



Ministero delle Imprese e del Made in Italy
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHE

UIBM

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	101989900096440
Data Deposito	22/12/1989
Data Pubblicazione	22/06/1991

Priorità	8901105
Nazione Priorità	ES
Data Deposito Priorità	

Classifiche IPC

Titolo

PROCEDIMENTO PER IL RECUPERO DI CLORO A PARTIRE DA ACIDO CLORIDRICO
MEDIANTE UN PROCEDIMENTO A CATALIZZATORE TRASPORTATORE ED
APPARECCHIATURA PER LA REALIZZAZIONE DI TALE PROCEDIMENTO.

"PROCEDIMENTO PER IL RECUPERO DI CLORO A PARTIRE DA ACIDO CLORIDRICO MEDIANTE UN PROCEDIMENTO A CATALIZZATORE TRASPORTATORE ED APPARECCHIATURA PER LA REALIZZAZIONE DI TALE PROCEDIMENTO".

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CARBUROS METALICOS, S.A.,

con sede a Barcellona (Spagna)

Depositata il **22 DIC. 1989**

al Nr. **22825A/89**



RIASSUNTO

Il procedimento comprende essenzialmente due fasi:

- una prima fase che consiste nel far passare una corrente gassosa di acido cloridrico attraverso un letto fluidizzato di ossidi di rame e cloruro sodico depositati su un supporto adeguato, essendo attuata in un reattore (11) la reazione dell'acido cloridrico con gli ossidi per formare un cloruro complesso.

- una seconda fase consistente nel far passare il trasportatore catalitico clorurato attraverso un letto fluidizzato di catalizzatore trasportatore che contiene cloruro di rame e sodio, iniettando una miscela di ossigeno ed azoto, realizzando la reazione ossidante in un reattore (21) e liberando cloro dalla massa catalitica mentre il cloruro di rame si converte in ossido di rame, estraendo un fluido continuo di catalizzatore trasportatore che si sviluppa nella prima fase. Un sistema di assorbimento/separazione 47 con tetrafluoruro di carbonio recupera il cloro sviluppato nel reattore (21).



DESCRIZIONE

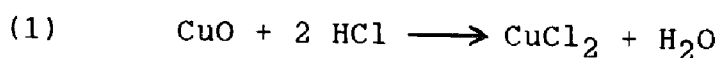
La presente invenzione riguarda un procedimento per il recupero di cloro, a partire da acido cloridrico, utilizzando un catalizzatore trasportatore. Essa riguarda pure l'apparecchiatura per la realizzazione di tale procedimento.

L'acido cloridrico è ottenuto come sottoprodotto in molti processi chimici, ed è raccolto sia in forma gassosa anidra come pure in soluzione acquosa. Il recupero dell'acido cloridrico prodotto in processi di clorurazione è necessario per ragioni ecologiche ed ambientali, tuttavia l'eliminazione in modo economico di tale cloruro di idrogeno ha rappresentato un compito molto difficile che è stato studiato per molti anni.

Il procedimento descritto nella presente invenzione deriva da una nuova tecnologia la cui definizione migliore è quella del sistema di catalizzatore trasportatore. In sforzi precedenti per recuperare cloro a partire da acido cloridrico sono stati sperimentati, con risultati sufficienti ma tuttavia con rilevanti problemi, sistemi di catalizzatori costituiti da un metallo o un gruppo di metalli su supporto di allumina o silice. Tra i problemi presentati da questi metodi rientra l'estrema difficoltà di separare i gas che si sviluppano dal reattore catalitico a causa della presenza simultanea nella corrente gassosa di acido cloridrico, cloro, acqua, ossigeno azoto ed altri prodotti. Inoltre, si è osservato che

il catalizzatore utilizzato, in generale, ha una vita utile relativamente breve perchè, in atmosfera di cloro ed alle temperature richieste perchè la reazione abbia a procedere con velocità economicamente sufficiente, la volatilità dei metalli utilizzati è elevata.

