



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 488**

51 Int. Cl.:
C01B 7/04 (2006.01)
B01J 8/18 (2006.01)
B01J 8/24 (2006.01)
B01J 8/34 (2006.01)
B01J 19/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07803556 .5**
96 Fecha de presentación : **19.09.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2066583**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.06.2009**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de cloro en un reactor de lecho fluidizado.**

30 Prioridad: **19.09.2006 EP 06120886**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.04.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Seidemann, Lothar;**
Karches, Martin;
Stützer, Dieter;
Sesing, Martin;
Schubert, Olga y
Urtel, Heiko

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 356 488 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtencion de cloro en un reactor de lecho fluidizado.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de cloro según el procedimiento de Deacon en un reactor de lecho fluidizado, conduciéndose una mezcla de reacción gaseosa, que contiene cloruro de hidrógeno y oxígeno, sobre un catalizador heterogéneo, en forma de partículas, que forma un lecho fluidizado, de abajo hacia arriba.

10 Como es sabido, se denomina procedimiento de Deacon el procedimiento patentado en el año 1868 por el químico Inglés Henry Deacon para la obtención de cloro mediante oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno. La reacción es exotérmica, con una entalpía de reacción de -114,8 kJ/mol, y es una reacción de equilibrio, es decir, la reacción no se desarrolla completamente, aumentando la conversión de equilibrio con temperatura creciente. No obstante, para garantizar una velocidad de reacción suficiente para aplicaciones industriales es necesario aumentar la temperatura de reacción al menos a 450°C. No obstante, los catalizadores a base de cobre encontrados por Deacon no son estables a estas temperaturas.

15 Por lo tanto, existen numerosos perfeccionamientos, en especial para catalizadores con actividad elevada a la temperatura más reducida posible. Entre estos cuentan, a modo de ejemplo, catalizadores a base de cromo, obtenidos mediante calcinación de un compuesto, que se obtiene por su parte mediante reacción de nitrato de cromo, cloruro de cromo y la sal de cromo de un ácido orgánico con amoniaco, o mediante calcinación de la mezcla del compuesto y un compuesto de silicio, preferentemente a una temperatura por debajo de 800°C, como se describe en la US 4 828 815.

20 Otros catalizadores efectivos a bajas temperaturas se basan en compuestos de rutenio, en especial cloruro de rutenio, preferentemente a partir de un soporte, como se describe, a modo de ejemplo, en la GB-B 1 046 313. Otros catalizadores basados en rutenio para el procedimiento de Deacon son catalizadores soporte de óxido de rutenio o catalizadores soporte del tipo óxido mixto de rutenio, ascendiendo el contenido en óxido de rutenio a un 0,1 hasta 20 % en peso, y el diámetro medio de partícula de óxido de rutenio a 1,0 hasta 10,0 nm, correspondientemente a la DE-A 197 48 299.

25 El empleo de un reactor de lecho fluidizado para la puesta en práctica de la reacción de Deacon bajo empleo de compuestos de cobre soportados como catalizador se describe en J. T. Quant et al.: The Shell Chlorine Process, publicado en The Chemical Engineer, July/August 1963, páginas CE 224-CE 232.

30 La WO 2005/092488 A da a conocer un procedimiento para la obtención de cloro en un reactor de lecho fluidizado, en el que una mezcla de reacción gaseosa, que contiene cloruro de hidrógeno y oxígeno, recorre de abajo hacia arriba un catalizador heterogéneo en forma de partículas, que forma el lecho fluidizado. En el lecho fluidizado está dispuesto un plato separador, que divide el lecho fluidizado en dos células dispuestas verticalmente en el reactor de lecho fluidizado. El plato separador es permeable a gases, y presenta orificios que garantizan un intercambio de catalizador heterogéneo, en forma de partículas, en sentido vertical.

35 Por consiguiente, era tarea de la invención poner a disposición un procedimiento para la puesta en práctica del procedimiento de Deacon en un reactor de lecho fluidizado, según el cual se puede conseguir un rendimiento y una selectividad mejorados.

