



PATENTE DE INVENCION

437308

Int. Cl.<sup>2</sup> C01B

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR CLORO O BROMO A PARTIR DEL  
HALURO DE HIDROGENO RESPECTIVO EN UN SISTEMA DE REACCION.

*Solicitante:* PULLMAN INCORPORATED, entidad norteamericana,  
residente en, 200 South Michigan Ave. Chicago,  
Illinois, EE.UU. de A.

5. Se producen cloros y bromo a partir del haluro  
de hidrógeno respectivo en un sistema de reacción, donde  
se mantiene un exceso estequiométrico de nitrógeno activo  
dentro del sistema de reacción sobre la cantidad de haluro  
de hidrógeno en el sistema. De preferencia, el sistema de



redacción es una sola torre donde se introduce ácido sulfúrico por la parte superior de la misma en la cual absorbe al nitrógeno activo mientras se establecen las condiciones necesarias para que, en el fondo de la torre, los gases introducidos por dicho lugar, separen el nitrógeno activo del ácido. Otra característica adicional del proceso es que los compuestos de nitrógeno separados en el fondo se separan principalmente como una mezcla de monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno. Una mayor parte del monóxido de nitrógeno separado se oxida con el oxígeno, presente en los gases alimentados en el fondo o cola de la columna, para formar dióxido de nitrógeno. Si se alimenta en el fondo haluro de hidrógeno, separará también compuesto de nitrógeno pero principalmente en forma de haluro de nitrosilo. La oxidación de haluro de nitrosilo con oxígeno, bien directa o indirecta (por descomposición del haluro de nitrosilo en monóxido de nitrógeno y cloro), no juega un papel de importancia en el procedimiento del invento. En la sección de reacción del proceso de elaboración, donde se forma prácticamente todo el halógeno, el fenómeno característico es que el cloro o bromo elaborados en ese punto en fase gaseosa se forma todo por reacción de dióxido de nitrógeno y haluro de hidrógeno o haluro de nitrosilo, mientras que el ácido sulfúrico absorbe los compuestos de nitrógenos activos principalmente en forma de ácido nitrosilsulfúrico, ayudando de este modo a que prosiga la reacción. De preferencia se deja sin convertir una pequeña cantidad de haluro de hidrógeno.

El presente se refiere a un procedimiento para la producción de bromo o cloro a partir del haluro de hidrógeno respectivo. El presente invento puede utilizar haluro de hidrógeno anhidro o una mezcla acuosa que se vapora preferible-



mente y se añade al sistema de reacción como una mezcla de vapor de agua y el haluro de hidrógeno. En el procedimiento del presente invento se mantiene un exceso estequiométrico de nitrógeno activo dentro del sistema de reacción sobre el haluro de hidrógeno introducido en el sistema. Se introduce ácido sulfúrico en la parte superior del sistema de reacción y fluye en contracorriente al haluro de hidrógeno introducido en el sistema. La temperatura y concentración de ácido se regulan para permitir la separación del monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno en el fondo o cola del sistema de reacción. El oxígeno en los gases alimentados reaccionan con monóxido de hidrógeno dejando parte del monóxido de nitrógeno sin convertir. En una zona superior en el sistema de reacción, el dióxido de nitrógeno reacciona con haluro de hidrógeno y/o haluro de nitrosilo y monóxido de nitrógeno y ácido sulfúrico para producir el gas halógeno que se recupera como un gas y ácido nitrosulfúrico que se convierte en parte de la corriente de fase líquida. En una forma preferible del proceso de elaboración, se alimenta haluro de hidrógeno casi en la cola del sistema, separando de este modo también compuesto de nitrógeno de la corriente de ácido, consistentes principalmente en haluro de nitrosilo. La reacción de este haluro de nitrosilo con oxígeno carece de importancia o tiene muy poca en el proceso del invento.

Las patentes EE.UU. expuestas a continuación se refieren a procedimientos para la producción de un haluro a partir del haluro de hidrógeno respectivo donde hay presentes ácido sulfúrico y compuesto de nitrógeno activo:

- |           |           |
|-----------|-----------|
| 537.508   | 3.201.201 |
| 1.930.664 | 3.449.079 |



3.131.028                      3.451.776

3.152.866                      3.544.274

5.                      Se ha comercializado un procedimiento para la producción de halógeno a partir del haluro de hidrógeno respectivo, que utiliza el reciclo de ácido sulfúrico; no obstante, el proceso utiliza cantidades catalíticas de nitrógeno activo. El procedimiento se expone en la Fig. 1 que es un esquema de avances de producción donde el cloruro de hidrógeno anhidro gaseoso alimentado se convierte en cloro gaseoso de gran pureza. Básicamente se emplean cuatro fases o etapas en este proceso de elaboración para la conversión de HCl en cloro gaseosos:

- 10.                      Reciclo-separación de ácido
- Oxidación
- 15.                      Absorción-oxidación
- Reciclo- Vaporización rápida de ácido.

                         Después de la conversión, el gas cloro se puede secar y licuarse por procedimientos normales. Cada una de las etapas empleadas en este procedimiento de la tecnología anterior se definirán con más detalle más adelante.

20.                      En esta operación, de reciclo-separación de ácido, el HCl gaseoso alimentado se pone en contacto, en contracorriente, con una corriente de ácido sulfúrico acuoso caliente, de una concentración de aproximadamente 80%, que contiene el agua de reacción y catalizador, tomado en el aparato de absorción. El catalizador, principalmente presente en forma de ácido nitrosulfúrico, se separa del ácido gracias a la reacción predominante:

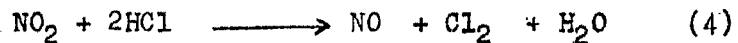
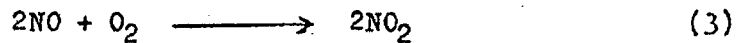
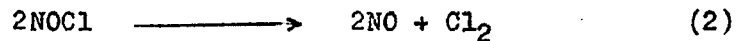


30.                      En la sección inferior siguiente del separador se



introduce oxígeno para separar la pequeña cantidad de HCl que ha entrado en solución. La corriente de ácido sale del separador llevando el agua de reacción y solamente trazas de HNSO<sub>2</sub>.