Il procedimento esposto nella presente invenzione differisce dai procedimenti già pubblicati nei quali viene utilizzato un sistema di catalizzatore-trasportatore. Nella tecnica attuale, i metalli utilizzati per realizzare la reazione catalitica sono impregnati in una massa di supporto come allumina, silice o un setaccio molecolare, adeguata per essere utilizzata in forma di letto fluidizzato. La prima reazione viene fatta avvenire in una sequenza di fasi che possono essere riassunte indicando che esse danno luogo al seguente risultato finale:



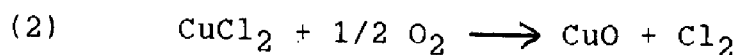
Fase 1: La corrente gassosa di acido cloridrico anidro o contenente acqua e gli idrocarburi che possono essere presenti come impurità, attraversa il letto fluidizzato di ossidi di rame e cloruro di sodio depositati su un supporto opportuno, che si trovano nel rapporto molare 1:1. La reazione viene attuata ad una temperatura compresa fra 100 e 300°C. L'acido cloridrico reagisce con gli ossidi per formare un cloruro complesso, secondo l'equazione teorica. Il letto fluidizzato è mantenuto a temperatura costante tramite un



sistema di scambiatori di calore, disposti nel letto, che estraggono il calore dalla reazione esotermica.

Nella descrizione preferita del procedimento, il calore estratto è utilizzato per generare vapore e migliorare in questo modo l'equilibrio termico totale del procedimento.

Il materiale trasportatore catalitico clorurato viene estratto in modo continuo dal primo reattore cloruratore e condotto ad un secondo reattore, come sarà descritto successivamente nella fase 2.



Fase 2: Il secondo reattore è costituito da un letto fluidizzato di catalizzatore trasportatore che contiene da 1 a 20% di cloruri di rame e sodio, il quale si miscela continuamente con la corrente di materiale similare procedente dal cloruratore. Nel letto fluidizzato in tale reattore ossidatore viene iniettata una miscela di ossigeno ed azoto, il cui contenuto di ossigeno è compreso fra 99% e 10% in volume. Per la reazione di ossidazione, la temperatura migliore è compresa fra 300 e 380°. In queste condizioni, l'ossidazione si verifica rapidamente e dalla massa catalitica si sviluppa cloro libero, mentre il cloruro di rame si trasforma in ossido di rame.

Un flusso continuo di catalizzatore trasportatore che contiene ossidi di rame viene estratto dal secondo reattore (l'ossidatore) ed esso viene diretto al primo reattore (il

cloruratore). Un sistema adeguato di scambio termico è situato nel letto fluidificato dell'ossidatore, e viene utilizzato per innalzare la temperatura al livello appropriato per far sì che la velocità di reazione abbia a risultare sufficientemente elevata. Il sistema scambiatore di calore somministra il calore per la reazione endotermica in modo da mantenere isotermico il sistema trasportatore catalitico.

I paragrafi precedenti descrivono il procedimento basilare considerato. Un diagramma di flusso che illustra detto procedimento è incluso in tale descrizione dell'invenzione.

Molti sono i fattori che devono essere considerati in tale particolare sistema di reazione. Il flusso di gas fuoriuscente dal cloruratore è formato essenzialmente da vapor d'acqua unitamente a gas inerti che possono essere presenti nell'acido cloridrico che è inizialmente entrato. Fondamentalmente in tale fase non si sviluppa cloro e conseguentemente i gas che lasciano il reattore sono facilmente condensati ed eliminati senza pericoli ecologici.

Per quanto riguarda il reattore ossidatore, i gas che fuoriescono dal sistema alla temperatura massima sono formati da cloro libero, ossigeno non reazionato ed azoto originariamente presente. In dipendenza dal modo con cui la reazione viene attuata, piccole quantità di vapor d'acqua possono essere pure presenti nel gas. Naturalmente, il recupero del cloro a partire da questa miscela non è complicato dalla



presenza di acido cloridrico, evitando così difficili problemi di corrosione nel complesso di recupero.