40 La solución consiste en un procedimiento para la obtención de cloro en un reactor de lecho fluidizado, recorriendo de abajo hacia arriba una mezcla de reacción gaseosa, que contiene cloruro de hidrógeno y oxígeno, un catalizador heterogéneo en forma de partículas que forma un lecho fluidizado, que está caracterizado porque en el lecho fluidizado están dispuestos elementos de inserción, que dividen el lecho fluidizado en una pluralidad de células dispuestas horizontalmente, así como una pluralidad de células dispuestas verticalmente en el reactor de lecho fluidizado, con paredes celulares que son permeables a gases, y que presentan orificios que garantizan un índice de intercambio de catalizador heterogéneo en forma de partículas en sentido vertical en el intervalo de 1 a 100 litros/hora por litro de volumen de reactor, y porque los elementos de inserción están configurados como empaquetadura de canales cruzados, con chapas metálicas dobladas, permeables a gases, dispuestas en paralelo respectivamente en sentido vertical en el reactor de lecho fluidizado, capas de metal estirado o tejido, con cantos doblados, que forman superficies de pandeo con un ángulo de inclinación distinto de cero respecto a la vertical, y presentando las superficies de pandeo de chapas metálicas, capas de metal estirado o tejido sucesivas, el mismo ángulo de inclinación, pero con signo opuesto, y formando de este modo células que se limitan en sentido vertical por puntos de estrechamiento entre los cantos doblados.

45 El reactor de lecho fluidizado empleado según la invención presenta, en especial respecto a las propiedades del lecho de residencia, elementos de inserción mejorados, permaneciendo localmente el catalizador heterogéneo en forma de partículas claramente más tiempo, alrededor de aproximadamente 2 potencias decimales o más tiempo, en comparación con la circulación de gas. De este modo se mejora la transferencia de sustancias, y por consiguiente se aumenta el rendimiento.

50 Se descubrió que es esencial dividir el lecho fluidizado por medio de elementos de inserción, tanto en sentido horizontal, como también en sentido vertical en células, es decir, en cavidades rodeadas por paredes celulares, siendo

5 las paredes celulares permeables a gases, y presentando las mismas orificios que permiten un intercambio de producto sólido en el reactor de lecho fluidizado. Además, en las paredes celulares pueden estar previstos orificios que permiten un intercambio de producto sólido en sentido horizontal. Por consiguiente, el catalizador heterogéneo en forma de partículas se puede mover en sentido vertical, y en caso dado también en sentido horizontal a través del reactor de lecho fluidizado, pero es retenido en las células aisladas, en comparación con un lecho fluidizado sin las mismas, garantizándose los índices de intercambio definidos anteriormente.

10 El índice de intercambio se determina mediante el empleo de partículas de producto sólido-marcador con marcaje radioactivo, que se introducen en el sistema de reacción fluidizante, como se describe, a modo de ejemplo, en: G. Reed "Radioisotope techniques for problem-solving in industrial process plants", capítulo 9 ("Measurement of residence times and residence-time distribution"), páginas 112-137, (J. S. Charlton, ed.), Leonard Hill, Glasgow and London 1986 (ISBN 0-249-44171-3). A través del registro de tiempo y espacio de estas partículas con marcaje radioactivo se puede determinar localmente el movimiento de sustancia sólida y deducir el índice de intercambio (G. Reed en: "Radioisotope techniques for problem-solving in industrial process plants", capítulo 11 ("Miscellaneous radiotracer applications", 11.1. "Mixing and blending studies"), páginas 167-176, (J. S. Charlton, ed.), Leonard Hill, Glasgow and London 1986, (ISBN 0-249-44171-3).

15 Mediante la elección selectiva de geometría de células se puede adaptar el tiempo de residencia del catalizador heterogéneo en forma de partículas a la reacción a llevar a cabo en cada caso.

20 Mediante la conexión en serie de una pluralidad, es decir, en especial de 0 a 100, o también de 10 a 50 células por metro de altura de lecho, es decir, en sentido vertical, en sentido de la corriente de gas de abajo hacia arriba a través del reactor, se limita el remezclado, y con ello se mejora la selectividad y el rendimiento. Mediante la disposición adicional de una pluralidad, es decir, de 10 a 100, o también de 10 a 50 células por metro en sentido horizontal en el reactor de lecho fluidizado, es decir, de células que se atraviesan por la mezcla de reacción paralelamente o en serie, se puede adaptar la capacidad del reactor según demanda. Por consiguiente, la capacidad del reactor según la invención no está limitada, y se puede adaptar a la demanda concreta, a modo de ejemplo también para reacciones a escala industrial.

