



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 885**

51 Int. Cl.:  
**C01B 7/04** (2006.01)  
**B01J 23/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07725284 .9**  
96 Fecha de presentación : **16.05.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2027063**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.02.2009**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de cloro por medio de oxidación en fase gaseosa.**

30 Prioridad: **23.05.2006 DE 10 2006 024 521**  
**26.04.2007 DE 10 2007 020 140**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.06.2011**

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**  
**51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es: **Wolf, Aurel;**  
**Mieczko, Leslaw;**  
**Schubert, Stephan y**  
**Schlüter, Oliver Felix-Karl**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 361 885 T3

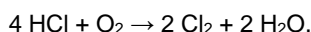
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de cloro por medio de oxidación en fase gaseosa

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar cloro mediante la oxidación catalítica en fase gaseosa de cloruro de hidrógeno con oxígeno, en el que la reacción se lleva a cabo en al menos dos lechos catalíticos en condiciones adiabáticas.

El procedimiento, desarrollado por Deacon en 1868, de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno en una reacción de equilibrio exotérmica se encuentra al comienzo de la química técnica del cloro:



10 No obstante, debido a la electrolisis alcalina de cloro se relegó profundamente a un segundo plano el uso del procedimiento de Deacon. Casi la totalidad de la producción de cloro se realizó mediante electrolisis de disoluciones acuosas de sal común. No obstante el atractivo del procedimiento de Deacon aumenta de nuevo en tiempos recientes, ya que las necesidades mundiales de cloro crecen más intensamente que la demanda de lejía de hidróxido de sodio, un producto asociado de la electrolisis de NaCl. El procedimiento de preparación de cloro mediante oxidación de cloruro de hidrógeno se adapta a este desarrollo, que no está asociado a la producción de lejía de hidróxido de sodio. Además el subproducto cloruro de hidrógeno se puede obtener fácilmente, se produce en grandes cantidades, por ejemplo en reacciones de fosgenación, por ejemplo en la preparación de isocianato, como producto asociado.

15 La evacuación y el uso del calor de reacción es un punto importante en la realización del procedimiento de Deacon. Un aumento incontrolado de la temperatura, que del principio al final de la reacción de Deacon podría ser de 600 a 900 °C, podría causar por una parte un daño permanente en el catalizador y, por otra parte, a altas temperaturas, un desplazamiento del equilibrio de reacción en dirección a los productos de partida con la correspondiente disminución del rendimiento. Por lo tanto, es ventajoso mantener la temperatura de la carga de catalizador del procedimiento en un intervalo de 150 a 600 °C.

20 Por lo tanto, en procedimientos establecidos el catalizador se usa en forma de un lecho fluidizado termoestabilizado. Según el documento EP 0 251 731 A2 se regula la temperatura del lecho de catalizador, a este respecto, mediante la pared exterior; según el documento DE 10 2004 006 610 A1 se regula la temperatura del lecho fluidizado por medio de un intercambiador de calor emplazado en el lecho. La evacuación eficaz de calor de este procedimiento genera problemas debido a una distribución irregular del tiempo de residencia y a la abrasión del catalizador, lo que provoca pérdidas de ganancia.

25 Un distribución estrecha del tiempo de residencia y una abrasión del catalizador reducida son posibles en reacciones con cargas estacionarias de catalizadores. No obstante, en algunas reacciones surgen problemas con la termostatación de los lechos catalíticos. En general, por lo tanto, se usan reactores de haz de tubos que, en particular en el caso de reactores grandes, poseen un circuito de refrigeración muy costoso (WO 2004/052776 A1).

30 Para mejorar el transporte del calor desde la carga catalítica, se recomienda en R&D-Report, "Sumitomo Kagaku", vol. 2004-I, el uso de un catalizador de lecho fijo de óxido de rutenio sobre óxido de titanio como soporte. Además de la elevada actividad catalítica, se menciona la buena conductividad térmica del sistema catalítico como una ventaja. Dado que también en el caso de conductividades térmicas altas dentro de las pellas de catalizador, la conductividad de la carga permanece reducida, no se mejora sustancialmente la evacuación de calor con esta medida.

35 En el documento EP 1 170 250 A1 se recomienda usar cargas catalíticas en reactores de haz de tubos que presentan en diferentes regiones de los tubos de contacto enfriados, respectivamente, actividades diferentes. Por ello, el progreso de la reacción se retarda, por lo que el calor de reacción generado puede evacuarse más fácilmente a través de la pared de los tubos de contacto. Un resultado parecido puede lograrse mediante la dilución dirigida de la carga catalítica con material inerte. La desventaja de estas disoluciones es que deben desarrollarse dos o más sistemas catalíticos y usarse en los tubos de contacto o que usando material inerte la capacidad del reactor se reduce.

40 En las publicaciones para información de solicitud WO 2004/037718 y WO 2004/014845 se menciona concretamente en forma general la posibilidad de una oxidación adiabática catalítica de cloruro de hidrógeno junto con el procedimiento isoterma preferente. No obstante, las formas de realización concretas de una oxidación de cloruro de hidrógeno efectuada adiabáticamente no se describen. Por lo tanto, permanece sin aclarar como puede evacuarse el calor de reacción de la reacción exotérmica en el caso de un modo de realización completamente adiabático de la totalidad del procedimiento y como puede evitarse un daño al catalizador. Realmente, la oxidación de cloruro de hidrógeno según estas etapas se realiza, no obstante, de modo isoterma, como el procedimiento de lecho sólido en reactores de haz de tubos, que como ya se ha mencionado, precisa un enfriamiento de control extraordinariamente caro. Básicamente, todos los reactores de haz de tubos descritos son también muy complejos y precisan de altos costes de inversión. Con el tamaño de construcción los problemas con relación a la estabilidad mecánica y la termostatación simultánea de la carga del catalizador, que aumentan de forma rápida, causan que los agregados grandes de este tipo sean poco económicos.

