

383733

P.-45.805

Cas S. 69/21

SECCION	
ASOCIACION	P.C.
NOMBRE	601
ABELAS	6

Memoria descriptiva



383733

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE e IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED

entidad / de nacionalidad belga y británica respectivamente

con domicilio en rue du Prince Albert 33, Bruselas, Bélgica
e Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra,
respectivamente

por: "UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OBTENCION DE CLORO"
(Clase Internacional 01b)

23.10.70

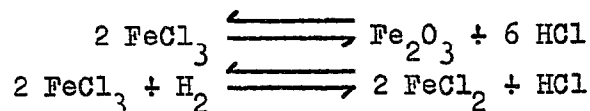
- 1 -



El presente invento concierne a un perfeccionamiento en la técnica de preparación del cloro utilizando un lecho móvil de masas reactivas que contienen compuestos de hierro y que circulan por gravedad en varias zonas superpuestas donde se desarrollan reacciones de reducción, de cloruración y de oxidación de dichas masas reactivas.

Tal procedimiento está descrito especialmente en las patentes españolas 289.768, 292.646, 292.647 y 293.474 de Solvay y Cie. En la patente española 292.647 se muestra en particular la necesidad de prever, delante de la etapa de cloruración, una etapa de reducción con corrientes paralelas para las masas oxidadas. Gracias a este modelo de reducción, según el cual las masas y el gas reductor circulan paralelamente, en este caso de arriba hacia abajo, se llega especialmente a limitar las pérdidas de NH_3 y de HCl y se eleva la capacidad de fijación del HCl sobre las masas:

- las pérdidas de NH_3 tienen lugar por destrucción en contacto de los óxidos metálicos de la forma Me_2O_3
- las pérdidas de HCl se producen especialmente por oxidación y/o reducción de FeCl_3 que se encuentra siempre en las masas, dado que la oxidación jamás es completa:



trabajando con corrientes paralelas, este HCl no abandona el reactor, entra en contacto con las masas reducidas y se fija en ellas. Después de la etapa de reducción,

383733

383733



5 las masas son puestas en contacto con HCl o con vapor de NH₄Cl que circulan en contracorriente de manera que forman cloruros metálicos, los cuales son transformados a continuación en óxidos con liberación de cloro en la etapa de oxidación que sigue a la etapa de cloruración.

10 Con el fin de limitar el volumen del equipo necesario, se propuesto recientemente en la Patente belga 712.848 de Asahi Glass Co., efectuar de modo simultáneo y en contracorriente las operaciones de reducción y de cloruración, cuando se utilizan masas reactivas constituidas esencialmente por óxido de magnesio; parece, por lo tanto, que para este tipo de procedimiento se pueden conducir indistintamente estas dos reacciones de manera separada o no, sin comprobarse ninguna modificación sensible en el rendimiento final de cloro ni en la marcha general de la operación.

15 Aunque este medio constituye ya una simplificación en la realización de un procedimiento que conduce al cloro a partir de HCl y/o de NH₄Cl y que hace intervenir masas a base de compuestos metálicos que sucesivamente se cloran y luego se oxidan, la firma solicitante ha posido comprobar que este medio debería ser adaptado todavía más para que su aplicación industrial pudiera ser rentable.

25 El presente invento tiene precisamente como objeto proporcionar las condiciones que hay que respetar cuando se quiere aplicar industrialmente la técnica de reducción y cloruración simultáneas en el procedimiento que utiliza masas reactivas que circulan en lecho móvil.

30 El invento concierne a un procedimiento

383733

28 DC



continuo para la obtención de cloro a partir de cloruro de hidrógeno y/o de cloruro de amonio por medio de masas reactivas compuestas por un soporte inerte granuloso impregnado con cloruros o con óxidos de hierro o de magnesio, de cobre o de cadmio y con cloruros de metales alcalinos, que circulan bajo forma de lecho móvil a través de varias zonas de reacción superpuestas donde se desarrollan reacciones de reducción, de cloruración y de oxidación de dichas masas, teniendo lugar simultáneamente la reducción y la cloruración, procedimiento que está caracterizado porque se introduce en la parte superior del lecho móvil, en el sentido de la circulación de las masas, una parte del gas reductor y una parte del cloruro de hidrógeno y/o del cloruro de amonio que se emplean, siendo introducidas las cantidades restantes de gas reductor y de cloruro de hidrógeno y/o de cloruro de amonio en sentido opuesto al de la circulación de las masas en la parte del lecho móvil que precede inmediatamente a la zona de oxidación, siendo retirada la fase gaseosa que resulta de estas reacciones a un nivel del lecho móvil situado entre los dos niveles de introducción de reactivos antes citados, circulando a continuación las masas reaccionantes dentro de una zona de oxidación para liberar en ella cloro de manera de por sí conocida antes de ser devueltas a la parte superior del lecho móvil por cualquier medio conocido.