5. La corriente gaseoso procedente del separador contiene NOCl, exceso de HCl, oxígeno, y una pequeña cantidad de agua, que se ha separado del ácido caliente. A la temperatura del separador este gas reacciona lentamente, debido a la presión parcial muy limitada de NO. En el oxidador, en ausencia de la corriente de ácido sulfúrico, el gas se calienta primero para aumentar la proporción de descomposición de NOCl. Una vez que se inicia la reacción, tiene lugar reacciones oxidativas altamente exotérmicas y se tiene que eliminar calor para que la reacción prosiga hasta el grado deseado. Tanto la alimentación de calor como la eliminación de calor se llevan a cabo por intercambio térmico. Las reacciones en cuestión pueden representarse por:
- 10.
- 15.

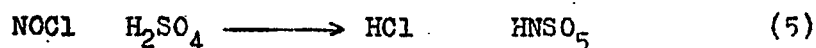
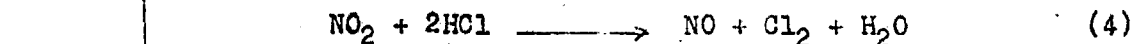


20. Con fines prácticos, se limita el consumo de oxígeno aoxidador, lo cual significa que se tiene que proporcionar un volumen suficientemente grande para las reacciones de oxidación con objeto de obtener la conversión de oxígeno que se desea.

25. Como resultados de las reacciones de oxidación, las cantidades de HCl y NOCl se reducen notablemente y la inversión de la reacción 1 se ve favorecida cuando el gas efluente del oxidador se pone en contacto con la corriente de ácido en circulación. El NOCl se absorbe en el contacto en contracorriente de ácido -gas formado en el aparato de absorción y
- 30.



oxidador. En ese punto no solamente se recupera el catalizador de la corriente gaseosa, sino que la mayor parte del HCl restante se oxida a cloro:



10. Se ha probado en operaciones de plantas experimentales de larga duración que, gracias a las reacciones descritas, es totalmente factible obtener más del 99% de conversión de HCl a cloro con una pérdida imperceptible de catalizador y un exceso de oxígeno relativamente bajo. El gas producto de esta fuente de esta operación se enfría y se seca con una pequeña corriente de ácido sulfúrico frío. El tratamiento del gas cloro ulterior dependerá de las exigencias particulares del consumidor de cloro.

15. El ácido sulfúrico procedente del fondo del aparato separador contiene toda el agua de la reacción. Esta agua se elimina por una vaporización instantánea adiabática a un vacío establecido por la temperatura del fondo del separador y la concentración de ácido deseada.

20. Después de la vaporización, la corriente de ácido queda dispuesta para reciclo al aparato de absorción y el oxidador. La mayor parte del ácido se recicla caliente, mientras que una pequeña cantidad se enfría para obtener el medio refrigerante para el gas producto en el fondo o cola de esta torre. De hecho, el calor de absorción del vapor de agua de reacción suministra el calor de desorción y no se necesita añadir calor. El calor, eliminado del oxidador y del reciclo de ácido enfriado, es esencialmente igual al calor general de reacción de formar gas cloro.

25.

30.



El presente invento se refiere a un procedimiento cloro o bromo a partir del haluro de hidrógeno respectivo en un sistema de reacción, que se caracteriza porque se mantiene un exceso estequiométrico de nitrógeno activo dentro del sistema sobre la cantidad de haluro de hidrógeno introducida en el sistema. El procedimiento comprende introducir ácido sulfúrico en la parte superior del sistema de reacción e introducir el haluro de hidrógeno en flujo de contracorriente respecto al ácido sulfúrico. En una zona de reacción dentro del sistema de reacción, una cantidad estequiométrica de dióxido de nitrógeno reacciona con el haluro de hidrógeno o haluro de nitrosilo, para producir el cloro o bromo que fluye del sistema como la corriente de fase gaseosa y ácido nitrosulfúrico que forma parte de la corriente de fase líquida. El ácido nitrosulfúrico producido se hace reaccionar en una zona de regeneración del sistema de reacción para regenerar una mezcla de monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno y se introduce oxígeno en la zona de regeneración para oxidar el monóxido de nitrógeno a dióxido de nitrógeno. El gas en este punto contiene considerablemente más moles de dióxido de nitrógeno y monóxido de nitrógeno que el total de moles de haluro de hidrógeno introducido en el sistema.

La Fig. 1 es un esquema de avance de producción del procedimiento de la tecnología anterior para la producción de cloro a partir de cloruro de hidrógeno empleando las cuatro fases o etapas de reciclaje-separación de ácido, oxidación, absorción-oxidación, y reciclaje-vaporización de ácido.

La Fig. 2 es un dibujo esquemático de la forma más simple del proceso de elaboración del presente invento.

La Fig. 3 es otra modalidad de una de las formas más



simples del invento.

5. La Fig. 4 es una modalidad de preferencia del procedimiento del presente invento, donde la introducción de haluro de hidrógeno se realiza aproximadamente en el punto inferior del sistema y se puede alimentar vapor de agua en varios puntos dentro del sistema de reacción y la Fig. 5 es un dibujo esquemático de la modalidad del presente invento que utiliza más de un recipiente para el sistema de reacción con un recipiente oxidador separado como parte de la zona de regeneración del presente invento.

