

F.O. 14-3-75



Int. Cl.: C01B, C01G

411430

411430

M E M O R I A   D E S C R I P T I V A

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND  
COMPANY

Residencia: WILMINGTON DELAWARE.- Estados  
Unidos

Enunciado: MEJORAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA  
LA PRODUCCION DE CLORO Y OXIDO DE  
HIERRO

Prioridad: de la solicitud de patente estadouni-  
dense n° 224,743 del 9-2-72

411430



RESUMEN DE LA INVENCION

1 Se proporciona un procedimiento para la oxidación de  
un cloruro de hierro en el que los vapores del cloruro y un  
gas conteniendo oxígeno se hacen pasar en dirección ascenden  
5 te a través de una región de reacción vertical provista de  
una serie de zonas de reacción comunicantes, separadas cada  
una de la próxima adyacente por un elemento foraminoso. En  
paralelo con la corriente de gases se mantiene una corriente  
de partículas sólidas inertes a través y fuera de la región  
10 de reacción, en una cantidad por lo menos igual al caudal  
del gas, calculado en peso. De esta forma pueden conseguirse  
altas conversiones del cloruro de hierro sin la indeseable  
acumulación de incrustaciones de óxido de hierro sobre las  
paredes del reactor o en las piezas asociadas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Los cloruros de hierro se obtienen comúnmente como  
subproductos de diversas operaciones de manufactura que im-  
plican una etapa de cloración, por ejemplo en la manufactura  
de dióxido de titanio por el proceso al cloruro. Por diver-  
20 sas razones, se ha dedicado una atención considerable a la  
puesta a punto de procedimientos para la conversión del clo-  
ruro de hierro subproducto en su correspondiente óxido. En  
especial, un proceso de oxidación adecuado permitiría la re-  
cuperación del cloro contenido en el cloruro de hierro, y el  
25 cloro es un producto químico industrial relativamente caro.

411430



1 Sin embargo, se ha tenido poco éxito en la puesta a  
punto de un proceso de oxidación del cloruro de hierro que  
pudiera ser realizado económicamente a escala comercial.  
Por ejemplo, se han propuesto varias técnicas que implican  
5 una reacción en fase de vapor, ya que ésta ofrece la posibi-  
lidad teórica de grandes velocidades de producción con una  
reacción exotérmica de este tipo. Sin embargo, en la prácti-  
ca estas técnicas adolecen del inconveniente de que al gene-  
rarse el producto de reacción óxido de hierro sólido a par-  
10 tir de las sustancias reaccionantes gaseosas, existe una gra-  
ve tendencia a que se acumulen incrustaciones de óxido so-  
bre las paredes del reactor y sobre el equipo asociado.  
Sawyer sugiere en la patente estadounidense nº 2.642.339 que  
el problema de las incrustaciones sobre las paredes podría  
15 ser resuelto mediante el uso de un reactor de lecho fluidi-  
ficado conteniendo una carga fija de partículas finamente di-  
vididas. Pero se ha demostrado que, no obstante, se producen  
incrustaciones por encima del nivel del lecho, y en realidad  
hasta tal punto que la salida puede quedar completamente obtu-  
20 rada. Además, puede observarse que cuando se hace funcionar  
un lecho fluidificado en la forma sugerida por Sawyer, es de-  
cir un lecho de fase densa con una obra muerta bien definida,  
no es práctico que la profundidad del lecho pase de un cier-  
to nivel máximo sin encontrarse con excesiva formación de  
25 canales y burbujas de gas a través del lecho. Además, el ta-

411430



1        tamaño máximo es muy inferior al tamaño mínimo que se consi-  
dera comercialmente atractivo.

COMPENDIO DE LA INVENCION

5        De acuerdo con esta invención, los solicitantes han  
puesto a punto una técnica para efectuar la oxidación en  
fase de vapor del cloruro de hierro, en una forma que supe-  
ra eficazmente las deficiencias antes observadas en los pro-  
cedimientos de la técnica anterior que implican la misma  
reacción en fase de vapor. Más especialmente, de acuerdo  
10        con el procedimiento de los solicitantes, se crea una co-  
rriente ascendente de cloruro de hierro en fase de vapor y  
un gas conteniendo oxígeno a través de una región de reac-  
ción vertical provista de una serie de por lo menos dos zo-  
nas de reacción comunicantes, separadas cada una de la pró-  
xima adyacente por un elemento foraminoso, mientras que  
15        en paralelo con la corriente de gases a través de la re-  
gión de reacción se mantiene una corriente de partículas  
sólidas inertes en una cantidad por lo menos igual al cau-  
dal del gas, calculado en peso.