25 Al rodear las células cavidades que alojan el catalizador heterogéneo en forma de partículas, el propio material celular aloja sólo una parte limitada de la sección transversal del reactor de lecho fluidizado, en especial de sólo aproximadamente un 1 a un 10 % de la superficie de sección transversal del reactor de lecho fluidizado, y por lo tanto no conduce a los inconvenientes conocidos en el caso de elementos de inserción del estado de la técnica, vinculados a un revestimiento de sección transversal elevado.

30 Como es habitual, el reactor de lecho fluidizado empleado en el procedimiento según la invención es alimentado con las sustancias de empleo gaseosas desde abajo a través de un distribuidor de gas. Al pasar por la zona de reacción, las sustancias de empleo gaseosas se hacen reaccionar parcialmente en el catalizador heterogéneo en forma de partículas, que se fluidiza mediante la corriente de gas. Las sustancias de empleo transformadas parcialmente afluyen en la siguiente célula, donde se hacen reaccionar parcialmente de modo subsiguiente.

35 Por encima de la zona de reacción está previsto un dispositivo de precipitación de sustancia sólida, que separa el catalizador arrastrado de la fase gaseosa. El producto transformado abandona exento de sustancia sólida el reactor de lecho fluidizado según la invención en el extremo superior del mismo.

40 Además, el reactor de lecho fluidizado empleado según la invención se puede alimentar adicionalmente con eductos líquidos tanto desde abajo, como también desde un lado. No obstante, éstos se deben poder evaporar directamente en su punto de adición, para garantizar la aptitud para fluidización del catalizador.

45 Para el procedimiento de Deacon se pueden emplear como catalizadores los catalizadores heterogéneos, en forma de partículas, soportados o no soportados conocidos, en especial catalizadores que contienen uno o varios compuestos de rutenio, cobre o cromo.

Las células no están limitadas en su geometría; en especial se puede tratar de células con paredes circulares, en especial bolas huecas, o también células con paredes angulares. En el caso de una configuración angular de paredes es preferente que las células no presenten más de 50 ángulos, preferentemente no más de 30, y en especial no más de 10 ángulos.

50 Las paredes celulares en las células de elementos de inserción presentan configuración permeable a gases para garantizar la fluidización de células de catalizador heterogéneo en forma de partículas mediante una circulación de la fase gaseosa a través de las células. A tal efecto, las paredes celulares pueden estar formadas por un tejido tamiz, o también por materiales planos, que presentan, a modo de ejemplo, orificios redondos, o también de otra forma.

55 En este caso, la anchura de malla media del tejido tamiz empleado, o la anchura preferente de orificios en las paredes celulares, se sitúa en especial entre 50 y 1 mm, más preferentemente entre 10 y 1 mm, y de modo especialmente preferente entre 5 y 1 mm.

Son ejemplos de empaquetaduras de canales cruzados las empaquetaduras de los tipos Mellpack®, CY o BX

de la firma Sulzer AG, CH-8404 Winterthur, o los tipos A3, BSH, B1, o M de la firma Monz GmbH, D-40723 Hilden.

En las empaquetaduras de canales cruzados, en sentido vertical entre dos chapas metálicas, capas de metal estirado o tejido sucesivas respectivamente, mediante la estructura pandeada de las mismas, se forman cavidades, es decir, células que están limitadas por puntos de estrechamiento entre los cantos doblados.

5 El diámetro hidráulico medio de las células, determinado por medio de técnica de marcaje radioactivo, que se describe anteriormente, a modo de ejemplo, en la cita bibliográfica indicada anteriormente en combinación con la determinación del índice de intercambio, se sitúa preferentemente en el intervalo entre 500 y 1 mm, más preferentemente entre 100 y 5 mm, y de modo especialmente preferente entre 50 y 5 mm.

