

3 PATENTE DE INVENCION  
R 2153

432285

Int. Cl.: C01B

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE ACIDO  
CLORHIDRICO GASEOSO.

=====

*Solicitante:* RHONE-PROCIL, entidad francesa, residente en  
25 Quai Paul Doumer, 92408 COURBEVOIE, Francia

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de ácido clorhídrico gaseoso que proviene en particular de una reacción de deshidrocloración, en química orgánica, en la que está presente cloro libre.

5.

Se sabe que el ácido clorhídrico gaseoso desprendido en diversas operaciones de química orgánica es a menudo comprido para ser utilizado de nuevo en otras operaciones. En algunos casos ocurre que el ácido impuro contiene pequeñas cantidades de cloro libre. La presencia de este halógeno, incluso en estado de trazas, acompañado la mayoría de las veces de una cierta cantidad de agua, provoca una corrosión sensible de las canalizaciones y del compresor y puede por lo demás provocar reacciones parásitas durante la utilización ulterior del ácido.

5. Ya se ha propuesto fijar sobre las limaduras de hierro, en presencia de agua en gran exceso, este cloro que ensucia el ácido clorhídrico. Los inconvenientes de dicho procedimiento de purificación descrito en el certificado de autor (U.R.S.S.) no. 78 454 son perfectamente evidentes en virtud, 10. por una parte, de la presencia del exceso de agua y por otra parte de los riesgos de arrastre del cloruro férrico formado que, en presencia de agua, provoca una corrosión de las paredes u órganos de la instalación.

Ahora se ha encontrado un procedimiento de eliminación del cloro libre que ensucia el ácido clorhídrico gaseoso, 20. que evita los inconvenientes mencionados más arriba.

La invención consiste en un procedimiento de purificación de ácido clorhídrico gaseoso que contiene pequeñas cantidades de cloro libre en el que se hace pasar ácido clorhídrico impuro sobre carbón activo, a una temperatura de 30 a 200° C, en presencia de al menos una olefina eventualmente clorada. 25.

El gas a tratar puede tener orígenes diversos, pero el procedimiento se aplica más particularmente a los gases efluyentes de reacciones efectuadas en presencia de cloro, de deshidrocloración en química orgánica, entre las que se pueden 30.

- citar en particular el cracking térmico, iniciado por cloro, de cloretanos por ejemplo tetra- y pentacloretanos. El tetracloretileno, producto principal de la reacción se condensa antes de someter el resto, no condensado, de los gases efluyentes al tratamiento según la invención. La presencia de agua, hasta algunas centenas de partes por millón en peso con respecto al ácido clorhídrico no es molesta; lo mismo ocurre con los componentes habituales, en estado de trazas o en pequeña proporción, de dichas mezclas efluyentes. El cloro libre puede estar presente en proporciones notables pero, en particular en virtud del calor desprendido durante la purificación, es preferible que este halógeno esté presente en una proporción ponderal, con respecto al ácido clorhídrico, inferior al 3%.
5.   
10.

- El carbón activo utilizado se elige ventajosamente con una superficie específica de 900 a 1600 m<sup>2</sup>/g y preferentemente de 1200 a 1400 m<sup>2</sup>/g. Esta superficie específica se mide por el procedimiento bien conocido designado por las iniciales "B.E.T."
- 15.

- Las temperaturas, a las que la purificación se realiza, están comprendidas entre 30 y 200°C pero por facilidades técnicas esta purificación se realiza ventajosamente entre 90° y 130°C.
- 20.

- A temperaturas elevadas, una deshidrocloración de los compuestos halogenados iniciales o formados in situ es observada.
- 25.

- La purificación según la invención se efectúa preferentemente a presión atmosférica pero puede igualmente ser realizada a presión con resultados comparables si, por ejemplo, el dispositivo de purificación debe ser intercalado en un circuito a presión, en la medida en que esta presión no
- 30.

provoca condensación excesiva.