20        La corriente paralela de sustancias reaccionantes ga-  
seosas y partículas sólidas inertes en el procedimiento an-  
tes descrito sirve considerablemente para superar diversos  
problemas asociados con los intentos anteriores de poner a  
punto un procedimiento para la oxidación de un cloruro de  
25        hierro, especialmente los que implican alguna forma de tec-

411430



1 nología en lecho fluidificado. Por otra parte, la separa-  
ción de la región de reacción en una serie de zonas de reac-  
ción comunicantes hace posible aumentar la longitud de la  
zona de reacción más de lo que sería posible de otra forma.  
5 De esta manera la formación de canales de gas deja de ser  
un problema, con el resultado de que son fácilmente posi-  
bles unos altos grados de conversión en una operación a es-  
cala comercial. La ciclación de las partículas sólidas iner-  
tes a través de la región de reacción también hace posible  
10 eliminar cualquier tendencia a la acumulación de incrusta-  
ciones de óxido de hierro sobre las paredes del reactor o  
sobre los elementos foraminosos que separan las zonas de  
reacción entre sí. Otras ventajas del procedimiento resulta-  
rán evidentes en la descripción detallada y en los ejemplos  
que siguen.

15

#### DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS Y FUNCIONAMIENTO

El dibujo muestra, de forma esquemática y no a esca-  
la, los elementos del aparato que pueden ser utilizados pa-  
ra efectuar la oxidación del cloruro de hierro de acuerdo  
20 con la invención. Los elementos unidos forman un circuito  
para efectuar el proceso de forma cíclica continua.

20

El cloruro de hierro, en este caso cloruro férrico,  
es alimentado por la acción de la gravedad en forma de pol-  
vo desde un depósito de almacenamiento adecuado a través  
de una tolva en un alimentador de husillo calibrado 10 que  
25

25

411430



1        sirve para inyectarlo en una corriente de oxígeno, a pre-  
sión, procedente de la vasija de abastecimiento 12. El clo-  
2        ruro de hierro puede ser relativamente puro o también pue-  
de ser un producto que contiene impurezas sustanciales. En  
5        cualquier caso, el oxígeno y el cloruro de hierro en partí-  
culas, que convenientemente se encuentran ambos a la tempe-  
ratura ambiente, se combinan en proporciones adecuadas me-  
diante la regulación apropiada de la válvula 13 y de la  
fuente de energía variable 11. La mezcla de oxígeno/cloru-  
10       ro férrico se envía después neumáticamente bajo la presión  
del oxígeno a través del conducto 14 directamente a la ba-  
se del reactor de oxidación 15. Debe entenderse que las pro-  
porciones relativas de oxígeno y cloruro férrico son tales  
que se garantiza la disponibilidad de oxígeno suficiente  
15       para reaccionar con la totalidad del cloruro férrico. Así,  
la cantidad de oxígeno empleada será por lo menos del 100%  
y preferiblemente por lo menos del 105% de la cantidad  
teóricamente requerida para reaccionar con el cloruro fé-  
rrico. Aunque es totalmente posible utilizar aire, aire en  
20       enriquecido en oxígeno o mezclas de oxígeno/gas inerte para  
efectuar la oxidación, el uso de oxígeno relativamente pu-  
ro presenta las máximas ventajas para conseguir un alto  
grado de conversión.

25       El reactor de oxidación 15 es generalmente de forma  
cilíndrica, estando constituido por una serie de tres zo-

411430

-8



1 nas de reacción superpuestas 16, 17 y 18. La pared exterior  
del reactor está constituida por un material resistente al  
calor, por ejemplo una fundición del tipo de ladrillo o un  
metal como Inconel. Se observará que la pared que define  
5 las zonas de reacción inferiores 17 y 18 tiene hasta cierto  
punto forma cónica en la base con objeto de garantizar el  
paso uniforme de los sólidos y el gas a través del reactor.  
Con los reactores grandes es ventajoso que el diámetro sea  
algo menor en la porción inferior, es decir la que define la  
10 zona 16, donde entra el cloruro férrico sólido. Las zonas su-  
cesivas, es decir las zonas 17 y 18, pueden tener un diáme-  
tro algo mayor para adaptarse al mayor volumen de gas produ-  
cido a medida que se evapora el cloruro férrico.

La mezcla de oxígeno y cloruro férrico entra en la zo-  
15 na inferior 16 a través de una abertura simple 21. Inmedia-  
tamente encima de la abertura 21, el conducto 20 interseca  
a la pared del reactor 15, es decir en la abertura 19, para  
permitir con ello la introducción de partículas sólidas  
inertes en la zona 16 al mismo tiempo que entran el oxígeno  
20 y el cloruro férrico.