10. El presente invento se refiere a un procedimiento para producir cloro o bromo a partir del haluro de hidrógeno respectivo en un sistema de reacción donde se mantiene un exceso estequiométrico de nitrógeno activo dentro del sistema con respecto al haluro de hidrógeno introducido en el sistema. El nitrógeno activo existe como compuesto de nitrógeno donde los compuestos de nitrógeno tienen una valencia de 2 a 5. Los compuestos de nitrógeno son compuestos de nitrógeno inorgánicos con contenido de oxígeno y puede existir dentro del sistema de reacción como monóxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno, trióxido de nitrógeno, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido nitrosulfúrico, haluro de nitrosilo y, a pesar de que la química general puede estar representada por estos compuestos, es bien sabido que existen otras especies moleculares e iónicas, tanto en estado de vapor como líquido. A pesar de que se sabe que otros compuestos de nitrógeno activo son importantes y no se definen completamente en la presente memoria, pueden existir como productos intermedios compuestos tales como  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$  y  $NO_2Cl$  y ciertos complejos en el vapor. Se comprenderá que para la descripción del procedimiento

15.  
20.  
25.  
30.

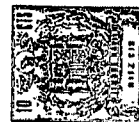


del presente invento estos otros compuestos de nitrógeno activo no se consideran como partes de las reacciones principales que representan el proceso del presente invento.

5. Para describir el presente invento de una manera simplificada, sin tener en cuenta todas las posibles reacciones o las reacciones reales y reactivos en el flujo en contracorrente de la fase gaseosa con la fase líquida, los compuestos de nitrógeno activo se convierten en la zona de regeneración, parte inferior del sistema de reacción, desde una valencia de 2 ó 3 a una valencia de 4 ó 5, de forma que una cantidad estequiométrica de los compuestos de nitrógeno de valencia superior estén presentes en la zona de reacción. En términos simplificados, el nitrógeno activo existe como el ácido nitrosilsulfúrico en la fase líquida en la parte inferior del sistema de reacción y se separa como monóxido de nitrógeno gaseoso y dióxido de nitrógeno gaseoso. A medida que los gases se elevan en el sistema de reacción, se oxida monóxido de nitrógeno a un estado de valencia superior y se expresa simplemente como dióxido de nitrógeno. El dióxido de nitrógeno reacciona estequiométricamente con el haluro de hidrógeno o haluro de nitroilo en una zona de reacción para producir el halógeno deseado en la fase gaseosa. También pueden tener lugar reacciones en fase líquida en el sistema de reacción, pero es característico en el presente invento el ciclo gaseoso de los compuestos de nitrógeno activo según se describirá.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Refiriéndonos a la Fig. 2 que es un diagrama esquemático de avances de producción de la modalidad básica o más simple del procedimiento del presente invento, el sistema de reacción puede ser básicamente una sola torre o columna 10.

30. En la cabeza o parte superior de la torre 10 se introduce ácido



sulfúrico por la conducción 11. Por la conducción 12 se introduce el haluro de hidrógeno en contracorriente al ácido sulfúrico, preferiblemente cloruro de hidrógeno. En el interior de la torre 10 hay un exceso estequiométrico de nitrógeno activo y según se indicará más adelante, el procedimiento del presente invento se caracteriza por las reacciones estequiométricas en fase gaseosa de dióxido de nitrógeno con el haluro de hidrógeno o haluro de nitrosilo en la zona de reacción 13. Se puede introducir vapor de agua en la torre 10 en diversos puntos para controlar y mantener la temperatura dentro del sistema de reacción, por ejemplo por la conducción 14. El nitrógeno activo se convierte desde un estado de valencia de 4 o más a un estado de valencia inferior en la zona de reacción 13. Y se regenera a un estado de valencia superior en la zona de regeneración 15. Básicamente, la zona de regeneración 15 comprende una zona de separación 15 donde el nitrógeno activo, predominantemente ácido nitrosilsulfúrico, se separa de la fase líquida como una mezcla de dióxido de nitrógeno y monóxido de nitrógeno por introducción de vapor de agua por la conducción 17. El monóxido de nitrógeno se oxida al estado de valencia superior por introducción de oxígeno por la conducción 18 en la zona de oxidación 19, y la introducción de oxígeno ayuda también a la separación del nitrógeno activo del ácido sulfúrico en la corriente de fase líquida. Después de separar esencialmente todo el nitrógeno activo de la corriente de fase líquida la corriente se separa por la conducción 20 a un recipiente de vaporización instantánea por vacío 21 donde el agua formada en el sistema de reacción se elimina en cabeza por la conducción 22 y el ácido sulfúrico concentrado se extrae por la conducción 23 y se bombea mediante la

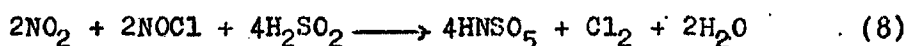
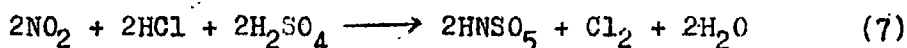


bomba 24 para volverse a introducir en la torre 10 por la conducción 11. Una parte del ácido sulfúrico se hace pasar a través de un dispositivo de refrigeración 25 y se introduce en la misma cabeza de la torre 10 para formar una zona de refrigeración y secado 26 para el gas halógeno saliente que se extrae por la conducción 27.

En resumen, el procedimiento incorpora cuatro fases o etapas que se emplean en la conversión de haluro de nitrógeno al cloro o bromo gaseosos respectivos.

La reacción estequiométrica de  $\text{NO}_2$  con el haluro de hidrógeno o haluro de nitrosilo se efectúa en la zona de refrigeración 13, la oxidación de  $\text{N}_2$  con oxígeno para regenerar  $\text{NO}_2$  se efectúa en una zona de separación 16 y la reconcentración del ácido de reciclaje antes de reciclar el ácido sulfúrico se efectúa en el sistema de reacción o torre 10. El producto del proceso de elaboración del invento es cloro o bromo; no obstante, es preferible utilizar cloruro de hidrógeno para la producción de cloro. Después de la conversión, el gas cloro o bromo se puede secar y licuarse por procedimientos normales. Para caracterizar el presente invento de un modo más particular, se describirán a continuación cada una de las zonas del sistema de reacción y las reacciones predominantes que tienen lugar en las mismas.