10 En este caso se define como diámetro hidráulico, de modo conocido, el área de sección transversal horizontal cuádruple de la célula, dividida por el volumen de la célula observado desde arriba.

La altura media de las células, medida en sentido vertical en el reactor de lecho fluidizado por medio de técnica de marcaje radioactivo, se sitúa preferentemente entre 100 y 1 mm, de modo más preferente entre 100 y 3 mm, y de modo especialmente preferente entre 40 y 5 mm.

15 Las anteriores empaquetaduras de canal cruzado revisten sólo una parte reducida de la superficie de sección transversal del reactor de lecho fluidizado, en especial una fracción de aproximadamente un 1 a un 10 % de la misma.

Los ángulos de inclinación de superficies de pandeo respecto a la vertical se sitúan preferentemente en el intervalo de 10° a 80°, en especial entre 20° y 70°, de modo especialmente preferente entre 30° y 60°.

20 Las superficies de pandeo en las chapas metálicas, capas de metal estirado o tejido, presentan preferentemente una altura de pandeo en el intervalo entre 100 y 3 mm, de modo especialmente preferente entre 40 y 5 mm, y una distancia de puntos de estrechamiento entre los cantos doblados en el intervalo entre 50 y 2 mm, de modo especialmente preferente entre 20 y 3 mm.

25 En los elementos de inserción que forman células se pueden incorporar transmisores de calor para un control selectivo de la temperatura de reacción para la alimentación de calor en reacciones endotérmicas, o descarga de calor en reacciones exotérmicas. Los transmisores de calor pueden presentar configuración, a modo de ejemplo, en forma de placas o tubular, y estar dispuestos vertical, horizontalmente o inclinados en el reactor de lecho fluidizado.

Las superficies de transferencia de calor se pueden ajustar a la reacción concreta; de este modo se puede realizar cada reacción con el concepto de reactor según la invención mediante técnica de calentamiento.

30 Los elementos de inserción que forman células se obtienen preferentemente a partir de materiales con muy buena conductividad térmica, de modo que no se impide el transporte de calor a través de la pared celular. Por consiguiente, las propiedades de transferencia de calor del reactor según la invención corresponden a las de un reactor de lecho fluidizado convencional.

Los materiales para los elementos de inserción que forman células presentarán además una estabilidad suficiente bajo condiciones de reacción; en especial, además de la estabilidad frente a cargas químicas y térmicas, también se debe considerar la estabilidad del material frente al ataque mecánico a través del catalizador fluidizado.

35 Debido a la fácil elaborabilidad de los mismos, son especialmente apropiados materiales metálicos, cerámicos, polímeros o vítreos.

Los elementos de inserción están configurados preferentemente de tal manera que subdividen un 10 a un 90 % en volumen de lecho fluidizado.

40 En este caso, el extremo inferior de lecho fluidizado en sentido de circulación de la mezcla de reacción gaseosa está preferentemente exento de elementos de inserción.

Los elementos de inserción que dividen el lecho fluidizado en células están dispuestos por encima del transmisor de calor de modo especialmente preferente. De este modo se puede aumentar en especial la conversión residual.

45 Mediante el revestimiento limitado de sección transversal a través de elementos de inserción que forman células, el reactor según la invención no presenta inconvenientes respecto a disgregación y tendencia a descarga del catalizador en forma de partículas fluidizado.

La invención se explica más detalladamente a continuación por medio de un dibujo.

Muestran en particular:

50 la figura 1 la representación esquemática de una forma de ejecución preferente de un reactor de lecho fluidizado empleado según la invención, y

la figura 2 la representación esquemática de una forma de ejecución preferente de elementos de inserción empleados según la invención.

5 El reactor de lecho fluidizado 1 representando en la figura 1 comprende una zona distribuidora de gases exenta de productos sólidos 2, elementos de inserción 4, que forman células 5, con un transmisor de calor 3 en la zona de los elementos de inserción 4.

