

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

21 NOV. 1977

PATENTE DE INVENCION

11) NUMERO	456.246
12) FECHA DE PRESENTACION	24-2-1977

10) A 1

P.- 65.065
JR/SH/P.4337
Case No. 367

90) PRIORIDADES: 31) NUMERO 07327/76 provisional	32) FECHA 25-2-76	33) PAIS Gran Bretaña
---	----------------------	--------------------------

47) FECHA DE PUBLICACION	51) CLASIFICACION INTERNACIONAL COAB	62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	---------------------------------------

64) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE CLORO DE GASES QUE CON TIENEN CLORO"

71) SOLICITANTE (S)

TIOXIDE GROUP LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

10 Stratton Street, Londres, W1A 4XP, Inglaterra

72) INVENTOR (ES)

Anthony Edward Bennett

73) TITULAR (ES)

74) REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

P 65.065

1 La presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de cloro a partir de mezclas gaseosas que contienen cloro.

5 Se producen mezclas gaseosas que contienen cloro, por ejemplo, en el procedimiento denominado del "cloruro" para la producción de dióxido de titanio pigmentario en el que el vapor de tetracloruro de titanio se oxida a una temperatura elevada con un gas oxidante, normalmente oxígeno o un gas que contiene oxígeno. Tales mezclas, después de la separación de sus constituyentes sólidos pueden contener, además de cloro, oxígeno (el cual se emplea normalmente en exceso estequiométrico en tales procedimientos), haluros metálicos sin reaccionar, gases inertes (con inclusión de nitrógeno) y/o los productos de combustión de un gas tal como monóxido de carbono o un hidrocarburo gaseoso que pueda haberse quemado para suministrar calor a fin de mantener la reacción. El procedimiento de la presente invención es aplicable a tales mezclas gaseosas y a otras mezclas gaseosas que contengan cloro.

15
20
25
30 En tales mezclas gaseosas que contienen cloro normalmente es necesario recuperar el cloro para reutilizarlo y/o para prevenir su descarga a la atmósfera. Hasta ahora, la recuperación se ha realizado por compresión y enfriamiento de la mezcla de gases después de la aplicación de etapas de purificación apropiadas, haciendo volver así el cloro a la fase líquida para su almacenamiento y reutilización. Un procedimiento alternativo para la recuperación del cloro se describe en la Patente Británica 1.274.710, en la que el cloro se absorbe en tetracloruro de titanio líquido, almacenándose como solución en el mismo y recupe

1 rándose cuando se requiera por desorción del tetracloruro
de titanio en condiciones apropiadas de temperatura y pre-
sión.

5 La operación de los procedimientos previamente
utilizados implica altos costes operativos, y constituye un
objeto de la presente invención proporcionar un procedimien-
to por el cual se reducen dichos costes.

10 De acuerdo con ello, la presente invención es un
procedimiento para la recuperación de cloro a partir de ga-
ses que contienen cloro, que comprende las etapas siguien-
tes:

- 15
- (a) separar de la mezcla gaseosa que contiene clo-
ro, bien sea antes o después de la etapa (b)
siguiente, aquellos gases que, en caso de es-
tar presentes en la mezcla gaseosa en canti-
dad sustancial, formarían sólidos o se licua-
rían con el cloro en las etapas subsiguientes
del procedimiento;
- 20
- (b) comprimir la mezcla gaseosa que contiene clo-
ro;
- (c) enfriar la mezcla gaseosa comprimida en un
cambiador de calor de corrientes múltiples a
una temperatura inferior al punto de rocío
del cloro en la mezcla gaseosa pero no infe-
rior a -101°C , produciéndose así un gas que
contiene cloro líquido;
- 25
- (d) retirar la mezcla gaseosa enfriada del cam-
biador de calor y separar las fases líquida
y gaseosa presentes en la mezcla;
- 30
- (e) recircular el cloro de (d) por separado a tra-

1 vés del cambiador de calor y recuperar así el clo
ro para su almacenamiento o reutilización;

5 (f) hacer circular el gas enfriado y separado proce
dente de la etapa (d) a través del cambiador de
calor, retirar el gas caliente resultante, enfriar
externamente el gas a una temperatura inferior a
la obtenida en la etapa (c) anterior pero no in
ferior a -101°C , y recircular después de ello el
gas enfriado a través del cambiador de calor an
tes de su descarga y/o reutilización;