La ventaja esencial del procedimiento de reducción-cloruración simultáneas consiste en permitir una sensible ganancia en el volumen del equipo gracias al hecho de que se reemplazan las reacciones clásicas

383733



de reducción, consideradas como las más lentas, por una
 reducción del tipo siguiente, cuando las masas son a
 base de hierro: $Fe_2O_3 + H_2 + 4 HCl = 2 FeCl_2 + 3 H_2O$,
 la cual es mucho más rápida. Por esta razón, se puede
 5 disminuir también de manera apreciable, en aproximada-
 mente la mitad, la cantidad de cobre o de cadmio que se
 añade en calidad de activador a los compuestos activos
 a base de hierro depositados sobre las masas; se deduce
 de esto una disminución apreciable de la cantidad de gas
 10 reductor necesario.

Siendo esto así, la aplicación de esta
 técnica al procedimiento en lecho móvil, tal como el
 que se describe en la Patente española 292.647 de la
 firma solicitante, tropieza a pesar de todo con numero-
 15 sas dificultades de realización:

si se considera introducir la totalidad
 de los reactivos (gas reductor y HCl o NH_4Cl) en contra
 corriente en el espacio que precede inmediatamente a la
 zona de oxidación, se comprueba que finalmente el grado
 20 de fijación de HCl sobre las masas no excede de 85-90%;
 esto puede ser debido al hecho, arriba recordado, de
 que la oxidación no es jamás total si bien que las masas
 que entran por la parte superior del lecho móvil contie-
 nen siempre $FeCl_3$ que se reduce o se hidroliza con pér-
 25 didas de HCl, que escapa en los gases salientes. Ade-
 más, cuando la totalidad de los reactivos es introduci-
 da en contracorriente, el caudal máximo admisible de
 estos reactivos se encuentra impuesto fatalmente por la
 velocidad a partir de la cual se correría el riesgo de
 30 fluidificar los gánulos; esto tiene la consecuencia de

383733



que entonces sería necesario, para mantener una producción dada de cloro por unidad de tiempo, aumentar el diámetro de los reactores, lo cual complica además los problemas tecnológicos de construcción.

5 si se considera, por el contrario, introducir la totalidad de los reactivos en la parte superior del lecho móvil imponiéndoles una circulación del mismo sentido que la de las masas, se comprueba finalmente que no se ha convertido una cantidad demasiado importante de NH_4Cl , de aproximadamente 15 a 17%. Además, esta forma
10 de trabajo tiene la consecuencia de facilitar el transporte hacia la zona de oxidación del agua formada en el curso de la reducción.

Ahora bien, todas estas dificultades se
15 pueden evitar cuando se introducen los respectivos reactivos de modo conforme al invento, es decir, de manera que se realice una circulación en isocorriente, o circulación paralela, en la parte superior, y una circulación en contra-corriente en la parte inferior.

20 Resultan de ello también varias ventajas en cuanto a la marcha y al tamaño del equipo.

Dado que solamente una parte de los reactivos es introducida en contracorriente, el caudal máximo impuesto por el hecho de que hay que evitar la fluidificación de las masas es menos crítico. Se pueden utilizar por lo tanto reactores con sección más pequeña.
25 Igualmente, se puede disminuir también la velocidad de introducción de los gases reactivos; esto tiene el efecto de disminuir las pérdidas de carga en los lechos móviles, lo cual permite reducir las dimensiones de los
30

383733

5-5-73

28 00



canales de separación y por consiguiente la altura total del equipo.

Gracias al hecho de que los reactivos son introducidos parcialmente en iso-corriente por la parte superior del reactor, se puede por lo tanto evitar con facilidad la sublimación de NH_4Cl antes de introducirlo en el reactor; en efecto, es suficiente, por medio de un transporte neumático con hidrógeno por ejemplo, distribuir el cloruro de amonio sólido sobre el cono de talud de los gránulos que se forma constantemente en la parte superior de los lechos móviles; se ha podido comprobar que, a partir de cristales de NH_4Cl con dimensiones comprendidas entre 0,1 y 1 mm, la repartición por gravedad sobre las masas se efectuaba bien, y que la superficie era suficiente para sublimar de este modo sin dificultad hasta 40% del cloruro de amonio empleado en total en el procedimiento.