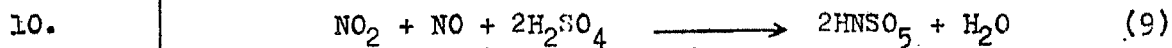
Según el presente invento, la reacción primaria para la producción de cloro o bromo es la reacción estequiométrica de  $\text{NO}_2$  con el haluro de hidrógeno o haluro de nitrosilo que se ha de convertir, según las reacciones siguientes:



El empleo de la palabra "estequiométrica" es para



indicar la reacción directa del NO<sub>2</sub> según las ecuaciones usadas, en lugar de una oscilación catalítica, donde el NO<sub>2</sub> se utiliza primero y después se regenera para emplearse una y otra vez en la misma zona del proceso de elaboración. La palabra "estequiométrica" no quiere expresar que por cada mol de haluro de hidrógeno o haluro de nitrosilo solamente se introduzca un mol de NO<sub>2</sub> en la zona. Por el contrario penetra un exceso de NO<sub>2</sub> que es parcialmente absorbido en el ácido sulfúrico como tal, según las ecuaciones:



Estos excesos de NO<sub>2</sub> en el presente invento se diferencian además del proceso catalítico. Debemos indicar asimismo que es preferible dejar una pequeña cantidad de haluro de hidrógeno sin convertir.

15. De este modo, en la zona de reacción 13, reacciona NO<sub>2</sub> con el haluro de hidrógeno o haluro de nitrosilo para producir el haluro correspondiente como un gas que fluye en dirección ascendente en contracorriente al ácido sulfúrico introducido en la cabeza del sistema de reacción. Los compuestos de nitrógeno se convierten principalmente en ácido nitrosulfúrico, que fluye con la corriente de ácido sulfúrico en sentido descendente. Según se describirá más adelante, este ácido nitrosulfúrico se regenera por debajo de la zona en cuestión de nuevo a ácido sulfúrico en la fase líquida y compuesto de nitrógeno en la fase gaseosa. Según se ilustra en la Fig. 2, una parte del ácido sulfúrico se enfría y se introduce por encima de la parte principal para enfriar y secar el gas halógeno antes de que salga del sistema de reacción.

20. Refiriéndonos a la Fig. 2 por debajo de la zona de

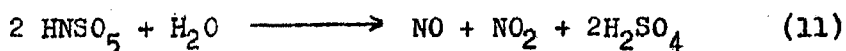
25.

30.

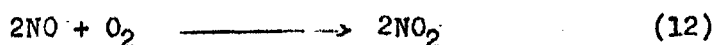


5. reacción 13 hay una zona de regeneración 15 donde el nitrógeno activo se separa de la corriente de líquido y se oxida desde un estado de baja valencia a un estado de valencia superior a 3. La oxidación se lleva a cabo preferiblemente dentro de la única columna o recipiente; no obstante, se puede emplear un reactor de oxidación por separado. Por lo tanto, la zona de regeneración 15 comprende una zona de separación 16 y una zona de oxidación 19.

10. Considerando en primer lugar la zona inferior en la Fig. 2 el nitrógeno activo se separa de la corriente de ácido sulfúrico en la zona de separación 16. La introducción de vapor de agua dá por resultado la dilución del ácido sulfúrico, mientras que al mismo tiempo se aumenta la temperatura. Estas condiciones cambiadas permiten la separación de NO y NO<sub>2</sub>,  
15. siguiendo la ecuación:



20. En la zona entre la zona de separación 16 y la zona de reacción 13, la zona de oxidación 19, se oxida la mezcla de NO y NO<sub>2</sub> parcialmente con oxígeno. Este oxígeno se puede alimentar en forma pura, o en su mezcla natural con nitrógeno como aire o también como aire enriquecido; igualmente es posible, aunque no conveniente, alimentarse el oxígeno en forma de ozono. La reacción que tiene lugar es:



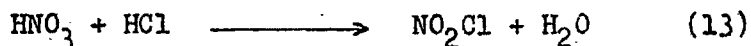
25. La cinética de esta reacción ha sido estudiada por Bodenstein y, por lo tanto se puede predecir con precisión la conversión de NO y oxígeno. Especialmente cuando se emplea oxígeno sin deluir a varias atmósferas de presión, se puede conseguir una conversión prácticamente completa de oxígeno  
30. dando por resultado la producción de gas halógeno en la parte



superior o cabeza del sistema, que contiene menos de 1000 partes por millón de oxígeno. En todos los casos se debe añadir suficiente oxígeno y se debe dejar un volumen o tiempo suficiente de reacción para convertir una cantidad molar de NO, igual a la cantidad molar de halógeno que se ha de producir en el sistema. De este modo se puede conseguir el nivel de conversión deseado. Preferiblemente se deja convertir algo de haluro de hidrógeno para evitar que cantidades importantes de haluro de nitrilo contaminen el gas producto de haluro, según la ecuación:

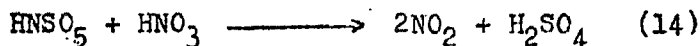
5.

10.



La mayor parte del ácido nítrico, formado junto con el ácido nitrosisulfúrico por absorción de NO<sub>2</sub> en la zona de reacción 13 según la ecuación (10), se separa en esta zona, según la ecuación:

15.



La pequeña cantidad de ácido nítrico que queda en el fondo o cola de la zona de oxidación 19 se separa finalmente en la zona de separación 16. Debemos indicar que el calor generado por la reacción (12) se puede utilizar para conseguir una mayor separación según la reacción (11). Esto da por resultado una demarcación menos clara en las zonas de oxidación y separación, pero con las consiguientes ventajas en lo que se refiere a aparato. Se consigue aún un menor empleo de aparatos por inyección de oxígeno por debajo de la inyección de vapor de agua. El oxígeno separa entonces vapor de agua del ácido caliente enfriando de este modo la corriente de ácido y exigiendo una menor adición de vapor de agua a la corriente gaseosa.