- Los compuestos susceptibles de fijar al cloro libre comprenden en particular las monoolefinas de  $C_2$  a  $C_4$  eventualmente sustituidas por cloro. La proporción de estos compuestos que es necesaria varia en función de su reactividad propia. Generalmente la proporción molecular de los compuestos olefínicos sobre el cloro está ventajosamente comprendida entre 1 y 10 y preferentemente entre 1 y 5, cuanto etileno, propileno o buteno o dicloroetilenos son puestos en práctica mientras que una proporción de 3 a 5 es preferible durante el empleo del tricloroetileno. Estos compuestos pueden estar presentes en la mezcla a tratar inicial o pueden ser añadidos previamente a la introducción en el reactor que encierra el revestimiento pro-
- 5.
- 10.
- 15.

- La duración de la estancia de la mezcla a purificar en contacto con el carbón y las olefinas a las temperaturas mencionadas más arriba puede ser muy breve. Este punto de contacto determinado por la relación entre el volumen de la zona, guarnecida de cuerpos porosos y el caudal volumétrico de los gases sometidos a la reacción, a la temperatura de reacción, está comprendido entre 1 y 50 segundos y, ventajosamente, cuando la temperatura se elige en la zona preferencial, es inferior a 25 segundos.
- 20.
- 25.

El tiempo de contacto depende evidentemente de la reactividad del compuesto insaturado presente, en las condiciones operatorias respetadas.

- En dicho procedimiento de purificación, es de notar, que no se observa desaparición de ácido clorhídrico aunque é
- 30.

to esté en gran exceso con respecto al cloro libre, el cual, por el contrario, desaparece hasta tal punto que no es ya descubrible a la salida del dispositivo de purificación.

5. El reactor utilizado para esta purificación puede tener diferentes formas y estar constituido en particular por un tubo o un haz tubular. El revestimiento poroso es mantenido por una rejilla o cetillo alambrado amovible, cuando el revestimiento es en lecho fijo. Un lecho fluidizado puede ser igualmente utilizado.

10. A continuación se dan unos ejemplos a fin de ilustrar la invención pero no deben ser considerados como una limitación de esta.

EJEMPLO 1

15. En una columna cilíndrica calorifugada de acero ordinario de 150 cm. de diámetro interno que trabaja bajo 2 ATA que encierra carbón activo (designación comercial: AC 40 de la sociedad CECA) que tiene una superficie específica de 1300 m<sup>2</sup>/g, sobre una altura de 250 cm, se introducen gases efuyentes de una operación de cracking de tetracloreto, precalentado a 100°C después de condensación del tricloroetileno formado. El caudal de los gases es tal que su tiempo de contacto medio con el carbón es de 10 segundos.

20. La composición ponderal de la mezcla gaseosa inicial es la siguiente:

25. Acido clorhídrico: 92%; Tricloroetano: 7%;  
Cloro: 1%

La composición ponderal de la mezcla gaseosa después del tratamiento es la siguiente:

30. Acido clorhídrico: 92,45%; Tricloroetileno: 5,15%  
Percloroetileno: 2%; pentacloreto: 0,4%.

No se detecta cloro.

A título comparativo se efectúa la misma operación en ausencia de carbón; la cantidad de cloro presente a la salida es sensiblemente igual a la de partida.

5. EJEMPLO 2

En una columna de grafito que encierra la misma cantidad del mismo carbón, se introduce ácido clorhídrico efluente de una fábrica de tetracloruro de carbono-percloroetileno que contiene, después de la condensación de los hidrocarburos clorados, además del ácido clorhídrico, 1,5% en peso de cloro con respecto a este ácido y trazas de percloroetileno y tetracloruro de carbono (siendo la proporción ponderal de estos dos compuestos con respecto al ácido clorhídrico inferior al 0,01%). A esta mezcla se añade etileno en cantidad tal que la proporción molar etileno/cloro sea igual a 3. La mezcla así realizada es enviada a la columna con un caudal tal que su tiempo de contacto con el carbón sea de 6 segundos y la temperatura de 100°C. A la salida de la columna, no se detecta ya cloro.

20. EJEMPLO 3

Al mismo ácido clorhídrico que en el ejemplo 2, se añade cloruro de vinilo en cantidad tal que la proporción molar, cloruro de vinilo/cloro sea igual a 3,33. La mezcla así realizada es enviada a la columna con un caudal tal que su tiempo de contacto con el carbón sea de 6 segundos; la temperatura del carbón es de 120°C. A la salida de la columna, no se detecta ya cloro (<100 ppm).

