

306434



306434

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 Bylandtlaan,
La Haya, Holanda, por:

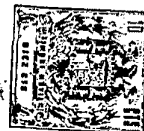
"PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR CLORO CONTAMINADO
CON COMPUESTOS DE AZUFRE, EN PARTICULAR CON CLO-
RUROS DE AZUFRE"

=====

Diversos procedimientos para la preparación de cloro producen como resultado un producto que está contaminado con pequeñas cantidades de compuestos que contienen azufre. Por ejemplo, el cloro se separa a menudo de mezclas gaseosas por absorción selectiva en monocloruro de azufre, seguida por desorción del cloro de la solución resultante. El cloro así obtenido contiene generalmente compuestos de azufre, principalmente monocloruro de azufre y dicloruro de azufre; este último compuesto se puede formar por reacción del cloro con monocloruro de azufre. Además, pueden estar

5

10



presentes en el cloro cantidades muy pequeñas de oxicluro de azufre y/u óxidos de azufre.

5 Aunque las cantidades de estas impurezas son relativamente pequeñas (la mayoría menores de 0,1% en peso), es muy importante que se eliminen por lo menos en una medida sustancial, debido a que el cloro cuyo contenido en azufre excede de un valor de 5 partes de azufre por un millón de partes de cloro (5 ppm) pierde mucho de su aptitud para numerosas aplicaciones técnicas.

10 Se han propuesto ya diversos métodos para la eliminación de contaminantes que contienen azufre presentes en el cloro. Un método conocido consiste en tratar el gas con vapor de agua. Un inconveniente de este método es que se forma una mezcla muy corrosiva de cloro, cloruro de hidrógeno y agua, de tal forma que el equipo de purificación requiere materiales resistentes a la corrosión muy caros. Otro
15 método conocido consiste en tratar el gas con un adsorbente sólido. Sin embargo, este método no se puede elegir para purificar cloro líquido. Otro inconveniente es que los adsorbentes sólidos usuales tienen una capacidad de adsorción
20 relativamente baja, de forma que se necesitan grandes cantidades de estos adsorbentes para la aplicación del procedimiento en escala comercial.

25 Se ha descubierto actualmente que mediante una elección particular del sistema de adsorción se puede realizar la eliminación casi total de los compuestos de azufre presentes en el cloro, sin los inconvenientes inherentes a los métodos de purificación conocidos.

30 La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de cloro contaminado con compuestos

306434



de azufre, en particular con cloruros de azufre, en el que el cloro contaminado se pone en contacto con agua que está ligada a un adsorbente sólido.

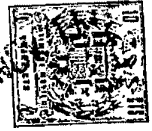
5 El cloro puede estar tanto en estado líquido como gaseoso.

El contacto entre el cloro contaminado y el agua adsorbida produce como resultado una reacción química entre cloro, agua y compuestos de azufre, mediante la cual se forma ácido sulfúrico y cloruro de hidrógeno.

10 Se recomienda la utilización de adsorbentes sólidos que fomen con el agua un enlace que sea lo suficientemente fuerte para evitar que se eliminen del sistema, con el cloro purificado, cantidades de agua que no sean pequeñas. Por otra parte, el enlace entre adsorbente y agua no debe ser
15 tal que el agua sea inerte respecto a los contaminantes que se han de eliminar; esto puede suceder, por ejemplo, cuando el agua está completamente ocluida en los poros del adsorbente, o cuando el agua está presente exclusivamente en forma de agua de cristalización. Por tanto, al escoger el adsorbente,
20 se ha de comprobar siempre que por lo menos una parte del agua presente en el sistema puede reaccionar todavía con los contaminantes. En relación con esto, es importante la estructura del adsorbente.

25 En general, se recomiendan los compuestos con un área superficial igual por lo menos a $20 \text{ m}^2/\text{g}$, en particular por lo menos $50 \text{ m}^2/\text{g}$, y cuyo diámetro medio de poro sea mayor que el diámetro molecular del compuesto de azufre que se haya de eliminar. Para purificar cloro líquido también es importante el tamaño de las partículas de adsorbente. Se dá preferencia
30 a las partículas que tengan un diámetro medio igual como má-

30 F 434



ximo a 2 mm.

Se ha descubierto que los óxidos de silicio (sílice) y, en particular, el gel de sílice, dan muy buenos resultados. Sin embargo, también se puede utilizar alúmina, carbón activo, y mezclas de estos compuestos con silicio.

Las cantidades de adsorbentes aplicadas en el procedimiento de la presente invención, en lo que se refiere a la cantidad de cloro que se ha de purificar, pueden variar dentro de límites muy amplios. En la mayoría de los casos, la elección de la cantidad de material de adsorción que se ha de aplicar está completa o sustancialmente determinada por el contenido en agua del adsorbente elegido. Se recomienda que este contenido en agua esté correlacionado con la cantidad de compuestos de azufre que se haya de eliminar del cloro. Se obtienen resultados muy favorables siempre que haya presentes por lo menos 4 moléculas de agua por cada átomo de azufre que se haya de eliminar.

Se recomienda que el contenido en agua del sistema de adsorción no sea mayor del 40% en peso, y preferiblemente no mayor del 10% en peso.

Para el procedimiento de la presente invención son adecuadas las temperaturas comprendidas entre -10°C y $+100^{\circ}\text{C}$. Se prefieren las temperaturas comprendidas entre 10°C y 60°C . La reacción entre los compuestos de azufre y el agua adsorbida transcurre muy suavemente a estas temperaturas. Por tanto, el tiempo de residencia del cloro contaminado en el equipo de purificación puede ser relativamente corto. Cuando se purifica cloro líquido son muy adecuados los tiempos de contacto comprendidos entre 0,25 y 1 hora, mientras que para purificar cloro gaseoso se recomiendan particularmente

30 A 434



los tiempos de contacto comprendidos entre 2 y 20 segundos.