Entre las zonas 16 y 17 y entre las zonas 17 y 18  
se encuentran unos elementos foraminosos en forma de disco,  
22 y 24, del tipo de las llamadas placas o tabiques distri-  
buidores, como los utilizados comúnmente en los lechos flui-  
25 dificados. Estos pueden estar constituidos por materiales

411430



1 metálicos o cerámicos, v.g. Inconel o alúmina sinterizada.  
El objeto de los discos 22 y 24 es subdividir la zona de  
reacción vertical definida por el reactor 15 en una serie  
de zonas de reacción comunicantes sucesivas tales que la  
5 distribución de las partículas sea esencialmente homogénea  
a través del reactor y, en realidad, tenga el carácter de  
una suspensión en masa fluidificada de partículas. Sin em-  
bargo, se entenderá que aunque la composición del gas será  
muy uniforme en cada zona, variará de una zona a la siguien-  
10 te, es decir, la cantidad de oxígeno y vapores de cloruro  
férico disminuirá progresivamente de una zona a la siguien-  
te.

El producto se saca de la zona superior 18 a través  
de una abertura simple 26. El producto es una mezcla de  
15 gas/sólidos constituida en gran parte por cloro gaseoso y  
sólidos inertes que han arrastrado el óxido férico. Además  
contiene algo de óxido férico de tamaño de partícula fi-  
no y, posiblemente, algo de oxígeno y vapores de cloruro fé-  
rrico que no han reaccionado. En cualquier caso, se trans-  
20 porta mediante el conducto 27, de nuevo neumáticamente, a  
un ciclón 28 o a otro dispositivo adecuado para efectuar la  
separación de los componentes gaseosos y sólidos. Los com-  
ponentes gaseosos del producto salen del ciclón por la lí-  
nea 31 a las instalaciones apropiadas de almacenamiento de  
25 cloro o directamente a cualquier dispositivo que implique

411430<sub>8</sub>



1 su uso, por ejemplo a un reactor de cloración. Si se desea,  
pueden ser sometidos en primer lugar a filtros, lavadores  
u otros dispositivos de purificación convencionales para se  
parar cualquier componente indeseable, por ejemplo para sepa-  
5 rar el cloruro férrico o el óxido férrico de partícula fina,  
a voluntad.

La fracción sólida separada de la mezcla de gas/sólidos por el ciclón 28 es reciclada al reactor 15 después de pasar sucesivamente por los conductos 33 y 20. La válvula  
10 de aguja 34, en la unión de los conductos 33 y 20, se hace funcionar a mano para regular el caudal de sólidos inertes a través del circuito completo.

El funcionamiento del aparato será descrito ahora con más detalle. Aunque nos referiremos en particular al cloruro  
15 férrico, debe entenderse que el cloruro ferroso puede experimentar una oxidación análoga de forma en general similar.

Como la reacción entre el cloruro férrico, o incluso entre el cloruro ferroso, y el oxígeno es exotérmica, generalmente no es necesario, por lo menos en una operación a  
20 escala comercial, suministrar calor directamente al sistema una vez que se ha alcanzado el estado estacionario. Sin embargo, al iniciarse la operación, normalmente es necesario precalentar todo el circuito de oxidación por ejemplo a  
400°C o más, con objeto de asegurarse de que la reacción  
25 de oxidación continuará una vez que se ha iniciado. Esto pue-

411430



1 de conseguirse fácilmente haciendo circular sólidos inertes  
y un gas inerte, como nitrógeno, a través del circuito mien  
tras se proporciona externamente calor, por ejemplo median  
te una resistencia eléctrica colocada alrededor del reactor  
5 y de los elementos asociados que forman el circuito. En cual  
quier caso es ventajoso, para conseguir una eficacia máxima  
y para mantener una temperatura de reacción adecuadamente  
alta, proporcionar un aislamiento total alrededor de estos  
elementos.

10 Una vez que se ha alcanzado el estado estacionario,  
se introduce bajo presión la mezcla de cloruro férrico y  
oxígeno, u otro gas conteniendo oxígeno, preferiblemente uti-  
lizando el oxígeno en exceso. Esencialmente todo el cloruro  
férrico se vaporiza en la zona inferior 16 mientras que si-  
multáneamente es mezclado con las partículas sólidas iner-  
15 tes de recicló. La velocidad del gas, principalmente del gas  
que contiene oxígeno, sirve para mantener las partículas só-  
lidas en forma de suspensión en masa fluidificada dentro de  
los confines del reactor.

