

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria e Junta.

(10) ES	(17) NUMERO	(16) A1
(21)	473.058	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	4-9-1978	

20 FEB. 1979

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
77/27045	5-9-1977	Francia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01D	

(74) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION SELECTIVA DE CLORO Y DE ANHIDRIDO CARBONICO DE UNA MEZCLA GASEOSA"

(71) SOLICITANTE (S)
SOLVAY & CIE (S.77/27)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
33, Rue du Prince Albert, B-1050 Bruselas, Bélgica

(72) INVENTOR (ES)
Léon NINANE y Louis BOURGEOIS

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.759)

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de recuperación selectiva de cloro y de anhídrido carbónico de mezclas gaseosas que contienen cloro y anhídrido carbónico.

5 Es sabido que el cloro obtenido por electrolisis de las soluciones acuosas de cloruro de metal alcalino contiene generalmente, como impurezas principales, anhídrido carbónico, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y agua. Su licuefacción va acompañada de la formación de una mezcla gaseosa
10 residual, rica en anhídrido carbónico y que contiene todavía un poco de cloro así como hidrógeno y aire. Generalmente, esta mezcla gaseosa residual contiene todavía un contenido demasiado alto de cloro para poder ser expulsada como tal a la atmósfera.

15 Se han propuesto diversos procedimientos para desclorar las mezclas gaseosas residuales de la licuefacción del cloro y permitir su expulsión a la atmósfera. Estos procedimientos conocidos implican particularmente la absorción del cloro en agua, una solución de tetracloruro de carbono
20 o una solución de hidróxido de metal alcalino (Chlorine, its manufacture, properties and uses, J.S. Sconce, Rheinhold Publishing Corporation, 1962, página 124). Se ha propuesto también quemar el cloro de la mezcla gaseosa residual en presencia de hidrógeno, para formar ácido clorhídrico que
25 se almacena con vistas a una utilización ulterior, que puede ser la acidificación de una salmuera destinada a las células de electrolisis (obra citada, págs. 133 y 139).

Todos estos procedimientos conocidos presentan sin embargo la desventaja de no permitir la recuperación selectiva y la valorización del anhídrido carbónico, que

está presente generalmente en cantidad importante en la mezcla gaseosa residual de la licuefacción del cloro.

La invención pone remedio a este inconveniente de los procedimientos conocidos.

5 En consecuencia, la invención hace relación a un procedimiento de recuperación selectiva de cloro y de anhídrido carbónico de una mezcla gaseosa que contiene cloro y anhídrido carbónico, según el cual se somete la mezcla gaseosa a una combustión en presencia de hidrógeno, de tal ma-
10 nera que se convierte el cloro en cloruro de hidrógeno, se separa el cloruro de hidrógeno por absorción en una solución acuosa de cloruro de metal alcalino, y se recoge un gas residual que contiene anhídrido carbónico.

 En el procedimiento de acuerdo con la invención,
15 los contenidos respectivos en cloro y en anhídrido carbónico de la mezcla gaseosa a tratar no son críticos. La mezcla gaseosa puede contener eventualmente otros componentes tales como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y/o agua.

 La cantidad de hidrógeno utilizada debe ser suficiente para reaccionar con la totalidad del cloro y del oxígeno de la mezcla gaseosa, formando cloruro de hidrógeno y eventualmente agua. En la práctica, se utiliza por tanto generalmente un exceso de hidrógeno con relación a la cantidad estequiométricamente necesaria para consumir la totalidad
20 del cloro y del oxígeno eventual, presentes en la mezcla gaseosa. En general, el exceso de hidrógeno no sobrepasa el 100% de la cantidad estequiométrica.

 El hidrógeno se puede utilizar en la forma molecular no combinada. Puede utilizarse también, como variante,
25 hidrógeno en forma de hidrocarburos, con preferencia no

sustituídos. Se utilizan con preferencia a este efecto hidrocarburos gaseosos a la presión atmosférica y a la temperatura ordinaria, particularmente hidrocarburos alifáticos saturados tales como metano, etano, propano o butano.

