

411836

20



IRE. CIA. BOIJ, CO. B

411836

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INTRODUCCION

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

RESIDENCIA: WILMINGTON, Delaware 19898, ESTADOS

UNIDOS.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR CLORO

LIBRE DE UN PRODUCTO DE REACCION GASEO-

SO".-

Prioridad: Patente n.º del

MJ/S

-1-



1

5

10

15

20

25

30

Esta invención se refiere a la prevención de la liberación de cloro libre a la atmósfera, procedente de los gases de cola residuales formados en una operación de cloración. Más especialmente, se refiere a la reducción del contenido en cloro libre de una corriente gaseosa que abandona un horno de cloración de un mineral titanífero a temperaturas comprendidas entre 400 y 1.300°C, por reacción de cloro en presencia de CO₂ con una cantidad estequiométrica de un hidrocarburo gaseoso de bajo peso molecular, tal como metano.

El procedimiento de cloración comúnmente empleado en las industrias químicas es habitualmente una etapa intermedia en la purificación de un mineral u otras sustancias oxidadas de un elemento a fin de obtener un cloruro del elemento, v.g., TiCl₄, ZrCl₄, SiCl₄, AlCl₃, SnCl₄, etc. Entre los métodos de cloración conocidos para dicha producción, pueden mencionarse los dados a conocer en las Patentes Norteamericanas números 1.179.394, 1.529.319, 1.878.013, 2.701,179, y 2.953.513. En su forma más sencilla, la cloración usualmente se efectúa introduciendo una carga del mineral, constituido por óxidos del elemento deseado así como por cantidades menores de óxidos de impurezas, junto con un agente reductor carbonoso tal como carbón, en una vasija de cloración apropiada. El agente reductor funciona como fuente de calor para mantener la reacción y también se combina con el oxígeno liberado del mineral. El lecho de carbón, y mineral se calienta entonces a la temperatura de cloración deseada después de lo cual se introduce cloro gaseoso en la vasija y los átomos de cloro reemplazan los átomos de oxígeno para formar cloruros de los dis

411836 20



1 tintos elementos minerales. El oxígeno liberado del mine-
ral se combina con el carbono para formar CO y CO₂ y des-
prende calor en el proceso dejando el equilibrio de la zo-
na de reacción favorable para un alto rendimiento de clo-
5 ruro. Los productos de reacción gaseosos resultantes se
sacan del reactor junto con el CO₂, CO y el cloro sin reac-
cionar para pasar hacia un sistema de separación en donde
se enfrían y se condensan y se efectúa la recuperación de
los productos de cloruro deseado. A los gases de descarga
10 procedentes de la etapa de separación se les denomina co-
múnmente "gases de cola". Típicamente, dichos gases están
constituídos fundamentalmente por purgas inertes tales co-
mo N₂, CO₂, CO y cloruros sin condensar. Cuando existe
un exceso de cloro o condiciones locales dentro del horno
15 de cloración que no conducen a la reacción completa, ha-
brá también presente en los gases hasta un 2 por ciento de
cloro libre. Este cloro libre es objetable debido a que el
cloro solo es ligeramente soluble en agua (Chlorine, Its
Manufacture, Properties and Uses, Monografía de la ACS 154,
20 páginas 27 a 28) y no se elimina durante el paso y contac-
to del gas con agua en un sistema de lavador de desecho de
vapores para eliminar los cloruros no condensados. Conse-
cuentemente, el cloro es evacuado con el gas a la atmósfe-
ra y posteriormente se reduce a cloruro combinándose con
25 ciertas materias orgánicas, como la cloración de la mate-
ria orgánica es perjudicial al crecimiento del tejido de
las plantas, la prevención de la liberación del cloro li-
bre a la atmósfera es un objeto y fin principal de esta
invención.

30

Se ha encontrado ahora que si un hidrocarburo

411836

2U



1 gaseoso de bajo peso molecular, tal como metano, se entre-
mezcla directamente con la corriente de gas que contiene
cloro libre que se está descargando a temperaturas que va-
5 rian de 400° a 1.300°C, procedente de un dispositivo de
cloración, tendrá lugar una interacción entre el hidrocar-
buro y el cloro bajo las temperaturas y presiones y concen-
traciones de salida del gas prevalentes para reducir y conver-
tir el cloro libre en un cloruro soluble adaptado para ser
eliminado fácilmente del gas antes de que se libere a la
10 atmósfera.