10 (g) hacer pasar a través del cambiador de calor una
mezcla de una composición predeterminada de gas
y líquido procedente de la etapa (d) anterior,
retirar la mezcla gaseosa caliente resultante del
15 cambiador de calor, comprimir la mezcla caliente
y, o bien mezclarla con el gas de entrada que
contiene cloro como en la etapa (a) anterior, o
hacer volver la mezcla de gases comprimida por
separado al separador de fases gas/líquido de la
etapa (d) anterior pasando por el cambiador de
20 calor de corrientes múltiples en el que se en
fría la mezcla de gases.

25 Como se ha indicado previamente, el procedimien
to de la presente invención se puede aplicar a cualquier
mezcla de gases que contenga cloro, pero se expondrá aquí
con referencia particular a los gases residuales del proce
dimiento del cloruro para la producción de dióxido de ti
tanic pigmentario. Por el término "gases residuales" se co
30 noce la mezcla de gases que queda después de la separa
ción de los sólidos, principalmente TiO_2 , a partir de los

1 gases que salen del reactor en el que se ha oxidado el tetracloruro de titanio.

5 Tales gases se tratan para eliminar aquellos gases que, si están presentes en cantidades sustanciales, es probable que formen sólidos y/o que puedan licuarse con el cloro, en las etapas subsiguientes del procedimiento. Tales gases son normalmente aquéllos que forman sólidos a las temperaturas reducidas y/o las presiones elevadas a las que se someten los gases durante la recuperación. Por ejemplo, el

10 dióxido de carbono formará probablemente un sólido, y los vapores de haluros metálicos tales como los de tetracloruro de titanio, en caso de estar presentes, pueden causar también problemas y, en tal caso, deben ser separados. Estos gases se pueden separar por técnicas convencionales, por ejemplo el dióxido de carbono por técnicas de absorción conocidas, y los vapores de haluros metálicos pueden, por ejemplo, separarse por lavado de los gases residuales con cloro líquido. Otros gases que pueden licuarse con el cloro en el procedimiento de recuperación incluyen hidrocarburos, por ejemplo propano o propeno.

15

20

En el procedimiento de recuperación es necesario comprimir los gases que contienen cloro, por ejemplo a una presión comprendida dentro del intervalo de 5 a 14, y preferiblemente a una presión comprendida dentro del intervalo de 6,7 a 7,5 bares, absolutos. Esto puede hacerse bien sea antes o después que los gases potencialmente formadores de sólidos y líquidos hayan sido separados de los gases residuales. Se prefiere comprimir los gases antes de la separación de los gases formadores de sólidos y líquidos.

25

30

1 Se prefiere obtener la compresión necesaria por
medio de un compresor de tipo turbo (el cual puede ser del
tipo centrífugo o centrífugo/axial) o bien por medio de un
compresor de tipo tornillo, ya que los compresores de tipo
5 alternativo pueden ocasionar problemas de estabilidad en
las etapas subsiguientes del procedimiento. Es también de-
seable que se evite el contacto entre los gases y los lu-
bricantes.

10 Después de la separación de estos compuestos y la
compresión de la mezcla de gases que contienen cloro, el
gas comprimido se hace pasar a una corriente de un cambia-
dor de calor de corrientes múltiples. Tales cambiadores de
calor de corrientes múltiples son del tipo a través del
cual es posible hacer pasar varios, por ejemplo hasta seis,
15 gases o mezclas de gases diferentes en una relación de in-
tercambio de calor eficiente unos con otros mientras que se
mantienen las corrientes gaseosas físicamente separadas. Ta-
les cambiadores de calor se conocen en la técnica y son
con frecuencia del tipo denominado "de placas y aletas".

20 El intercambiador de calor de corrientes múlti-
ples se hace operar de tal manera que el gas residual com-
primido y purificado se enfríe en el cambiador de calor a
una temperatura inferior al punto de rocío del cloro en la
mezcla gaseosa, pero no a una temperatura inferior a -101°C .
25 Las temperaturas preferidas a las que se enfría el gas es-
tán comprendidas dentro del intervalo de -60°C a -97°C y
particularmente en el intervalo de -85°C a -95°C . Los me-
dios por los cuales se obtiene la temperatura deseada en
el cambiador de calor resultarán evidentes a partir de la
30 descripción que sigue de las etapas subsiguientes del pro-

1 cedimiento.