5 La utilización de hidrocarburos es interesante, cuando se desea recuperar una cantidad suplementaria de anhídrido carbónico. En este caso particular, puede ser necesario admitir un complemento de oxígeno durante la combustión, para convertir la totalidad del carbono del hidrocarburo en anhídrido carbónico.

10 La solución acuosa de cloruro de metal alcalino tiene como función absorber el cloruro de hidrógeno del gas resultante de la combustión, de tal manera que se libere un gas residual exento de cloruro de hidrógeno y que
15 contiene la totalidad del anhídrido carbónico presente en la mezcla gaseosa original.

 El tratamiento del gas de combustión con la solución acuosa puede realizarse por cualquier medio conocido en sí, por ejemplo por circulación del gas y de la solución
20 en contracorriente en una columna de absorción de relleno o de platos.

 El caudal de la solución acuosa de cloruro de metal alcalino debe ser suficiente para absorber la totalidad del cloruro de hidrógeno presente en el gas de combustión. Dicho caudal depende de diversos factores, entre los
25 cuales se pueden citar el caudal de gas a tratar, su contenido en cloruro de hidrógeno y las características constructivas de la columna de absorción.

 El gas residual recogido después del tratamiento con la solución acuosa está exento de cloruro de hidrógeno

y de cloro, pero contiene sensiblemente la totalidad del anhídrido carbónico que estaba presente en la mezcla gaseosa de origen. Puede utilizarse como fuente de anhídrido carbónico en diversos procedimientos de carbonatación. Encuentra particularmente una aplicación interesante como fuente de anhídrido carbónico en el procedimiento de fabricación de la sosa al amoniaco.

De acuerdo con la invención, el gas residual del tratamiento del gas de combustión con la solución acuosa de cloruro de metal alcalino, halla una aplicación particularmente interesante como fuente de anhídrido carbónico para la carbonatación de las soluciones acuosas de hidróxido de sodio obtenidas por electrolisis de salmueras de cloruro de sodio en células con cátodo de mercurio, de diafragma o de membrana de permeabilidad selectiva. Puede ser utilizado ventajosamente como fuente de anhídrido carbónico en los procedimientos de fabricación de carbonato de sodio descritos en las patentes españolas nºs 429.314, 456.054 y 464.828 y en la solicitud de patente española nº 468.165, todas ellas a nombre de la Sociedad Solicitante.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la solución acuosa de cloruro de metal alcalino recogida después del tratamiento del gas de combustión es ácida. De acuerdo con la invención, esta solución ácida encuentra una aplicación interesante como salmuera de alimentación de las células de electrolisis, en particular de las células con cátodo de mercurio, de diafragma o de membrana de permeabilidad selectiva para la producción de cloro.

La invención presenta la ventaja de proporcionar un procedimiento que asegura una descloración eficaz y eco-

mónica de las mezclas gaseosas residuales que contienen cloro y anhídrido carbónico, permitiéndose la valorización del cloro y del anhídrido carbónico contenidos en estas mezclas gaseosas.

5 Particularidades y detalles de la invención se deducirán de la descripción siguiente de la figura única del dibujo adjunto que representa, a título de ejemplo, el esquema de una forma de realización del procedimiento según la invención.

10 Se ha representado en 1, en la figura adjunta, una célula de electrolisis para la producción de cloro. Dicha célula comprende una cámara anódica 2 que contiene un ánodo 3 y una cámara catódica 4 que contiene un cátodo 5, separadas por un diafragma permeable 6 de un material inerte, generalmente de amianto.

15 Durante la electrolisis, se aplica una diferencia de potencial positiva entre el ánodo 3 y el cátodo 5, se introduce de manera continua una salmuera de cloruro de sodio 7 en la cámara anódica y se extrae simultáneamente y de modo continuo cloro gaseoso 8 fuera de la cámara anódica 2 e hidrógeno 9 así como una salmuera cáustica 10 fuera de la cámara catódica 4. El funcionamiento de una célula de electrolisis de este tipo ha sido descrito ampliamente en la bibliografía ("Chlorine, its manufacture, properties and
20 uses", J.S. Sconce, Rheinold Publishing Corporation, 1962, pág. 81 a 126).