Il flusso completo attraverso il procedimento è rappresentato nel diagramma di flusso. Come si può osservare, i gas che lasciano il reattore di ossidazione passano attraverso un interscambiatore di calore ed un sistema di recupero di calore per consentire di recuperare l'elevata quantità di calore trascinata dai gas caldi.

Questo calore può essere utilizzato per preriscaldare l'aria e l'ossigeno entranti nel reattore di ossidazione oppure, alternativamente, può essere utilizzato per generare vapore ad alta temperatura e pressione che può essere impiegato o nel procedimento stesso oppure per generare elettricità. Una volta che il gas è stato raffreddato a causa di scambio termico sino al livello adeguato, ad esempio fra 70 e 170°C, esso viene ulteriormente raffreddato con un refrigeratore d'aria per ridurre la temperatura sino a 40°C-50°C. La corrente gassosa così raffreddata, che contiene il cloro, è successivamente inviata verso un sistema di assorbimento e separazione utilizzando tetracloruro di carbonio o altro solvente adeguato che assorbe il cloro dal gas e lo concentra nella fase liquida utilizzata come mezzo di assorbimento. Il cloro separato in questa maniera dal gas si libera in una torre di separazione e posteriormente è compresso, raffreddato, condensato e raccolto come cloro liquido.

L'azoto e l'ossigeno nel gas in uscita dell'assorbitore, sono trattati per separare le tracce di cloro che potrebbero essere presenti prima di passare al camino di scarico.

Tale sistema, come descritto, presenta vari vantaggi rilevanti rispetto ad altri sistemi catalitici in una sola fase che sono già stati precedentemente proposti. Questi vantaggi sono i seguenti:

1. La conversione dell'acido cloridrico in cloro può essere attuata in modo tale che abbia ad approssimarsi al 100% invece dell'80-83% che è il livello di conversione raggiunto dai sistemi precedentemente descritti sia nella letteratura tecnica del ramo sia nelle rivendicazioni di brevetti.
2. Il recupero di cloro si semplifica quando il gas che lo contiene è privo di acido cloridrico, come in questo caso.
3. Il gas che lascia il cloruratore è essenzialmente privo di acido cloridrico e di cloro ed è costituito fondamentalmente da vapor d'acqua e da gas inerti che possono essere presenti nell'acido cloridrico in ingresso. Ciò semplifica il sistema in oggetto per il trattamento di tale corrente gassosa.
4. Grazie alla natura del processo in due fasi ed all'impiego del trasporto del catalizzatore per produrre la separazione delle correnti di cloro ed acido cloridrico, il procedimento nel suo complesso è notevolmente meno costoso dei sistemi alternativi che sono stati considerati. La Tabella 1 mostra un bilancio totale di materiali per il procedimento così come

sarebbe realizzato. La Tabella 2 fornisce un costo stimato di tale procedimento per un impianto in grado di produrre 30.000 tonn/anno di cloro liquido a partire da acido cloridrico gassoso, e mostra i vantaggi economici di tale soluzione rispetto ai procedimenti simili che sono stati descritti da altri nella letteratura tecnica e in brevetti.

5. Il procedimento, considerato complessivamente, utilizza un sistema avanzato per l'assorbimento di cloro nei gas di uscita, riducendo così materialmente la quantità di raffreddamento e di freddo necessaria per la condensazione finale del cloro.

6. Poiché i prodotti che escono dai reattori sono, in un caso (cloruratore) costituiti principalmente da acqua e, nell'altro caso (ossidatore), semplicemente da cloro in presenza di ossigeno ed azoto, i materiali da costruzione richiesti per entrambi i reattori e il sistema di recupero possono essere relativamente meno costosi di quanto avrebbero tendenza ad essere se le correnti di uscita dovessero contenere simultaneamente cloro ed acido cloridrico come capita nei sistemi alternativi.