El procedimiento según el invento puede ser puesto en práctica sin dificultades en un equipo con tres zonas de reacción sucesivas, tal como el que se describe en la patente española 292.647, pero nada se opone a que las zonas de reducción y de cloruración sean reunidas en un único reactor.

Dado que en la parte superior de los lechos móviles, los vapores de HCl y de NH_3 pueden estar en contacto con masas no reducidas, podría esperarse que se destruyese una parte importante del NH_3 . En efecto, se muestra en la práctica que las pérdidas de NH_3 permanecen comprendidas entre 5 y 6,5%, como máximo, cuando se introduce de 20 a 50% del NH_4Cl por la parte

383733



superior del lecho móvil; comparado con las otras ventajas que procura el procedimiento, esta pequeña pérdida de amoníaco puede soportarse con facilidad; por otra parte, ésta es muy próxima a la que se comprueba en el procedimiento clásico.

La repartición de las corrientes de reactivos entre los dos niveles de introducción no es en absoluto crítica de por sí; no obstante, se ha podido comprobar que convenía no buscar, en la zona de reacción en iso-corriente, un grado de fijación del cloro sobre las masas que fuese demasiado elevado, sin el cual se debían respetar entonces tiempos de permanencia muy largos con el fin de mantener un rendimiento de fijación de HCl suficiente ($\geq 95\%$). En la práctica, se limita la capacidad de fijación de HCl en esta zona a como máximo 50% del HCl total empleado.

Con el fin de captar o comprender mejor las ventajas particulares del invento, especialmente en lo que concierne a los consumos de gases reductores, los grados de fijación del cloro y la producción horaria de cloro para caudales de masas similares, se dan a continuación los resultados de dos ensayos; uno de estos se ha conducido según la técnica anterior, y el segundo según el invento. Estos no tienen más finalidad que la de ilustrar el invento, sin que por ellos se pueda limitar su alcance.

Ejemplos

Para realizar estos dos ensayos, se ha utilizado un equipo que comprende tres reactores de 600

383733



mm de diámetro, dispuestos uno encima de otro y cada uno de los cuales tiene 1,50 a 2,50 m de altura útil; en estos reactores circulan masas alúmino-siliciosas impregnadas con compuestos de Cu, Fe y Con KCl, que tienen la
5 forma de bolas de 4 a 6 mm de diámetro aproximadamente.

Las masas circulan en circuito cerrado, son subidas a la parte superior de la instalación mediante un elevador neumático o un elevador mecánico; la temperatura de los gránulos es mantenida entre 450 y 650°C
10 y un intercambiador entre gas y gránulos aporta las calorías necesarias para el mantenimiento de las calorías deseadas.

La composición de las masas, las condiciones de reacción y los resultados figuran en la Tabla siguiente, en donde "R y C" designa la operación habitual de reducción y cloración separadas, y "R + C/S" designa el procedimiento según el invento (reducción y cloración simultáneas).
15

Se desprende de esta tabla que para una
20 misma circulación horaria de las masas en un mismo equipo, el procedimiento según el invento permite tratar en el mismo tiempo una cantidad de NH_4Cl superior en 50% al mismo tiempo que se mantiene un rendimiento de fijación de HCl constante y próximo a 95%: la producción horaria
25 de cloro es elevada en la misma proporción mientras que el consumo de hidrógeno por tonelada de cloro producido ha disminuido sensiblemente a la mitad. En cuanto a las pérdidas de amoníaco, estas permanecen muy próximas a las pérdidas comprobadas en el procedimiento clásico.

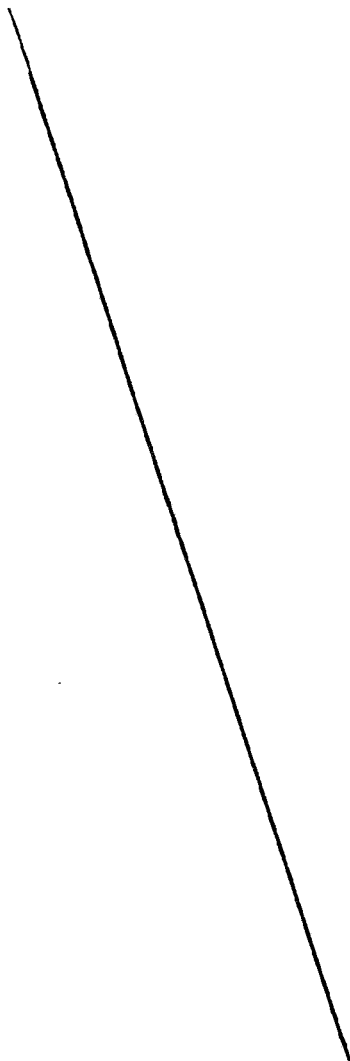
30 Para facilitar las comparaciones entre