20 La cantidad de sólidos inertes que entran, ascienden  
y salen del reactor 15 debe mantenerse en un alto nivel du-  
rante el proceso. Esto se consigue, en primer lugar, asegu-  
rándose de que la válvula de control 34 está suficientemen-  
te abierta para permitir el paso de los sólidos al reactor  
25 y, en segundo lugar, proporcionando un abastecimiento ade-

411430



1        cuando de gas fluidificante en la base del reactor, por ejemplo bajo una presión de por lo menos 1 psig (0,07 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) y preferiblemente bajo una presión de por lo menos 3 psig (0,21 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) en la entrada.

5                A medida que la mezcla de gas/sólidos es introducida y transportada por el reactor, el cloruro férrico es rápidamente vaporizado y convertido en óxido férrico. La presión parcial del cloruro férrico disminuirá así progresivamente de una zona a la próxima. Esto constituye una ventaja importante, por ejemplo en comparación con la operación del lecho fluído de la patente estadounidense 2.642.339 antes mencionada, que implica inherentemente que la presión parcial del cloruro férrico sea prácticamente igual en las aberturas de entrada y salida.

10

15                La corriente de sólidos inertes que asciende a través de las zonas del reactor y de los elementos foraminosos conectores cumple varias funciones. Así, por una parte, las partículas contribuyen a acelerar el producto óxido de hierro a través y fuera del reactor de oxidación para su separación o recuperación. Además, la corriente rápida y turbulenta de partículas impide eficazmente la acumulación de incrustaciones de óxido de hierro sobre las paredes del reactor o sobre los elementos foraminosos. Los sólidos reciclados también constituyen un medio conveniente de proporcionar calor sensible al reactor para vaporizar rápidamente el

20

25

411430



1 cloruro férrico sin adherencias indebidas, debido a que man  
tienen en un valor mínimo el contenido en cloruro férrico  
líquido. Asimismo, con este mecanismo no es necesario granu-  
lar o preparar de alguna otra forma especial el cloruro fé-  
5 rrico.

En cualquier caso, se ha determinado que, sobre una  
base ponderal, el caudal de sólidos inertes a través del  
reactor de oxidación debe mantenerse por lo menos igual al  
caudal de gas a través del reactor. Esta condición es nece-  
saria para garantizar la dispersión homogénea de los sólidos  
10 inertes y su transporte en la corriente gaseosa a tra-  
vés de toda la altura del reactor y que el componente de la  
velocidad de las partículas sea adecuado para impedir la  
acumulación de incrustaciones de óxido de hierro sobre el  
aparato. En el caso más ventajoso, el caudal de partícu-  
15 las de sólido inerte será alrededor de 5 a 20 veces el  
caudal de gas, de nuevo sobre una base ponderal. Así, debe  
entenderse que si el gas pasa a través de la abertura de sa-  
lida 26 a un caudal de 10 libras/hora (4,5 kg/h), el cau-  
dal de sólidos inertes debe ser por lo menos de 10 y prefe-  
20 riblemente de 50 a 200 libras/hora (4,5 y preferiblemente  
22,6 a 90,7 kg/h).

En cuanto a la velocidad, el procedimiento de la in-  
vención normalmente operará con una velocidad superficial,  
para el gas que atraviesa el reactor, comprendida entre  
25 0,2 y 2 pies/segundo (0,06 y 0,6 m/seg.), preferiblemente

411430



1       entre 1,0 y 1,5 pies/segundo (0,3 y 0,46 m/seg.). La velo-  
      cidad superficial a través de las aperturas restringidas  
      que definen los elementos foraminosos será considerablemen-  
      te mayor, sin embargo, siendo habitualmente de 10 a 100  
5       pies/segundo (3 a 30 m/seg.) y más preferiblemente de 20 a  
      50 pies/segundo (6 a 15 m/seg.). La velocidad superficial  
      se refiere, naturalmente, a la velocidad del gas en ausen-  
      cia de sólidos, es decir como si pasara por un reactor va-  
      cío.

10       Se observará que el ciclado deliberado de los sólidos  
      inertes a través del reactor de oxidación, en realidad  
      a una velocidad que se aproxima a la velocidad del gas, dis-  
      tingue el procedimiento de la invención de las operaciones  
      en lecho fluidificado como las de la mencionada patente es-  
15       tadounidense 2.642.339, en que el soplado de los sólidos se  
      mantiene en un mínimo o incluso puede ser eliminado. En  
      otras palabras, con el procedimiento de esta invención, no  
      existe un nivel distinto del lecho ya que el reactor se con-  
      sidera que está lleno o inundado. El procedimiento puede dis-  
20       tinguirse además del tipo habitual de operación en fase di-  
      luída, ya que estas generalmente implican sistemas mucho más  
      diluídos y velocidades superficiales del gas mucho más al-  
      tas, es decir de 15 a 30 pies/segundo (4,6 a 9 m/seg.) en  
      lugar de 0,2 a 2 pies/seg. (0,06 a 0,6 m/seg.) empleado  
25       aquí.