EJEMPLO 4

Al mismo flujo que en el ejemplo 2, se añade cloruro de vinilideno en cantidad tal que la proporción molar clo-

5. ruro de vinilideno/cloro sea igual a 3,3. La mezcla así realizada es enviada a la columna con un caudal tal que su tiempo de contacto con el carbón sea de 6,3 segundos y la temperatura en el recinto reaccional de 110°C. A la salida, el cloro presente es inferior a 100 ppm.

EJEMPLO 5

10. Al mismo flujo que en el ejemplo 2, se añade una mezcla de dicloro-1,2 etileno cis y trans en cantidad tal que su proporción molar sobre el cloro sea de 4. La mezcla así realizada es enviada a la columna con un caudal tal que su tiempo de contacto con el carbón sea de 9 segundos y la temperatura en el recinto reaccional sea de 130°C. A la salida, el cloro presente es inferior a 100 ppm.

EJEMPLO 6

15. Se introduce en la misma columna que la del ejemplo 1 revestida en una altura de 250 cm de carbón activo que tiene una superficie específica de 950 m<sup>2</sup>/g (denominación comercial R III CA de la sociedad NORIT), una mezcla precalentada a 100°C que proviene de un cracking de tetraclorotano, iniciado por cloro, después de la condensación de los hidrocarburos clorados. La proporción ponderal de esta mezcla en compuestos diferentes del ácido clorhídrico y con respecto a este hidrácido es: 1,5% de cloro, 9% de tricloroetileno, 0,4% de cloruro de vinilideno y trazas de otros disolventes clorados; su caudal es tal que el tiempo en contacto con el carbon sea de 12 segundos. Esta operación es continuada durante 1800 horas. El gas clorhídrico analizado a la salida no contiene, incluso al final de la operación, ninguna traza descubrible de cloro libre.

30. EJEMPLO 7

- En la misma columna que la del ejemplo 1, revestida en una altura de 250 cm de sílice que tiene una superficie específica de 200 m<sup>2</sup>/g (denominación comercial SOA 200 de la sociedad RHONE-PROGIL) se introduce una mezcla precalentada a
5. 125°C que proviene de una fábrica de cracking de tetraclore-
10. tano, iniciado por cloro, después de la condensación de los hidrocarburos clorados. La proporción ponderal de esta mezcla en compuestos, diferentes del ácido clorhídrico y con respecto a este hidrácido es: 1,3% de cloro, 14,5% de tricloretileno, 0,4% de cloruro de vinilideno y trazas de otros disolventes clorados; su caudal es tal que el tiempo de contacto con la sílice sea de 8 segundos. El gas clorhídrico analizado a la salida contiene todavía 1% de cloro.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponden a una solicitud de patente presentada en
20. Francia número 73 42141 de 27 de noviembre de 1.973, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita PATENTE DE IN-
25. VENCION por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE ACIDO CLORHIDRICO GASEOSO, caracterizandose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la purificación de ácido clorhídrico gaseoso, que contiene pequeñas cantidades de cloro libre, caracterizado porque se hace pasar el ácido clorhídrico
- 30.

impuro sobre carbón activo a una temperatura de 30 a 200°C, en presencia de al menos una olefina eventualmente clorada, en estado gaseoso.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el carbón activo utilizado tiene una superficie específica de 900 a 1600 m<sup>2</sup>/g. y preferentemente de 1200 a 1400 m<sup>2</sup>/g.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la purificación se efectúa en presencia de al menos un compuesto de insaturación etilénica elegido del grupo constituido por las monoolefinas que tienen de 2 a 4 átomos de carbono y sus derivados clorados sustituidos.

15. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la proporción molar de los compuestos olefinicos sobre el cloro está comprendida entre 1 y 10 preferentemente entre 1 y 5.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la olefina puesta en práctica se elige del grupo constituido por etileno, propileno y butenos.

20. 6.- Procedimiento para la purificación de ácido clorhídrico gaseoso, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

25.

Madrid,

RHONE-PROGIL, ROMEZ ACEBO Y MUDET  
p. Firmados: L. García Fernández

10 FEB. 1975