Por encima de la zona de reacción, el reactor se ensancha y presenta al menos un precipitador de sustancia sólida 6. La flecha 7 indica la alimentación de sustancias de empleo gaseosas, y la flecha 8 la descarga de corriente de productos gaseosa. Eductos en fase líquida adicionales se pueden añadir lateralmente, a través de las flechas discontinuas 9.

10 La figura 2 representa una forma de ejecución preferente de elementos de inserción 4 según la invención en forma de una empaquetadura de canal cruzado, con chapas metálicas curvadas 10, que están dispuestas en paralelo respectivamente en sentido longitudinal, con cantos doblados 11, que subdividen la chapa metálica 10 en superficies de pando 12, y estando dispuestas dos chapas metálicas sucesivas de modo que forman el mismo ángulo de inclinación, pero con signo opuesto, y configuran en este caso células 4, que se limitan en sentido vertical mediante puntos de estrechamiento 13.

15

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de cloro en un reactor de lecho fluidizado (1), circulando una mezcla de reacción gaseosa (7), que contiene cloruro de hidrógeno y oxígeno, de abajo a arriba a través de un catalizador heterogéneo en forma de partículas, que forma el lecho fluidizado, caracterizado porque en el lecho fluidizado están dispuestos elementos de inserción (4), que dividen el lecho fluidizado en una pluralidad de células (5) dispuestas horizontalmente, así como una pluralidad de células dispuestas verticalmente en el reactor de lecho fluidizado, con paredes celulares que son permeables a gases y presentan orificios, que garantizan un índice de intercambio del catalizador heterogéneo en forma de partículas en sentido vertical en el intervalo de 1 a 100 litros/hora por litro de volumen de reactor, y porque los elementos de inserción (4) están configurados como empaquetadura de canal cruzado, con chapas metálicas (10) dobladas, permeables a gases, dispuestas en paralelo respectivamente en sentido vertical en el reactor de lecho fluidizado (1), capas de metal estirado o tejido, con cantos doblados (11), que forman superficies de pando (12) con un ángulo de inclinación distinto de cero respecto a la vertical, y presentando las superficies de pando (12) de chapas metálicas (10), capas de metal estirado o tejido sucesivas el mismo ángulo de inclinación, pero con signo opuesto, y formando de este modo células (5) que se limitan en sentido vertical por puntos de estrechamiento (13) entre los cantos doblados (11).
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizador heterogéneo en forma de partículas se emplea un catalizador soportado o no soportado, que contiene uno o varios compuestos de rutenio, cobre o cromo.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque los orificios en las paredes celulares de las células (5) dispuestas en el reactor de lecho fluidizado (1) garantizan un índice de intercambio de catalizador heterogéneo en forma de partículas en sentido vertical en el intervalo de 10 a 50 litros/hora por litro de volumen de reactor, y en sentido horizontal de 0 o en el intervalo de 10 a 50 litros/hora por litro de volumen de reactor.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ángulo de inclinación de las superficies de pando (12) respecto a la vertical se sitúan en el intervalo de 10 a 80°, preferentemente entre 20 y 70°, de modo especialmente preferente entre 30 y 60°.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las células (5) de los elementos de inserción (4) presentan un diámetro hidráulico, medido por medio de técnica de marcaje radioactivo, entre 100 y 5 mm, preferentemente entre 50 y 5 mm.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las células (5) de elementos de inserción (4) presentan una altura media, medida en sentido vertical en el reactor de lecho fluidizado por medio de técnica de marcaje radioactivo, entre 100 y 3 mm, preferentemente entre 40 y 5 mm.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque las superficies de pando (12) en las chapas metálicas (10), capas de metal estirado o tejido, presentan una altura de pando en el intervalo entre 100 y 3 mm, de modo especialmente preferente entre 40 y 5 mm, y la distancia de puntos de estrechamiento entre los cantos doblados (11) presenta valores en el intervalo entre 50 y 2 mm, de modo especialmente preferente entre 20 y 3 mm.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque en los elementos de inserción (4) están alojados transmisores de calor (3).
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque los transmisores de calor (3) presentan configuración en forma de placa o tubular.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque los elementos de inserción (4) están constituidos por materiales metálicos, cerámicos, polímeros o vítreos.
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque los elementos de inserción (4) subdividen un 10 a un 90 por ciento en volumen de lecho fluidizado en células (5).
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la zona inferior de lecho fluidizado en sentido de circulación de la mezcla de reacción gaseosa (7) está exenta de elementos de inserción (4).
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque los elementos de inserción (4), que dividen el lecho fluidizado en células (5), están dispuestos por encima de los transmisores de calor (3).