411430



1 El reactor de oxidación en tamaño de planta piloto  
descrito en el Ejemplo 1 dado a continuación se parece al  
del dibujo en que se emplean tres zonas de reacción comu-  
nicantes. Sin embargo, para una operación a mayor escala,  
5 generalmente se prefieren dos zonas de reacción. Debe en-  
tenderse que el uso de dos, tres o incluso más zonas se con-  
sidera como dentro de los límites de la invención. En cual-  
quier caso, las zonas deben encontrarse en relación comuni-  
cante superpuesta, para evitar la instalación de tuberías  
10 entre las zonas. Naturalmente, no es necesario que sean de  
las mismas dimensiones transversales o longitudinales.

El tamaño y el número de los orificios del tamiz en  
los elementos foraminosos que conectan las zonas de reacción  
puedan ser seleccionados refiriéndose a variables tales co-  
mo la geometría y las dimensiones del reactor, las velocida  
15 des de producción deseadas y el tamaño de los sólidos iner-  
tes a emplear. En lugar de emplear una placa con agujeros,  
también es práctico utilizar una rejilla o tela metálica.  
Debe haber una pluralidad de agujeros en el elemento y, pa-  
ra obtener los mejores resultados, deben estar distribuí-  
20 dos con cierta uniformidad a través de las placas. En gene-  
ral, los agujeros deben estar diseñados para permitir la  
distribución uniforme de los gases y sólidos en la zona si-  
tuada sobre ellos sin peligro de que se produzcan obstruc-  
ciones. Esto se consigue típicamente si la caída de presión  
25

411430



1       entre zonas sucesivas se mantiene entre 0,5 y 10 psig  
(0,035 y 0,7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) aproximadamente y de pre-  
ferencia entre 1 y 5 psig (0,07 y 0,35 kg/cm<sup>2</sup> manométricos)  
aproximadamente.

5               Son conocidos en la bibliografía varios conceptos  
de diseño relativos al uso de elementos foraminosos para  
lechos fluidificados, por ejemplo A.I. Ch. E. Jour., págs.  
54-60, Vol. 5, nº 1, Marzo 1959.

10              La naturaleza de las partículas sólidas inertes no  
es una característica crítica de la invención. Sin embar-  
go, debe entenderse que aunque el término "inerte" excluye  
los materiales que reaccionan químicamente en el reactor de  
oxidación o interfieren de otra forma con la conversión del  
cloruro de hierro, no debe considerarse que excluya los ma-  
15             teriales que pueden ejercer cierto efecto catalítico. Pue-  
den emplearse convenientemente partículas de arena, sílice,  
alúmina, titania (rutilo), óxido de hierro o materiales si-  
milares resistentes a la temperatura. Eventualmente las par-  
tículas, independientemente de su composición inicial, tie-  
nen tendencia a quedar recubiertas de óxido de hierro y, de  
20             hecho, la atrición y la acumulación repetidas suele conver-  
tir las partículas casi por completo en óxido de hierro. En  
general, no existe necesidad de separar las partículas de  
tamaño excesivo de la corriente reciclada, porque la separa-  
25             ción gradual de finos junto con los productos gaseosos, v.g.

411430



1 del ciclón por la línea 31, es adecuada para mantener una  
proporción casi constante de sólidos en el circuito. Para  
la mayoría de los fines, las partículas sólidas inertes de-  
ben tener un tamaño de 0,04 a 0,2 mm y preferiblemente de  
5 0,07 a 0,15 mm.

El procedimiento de la invención se conduce de forma  
que se mantenga una temperatura comprendida entre 400°C y  
1000°C. Como es sabido, la conversión de cloruro férrico en  
óxido férrico depende de la temperatura, siendo posible con  
10 versiones más altas en la parte inferior del intervalo. Así,  
a una temperatura de unos 500°C es posible una conversión  
próxima al 100 %. Pero a medida que la temperatura aumenta  
hacia 1000°C, la conversión máxima posible es del orden del  
60 %. Sin embargo, es posible una conversión del orden del  
15 90 % a una temperatura de 700°C. Se entenderá que se consi-  
guen velocidades de conversión algo mayores a las temperatu-  
ras de la porción superior del intervalo. A cualquier velo-  
cidad y como compromiso entre el grado y la velocidad de  
conversión, la temperatura de operación preferida es de  
20 500 a 750°C. Si es necesario, resulta completamente prácti-  
co introducir junto con el cloruro férrico una pequeña can-  
tidad de coque que arderá manteniendo la temperatura en un  
nivel adecuadamente alto. No existe ninguna objeción grave  
aparte del problema de obtener un equipo adecuado a la car-  
25 ga de oxígeno y cloruro de hierro en el reactor bajo una