El cloro se introduce principalmente en el equipo de purificación a presión superatmosférica, aunque también se pueden utilizar presiones atmosféricas, si así se desea. Se da preferencia a presiones parciales de cloro de hasta 50 atm, particularmente a presiones comprendidas entre 5 y 15 atm.

El procedimiento se efectúa de forma adecuada en unidades de purificación que contienen una o más columnas de adsorción. Si hay dos o más columnas, se pueden conectar en paralelo o en serie, aunque se puede usar una combinación de tal conexión si hay más de dos columnas. Se prefiere una instalación en la que al menos dos columnas estén conectadas en paralelo. Esto permite la purificación continua haciendo funcionar las columnas alternativamente, mientras que en la otra columna se esté reemplazando el adsorbente por adsorbente nuevo o regenerado, llevando otra vez el contenido en agua del adsorbente a su valor deseado.

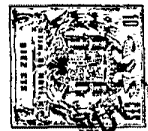
20

Ejemplo 1

Se usó un reactor tubular dispuesto verticalmente, que contenía gel de sílice con un contenido en agua del 35% en peso, para la purificación de cloro. El área superficial del gel de sílice era igual a 730 m²/g, y el diámetro medio de poro igual a 24 Å.

A una presión de 7 atm y a una temperatura de 25°C, se hizo pasar el reactor, desde el fondo hacia arriba, cloro líquido contaminado con compuestos de azufre. El contenido de azufre presente como SCl₂ era igual a 200 ppm.

30 R 434



26

La velocidad de alimentación fué tal que el cloro permaneció en contacto con el adsorbente durante aproximadamente 1 hora. La experiencia se interrumpió después que el gel de sílice había captado un 3% en peso de azufre. El cloro descargado del reactor tenía, durante todo el tiempo hasta ese momento, un contenido en azufre no mayor de 5 ppm.

Ejemplo 2

De forma análoga a la descrita en el Ejemplo 1, se efectuó un experimento en el que el gel de sílice usado como adsorbente tenía un contenido en agua igual al 15% en peso. Se continuó el experimento hasta que se había captado una cantidad de azufre correspondiente al 6% en peso, calculado sobre el gel de sílice. El cloro descargado del reactor tenía, durante todo el tiempo hasta ese momento, un contenido en azufre no mayor de 5 ppm.

Ejemplo 3

Se realizó la purificación de cloro contaminado con 170 ppm de azufre en forma de $S\text{Cl}_2$, en una instalación consistente en dos columnas de adsorción verticales conectadas en paralelo. Las columnas contenían gránulos de gel de sílice con un contenido en agua del 4% en peso. El diámetro medio de los gránulos era igual a 1,5 mm, el diámetro medio de los poros era igual a 27 \AA , y el área superficial igual a $620 \text{ m}^2/\text{g}$. Las dimensiones de las columnas eran las siguientes: longitud, 0,50 m; diámetro, 0,03 m.

El cloro se introdujo por la parte inferior de una de las columnas de adsorción, en la que reinaba una tempera-

30 6434



tura de 24°C, a una presión de 5,5 atm.

La velocidad de alimentación fué de 2 ml de gas por minuto por gramo de gel de sílice.

5 El cloro descargado de la columna contenía menos de 3 ppm de azufre y menos de 20 ppm de agua. El contenido en agua se pudo reducir más mediante condensación.

10 Después de aproximadamente 50 horas, se detuvo la introducción de cloro en la primera columna de adsorción y se inició la introducción de cloro en la segunda columna. El gel de sílice de la primera columna, que contenía 6% en peso de ácido sulfúrico, se regeneró hasta un contenido en agua del 5% en peso, después de lo cual la columna estuvo otra vez dispuesta para el funcionamiento.

15 Ejemplo 4

(que no es según la presente invención)

20 Se puso en contacto con gel de sílice exento de agua un cloro contaminado con 200 ppm de azufre (presente como SO_2). Las otras condiciones fueron las mismas que en el experimento descrito en el Ejemplo 2. Después de que el gel de sílice hubo captado 0,1% en peso de azufre, ya no se adsorbió más azufre.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 28 de Noviembre de 1963, bajo el Núm. 301.064, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30 A 434



- N O T A -

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

1º.- Procedimiento para purificar cloro contaminado con compuestos de azufre, en particular con cloruros de azufre, en el cual el cloro contaminado se pone en contacto con agua que está ligada a un adsorbente sólido.

2º.- Procedimiento según el punto 1, en el que el agua está ligada a un adsorbente sólido que tiene un área superficial por lo menos igual a $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

15 3º.- Procedimiento según los puntos 1 o 2, en el que el agua está ligada a un adsorbente sólido que tiene un área superficial por lo menos igual a $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

20 4º.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 3, en el que el adsorbente sólido tiene un diámetro medio de poro que es mayor que el diámetro molecular del compuesto de azufre que se haya de eliminar.

5º.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 4, en el que el adsorbente sólido es sílice.

6º.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 5, en el que el adsorbente sólido es gel de sílice.

25 7º.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 6, en el que el cloro contaminado se pone en contacto con una cantidad de agua tal que hay presentes al menos cuatro moléculas de agua por cada átomo de azufre que se haya de eliminar del cloro.

30 8º.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a

30 6434



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 a máquina
por una sola cara.

Madrid,

P.A.

26 de Mayo

de

[Handwritten signature]

M. O.

AVS.