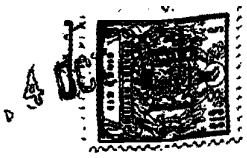
10 La inyección del potasio, de preferencia en forma de cloruro de potasio, puede efectuarse en el canal estrecho que se encuentra sobre la cámara de cloración. Los gránulos están animados allí de una gran velocidad, lo que favorece la dispersión de la sal.

15 En cuanto al hierro y, eventualmente al cobre, se inyectará de preferencia en forma de limaduras, en la parte superior de la cámara de oxidación, es decir, en la salida de la zona de cloración. Se puede dispersar así fácilmente el metal finamente dividido, espolvoreando el cono formado por la salida de los gránulos del canal estrecho que separa las dos cámaras, en la parte ancha de la cámara de oxidación. Se evita así la concentración de  
20 la limadura en la parte axial de la cámara, fenómeno que no habría dejado de producirse si se hubiera introducido la limadura directamente en la parte estrecha. El contacto entre el hierro inyectado y el cloro presente en los gases que salen de la cámara de oxidación asegura la transformación del hierro en cloruro férrico  
25 que es directamente fijado por los gránulos.

La inyección de los sólidos puede estar asegurada por cualquier tipo de dispositivo, pero un inyector neumático conviene particularmente bien.

Ejemplos

30 Damos a título de ejemplos los resultados de algunas pruebas



efectuadas en una instalación conforme al invento y esquematizadas en la figura aneja, sin que el invento esté por ello limitado a tal realización.

5 Esta instalación, que se utiliza para la fabricación de cloro a partir de cloruro de hidrógeno y/o de cloruro de amonio, está constituida por dos cámaras de reacción superpuestas, recorridas sucesivamente por masas granulares de contacto impregnadas de elementos activos.

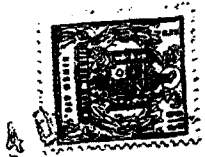
10 La instalación comprende una cámara de cloración 1, provista de un canal para la conducción de los gránulos 2 y de tubos para la inyección de cloruro de hidrógeno y/o de cloruro de amonio 3 y para la salida de vapor de agua y eventualmente de amoníaco 4, conduciendo un canal 5 los gránulos a la cámara de oxidación 6. Esta última cámara está provista de tubos para la inyección de aire 7 y para la salida de una mezcla de nitrógeno y de cloro 8, así como de un canal para la salida de los gránulos 9. Estos son elevados por un sistema 10 no representado, que puede ser un elevador de aire o un elevador de masas, hasta el depósito 11, desde donde vuelven a pasar al canal 2.

20 Un depósito 12, que contiene cloruro de potasio pulverulento, está unido por un sistema de inyección neumático 13 al canal de conducción de los granulos 2. Un dispositivo idéntico 15 permite la inyección de la limadura de hierro en la parte superior vacía de la cámara de oxidación, de manera que espolvoree los gránulos.

25 En las condiciones de marcha de la instalación, la cámara de cloración está mantenida en una temperatura comprendida entre 450 y 500°C y la cámara de oxidación entre 530 y 560°C. Los gránulos están en estado pastoso en el seno de la cámara de cloración y en la parte superior de la cámara de oxidación.

30

289768



Los gránulos que circulan en esta instalación son cilindros de 5 mm. de diámetro y de 4 a 8 mm de largo. Están compuestos de un soporte inerte, alúmino-silíceo, sobre el cual están fijados los diferentes elementos activos:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{KCl}$  y  $\text{CuCl}_2$ .

5 Por el hecho de su circulación en la instalación, estos gránulos pierden progresivamente sus elementos activos. Los ejemplos recogidos en la tabla siguiente muestran el empobrecimiento rápido de las masas en el curso de las pruebas y la recarga fácil de estas masas por inyección de los elementos activos en el seno de la instalación, por los dispositivos descritos mas arriba y representados en la figura aneja.

10 La tabla comprende pares de pruebas efectuadas en condiciones de marcha idénticas, sin y con inyección de elementos activos.

15

289768



5

10

15

	1 a	1 b	2 a	2 b
Contenido de las masas antes de la prueba:				
- Fe at gr/kg	2,44	1,96	1,15	1,05
- K at gr/kg	1,42	1,35		
Duración de la prueba	12 d	12 d	3 d	3 d
Elementos inyectados	-	Fe + KCl	-	Fe
Contenido de las masas después de la prueba				
- Fe at gr/Kgr	2,01	1,87	0,75	1,0
- K at gr/Kgr	1,29	1,42		
Pérdidas por 100: -Fe	20	4,5	35	5
-K	9	ganancias 5		

20

25

30

Los resultados consignados en la tabla muestran claramente que la inyección de limadura de hierro y de cloruro de potasio permiten evitar el empobrecimiento de las masas en elementos activos e incluso enriquecer estas masas si se desea.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 10 de Agosto de 1.962, bajo el Número 906.704, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en



España, por VEINTE años, son los siguientes:

5  
10  
19.- Procedimiento para recargar en elementos activos masas granuladas constituidas por elementos activos depositados sobre un soporte inerte, que corren por gravedad en un lecho móvil a través de una o varias cámaras de reacción llevadas a elevada temperatura, especialmente para la fabricación de cloro a partir de cloruro de hidrógeno y/o cloruro de amonio, caracterizado por que se inyectan los elementos activos en estado finamente dividido bajo su forma activa o bajo una forma susceptible de engendrar la forma activa, en una zona o inmediatamente antes de una zona - en que los elementos activos que impregnan las masas granulares están en estado pastoso.

15  
20.- Procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por que los elementos activos se inyectan en estado finamente dividido, todos juntos o separadamente, gracias a un sistema de inyección neumática.

30.- Procedimiento de acuerdo con el punto 1, caracterizado por que se inyectan los elementos activos de forma tal que su dispersión sea lo más perfecta posible.

20  
40.- Procedimiento para recargar en elementos activos masas granulares.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.



La presente Memoria consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

4 OCT. 1963

P. A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder

289768

MCE/