7. L'impiego di un supporto del catalizzatore consente la ricarica in modo continuo del materiale metallico al di sopra del supporto, semplicemente rimuovendo e sostituendo il trasportatore catalitico mentre il procedimento viene svolto in modo continuo. Sono stati riuniti dati sperimentali che mostrano che tale materiale conserva un elevato grado di atti-

vità durante periodi di oltre 10.000 - 20.000 ore di lavoro continuo.

Il sistema tipico del catalizzatore su supporto utilizzato per tale procedimento conterrà cloruro di rame e cloruro di sodio in proporzione mole a mole, disposti su un supporto di allumina, silice o setacci molecolari. Questi materiali devono essere selezionati in modo da avere una superficie totale non inferiore a valori compresi fra 200 e 500 m² per grammo, avendo un diametro dei pori compreso fra 40 e 100 Angstrom. E' stato dimostrato che il cloruro di rame ed il cloruro di sodio così preparati formano, alla temperatura di lavoro, una miscela fusa nella struttura dei pori del catalizzatore, il che aumenta la sua capacità di reagire rapidamente sia con l'acido cloridrico come pure con l'ossigeno in dipendenza dalla reazione concreta che si verifica nella zona di reazione del letto fluidizzato.

Un procedimento per la preparazione del catalizzatore utilizzato in questo sistema è il seguente: il cloruro di rame ed il cloruro di sodio nelle proporzioni adeguate trovate ed in soluzioni sature sono miscelati con il materiale di supporto adeguato. Le proporzioni della miscela sono di un ordine di grandezza tale che il prodotto finale conterrà fra il 5 e il 20% di materiale di rame attivo sul supporto solido. Dopo che il materiale è stato impregnato, esso viene essiccato ad approssimativamente 120° e quindi calcinato a 300°C. La

calcinazione viene attuata in letto fluido utilizzando gas inerte preriscaldato. Come è stato indicato precedentemente, il materiale solido di supporto deve essere selezionato per avere una distribuzione delle dimensioni di particelle adeguata per la fluidizzazione in un'apparecchiatura di fluidizzazione convenzionale. Nella Tabella 3 vengono forniti i valori tipici della distribuzione delle dimensioni delle particelle. Si deve osservare che è necessario includere una rilevante frazione di materiale di piccole dimensioni con valori compresi tra 10 e 100 μ per garantire che il catalizzatore abbia le proprietà di fluidi desiderate quando è agitato da una corrente di gas con una velocità superficiale compresa fra 5 e 200 cm al secondo nelle condizioni esistenti nell'interno del reattore.

CHIAVE DEL DIAGRAMMA DI FLUSSO

- A. Acido cloridrico di alimentazione.
- B. Gas contenente ossigeno.
- C. Gas di supporto per il trasportatore catalitico clorurato (normalmente vapore).
- D. Gas di supporto per il trasportatore catalitico ossidato (normalmente vapore).
- E. Gas in uscita del cloruratore, principalmente vapor d'acqua.
- F. Gas in uscita dell'ossidatore, principalmente cloro con azoto e ossigeno.
- G. Condensa da eliminare.



- H. Gas residuo da eliminare.
- J. Gas privo di cloro in corrispondenza del camino.
- K. Soluzione ricca dell'assorbitore.
- L. Soluzione povera di assorbitore.
- M. Cloro liquido prodotto.
- N. Vapore ricco in cloro da riciclare nell'assorbitore.

1. CLORURATORE

- 11. Reattore del cloruratore (deposito formato da due parti separate da reticelle).
- 12. Ciclone interno.
- 13. Ciclone interno.
- 14. Scambiatore di assorbimento di calore.
- 15. Resistenze di riscaldamento.
- 16. Valvola di regolazione.
- 17. Tubolatura di travaso del supporto di catalizzatore al reattore di ossidazione.