Una aplicación más específica y preferida
de la invención consiste en eliminar el contenido de clo-
ro libre de la corriente de gas que contiene CO₂ que se es-
tá descargando del dispositivo de cloración a temperatu-
15 ras que varían aproximadamente entre 800° y 1.000°C, in-
yectando o incorporando de cualquier manera en el gas apro-
ximadamente 0,5 moles de CH₄ por mol de Cl₂ presente, me-
diante lo cual el cloro libre se convertirá en un cloruro
soluble en agua de conformidad con la siguiente ecuación:

20
$$2 \text{Cl}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}_2 \longrightarrow 4 \text{HCl} + 2 \text{CO},$$

y luego extrayendo el cloruro formado de esta manera del
gas antes de liberar el último a la atmósfera.

La invención se describirá como aplicada
particularmente a la eliminación de cloro libre de una
25 corriente de gas que se está descargando de una cloración
en lecho fluidificado en presencia de un agente reductor,
de un material titanífero tal como mineral de ilmenita,
por ejemplo de acuerdo con el proceso que se da a conocer
en la Patente norteamericana número 2.701.179. En dicho
30 proceso, una mezcla finamente molida de un agente reduc-

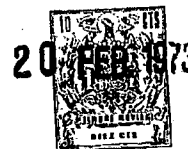
411836



1
5
10
15
20
25
30

tor carbonoso pulverizado tal como carbón, hulla o coque y un material oxídico finamente molido tal como ilmenita, puede alimentarse continuamente a una zona de reacción de un horno de eje alargado vertical u otro tipo de horno de cloración y hacerse reaccionar en el mismo, mientras está en suspensión en el lecho fluidificado, con cloro gaseoso a temperaturas que varían desde más de 700°C, hasta aproximadamente 1.250°C y de preferencia a una temperatura de 850° a 1.000°C. El mantenimiento de los reactivos en estado fluidificado y como suspensión en el lecho en la porción inferior de la cámara de reacción se efectúa haciendo pasar el reactivo cloro gaseoso hacia arriba a través de la mezcla y de la cámara. Los productos gaseosos de reacción que contienen los cloruros de titanio, hierro, vanadio y otros elementos presentes en el material titanífero clorado, junto con el Cl₂, CO₂, CO y (si se usa aire) N₂ sin reaccionar, se retiran del dispositivo de cloración a una temperatura de aproximadamente 800° a 1000°C y una cantidad estequiométrica de un agente reductor hidrocarbonado tal como metano se inyecta o se mezcla de otra manera con los gases para convertir su contenido en cloro libre a una forma de cloruro soluble. Luego, la corriente de gas exenta de cloro se hace pasar al equipo de condensación en donde se eliminan los distintos cloruros y los gases de cola que ahora contienen cierta cantidad de cloruros sin condensar, CO, CO₂ y N₂ se lavan en un sistema lavador convencional de absorción de gas. Los gases restantes no reactivos, esentos de cloro se evacuan a la atmósfera.

Para una comprensión más clara de la inven-



411836

1 ción se proporcionan los siguientes ejemplos ilustrativos.
Estos no deben considerarse como limitativos de los prin-
cipios básicos y el alcance de la invención.

EJEMPLO I

5 En este Ejemplo se efectúa el tratamiento y
la reacción de una corriente de gas que contiene $TiCl_4$ -
 $FeCl_3$, y cloro libre gaseoso, a una temperatura de 700° a
800°C, con gas natural (CH_4). Dicha corriente sale de la
10 salida de un horno de cloración en donde la ilmenita mez-
clada con carbón se somete a cloración en una suspensión
en lecho fluidificado con cloro gaseoso y de conformidad
con lo dado a conocer en la Patente norteamericana número
2.701.179. En asociación con dicha salida de gas del dis-
15 positivo de cloración hay medios apropiados para introdu-
cir continua o intermitentemente el reactivo de gas natu-
ral dentro de la corriente de gas. Estos incluyen una vál-
vula reductora de presión, un manómetro y un termómetro
a fin de que la adición del gas natural pueda medirse por
medio de un medidor de flujo. Además, se proporciona en el
20 sistema un instrumento analizador convencional para perci-
bir y registrar la presencia de compuestos o elementos que
absorben selectivamente la luz ultravioleta o visible en
la región de 210 a 1000 milimicras. Este se colocó en un
punto justamente antes de la entrada de los gases de cola
25 al sistema lavador de vapores y sirvió para determinar el
efecto de la adición del gas natural sobre la concesión
del cloro libre en la corriente de gas de descarga que se
estaba probando.