La mezcla gaseosa enfriada y comprimida que contiene cloro (en la cual la mayor parte del cloro se halla ahora en fase líquida) se retira del cambiador de calor y
5 las fases gaseosa y líquida se separan, por ejemplo en un separador de fases adecuado del tipo "pote de precipitación" mantenido sustancialmente a la presión a que se comprimió inicialmente la mezcla de gases.

La mayor parte del cloro líquido enfriado, por
10 ejemplo a una temperatura comprendida dentro del intervalo de -85°C a -95°C , se retira del separador de fases y se recircula por separado a través del cambiador de calor en contacto de intercambio térmico con el gas residual de entrada comprimido y purificado y, a su vez, se calienta y se
15 convierte así en cloro gaseoso de alta pureza, por ejemplo para uso en la cloración de más material que contenga metal para formar haluro metálico para la oxidación subsiguiente. En el caso del procedimiento "del cloruro" para la producción de dióxido de titanio pigmentario, el cloro se reutiliza
20 normalmente en la cloración de un material titanífero que contiene hierro tal como ilmenita, leucóxeno o rutilo mi
neral a fin de formar tetracloruro de titanio.

Una parte de la fase gaseosa enfriada y comprimi
da procedente del separador de fases se retira también del
25 separador y se hace circular separadamente a través del cam
biador de calor en contacto de intercambio de calor con el gas residual de entrada para contribuir así también al enfriamiento del último gas. La mezcla gaseosa caliente así
30 formada se retira del cambiador de calor, se enfria externa
mente y se hace recircular por separado una vez más a tra-

1 vés del cambiador de calor. La mezcla gaseosa caliente así
producida, o bien se descarga a la atmósfera, después de pu
rificarla si es necesario, o se vuelve a utilizar, antes o
después de su almacenamiento.

5 El gas procedente del separador de fases antes
de entrar en el cambiador de calor está normalmente a una
temperatura comprendida dentro del intervalo de aproximada
mente -60°C a -97°C y preferiblemente a una comprendida en
tre -85°C y -95°C . Durante su circulación a través del cam
10 biador de calor aquél puede calentarse, por ejemplo a una
temperatura comprendida dentro del intervalo de -10°C a
 -50°C . Este gas, después de retirarlo del cambiador de ca
lor, se enfría externamente a una temperatura que es infe
rior a aquélla a la que se enfría el gas residual comprimi
15 do y purificado en su paso a través del cambiador de calor,
pero, una vez más, la temperatura del gas enfriado no debe
ser inferior a -101°C antes de recircular a través del cam
biador de calor previamente a su descarga o reutilización.

El medio preferido para enfriar externamente el
gas es un turbo-expansor. Tales dispositivos se conocen en
20 la técnica anterior para el enfriamiento de gases compri
midos. Durante el enfriamiento, se deja que el gas se ex
panda y, adicionalmente al enfriamiento obtenido de este
modo, puede ser posible recuperar trabajo útil; por ejem
plo, puede utilizarse el turbo-expansor para accionar un
25 compresor de recirculación. El procedimiento de esta inven
ción no está, sin embargo, limitado al uso de un turbo-ex
pansor en el enfriamiento del gas, y pueden emplearse, si
se desea, métodos convencionales de enfriamiento.

30 Además de las corrientes gaseosas recirculadas

1 separadamente a través del cambiador de calor como se ha des-
crito arriba, una mezcla de cloro líquido y su fase gaseosa
asociada procedente del separador se recircula también se-
paradamente a través del cambiador de calor para proporcio-
5 nar al mismo una capacidad adicional de enfriamiento. La com-
posición de la mezcla cloro/gas que se hace pasar a través
del cambiador de calor dependerá en cierta proporción de la
presión a la que se introduzca esta mezcla en el cambiador
de calor. Por ejemplo, a presiones comprendidas en el inter-
10 valo de 1,3 a 2,5 bares absolutos es conveniente que la mez-
cla contenga entre aproximadamente 55% y 75% en volumen de
cloro. Se prefiere introducir la mezcla cloro/gas en el cam-
biador de calor a una presión comprendida dentro del inter-
valo de 1,5 a 2,0 bares absolutos y asegurarse de que el
15 contenido de cloro de la mezcla está comprendido dentro del
intervalo de 60% a 70% en volumen.