25 El cloro gaseoso 8 extraído de la cámara anódica 2 se trata a continuación en una instalación 11 conocida en sí, en la cual es sucesivamente enfriado, secado y finalmente licuado. A la salida de la instalación 11 se ex-

trae, por una parte cloro en estado líquido 12 y, por otra parte, una mezcla gaseosa residual 13 que contiene los constituyentes no condensables del gas 8 proveniente de la célula, así como un poco de cloro. De una manera general, la
5 mezcla gaseosa residual 13 contiene principalmente anhídrido carbónico, así como un poco de cloro, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y agua.

De acuerdo con la invención, la mezcla gaseosa residual 13 se introduce en un quemador 14 simultáneamente
10 con un caudal de hidrógeno 15 suficiente para consumir la totalidad del cloro y del oxígeno de la mezcla gaseosa 13 y formar respectivamente cloruro de hidrógeno y agua. El hidrógeno 15 puede tomarse por ejemplo de la corriente de hidrógeno 9 extraída de la célula de electrolisis 1.

15 El gas de combustión 16 que sale del quemador 14 está exento de cloro y de oxígeno; contiene esencialmente cloruro de hidrógeno, anhídrido carbónico, hidrógeno, agua y nitrógeno. Dicho gas se introduce por la base de una columna de absorción de relleno 17 en la que circula en con-
20 tracorriente con una salmuera de cloruro de sodio 18. En la columna 17, la salmuera 18 absorbe progresivamente la totalidad del cloruro de hidrógeno del gas de combustión 16. Se extrae, por la base de la columna, una salmuera ácida 19 y, por el extremo superior de la columna, un gas residual 20
25 con contenido elevado de anhídrido carbónico, pero exento de cloro y de cloruro de hidrógeno. La salmuera ácida 19 se introduce en la cámara anódica 2 de la célula de electrolisis 1, en la cual permite así regular el pH del líquido anódico a un valor óptimo, comprendido por ejemplo entre 2 y

El gas residual 20 con contenido elevado de anhídrido carbónico se introduce como fuente de anhídrido carbónico en una fábrica de sosa al amoniaco 22 conocida en sí, alimentada por la salmuera cáustica 10 extraída de la célula de electrolisis 1. Fábricas de sosa al amoniaco de este tipo y su funcionamiento se describen particularmente en las patentes belgas 621.370 de 13-8-1962 y 677.187 de 1-3-1966, a nombre de la Sociedad Solicitante.

El procedimiento de acuerdo con la invención, esquematizado en la figura del dibujo adjunto, permite, así pues, producir simultáneamente cloro y carbonato de sodio, sin expulsar un gas residual clorado a la atmósfera.

En una forma de realización modificada del procedimiento que acaba de describirse, se puede reemplazar la fábrica de sosa al amoniaco 22 por una fábrica de sosa sin amoniaco, por ejemplo del tipo de la descrita en la solicitud de patente española nº 468.165, a nombre de la Sociedad Solicitante.

En otra forma de realización modificada, no representada, del procedimiento que acaba de describirse, la célula de diafragma 1 se reemplaza por una célula con membrana de permeabilidad selectiva, o por una instalación de electrolisis con cátodo de mercurio. La lejía cáustica producida por la electrolisis está, en este caso particular, exenta de cloruro de sodio. Dicha lejía se carbonata directamente por medio del gas residual 20, por ejemplo para cristalizar carbonato de sodio decahidratado o monohidratado de acuerdo con uno u otro de los procedimientos descritos en las patentes españolas nºs 456.054 y 464.828 y en la solicitud de patente española nº 468.165 a nombre de la Sociedad

Solicitante.

El ejemplo de aplicación que sigue ilustra el procedimiento esquematizado en la figura.

5 En este ejemplo, se ha tratado, aplicando el procedimiento de acuerdo con la invención, una mezcla gaseosa residual 13 de la licuefacción del cloro, producida con un caudal de 188,7 m³ normales/hora y que presentaba la composición siguiente, expresada en porcentaje en moles:

Cl₂: 7%; CO₂ : 20%; H₂ : 3%; aire: 70%.