30 Al llevar a cabo la prueba, se desequilibraron intencionalmente los flujos al dispositivo de cloración

41183620



1 (uso de un exceso de Cl_2) para proporcionar un exceso de
cloro libre en el gas de salida de 0,9 moles por ciento.
Las condiciones para producir este desequilibrio se man-
tuvieron constantes durante la adición de metano y duran-
5 te 30 minutos adicionales subsecuentemente. La cantidad
de metano que se añadió fue de 0,25 moles por ciento so-
bre la corriente de gas de descarga, durante un periodo de
30 minutos. Al final de este periodo el nivel cloro, tal
y como mostró el analizador fotométrico, había disminuido
10 hasta un contenido en cloro de 0,4 por ciento. 22 minutos
después de detenerse la adición de metano, el nivel de
cloro del gas de descarga se encontró que se había eleva-
do hasta 0,9 moles por ciento. 30 minutos después de dicha
detención, el analizador de cloro reveló un contenido de
15 1,2 moles por ciento como nivel de equilibrio de cloro en
la corriente de gas de descarga. Interpolando entre el ni-
vel de partida de cloro a 0,9 moles por ciento y el nivel
final de 1,2 moles por ciento, el nivel de cloro que sale
del dispositivo de cloración, cuando se mide en un punto
20 corriente arriba de la adición de metano, era entre 0,9
y 1,0 moles por ciento durante el periodo de adición de
metanol. De esta prueba resultó evidente que el cloro pre-
sente en el gas se redujo a cloruro mediante la adición
de metano y que dicha reducción era esencialmente estequio-
25 métrica, como evidenciaba una reducción del cloro de 0,5
moles por ciento que se obtiene por medio de la adición de
0,25 moles por ciento de metano.

La siguiente Tabla I muestra la secuencia
de tiempo que se emplea en la prueba anterior y en análisis
de cloro correspondiente tal y como registra en el anali-
30



411836

1

dor.

TABLA I

5

10

15

20

25

30

<u>Tiempo.</u>	<u>Comentarios</u>	<u>Cl₂ (% molar)</u>
8:00 A.M.	Comienzo de la Prueba	0,1
8:30	Se desequilibraron las Condiciones del horno para aumentar el contenido de Cl ₂ en el gas de cola	0,1
9:00		0,1
9:30		0,2
10:00		0,3
10:30		0,6
11:00		1,0
11:15	CH ₄ conectado	0,9
11:30		0,8
11:45	CH ₄ desconectado	0,4
12:00		0,6
12:22	Se equilibraron las condiciones del horno	1,2
12:30		1,1
1:00		0,6
1:30		0,2
2:00		0,1
2:30	Final de prueba	0,1

EJEMPLO II

Se llevó a cabo en este ejemplo una segunda prueba involucrando la adición de metano a una corriente de gas prácticamente de la misma composición que la que se empleó en el Ejemplo I. El gas de prueba se produjo mediante el proceso y el aparato empleados en el Ejemplo I y me-



41183620

1 diante la cloración de un material titanífero en presencia
de un agente reductor carbonoso. Se proveyeron las instala-
ciones apropiadas a la salida del dispositivo de cloración
para efectuar la adición del gas natural a la corriente ga-
5 seosa caliente que salía de la salida del dispositivo de
cloración, estando la corriente a una temperatura entre 600°
y 650°C en el punto de la adición de metano. Se proveyó un
orificio apropiado en la salida para medir la adición del gas
natural. Se usó un analizador fotométrico para medir el clo-
10 ro libre gaseoso en la corriente de gas. Este analizador se
colocó en el punto del sistema que permitía el análisis de
la corriente de gas justamente antes de su entrada en el
lavador de vapores. Por medio de este instrumento se deter-
minó fácilmente el efecto de la adición de gas natural so-
15 bre la concentración de cloro libre en la corriente de gas
de descarga.

Al llevar a cabo esta prueba, se desequilibraron intencionalmente los flujos hacia el dispositivo de cloración tal como en el Ejemplo I de manera que existiera un
20 exceso de cloro de 0,9 moles por ciento en el gas que salía
de la salida del dispositivo de cloración. Dichas condiciones de desequilibrio se mantuvieron constantes durante tres horas y veinte minutos durante cuyo tiempo el flujo de metano hacia la corriente de gas se mantuvo intermitentemente.
25 Cada vez se disminuyó el nivel de cloro hasta la región de
0,2 a 0,4 moles por ciento, determinado mediante el analizador fotométrico. Después se elevaba el nivel de cloro hasta 1,8 moles por ciento y en aproximadamente quince minutos dicho nivel de cloro, como demostraba el analizador fotométrico, había disminuido hasta cero.
30



411836

1

Se determinó con esta prueba que el cloro presente en el gas se redujo a cloruro mediante la adición de metano de manera que la concentración de cloro se redujo a cero durante la adición de metano suficiente a la corriente de gas. La Tabla 2 que se da a continuación muestra la secuencia de tiempo usada en esta prueba y el análisis de Cl₂ correspondiente en el analizador:

5

TABLA 2

Tiempo	Comentarios	% Molar - Cl ₂
10 8:00 A.M.	La prueba comenzó	0,1
8:15	Se desequilibraron las condiciones del horno	0,1
9:10	CH ₄ Conectado	0,9
9:40	CH ₄ Desconectado	0,1
15 9:50	CH ₄ Conectado	0,6
10:00	CH ₄ Desconectado	0,2
11:10	CH ₄ Conectado	0,6
11:40	CH ₄ Desconectado	0,2
11:50	CH ₄ Conectado	0,8
20 12:15	CH ₄ Desconectado	0,3
12:20	CH ₄ Conectado	1,8
12:30	CH ₄ Desconectado	0,0

25

Aún cuando se ha mencionado el metano en una cantidad específica como forma preferida de agente reductor, la invención no está limitada a dicho agente ni a dicha cantidad. Se prefiere el metano debido a que (a) es más económico y puede obtenerse más fácilmente, siendo el ingrediente principal del gas de los pantanos; (b) su reacción con cloro libre es esencialmente estequiométrica para una corriente de gas de descarga típica del dispositivo de clora-

30

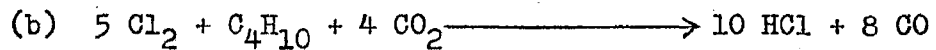
411836 20



1
5
10
15
20
25
30

ción y da por resultado una eficiencia casi del cien por ciento; y (c) con su uso no se producen reacciones secundarias indeseables y no ocurren pérdidas de rendimiento de los productos principales. Por lo general se propone el uso de agentes reductores gaseosos que se seleccionan entre hidrógeno e hidrocarburos gaseosos de bajo peso molecular o sus mezclas, cuyos hidrocarburos responden a la fórmula C_nH_{2n+2} donde n es 1-4 (metano, etano, propano, butano). Pueden variar las cantidades usadas del agente reductor.

Usualmente se emplea una cantidad suficiente de hidrógeno o de hidrocarburo gaseoso para proporcionar de dos a cuatro átomos de hidrógeno por mol de cloro y de preferencia el hidrocarburo gaseoso o el hidrógeno proporciona dos átomos de hidrógeno por mol de cloro. En los casos en que se usan propano o butano se requerirá más cantidad de CO_2 , como se muestra mediante las siguientes ecuaciones:



Como será evidente, la invención puede aplicarse al tratamiento de varios gases que contienen cloro libre siendo especialmente útil en el tratamiento de gases de descarga del horno de cloración que de otra manera evacuarían finalmente cloro libre objetable a la atmósfera. Se encontrará esencial en la invención el que, durante el tratamiento, la corriente de gas esté dentro de un intervalo de temperatura de 400° a 1.300°C., y de preferencia a una temperatura de 800° a 1.300°C.

En resumen, la Patente de Introducción que se solicita, deberá recaer sobre las siguientes:

411836



REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para eliminar cloro libre de un producto de reacción gaseoso caracterizado porque el producto de reacción gaseoso que contiene cloro se hace reaccionar en presencia de CO_2 , a una temperatura de 400° a 1.300°C , con un agente reductor gaseoso constituido por hidrógeno o un hidrocarburo de bajo peso molecular de fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ donde n es de 1 a 4, con lo cual el cloro libre se convierte en un cloruro soluble en agua para eliminarse del producto de reacción gaseoso.

5

10

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el producto de reacción gaseoso resulta de la cloración de un mineral titanífero.

15

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en donde el producto de reacción gaseoso está a una temperatura de 800° a 1.000°C .

4. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, en donde el agente reductor gaseoso es metano.

20

5. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, en donde el agente reductor gaseoso es gas natural.

6. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, en donde la cantidad del reactivo hidrógeno o hidrocarburo gaseoso empleada es suficiente para proporcionar de 2 a 4 átomos de hidrógeno por mol de cloro.

25

7. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, en donde la cantidad de reactivo hidrógeno o hidrocarburo gaseoso empleada es suficiente para proporcionar dos átomos de hidrógeno por mol de cloro.

30

8. Un procedimiento según la reivindicación 2,

411836

20



1 en el que el hidrocarburo gaseoso utilizado es metano y se
usa en la proporción de 0,5 moles por mol de cloro presen-
te.

5 9. Un procedimiento según la reivindicación
1, en el que el cloro libre presente en el producto de reac-
ción gaseoso se convierte en un cloruro adecuado para su
eliminación del proceso.

10 10. Se reivindica por último, como objeto so-
bre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se
solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR CLORO LIBRE DE
UN PRODUCTO DE REACCION GASEOSO".

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente Memoria descriptiva que consta de trece páginas
mecanografiadas.

Madrid, 20 Febrero 1973

BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

25

30