La mezcla cloro/gas se calienta, por supuesto, en
el cambiador de calor (contribuyendo de este modo al enfria-
miento del gas residual de entrada comprimido y purificado)
20 y se retira de dicho cambiador de calor en forma de una mez-
cla de gases. Esta mezcla puede, si se desea, recomprimirse
y mezclarse con gas residual de nuevo aporte a tratar, bien
sea antes o después de la purificación y compresión del gas
residual, y se hace pasar con éste último a través del cam-
25 biador de calor para separarse una vez más en sus fases di-
ferenciadas. Alternativamente, la mezcla gaseosa puede com-
primirse y recircularse separadamente a través del cambia-
dor de calor al separador de fases en el que se separa de
nuevo en fases líquida y gaseosa.

30 El dibujo diagramático que acompaña a esta memo-

1 ria descriptiva muestra una realización del procedimiento de la presente invención.

5 El gas residual comprimido y purificado que contiene cloro pasa por la tubería (1) al cambiador de calor (2) de corrientes múltiples y continúa por separado a lo largo del canal (3) del cambiador de calor en el que aquél está en contacto de intercambio de calor eficiente con los canales (4), (5), (6) y (7) a través de los cuales pasan otras corrientes gaseosas, como se describe a continuación.

10 Durante su paso por (3), el gas se enfría y se forma cloro líquido. La mezcla pasa al separador de fases (8) en el que se separan fases líquida y gaseosa.

15 El cloro líquido procedente del separador de fases pasa al canal (4) en el que aquél se calienta y se vaporiza, pasando luego al almacenamiento (no representado).

20 El gas comprimido y enfriado procedente del separador de fases pasa por el canal (5) y se calienta antes de ser enviado por la tubería (9) al turbo-expansor (10) en el cual se deja que el gas se expanda, como consecuencia de lo cual se enfría. A medida que se expande el gas se realiza un trabajo mecánico y el rodete (11) de la turbina entra en rotación, pudiendo utilizarse para accionar una soplante de gases (no representada). El gas enfriado pasa por la tubería (12) al canal (6) del cambiador de calor antes de descargarse a través de la tubería (13). Una parte del líquido y del gas del separador de fases se retiran por las tuberías (14) y (15), se mezclan y se suministran al canal (7) del cambiador de calor antes de ser retirados por la tubería (16), comprimidos en el compresor (17), enfriados en el refrigerante (18) y mezclados con el gas residual de

25

30

1 entrada comprimido y purificado en la tubería (1) antes de volver al cambiador de calor a través del canal (3).

Ejemplo

5 El gas residual procedente del procedimiento "del cloruro" para la producción de dióxido de titanio pigmentario tiene las propiedades siguientes:

(a) Presión	1,035 bares (absolutos)
(b) Temperatura	40°C
(c) Análisis:	Cl ₂ 66,15%
	O ₂ 26,05%
	Gases inertes 7,8 %

15 El gas se comprime a 7,0 bares absolutos en un compresor centrífugo y se enfría en un cambiador de calor de corrientes múltiples a -90°C, a cuya temperatura aproximadamente el 99% de su contenido de cloro se condensa en la fase líquida. La mezcla se transfiere después a un separador de fases.

20 La mayor parte de la fase líquida (constituida principalmente por cloro) se separa y su presión se reduce a aproximadamente 1,25 bares absolutos antes de hacerla pasar a través del cambiador de calor. El cloro gaseoso resultante, moderadamente caliente, se envía luego al almacenamiento después de su compresión ulterior.