10 Se ha tratado esta mezcla gaseosa residual 13 en el quemador 14, con un caudal horario de 76,5 m³ normales de hidrógeno, a fin de convertir la totalidad del cloro y del oxígeno de la mezcla gaseosa 13, en cloruro de hidrógeno y en vapor de agua. Se han recuperado del quemador 237,9
15 m³ normales de gas de combustión por hora; este gas se hallaba a una temperatura de 1935°C y presentaba la composición siguiente, expresada en porcentaje en moles:

HCl: 11,1%; CO₂ : 15,7%; H₂ : 6,9%;

N₂ : 44,2%; H₂O : 22,1%.

20 Se ha lavado este gas de combustión con 108,3 m³/h de una salmuera saturada de cloruro de sodio a 25°C. El lavado ha tenido como resultado la absorción de la totalidad del cloruro de hidrógeno del gas de combustión en la salmuera y el calentamiento de ésta en 1,25°C. De este modo se ha recuperado, por una parte una salmuera ácida, caliente (pH próximo a 2) y, por otra parte, un gas residual
25 exento de cloruro de hidrógeno y de oxígeno y que contenía la totalidad del anhídrido carbónico del gas tratado.

Si bien la descripción que precede se ha aplicado al tratamiento de las mezclas gaseosas residuales de la li-

cuefacción del cloro producido por electrolisis, es evidente que la invención se aplica también al tratamiento de otras mezclas gaseosas que contengan a la vez cloro y anhídrido carbónico. La invención encuentra particularmente una aplicación para extraer selectivamente el cloro y el anhídrido carbónico de las mezclas gaseosas resultantes de los procedimientos de obtención de cloruros metálicos por cloración de minerales oxidados, tales como los procedimientos de obtención de tetracloruro de titanio o de zirconio descritos en el tratado "Chlorine, its manufacture, properties and uses", J.S. Sconce, Rheinhold Publishing Corporation, 1962, páginas 761 a 780.

La invención no se limita a la descripción que antecede, pudiendo aportarse numerosas modificaciones a la misma.

20

25

REIVINDICACIONES

5

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:

1^a.- Procedimiento de recuperación selectiva de cloro y de anhídrido carbónico de una mezcla gaseosa que contiene cloro y anhídrido carbónico, caracterizado por el hecho de que se somete la mezcla gaseosa a una combustión en presencia de hidrógeno, de tal manera que se convierte el cloro en cloruro de hidrógeno, se separa el cloruro de hidrógeno por absorción en una solución acuosa de cloruro de metal alcalino y se recoge un gas residual que contiene el anhídrido carbónico.

2^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado por el hecho de que se utiliza una cantidad suficiente de hidrógeno para transformar la totalidad del cloro en cloruro de hidrógeno.

3^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a ó 2^a, caracterizado por el hecho de que la solución acuosa de cloruro de metal alcalino es una salmuera de cloruro de sodio.

4^a.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado por el

06098

30

hecho de que se electróliza la solución acuosa en la que se ha absorbido el cloruro de hidrógeno.

5 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que se trata el gas residual con una salmuera amoniacal para absorber en ella el anhídrido carbónico que contiene aquél.

10 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que se trata el gas residual con una solución acuosa de hidróxido de sodio para absorber en ella el anhídrido carbónico que contiene aquél.

15 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado por el hecho de que la solución acuosa de hidróxido de sodio es una salmuera cáustica.

20 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado por el hecho de que la mezcla gaseosa es una mezcla gaseosa residual de la licuefacción de cloro producido por electrolisis de una salmuera de cloruro de metal alcalino.

25 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado por el hecho de que el hidrógeno se añade en forma de un hidrocarburo.

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª, caracterizado por el hecho de que el hidrocarburo es un hidrocarburo alifático saturado no sustituido.

11ª.- "PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION SELECTIVA DE CLORO Y DE ANHIDRIDO CARBONICO DE UNA MEZCLA GASEOSA".

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

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

Madrid, 15.SET.1978

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Favor,



10

15

20

25

06098
ASN

30

800000