20.

25.

Refiriéndonos a la Fig. 3, el dibujo esquemático

30.



ilustra el empleo de una inyección extra de vapor de agua en la zona de oxidación. Empleando los mismos números de referencia utilizados con respecto a la Fig. 2, el vapor de agua añadido se introduce por la conducción 28. Este vapor de agua

5. sirve para influir en el gradiente de temperatura en el sistema, para dar más tiempo a la oxidación. El inconveniente que tiene el operar en los modos de las Figs. 2 y 3 es la elevada temperatura que en el fondo o parte inferior del sistema. Esta temperatura está gobernada por la relación de la presión del

10. vapor de agua sobre el ácido sulfúrico. Suponiendo una operación. 3 ata y una concentración de ácido en la salida de aproximadamente 74%, se produce una temperatura de aproximadamente 220°C. Esto no solamente aumenta las dificultades de hallar materiales apropiados de construcción, sino que también

15. y lo que es aún más importante, aumenta la cantidad de vapor de agua necesaria para calentar la corriente de ácido a la temperatura requerida.

Excepto en el caso en que dicho vapor de agua se encuentre fácilmente disponible a muy bajo costo, el empleo de

20. dichas grandes cantidades resulta antieconómico para el uso de procedimiento. La operación mejorada y preferible, según se indica en la Fig. 4, permite como anteriormente una elevada conversión de oxígeno y la operación en un sistema de reacción de una torre, pero con un consumo de vapor de agua bajo

25. aceptable y, por lo tanto, mucho más económico. La diferencia importante se halla en la inyección de corriente de alimentación de haluro de hidrógeno en el fondo de la zona de separación. Esto tiene varias consecuencias las cuales contribuyen todas más o menos al ahorro del vapor de agua:

30. 1. Como gas inerte, la carga de alimentación de halu-



ro de hidrógeno separa el vapor de agua de la corriente de ácido caliente. La cantidad separada disminuye del vapor de agua que se ha de añadir. Este efecto del haluro de hidrógeno es similar al efecto del oxígeno, inyectado por debajo de la boca de entrada de haluro de hidrógeno, para remover las últimas cantidades de haluro de hidrógeno de la corriente de ácido.

5.

2. De un modo similar a la acción separadora del haluro de hidrógeno en la forma catalítica de los procesos de la tecnología anterior, el haluro de hidrógeno separa del ácido haluro de nitrocilo, que contiene ácido nitrosisulfúrico, según la ecuación (1) a consecuencia de esto es que el nivel de ácido nitrosisulfúrico en el ácido se acumula y también que se reduce la concentración de ácido sulfúrico, ambos expresados en relación al fondo ascendiendo por la zona de separación. Estos dos cambios facilitan la separación de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  en el fondo del sistema de la reacción.

10.

15.

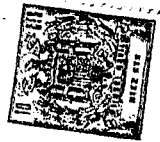
3. Un efecto menor es el calentamiento del haluro de hidrógeno, que enfría la corriente de ácido en el mismo fondo a cola del sistema. Esto significa que el ácido en la sección por separación por encima de este punto está más caliente. Antes, véase la Fig. 2, este enfriamiento de la corriente de ácido tenía lugar en la cabeza del sistema de reacción necesitando, por lo tanto, un calentamiento de compensación de la corriente de ácido antes de la separación. De nuevo, un cambio similar pero todavía menor es el resultado de la inyección de corriente de oxígeno por debajo de la inyección de haluro de hidrógeno.

20.

25.

4. Otro efecto del uso de haluro de hidrógeno en la cola del sistema es la dilución de los gases en el punto

30.



de separación y en punto de oxidación. A pesar de que esto ayuda a la separación, la oxidación se reduce en cierto grado y se tiene que proporcionar un volumen extra de oxidación. A parte de la inyección de haluro de hidrógeno y oxígeno en

5. la cola del sistema de reacción, la Fig. 4 ilustra también la inyección de vapor de agua en varios lugares para mejora el control del sistema, v.g., el gradiente térmico dentro del sistema de reacción se puede mantener dentro de límites deseados. De nuevo, empleando los mismos números de referen-

10. cia que se han utilizado en la Fig. 2 y en la Fig. 3 para referirse a la misma estructura, la estructura adicional o cambios de estructura consisten en la introducción de haluro de hidrógeno por la conducción 29 en la cola de la torre 10 y la introducción del oxígeno por la conducción 18 por debajo

15. del punto de introducción del haluro de hidrógeno, La zona de regeneración 15 tiene todavía una zona de separación 16 y una zona de oxidación 19, pero estas zonas no están también definidas como en la modalidad simple. La adición de vapor de agua en la modalidad de la Fig. 4 puede ser por las condu-

20. ciones 30,31 y/o 32.

Para reducir el tamaño de una sola torre debido al volumen necesario para obtener un volumen de oxidación adecuado, se puede emplear una modalidad como la ilustrada en la Fig. 5, con un oxidador exterior 40. En esta modalidad, el sistema de reacción 10 es una serie de recipiente, pero de otro modo es esencialmente igual que la estructura de la Fig. 2, utilizándose los mismos números de referencia para indicar la misma estructura. No solamente puede llevar más tiempo el emplear un oxidador exterior 40 en unas condiciones dadas, sino que se puede aplicar un cierto enfriamiento para oxidar a una

25.

30.



temperatura algo menor, beneficiándose del mejor equilibrio de  $\text{NO-O}_2\text{-NO}_2$  a menores temperaturas. El nivel de oxígeno final en el gas halógeno se puede reducir por lo tanto a aproximadamente 11 ppm.