411430 -8



1 presión relativamente alta. Por ejemplo, unas presiones del  
orden de incluso 40 psig (2,8 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) o más en  
el propio reactor pueden reducir ligeramente la velocidad  
de reacción pero por lo demás no son perjudiciales. De he-  
5 cho, constituye una ventaja real para el procedimiento el  
que operando a presiones más altas es posible obtener un  
producto cloro que debe ser recuperado bajo presión, es de-  
cir licuado, y que será capaz de ser utilizado como tal,  
sin necesidad de nueva compresión. Esto es especialmente be-  
10 neficioso cuando el proceso de oxidación ha de funcionar en  
combinación con un proceso para la cloración de un material  
que contenga dióxido de titanio para producir tetracloruro  
de titanio y, últimamente, el pigmento dióxido de titanio.

#### EJEMPLO 1

15 El cloruro férrico empleado es un cloruro férrico de  
calidad técnica en forma sólida. El oxígeno es oxígeno puro  
y las partículas sólidas inertes son mineral rutilo con un  
tamaño de 0,1 a 0,2 mm.

20 El aparato empleado es de un tamaño de planta piloto  
y esencialmente igual al descrito en relación con el dibujo.  
El cloruro férrico es alimentado por la acción de la grave-  
dad en la línea de oxígeno y la mezcla es transportada neu-  
máticamente por la línea 14 directamente a la base del reac-  
tor de oxidación 15.

25 Este último dispone de tres zonas, como muestra la

411430



1 figura, y el diámetro interno de las zonas superiores 17 y  
18 es 3" (7,6 cm) mientras que el de la zona inferior 16 es  
de 2" (5 cm). La altura de cada zona es de 4" (10,2 cm),  
5 proporcionando así una altura total del reactor de 12"  
(30,5 cm). Las zonas 16 y 17 tienen en la base una forma có-  
nica. Las aberturas de entrada 19 y 21, la abertura de sali-  
da 26 y los conductos 27, 33 y 20 tienen todos un diámetro  
de 0,5" (12,7 mm). Los discos foraminosos 22 y 24 tienen un  
espesor de 0,25" (6,3 mm) y están constituidos por alúmina  
10 sinterizada, disponiendo cada uno de ellos de 3 agujeros si-  
tuados centralmente. Los agujeros tienen un diámetro de  
0,325" (8,2 mm).

El reactor 15 comunica por el conducto 27 con el ci-  
clón 28. Este último sirve para separar la mezcla resultan-  
te de gas/sólidos en una fracción gaseosa, que se saca por  
15 el conducto 31 y una fracción sólida que sale por el conduc-  
to 33. Las partículas de óxido férrico, cuyo tamaño es su-  
perior a unas 200 mallas aproximadamente (normas estadouni-  
denses) son expulsadas del ciclón por el conducto 31 junto  
20 con el gas. El cloro en la fracción gaseosa se analiza me-  
diante un analizador Du Pont UV Modelo F3. La cantidad de  
cloro así analizada se refiere al cloruro férrico alimenta-  
do para determinar el porcentaje de conversión.

La válvula de control 34 sirve como punto de reten-  
25 ción al conducto 20, es decir formando así una pata hermé-

411430



1           ticamente cerrada. Puede ser ajustada manualmente para va-  
riar el caudal de partículas sólidas inertes a través del  
reactor 15.

5           Al comenzar la reacción de oxidación, el reactor 15  
y el ciclón 28, así como los conductos 27, 33 y 20, son ca-  
lentados primero a una temperatura de 550°C antes de intro-  
ducir el oxígeno y el cloruro férrico. Esto se hace por me-  
dios, no mostrados, en los que una resistencia eléctrica se  
arrolla a todo el circuito y se conecta a un suministro de  
10 energía adecuado. Para poner en marcha el sistema, las par-  
tículas de rutilo como sólidos inertes circulan junto con  
nitrógeno gaseoso bajo presión, que puede ser introducido  
en cualquier punto conveniente del circuito, para impulsar  
a los sólidos inertes.