2. REATTORE DI OSSIDAZIONE

- 21. Reattore di ossidazione (deposito formato da due parti separate da reticelle).
- 22. Ciclone interno.
- 23. Ciclone interno.
- 24. Riscaldatore.
- 25. Riscaldatore.
- 26. Valvola di regolazione.
- 27. Tubolatura di travaso del supporto di catalizzatore al

cloruratore.

3. TRATTAMENTO DEL FLUSSO DI USCITA DI GAS DEL CLORURATORE

31. Letto di assorbimento di acido cloridrico

32-33 Scambiatore di calore.

34. Sifone.

4. DEPURAZIONE DEL CLORO CHE ESCE DAL REATTORE DI OSSIDAZIONE

41-42-43. Scambiatore ad assorbimento di calore.

44. Letto assorbitore di acido cloridrico.

45. Assorbitore di cloro.

46. Refrigeratore dell'assorbitore.

47. Pozzetto del cloro.

48. Refrigeratore dell'assorbente rigenerato

49. Separatore (decantatore) dell'assorbente saturato e
rigenerato

50. Riscaldatore dell'assorbente saturato di cloro.

51. Pompa per la ricircolazione del materiale assorbente
rigenerato.

52. Colonna di frazionamento.

53. Pompa di riflusso.

54. Condensatore di riflusso.

55. Compressore del cloro.

56. Gruppo di refrigerazione (liquefattore).

57. Deposito di cloro.

TABELLA I

Bilancio stimato dei materiali

- Basi: 1) Produzione di 100 tonnellate metriche al giorno
 2) Lettere chiave riferite al diagramma di flusso
 3) Tutte le quantità fornite in tonn/giorno

No.flusso	HCl di alimen- tazione	O ₂ (contenuto nel gas)	Gas uscente dal cloruratore	Gas uscente dall'ossi- datore	Condensatore
Lettera chiave	A	B	E	F	G
Componenti:					
HCl	104	-	-	-	-
H ₂ O	15	-	42	-	42
O ₂	-	60	-	37	-
N ₂	-	12	-	12	-
Cl ₂	-	-	-	100	-
Totali	119	72	42^(a)	149^(b)	42^(c)

No. flusso	(Cloro produzione)	
Lettera chiave	J	H
Componenti		
HCl	-	-
H ₂ O	-	-
O ₂	37	-
N ₂	12	-
Cl ₂	-	100
Totali	49	100

- Note: a) può contenere piccole quantità di HCl e O₂;
 b) può contenere piccole quantità di H₂O;
 c) L'HCl presente viene eliminato se preliminarmente trattato.





Tabella 2
Confronto dei costi del procedimento

BASI: 30.000 tonnellate metriche all'anno di produzione di cloro liquido

Dati economici da fonti pubblicate di HCl supposta la possibilità a costo zero

Procedi- mento	ELETTROLISI UHDE	KELCLORO	SHELL	MTCHLOR MITSUI	TRASPORTATORE CATALITICO
Costi					
Capitale					
Milioni \$	16	13	12	11	9
Agenti chimici					
\$/ton.	2	6	4	4	4
Mantenimento					
\$/ton	50	30	25	22	20
Costo fisso					
\$/ton	80	65	60	55	45
TOTALE					
\$/Ton	132	101	89	81	69

Note: Gli agenti chimici includono il costo del catalizzatore,

l'energia elettrica 0,06 \$/Kwh, vapore a 6 \$ per 1000 libbre.