5. Las diferentes formas del proceso del presente invento se caracterizan por la retención del nitrógeno activo dentro del sistema de reacción en un exceso estequiométrico sobre la cantidad de haluro de hidrógeno que se convierte en el sistema. El exceso puede ser del orden del 1,1 a 4 y preferiblemente
10. de 2 a 3,5 veces la cantidad de haluro de hidrógeno que se convierte en el sistema. Se puede introducir nitrógeno activo al sistema inicialmente como cualquiera de los compuestos inorgánicos que contienen oxígeno según se ha indicado anteriormente. Después de comenzar la operación se tienen que añadir
15. solamente pequeñas cantidades de nitrógeno activo para compensar la pérdida de las pequeñas cantidades en las corrientes de líquido y gaseosa que salen del sistema, y por reacciones secundarias, predominantemente con impurezas en la carga de alimentación. El proceso de elaboración según el presente invento se lleva a cabo a presiones que pueden variar desde condiciones
20. aproximadamente atmosféricas hasta unas 8 atmósferas de presión preferiblemente de una a tres atmósferas de presión. Las temperaturas en el proceso de elaboración difieren en el sentido de que en la parte superior o cabeza la temperatura es
25. aproximadamente la temperatura ambiente por el uso de la corriente de ácido fría. La temperatura más elevada en el proceso de elaboración puede ser de aproximadamente 250°C, pero es preferible emplear condiciones de elaboración que permitan unas temperaturas máximas no superiores a 200°C.
30. Debido a las condiciones que se pueden emplear en



el proceso de elaboración del presente invento, este proceso ofrece ciertas ventajas tanto desde un punto de vista de elaboración como desde el punto de vista mecánico. Estas ventajas son:

5.                   bajas presiones y temperaturas que reducen la gravedad de la corrosividad de fluidos y los gases que se manejan.

10.                   Se puede emplear una sola torre, por ejemplo una torre con revestimiento de ladrillos, que no exija materiales costosos para el manejo de ácidos, como pudiera ser un revestimiento interior de tántalo.

15.                   Posiblemente para manejar corrientes de haluro de hidrógeno acuosas así como cargas de alimentación anhidras, los diferentes aspectos del procedimiento del invento y sus ventajas podrán verse por los ejemplos expuestos a continuación.

Ejemplo 1

20.                   Este ejemplo se realizó a 3ata en el modo indicado en la Fig. 3, con la diferencia de que el oxígeno se inyectó en la cola del sistema de reacción. El recicló de ácido era de 362.870 Kg/h. de ácido sulfúrico al 80% en peso. La mayor parte se recicló en caliente, directamente desde el vaporizador, a una temperatura de aproximadamente 130°C. La corriente de ácido caliente era de aproximadamente 43,091 Kg/h, y se inyectó a aproximadamente 45°C. La cantidad total de vapor de agua empleada era de 2500 moles por h, de las cuales se inyectaron 200 moles por h, en la cabeza de la zona de oxidación para fines de control; la cantidad principal se inyectó en la cola del sistema de reacción por encima de la inyección de oxígeno. La corriente de gas oxígeno contenía 150 moles por h, de oxígeno. Separó de la corriente de ácido caliente en el mis-

25.                   

30.



5. mo fondo o cola del sistema aproximadamente 680 moles por h, de vapor de agua. La corriente de ácido salía a unos 202°C y su concentración de ácido era entonces del 75,6% en peso. Se inyectaron 615 moles por h, de HCl por encima de la zona de oxidación. En el punto de más elevada inyección de vapor de agua se inyectó 0,1 moles por h, de HNO<sub>3</sub> para mantener la cantidad necesaria de catalizador. El total de los compuestos de nitrógeno activos separados en su punto máximo fué de aproximadamente 1000 moles por h, en la fase gaseosa. Al final de la zona de oxidación la composición era en general 850 moles por h, de NO<sub>2</sub>, 150 moles de NO, aproximadamente 460 moles por hora de vapor de agua y trazas de oxígeno. El gas producido en la cabeza del sistema de reacción mantenía 300 moles por h, de cloro, 15 moles por h, de cloruro de hidrógeno, 15. aproximadamente 0,15 moles por hora de O<sub>2</sub> (aproximadamente 500 partes ppm sobre el cloro producido), y no más que trazas de compuestos de nitrógeno activo. La temperatura máxima del ácido era de 220°C.

#### Ejemplo 2

20. Este ejemplo se llevó a cabo en el modo indicado en la Fig. 4, Solamente se emplearon dos corrientes de vapor de agua. El reciclo de ácido era de aproximadamente 362,870 Kgs/h de ácido al 81%. La mayor parte se recicló en caliente a unos 135°C. El ácido sulfúrico frío alcanzaba 43.091 Kg/h y se inyectó a unos 45°C. La cantidad total de vapor de agua empleada era de 1900 moles por h, de la cual se inyectaron 200 moles/h en la cabeza de la zona de oxidación. En la salida de la cola la corriente de ácido tenía una temperatura de unos 192°C. En este punto se inyectó 150 moles por hora de oxígeno. 25. Por encima de la zona de contacto del oxígeno donde solamente 30.



- se separaban aproximadamente 800 moles/h de vapor de agua, se inyectaron 200 moles/h de HCl. Esto produjo la separación no solamente del vapor de agua, sino también de NOCl, NO y NO<sub>2</sub>. En la cabeza o parte superior de esta zona, la composición del gas era aproximadamente de 450 moles/h de vapor de agua, 109 moles/h de NOCl, 51 moles/h de HCl, 20 moles/h de Cl<sub>2</sub>, 33 moles/h de NO, 53 moles/h de NO<sub>2</sub> y 134 moles/h de O<sub>2</sub>. La temperatura en este punto, que era el punto más caliente en la columna, era de aproximadamente 208°C. También en este punto se inyectaron 1700 moles/h de vapor de agua. Esto produjo una mayor separación de NO y NO<sub>2</sub>, seguido de oxidación de NO. Cuando el contenido de oxígeno se reduce a aproximadamente 0,1 moles/h, se inyectó el resto del vapor de agua, seguido pronto del resto de HCl (420 moles/h.). El gas producto en la cabeza del sistema de reacción, después de enfriarse por la corriente de ácido frío, contenía 400 moles/h de cloro, 20 moles/h de HCl, 0,1 moles/h de oxígeno y nada más que trazas de compuestos de nitrógeno activo. Habiéndose descrito e ilustrado completamente la naturaleza y el objeto del presente invento y el mejor modo contemplado para ponerlo en práctica, lo que deseamos reivindicar como nuevo y útil y ser protegido por patente es:

N O T A

- 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA

30.