25 La mayor parte de la fase gaseosa procedente del separador de fases (principalmente oxígeno, gases inertes, y algo de cloro) se recircula a través del cambiador de calor y se retira del mismo a aproximadamente -32°C antes de

30

1 pasar a un turbo-expansor en el que la presión del gas se
reduce a aproximadamente 1,4 bares absolutos y su tempera
tura se reduce a aproximadamente -97°C . La expansión del
gas en el turbo-expansor puede producir trabajo útil, por
5 ejemplo en el accionamiento de una soplante de gases. El
gas frío procedente del turbo-expansor se recircula nueva
mente a través del cambiador de calor antes de ser descar
gado del mismo.

Se produce una mezcla de cloro líquido y fase ga
10 seosa fría procedente del separador de fases, siendo la pro
porción de los dos componentes 1,94 : 1,0, y siendo la pre
sión de la mezcla aproximadamente 1,9 bares absolutos. La
mezcla gaseosa fría resultante se recircula a través del
cambiador de calor, se recupera del mismo, se comprime, se
15 enfría, se mezcla con gas residual de entrada de nuevo apor
te comprimido, y se suministra al cambiador de calor de co
rrientes múltiples como se ha descrito previamente.

20 Cuando se compara con el procedimiento descrito
en la Patente Británica 1.274.710, se calcula que en una
operación en escala comercial los costes operativos de la
presente invención pueden ser menores que el 50% de los im
plicados en el procedimiento de la Patente Británica
1.274.710 y puede obtenerse una reducción mayor todavía en
tales costes por el procedimiento de la presente invención
25 cuando se compara con los costes operativos de los procedi
mientos de compresión/refrigeración previamente utilizados
para la recuperación de cloro.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la recuperación de cloro a partir de gases que contienen cloro que comprende las etapas siguientes: (a) separar de la mezcla gaseosa que contiene cloro, bien sea antes o después de la etapa (b) siguiente, aquellos gases que, en caso de estar presentes en la mezcla gaseosa en cantidad sustancial, formarían sólidos o se licuarían con el cloro en las etapas subsiguientes del procedimiento; (b) comprimir la mezcla gaseosa que contiene cloro; (c) enfriar la mezcla gaseosa comprimida en un cambiador de calor de corrientes múltiples a una temperatura inferior al punto de rocío del cloro en la mezcla gaseosa pero no inferior a -101°C , produciéndose así un gas que contiene cloro líquido; (d) retirar la mezcla gaseosa enfriada del cambiador de calor y separar las fases líquida y gaseosa presentes en la mezcla; (e) recircular el cloro de (d) por separado a través del cambiador de calor y recuperar así el cloro para su almacenamiento y/o reutilización; (f) hacer circular el gas enfriado y separado procedente de la etapa (d) a través del cambiador de calor, retirar el gas caliente resultante, enfriar externamente el gas a una temperatura inferior a la obtenida en la etapa (c) anterior

1 pero no inferior a -101°C , y recircular después de ello el
gas enfriado a través del cambiador de calor antes de su des
carga y/o reutilización; (g) hacer pasar a través del cam-
biador de calor una mezcla de composición predeterminada de
5 gas y líquido procedente de la etapa (d) anterior, retirar
la mezcla gaseosa caliente resultante del cambiador de ca-
lor, comprimir la mezcla caliente y, o bien mezclarla con
el gas de entrada que contiene cloro como en la etapa (a)
anterior, o hacer volver la mezcla comprimida por separado
10 al separador de fases gas/líquido de la etapa (d) pasando
por el cambiador de calor de corrientes múltiples, en el
que se enfría la mezcla.

15 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1ª, en el que los gases que contienen cloro son ga-
ses residuales procedentes del procedimiento del cloruro pa-
ra la producción de dióxido de titanio.

20 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1ª ó 2ª, en el que los gases que contienen cloro se
tratan como en la etapa (a) para separar dióxido de carbono,
vapores de haluros metálicos, y/o un hidrocarburo gaseoso.

25 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla ga-
seosa que contiene cloro se comprime en la etapa (b) a una
presión comprendida en el intervalo de 5 a 14 bares absolu-
tos.

30 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 4ª, en el que la mezcla gaseosa que contiene cloro
se comprime a una presión comprendida en el intervalo de
6,7 a 7,5 bares absolutos.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera

1 de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla ga
seosa que contiene cloro se comprime en la etapa (b) antes
de la separación de los gases potencialmente formadores de
sólidos o líquidos.