TABELLA 3

Distribuzione delle dimensioni delle particelle nel processo
a trasportatore catalitico

Dimensioni medie delle particelle	40-80 (μ)
Area superficiale	200-700 m ² /g
Dimensioni pori	40-200 A (angstrom)

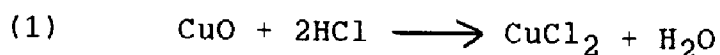
DIMENSIONI DELLE PARTICELLE (μ)	PROPORZIONI IN PESO (%)
15-30	3-8
30-40	5-16
40-50	12-22
50-60	16-28
60-80	10-26
80-120	3-8

* * * * *

RIVENDICAZIONI

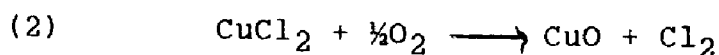
1. Procedimento per il recupero di cloro a partire da acido cloridrico tramite un processo a catalizzatore trasportatore, che comprende essenzialmente due fasi:

- una prima fase consistente nel far passare una corrente gassosa di acido cloridrico anidro o contenente acqua e gli idrocarburi che possono essere presenti, attraverso un letto fluidificato di ossidi di rame e cloruro sodico depositati su un supporto adeguato, che sono nel rapporto molare 1:1, attuando la reazione dell'acido cloridrico con gli ossidi per formare un cloruro complesso secondo l'equazione:



ad una temperatura compresa fra 100 e 300°C, mantenendo il letto fluidizzato ad una temperatura costante

- una seconda fase consistente nel far passare il materiale trasportatore catalitico clorurato procedente dalla prima fase attraverso un letto fluidizzato di catalizzatore trasportatore che contiene da 2 a 20% di cloruro di rame e sodio, iniettando una miscela di ossigeno ed azoto, con un contenuto di ossigeno compreso fra 99% e 10% in volume, la reazione ossidante essendo realizzata ad una temperatura fra 300 e 380°C, e liberando cloro dalla massa catalitica mentre il cloruro di rame è convertito in ossido di rame secondo l'equazione:



estraendo da tale seconda fase un flusso continuo di catalizzatore trasportatore che viene inviato nella prima fase.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il calore generato nella seconda fase di ossidazione è sfruttato nella prima fase di clorurazione.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di comprendere perlomeno due fasi di contatto in serie nella prima fase di clorurazione tra l'acido cloridrico gassoso ed il trasportatore catalitico ed inoltre due fasi di contatto nella seconda fase di ossidazione tra il gas contenente ossigeno ed il trasportatore catalitico che ha già assorbito acido cloridrico, garantendo così la conversione totale dell'acido cloridrico nella prima fase di clorurazione e l'utilizzazione più efficiente dell'ossigeno nella seconda fase di ossidazione.

4. Apparecchiatura per la realizzazione del procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto di comprendere essenzialmente perlomeno due reattori, un primo reattore (11) cloruratore in cui viene attuata la prima fase di clorurazione ed un secondo reattore (21) di ossidazione nel quale viene realizzata la seconda fase di ossidazione ed uno scambiatore di calore disposto in ciascuno dei letti fluidizzati di ciascun reattore.

5. Apparecchiatura secondo la rivendicazione 4, caratterizzata dal fatto di comprendere un sistema di assorbimento/

separazione (47) con tetracloruro di carbonio o altro solvente adeguato per il recupero di cloro dai gas uscenti dal reattore di ossidazione (21).

6. Apparecchiatura secondo le rivendicazioni 4 e 5, caratterizzata dal fatto di comprendere una turbina a gas ed una camera di espansione per utilizzare il calore generato nel reattore cloruratore (11) come sorgente dell'energia necessaria per far sì che il gas ricco di ossigeno abbia ad agire come agente fluidificante entro il reattore di ossidazione (21).

7. Apparecchiatura secondo le rivendicazioni 4 e 5, caratterizzata dal fatto di comprendere cicloni interni (22, 23) disposti in maniera tale che la polvere raccolta nel ciclone passa direttamente alla tubolatura di uscita dei materiali solidi nel fondo dei reattori (11, 21) minimizzando così l'accumulo di polvere fine in circolazione entro il sistema del reattore.

Il Mandatario:

- ~~Dr. Ing. Guido MODIANO~~ -