15           Cuando se consigue un flujo cíclico estacionario a  
una temperatura de 550°C, se abre la válvula 13 y se intro-  
duce oxígeno a razón de 30 pies cúbicos standard (849 dm<sup>3</sup>)  
por hora. Análogamente se acciona el alimentador de husillo  
10 para introducir cloruro férrico a una velocidad de 2 li-  
bras (908 g) por hora en la corriente de oxígeno. La co-  
20 rriente de cloruro férrico/oxígeno en el conducto 14 está a  
una temperatura de unos 20°C y bajo una presión de 5 psig  
(0,35 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) aproximadamente. La válvula de  
control 34 se ajusta de la forma necesaria de manera que la  
25 corriente de sólidos inertes que la atraviesa y entra en el



1 reactor 15 se mantenga a una velocidad de aproximadamente  
60 libras (27 kg) por hora. El efecto neto es que el clo-  
ruro férrico es constantemente evaporado en la zona 16 mien-  
tras que en las tres zonas se produce la oxidación. La rela-  
5 ción ponderal de sólidos a gas que atraviesan el reactor es  
alrededor de 10:1. La velocidad superficial del gas es alre-  
dedor de 0,6 pies/segundo (0,1 m/seg.) a través del reactor 15.

La temperatura en la zona inferior del reactor 16 se  
mantiene en un valor relativamente constante de 550°C; la  
10 temperatura en la zona superior del reactor 18 es alrededor  
de 650°C.

Durante un periodo de operación que se prolonga a va-  
rias horas, se consigue una conversión del cloruro férrico  
del 12 %. Aunque esto significa que alrededor del 88 % del  
15 cloruro férrico pasa sin reaccionar por el reactor, se con-  
sidera que esta cantidad no es excesiva teniendo en cuenta  
el pequeño tamaño del reactor de la planta piloto. Así, por  
cálculo a partir de la expresión cinética para la oxidación  
del cloruro férrico, se llega a la conclusión de que para un  
20 reactor de tamaño comercial, con una longitud de unos 8 a  
12 pies (2,4 a 3,6 m), en lugar del reactor mucho más peque-  
ño realmente empleado, será fácilmente conseguible un grado  
de conversión del orden del 90% o más. Aunque también duran-  
te la operación es necesario proporcionar calor mediante la  
25 resistencia eléctrica para mantener la temperatura de 550°C,

411430



1 se calcula que esto no será necesario con un reactor de tamaño comercial que haya sido adecuadamente aislado.

5 Durante la operación, se observa que el tamaño de los sólidos inertes que están siendo reciclados permanece relativamente constante en el intervalo de 0,1 a 0,2 mm. Apparently, el rutilo experimenta cierto grado de reducción de tamaño junto con la acumulación de un recubrimiento, sin embargo, a medida que aumenta gradualmente la relación de óxido férrico a rutilo en el sólido.

10 Una vez interrumpida la operación, el reactor 15 se desmonta y examina. Ni las paredes del reactor ni los discos 22 y 24 presentan evidencia de acumulación apreciable de sólidos.

#### EJEMPLO 2

15 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 mientras se mantiene una temperatura de reacción de 700°C. La temperatura más alta da lugar a un mayor grado de conversión, de tal forma que el 50 % del cloruro férrico es oxidado. Las restantes condiciones se mantienen igual.

20 Como en el caso del Ejemplo 1, se alcanzará una conversión mucho mayor con un reactor de tamaño comercial. Sin embargo, sobre una base relativa, la máxima conversión será algo menor que la del Ejemplo 1 debido al equilibrio menos favorable encontrado a 700°C.

25

411430 - 8



EJEMPLO 3

1 Este ejemplo describe una forma general de operación para efectuar la oxidación en escala comercial.

5 El reactor de oxidación es similar al descrito en relación con el dibujo y el Ejemplo 1, pero solamente contiene dos zonas de reacción comunicantes. Estas tienen una altura de 6 pies (1,8 m) cada una, teniendo la superior un diámetro de 9 pies (2,7 m) y la inferior un diámetro de 6 pies (1,8 m). Las aberturas de entrada y salida tienen un diámetro de 2 pies (0,6 m), así como los conductos de conexión que entran y salen del ciclón. El oxígeno entra en la 10 zona inferior a través de una placa distribuidora provista de una serie de 148 cabezas de burbujeo para garantizar la homogeneidad. Separando las dos zonas de reacción se encuentra una segunda placa distribuidora en forma de arco, provista con una serie de 148 agujeros con un diámetro de 1" 15 (2,5 cm) y cuya longitud varía entre 12" (30,5 cm) cerca del centro de la placa y 18" (45,7 cm) cerca de los bordes. El cloruro férrico se introduce en forma de partículas desde un transportador de husillo directamente en la base de la 20 zona inferior a través de la pared del reactor; es decir, se introduce independientemente del gas fluidificante con objeto de evitar la obturación de las cabezas de burbujeo.