PRODUCIR CLORO O BROMO A PARTIR DEL HALURO DE HIDROGENO RESPECTIVO EN UN SISTEMA DE REACCION; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para producir cloro o bromo a partir del haluro de hidrógeno respectivo en un sistema de reacción, manteniéndose dentro de dicho sistema un exceso estequiométrico de nitrógeno activo con respecto a dicho haluro de hidrógeno en dicho sistema, caracterizado porque comprende: introducir ácido sulfúrico en la parte superior o cabeza de dicho sistema de reacción para que fluya en sentido descendente como la fase líquida; introducir por debajo de una zona de reacción, dentro de dicho sistema de reacción, el haluro de hidrógeno en una cantidad estequiométricamente inferior al nitrógeno activo presente en dicho sistema, por lo que dicho haluro de hidrógeno penetra en la zona de reacción como haluro de hidrógeno o haluro de nitrosilo; reaccionar en dicha zona de reacción nitrógeno activo con una valencia en exceso de 3 con dicho haluro de hidrógeno o haluro de nitrosilo para producir dicho cloro o bromo que fluye del sistema en contracorriente a la fase líquida y ácido nitrosisulfúrico que forma parte de la fase líquida; introducir vapor de agua en la fase líquida en una zona de regeneración del sistema de reacción por lo que el ácido nitrosisulfúrico se separa de la fase líquida y se regenera como una mezcla de monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno; y oxidar dicho monóxido de nitrógeno en la zona de regeneración, por lo que por lo menos una cantidad estequiométrica de dióxido de nitrógeno en fase gaseosa se introduce en la zona de reacción si se compara con el haluro de hidrógeno o haluro de nitrosilo.

30. *pg*

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-



5. terizado porque comprende: introducir ácido sulfúrico en la parte superior o cabeza del sistema de reacción para que fluya en sentido descendente como la fase líquida; introducir por debajo de una zona de reacción dentro del sistema de reacción del haluro de hidrógeno en una cantidad que es estequiométricamente menor que el nitrógeno activo presente en el sistema, por lo que el haluro de hidrógeno penetra en la zona de reacción como haluro de hidrógeno o haluro de nitrosilo; hacer reaccionar en dicha zona de reacción en fase gaseosa una cantidad estequiométrica de dióxido de nitrógeno con el haluro de hidrógeno o haluro de nitrosilo para producir el cloro o bromo que fluye del sistema en contracorriente a la fase líquida y al ácido nitrosulfúrico que forma parte de la fase líquida; introducir vapor de agua en la fase líquida en una zona de regeneración en el sistema de reacción, por lo que el ácido nitrosulfúrico reacciona para regenerar una mezcla de monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno; e introducir oxígeno en dicha zona de regeneración, por lo que el monóxido de nitrógeno se oxida a dióxido de nitrógeno.
- 10.
- 15.
20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el haluro de hidrógeno se introduce en el sistema de reacción como haluro de hidrógeno anhidro.
25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el haluro de hidrógeno se introduce en el sistema de reacción que contiene agua.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se introduce vapor de agua en dicho sistema de reacción en la cabeza de una zona de oxidación situada inmediatamente por debajo de la zona de reacción.
30. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caract-

pe



terizado porque en la zona de oxidación el monóxido de nitrógeno se oxida con oxígeno a dióxido de nitrógeno, y una fracción superior al 20% en volumen de dicho monóxido de nitrógeno separado pasa a la zona de reacción como monóxido de nitrógeno.

5.

7.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho sistema de reacción consiste en una sola torre.

10.

8.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque una parte de la zona de regeneración es un recipiente separado.

9.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se introduce cloruro de hidrógeno anhidro cerca del fondo o cola de dicho sistema de reacción.

15.

10.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se evapora cloruro de hidrógeno acuoso fuera de dicho sistema de reacción y se introduce cloruro de hidrógeno con contenido de agua cerca del fondo o cola del sistema de reacción.

20.

11.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el haluro de hidrógeno es cloruro de hidrógeno.

12.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el nitrógeno activo se mantiene en el interior del sistema en un exceso estequiométrico de aproximadamente 1,1 a 4,0 sobre el haluro de hidrógeno añadido al sistema.

25.

13.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la presión se mantiene entre una a 4 atmósferas.

30.

14.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura dentro del sistema de reacción no excede de 200°C.

*bez*



15.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el sistema de reacción es una sola torre y la presión se mantiene de 1 a 3 atmósferas y la temperatura no excede de 200°C.

5.