383733

28



los procedimientos, el NH_4Cl se ha empleado únicamente
bajo forma de vapor en dos casos.



383733

383733



383733

Condiciones operatorias		R + C/S
Composiciones de las masas oxidadas (gránulos Ø = 4 a 6 mm)	Soporte	silicato aluminato
	Fe en atg/kg M.o (l)	1,22
	Cu	0,28
	K	0,92
	Cl residual	0,10
	Repartición de Cl residual	0,025
	FeCl ₃ mol/kg m.o	0,035
	CuCl ₂ "	0,03
Caudal de las masas	kg/hora	785
Reducción	entrada	15
	salida	24
		17,7
(R) ↓ ↑	Caudal de H ₂	17,5
	Caudal de CO ₂	22,0
Cloruración	Caudal de NH ₄ Cl vap.	0
	Caudal de HCl	0,27
	ΔCl fijado	0
(C) ↑ ↓	ΔR _x	1,25
	Caudal de H ₂	0
	Caudal de NH ₄ Cl vap.	34,8
	Caudal de CO ₂	40
	Caudal de NH ₄ Cl vap.	1,39
	ΔCl fijado	1,20
	ΔR _x	0
	HCl fijado	33,41
	rendimiento de fijación de HCl	96,0

(l) Expresado en atmósferas manométricas por kg (atg./kg) de masa oxidadada (m.o.)

383733

Condiciones operatorias			R y C	
Composiciones de las masas oxidadas (gránulos $\varnothing = 4$ a 6 mm)	Soporte		silico-aluminato	
	Fe	en atg/kg M.o (1)	1,21	
	Cu	"	0,48	
	K	"	1,18	
	Cl residual	"	0,43	
	Repartición de Cl residual	FeCl ₃ mol/kg m.o	0,035	
		CuCl ₂ "	0,32	
Caudal de las masas		kg/hora	780	
Reducción (R) ↓ ↓	entrada	Caudal de H ₂	m ³ CN/hora	17,5
		Caudal de CO ₂	m ³ CN/hora	22,0
		Caudal de NH ₄ Cl vap.	kgCl ₂ /hora	0
(R) ↓ ↓	salida	Caudal de HCl	kgCl ₂ /hora	0,27
		Δ Cl fijado	atg.kg m.o	0
		Δ R _x	atg.H/kg m.o	1,25
Cloruración	entrada	Caudal de H ₂	m ³ CN/hora	0
		Caudal de NH ₄ Cl vap.	kg Cl ₂ /h.	34,8
		Caudal de CO ₂	m ³ CN/hora	40
(C) ↑ ↓	salida	Caudal de NH ₄ Cl vap.	kg Cl ₂ /h.	1,39
		Δ Cl fijado	atg.Cl ₂ /kg m.o	1,20
		Δ R _x	atg.H/kg m.o	0
		HCl fijado	kg Cl ₂ /h.	33,41
		rendimiento de fijación de HCl	%	96,0

(1) Expresado en atmósferas manométricas por kg (atg./kg) de masa oxidada (m.o.)



	R y C	R + C/S
1)	silico- aluminato	silico- aluminato
	1,21	1,22
	0,48	0,28
	1,18	0,92
	0,43	0,10
l.o	0,035	0,025
	0,32	0,03
	780	785
ra	17,5	15
ra	22,0	24
ora	0	17,7
ra	0,27	0,97
	0	0,6
l.o	1,25	0,84
ra	0	9,5
h.	34,8	35,2
ra	40	38
h.	1,39	1,6
m.o	1,20	1,21
l.o	0	0,28
h.	33,41	33,6
	96,0	95,5