5 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla ga
seosa comprimida que contiene cloro de la etapa (c) se en-
fría en el cambiador de calor a una temperatura comprendida
en el intervalo de -60°C a -97°C .

10 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 7ª, en el que la mezcla gaseosa se enfría a una tem-
peratura comprendida en el intervalo de -85°C a -95°C .

15 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas enfria
do y separado citado en la etapa (f), antes de entrar en el
cambiador de calor, está a una temperatura comprendida en
el intervalo de -60°C a -97°C .

20 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 9ª, en el que el gas está a una temperatura com-
prendida en el intervalo de -85°C a -95°C .

25 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas enfria
do y separado se calienta en la etapa (f) a una temperatura
comprendida en el intervalo de -10°C a -50°C antes de reti-
rarlo del cambiador de calor.

30 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas retira
do del cambiador de calor en la etapa (f) se enfría en un
turbo-expansor.

13ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera

1 de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla
gas/líquido de la etapa (g), antes de su introducción en el
cambiador de calor, está a una presión comprendida en el in-
tervalo de 1,3 a 2,5 bares absolutos y contiene entre 55% y
5 75% en volumen de cloro.

14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 13ª, en el que la mezcla gas/líquido está a una pre-
sión comprendida en el intervalo de 1,5 a 2 bares absolutos
y tiene un contenido de cloro comprendido en el intervalo de
10 60% a 70% en volumen.

15ª.- Un procedimiento para la recuperación de clo-
ro de gases que contienen cloro.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, representado en los dibujos que se acompañan y para
15 los fines que se han especificado.

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

Madrid, 08. MAR 1977

P.A. Fernando de Elzaburo
Por Feder

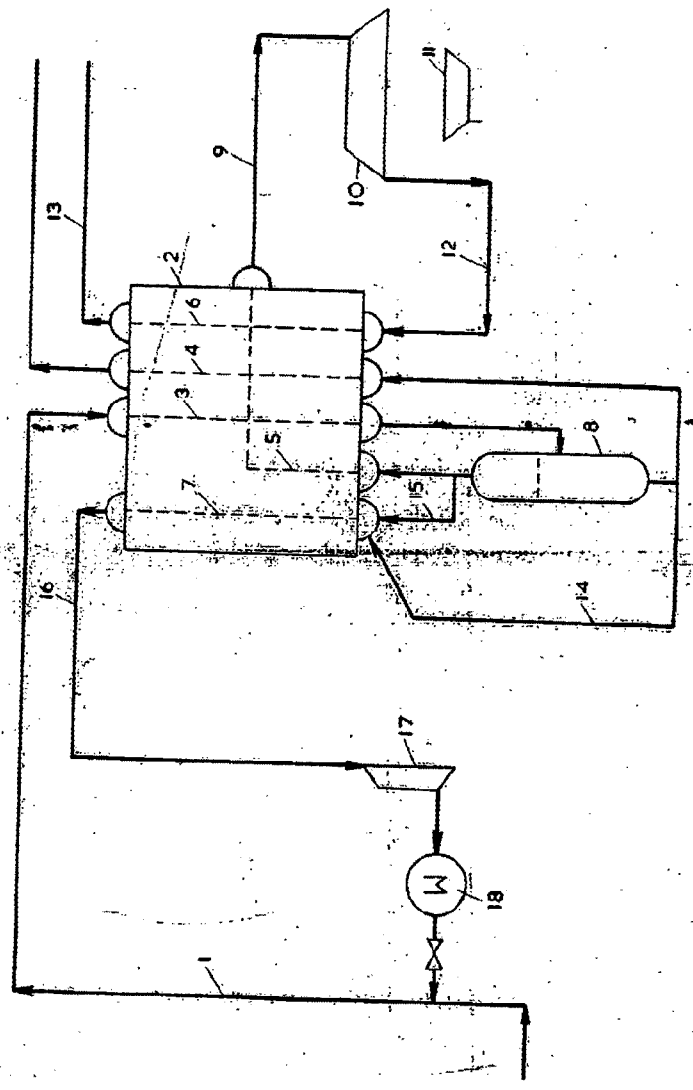
25

30

EBL. -

9-65063

TRIZBE GROUP LIMITED



Ferruccio de Elaburo
Per. 1980