16.- Procedimiento para producir cloro o bromo a partir del haluro de hidrógeno respectivo en un sistema de reacción, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 OCT. 1975

PULLMAN INCORPORATED.-

L. GOMEZ ACEBO Y ROBERT  
p. p. Firmados L. Gavia Fernández

pe

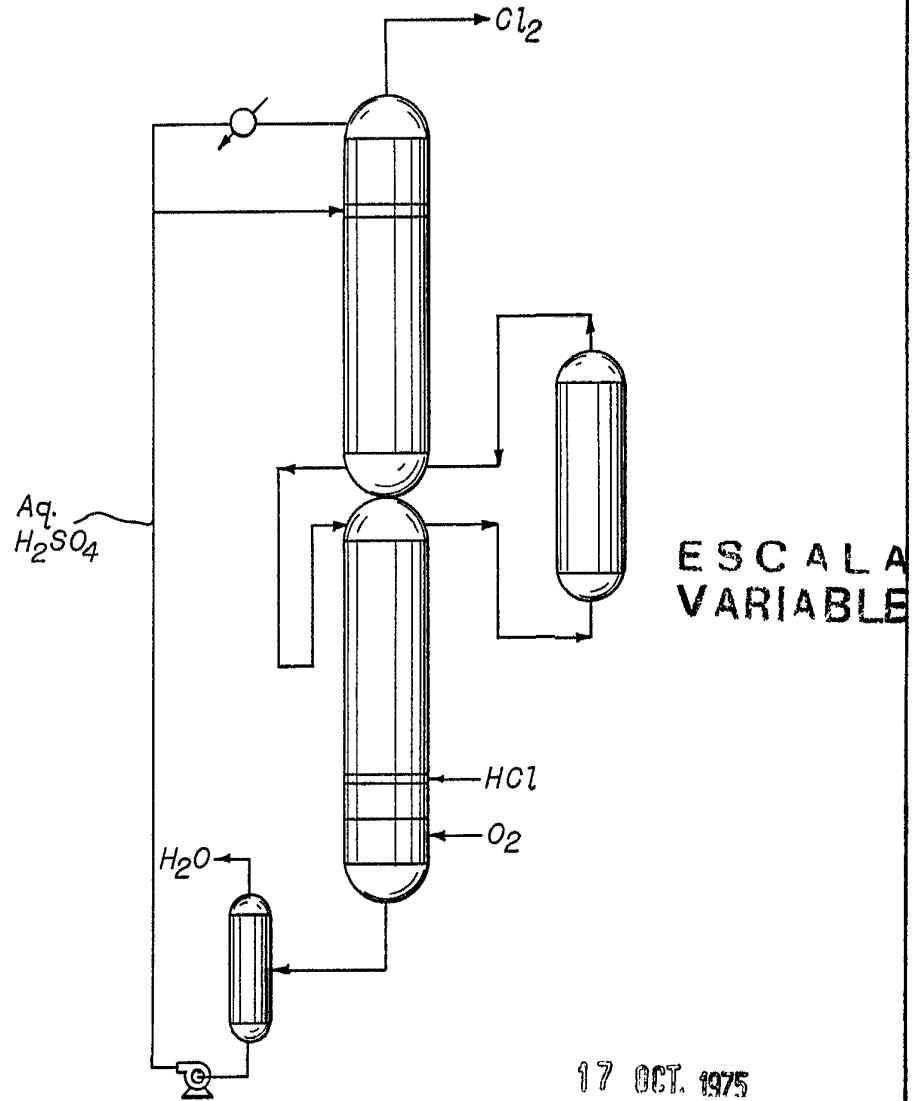


fig.1

17 OCT. 1975

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y RODEA  
D. P. Firmados L. Gesta Foruñados

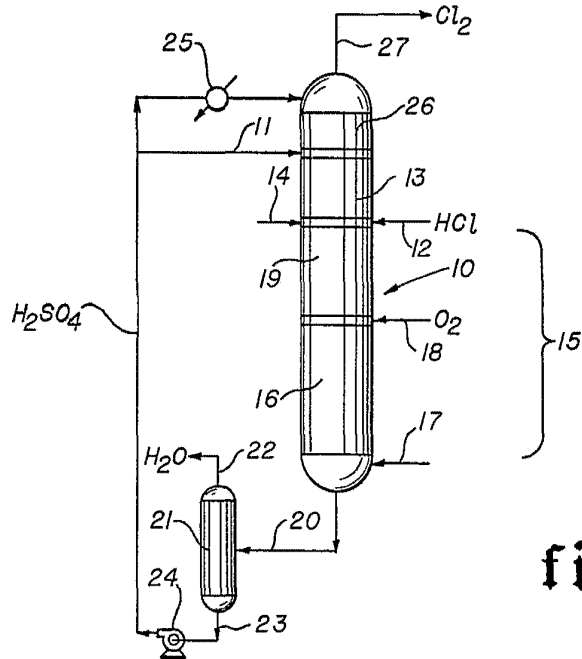
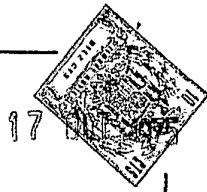
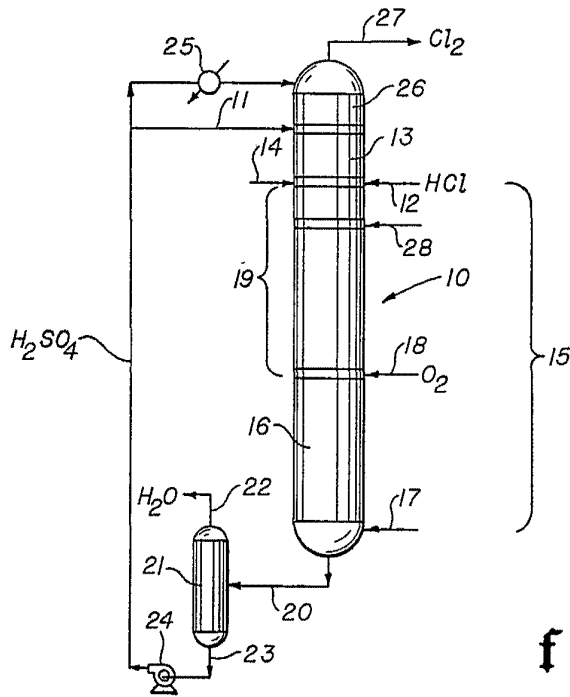


fig.2



ESCALA  
VARIABLE

fig.3

17 OCT. 1975

viene en

L. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
S. p. Firmados L. G. y F. Fernández