383733

./

383773

383733



Condiciones operatorias		R y C	R + C/S
Σ de (R) y de (O)	entrada		
	Caudal de H ₂	m ³ CN/hora	24,5 (2)
	Caudal de NH ₄ Cl vap.	kg Cl ₂ /hora	52,9
	Caudal de CO ₂	m ³ CN/hora	52,0
	Caudal de las masas	kg/hora	785
salida	Caudal de HCl	kg Cl ₂ /hora	2,57
	Caudal de H ₂	m ³ CN/hora	15,1
Consumo de H ₂			
		en m ³ CN/hora en m ³ CN/kgCl ₂	9,4 0,19
movimiento en lanzadera de las masas			
	ton. de masa/ton. de Cl ₂ fijado	24	15,6
Otras condiciones	Caudal de aire en la oxidación	m ³ CN/hora	85
	% de Cl ₂ en el gas producido	%	25-27
	Cl ₂ producido	kg de Cl ₂ /hora	48,1
	pérdidas de NH ₃	% de NH ₃ total	5 a 6
	Tiempo de permanencia	(R) minutos	40
		(C)	20
		(O)	38

(2) La reducción se efectúa con un exceso de hidrógeno, el cual es recirculado

-12- 134

383733

Condiciones operatorias			R y C
Σ de (R) y de (C)	entrada	Caudal de H ₂ m ³ CN/hora	17,5 ⁽²⁾
		Caudal de NH ₄ Cl vap. kg Cl ₂ /hora	34,8
		Caudal de CO ₂ m ³ CN/hora	62
		Caudal de las masas kg/hora	780
	salida	Caudal de HCl kg Cl ₂ /hora	1,66
		Caudal de H ₂ m ³ CN/hora	6,6
Consumo de H ₂		en m ³ CN/hora	10,9
		en m ³ CN/kgCl ₂	0,34
movimien <u>to</u> en lanzadera de las masas		ton. de masa/ton. de Cl ₂ fijado	24
Otras condiciones	Caudal de aire en la oxidación m ³ CN/hora		55
	% de Cl ₂ en el gas producido %		25
	Cl ₂ producido kg de Cl ₂ /hora		32,4
	pérdidas de NH ₃ % de NH ₃ total		3 a 4
	Tiempo de permanencia (R) minutos		40
	(C) "		20
(O) "		38	

(2) La reducción se efectúa con un exceso de hidrógeno, el cual es recirculado

383733



R y C	R + C/S
17,5 ⁽²⁾	24,5 ⁽²⁾
34,8	52,9
62	52,0
780	785
1,66	2,57
6,6	15,1
10,9	9,4
0,34	0,19
24	15,6
55	85
25	26-27
32,4	48,1
3 a 4	5 a 6
40	40
20	20
38	38



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 6 de Octubre de 1969, con el número 6934015, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5 REIVINDICACIONES

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:

- 10 1.- Un procedimiento continuo para la obtención de cloro a partir de cloruro de hidrógeno y/o de cloruro de amonio por medio de masas reactivas compuestas por un soporte inerte, granuloso impregnado con cloruros u óxidos de hierro o de magnesio, de cobre o
- 15 de cadmio y con cloruros de metales alcalinos que circula bajo forma de un lecho móvil a través de varias zonas de reacción superpuestas donde se desarrollan reacciones de reducción, de cloruración y de oxidación de dichas
- 20 masas, teniendo lugar simultáneamente la reducción y la cloruración, caracterizado porque por la parte superior del lecho móvil, en el sentido de circulación de las masas, se introduce una parte del gas reductor y una parte

383733

24.10.70

- 13 -



del cloruro de hidrógeno y/o del cloruro de amonio que se emplean, siendo introducidas las cantidades restantes de gas reductor y de cloruro de hidrógeno y/o de cloruro de amonio en sentido opuesto al de la circulación de las
5 masas en la parte del lecho móvil que precede inmediatamente a la zona de oxidación, siendo retirada la fase gaseosa resultante de estas reacciones a un nivel del lecho móvil situado entre los dos niveles de introducción de los reactivos antes citados, circulando a continuación
10 las masas reaccionantes dentro de una zona de oxidación para liberar en esta cloro de manera de por sí conocida, antes de ser devueltas a la parte superior del lecho móvil por cualquier medio conocido.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque por la parte superior del
15 lecho móvil se introduce como máximo 50% del cloruro de hidrógeno empleado en total.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque por la parte superior
20 del lecho móvil se introduce directamente el cloruro de amonio bajo forma sólida.

4.- Un procedimiento continuo para la obtención de cloro.

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



383733



28 OCT 1970

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 OCT. 1970

P.A.

Alberto de Alvarado
For Power

383733

24.10.70

JJV

- 15 -