25 Con esta disposición, trabajando en el intervalo preferido de temperatura de 500° a 750°C y con una velocidad

411430<sup>8</sup>



1 superficial del gas de 0,5 a 1,5 pies/segundo (0,15 a 0,46  
m/seg.), se considera que puede alcanzarse una conversión  
del 90 % utilizando un exceso estequiométrico de oxígeno  
del orden del 10 %. En la zona de reacción inferior tiene  
5 lugar una conversión del orden del 60 al 70 %.

En resumen la Patente de Invención que se solici-  
ta recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Mejoras en un procedimiento para la produc-  
10 ción de cloro y óxido de hierro por reacción de oxígeno con  
cloruro de hierro en fase de vapor, a una temperatura de  
400° a 1000°C, por movimiento ascendente de un gas conteni-  
do oxígeno y cloruro de hierro vaporizado a través de una  
región de reacción vertical, caracterizadas las mejoras  
15 según la cual la región de reacción está provista de una  
serie de por lo menos dos zonas de reacción comunicantes, se-  
paradas cada una de ellas de la próxima adyacente por un elemen-  
to foraminoso y en paralelo con la corriente de gases se man-  
tiene una corriente de partículas sólidas inertes que atraviesan  
20 la región de reacción y salen de la misma, en una cantidad por  
lo menos igual al caudal del gas, calculado en peso.

2. Mejoras según la Reivindicación 1, en las que  
el caudal de partículas sólidas inertes es alrededor de 5 a  
20 veces el caudal del gas, calculado en peso.

25 3. Mejoras según la Reivindicación 1, en las que

411430



1 el cloruro de hierro es cloruro férrico.

4. Mejoras según la Reivindicación 3, en las que la temperatura es de 500° a 750°C.

5 5. Mejoras según la Reivindicación 1, en las que el gas que contiene oxígeno se emplea en una cantidad en exceso sobre la requerida estequiométricamente para reaccionar con el cloruro de hierro.

10 6. Mejoras según la Reivindicación 1, en las que la velocidad del gas que atraviesa el elemento foraminoso es de 10 a 100 pies/segundo (3 a 30 m/seg.).

7. Se reivindica por último como objeto que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita MEJORAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CLORO Y OXIDO DE HIERRO.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veinticuatro páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

20 Madrid, 8 de febrero 1.973

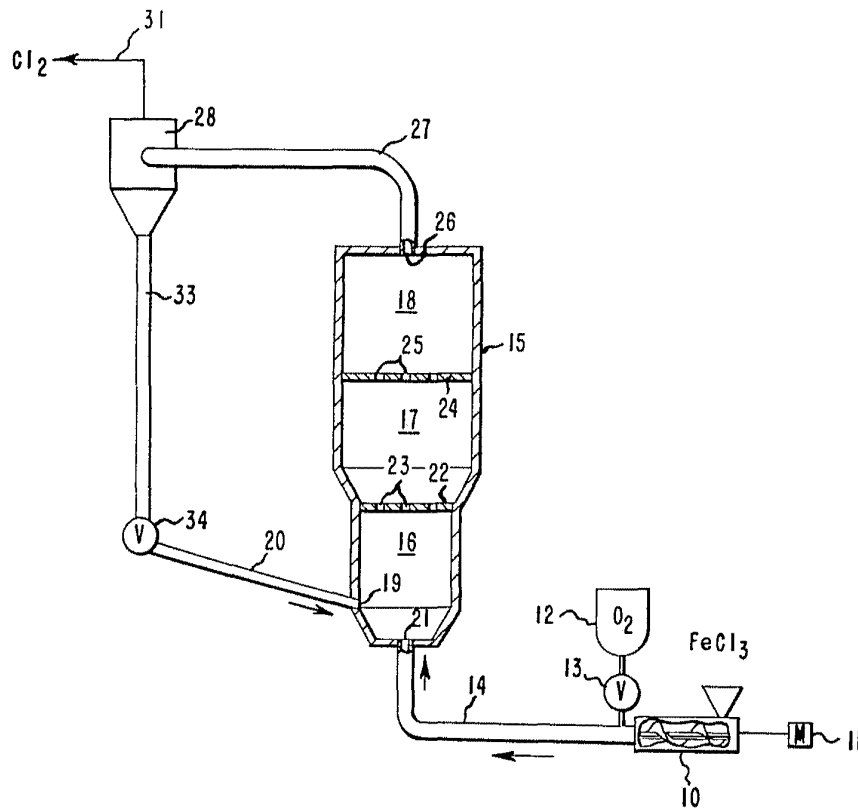
BERNARDO UNGRIA

R. D.



25

411430



8 febrero DE 1973

OPERAS

*Handwritten signature or initials*