FIG.1

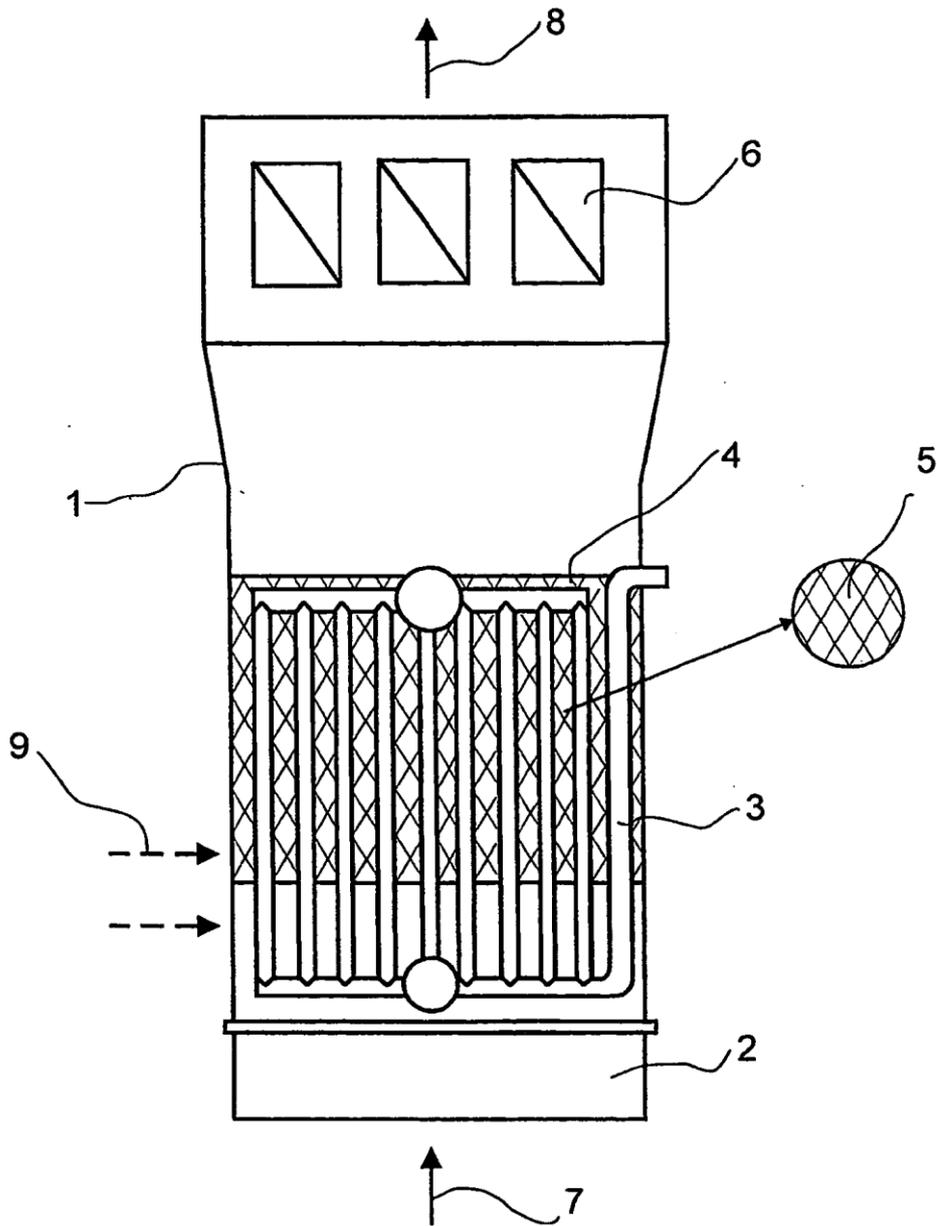


FIG.2