- 5 Por lo tanto, sería ventajoso proporcionar un procedimiento sencillo que pudiera llevarse a cabo en un reactor sencillo sin un sistema costoso para realizar un balance térmico en el reactor. Dichos reactores serían ligeros de transportar en una escala técnica y serían, en todos los tamaños, económicos y robustos. La entalpía de reacción se refleja en este tipo de reactor en la diferencia de temperatura entre la corriente gaseosa de reactante y la de producto cuantitativamente.
- Para la oxidación exotérmica en fase gaseosa de cloruro de hidrógeno con una corriente gaseosa que contiene oxígeno no se han descrito hasta la fecha ni el uso de dichos reactores ni se han mostrado catalizadores adecuados ni procedimientos adecuados.
- 10 Los catalizadores que se usaron primeramente para el procedimiento de Deacon, por ejemplo catalizadores en soporte con la masa activa  $\text{CuCl}_2$ , presentaban sólo una pequeña actividad. Mediante un aumento de la temperatura de reacción se pudo, ciertamente, aumentar la actividad, no obstante fue desventajoso que la volatilidad del componente activo a temperatura más elevada provocara una desactivación rápida del catalizador. La oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro es, además, una reacción de equilibrio. La posición del equilibrio se desplaza con el aumento de temperatura en perjuicio del producto final deseado.
- 15 Habitualmente, por lo tanto, se usan catalizadores con la actividad más alta posible que pueden desarrollar la reacción a temperaturas bajas. Los catalizadores con actividad alta conocidos se basan en rutenio. En el documento DE-A 197 48 299 se describen catalizadores en soporte con la masa activa de óxido de rutenio u óxido mixto de rutenio. A este respecto, el contenido de óxido de rutenio es del 0,1 % en peso al 20 % en peso y el diámetro de partícula promedio del óxido de rutenio de 1,0 nm a 10,0 nm. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de entre 90 °C y 150 °C. Otros catalizadores en soporte a base de rutenio son conocidos del documento DE-A 197 34 412:
- 20 catalizadores de cloruro de rutenio que contienen al menos un compuesto de óxido de titanio u óxido de circonio, complejos de rutenio-carbonilo, sales de rutenio de ácidos inorgánicos, complejos de rutenio-nitrosilo, complejos de rutenio-amina, complejos de rutenio de aminas orgánicas o complejos de rutenio-acetonato de acetilo. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de entre 90 °C y 150 °C, preferentemente de entre 200 °C y 380 °C. En las dos solicitudes DE-A 197 48 299 y DE-A 197 34 412, el catalizador se usa en un lecho sólido o en lecho fluido. Como sustancia de partida con oxígeno se usa aire u oxígeno puro. La reacción de Deacon sigue siendo, no obstante, una reacción exotérmica y también es necesario un control de temperatura para el uso de catalizadores de alta actividad de este tipo.
- 25 Por lo tanto, existía el objetivo de proporcionar un procedimiento para la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno a cloro que pudiera realizarse en un reactor sencillo sin un sistema complejo para el balance térmico en el reactor.
- 30 Los inventores de la presente invención encontraron, sorprendentemente, que es posible lograr los objetivos descritos anteriormente realizando la reacción en al menos dos lechos catalíticos conectados en serie en condiciones adiabáticas.
- 35 La presente invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento para preparar cloro mediante la oxidación catalítica en fase gaseosa de cloruro de hidrógeno con oxígeno, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo en al menos dos lechos catalíticos conectados en serie en condiciones adiabáticas.
- 40 Además de oxígeno y cloruro de hidrógeno, el gas de proceso puede presentar también componentes secundarios, por ejemplo, nitrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono o agua. El cloruro de hidrógeno puede proceder de procedimientos de producción en serie, por ejemplo para la preparación de poliisocianatos, y contener otras impurezas, por ejemplo fosgeno.
- 45 Según la invención, la realización del procedimiento en condiciones adiabáticas en los lechos catalíticos significa que el catalizador en los lechos catalíticos correspondientes, sustancialmente, ni se alimenta calor al exterior ni se toma del exterior (con la excepción del calor que entra o se descarga por medio del gas de reacción entrante o saliente). Técnicamente, este aislamiento del lecho del catalizador se realiza de un modo conocido. Es esencial según la invención que los lechos catalíticos individuales se operen adiabáticamente, no estando previstos en ellos, por lo tanto, en particular ningún medio de evacuación del calor. Observando el procedimiento como un todo está, por lo tanto, según la invención, incluido el caso en el que el calor de reacción se elimina, por ejemplo, por medio de un intercambiador de calor conectado entre los lechos catalíticos individuales.
- 50 Las ventajas del modo de realización adiabático según la invención de los lechos catalíticos frente al modo de realización isotérmico convencional es, sobre todo, que en los lechos catalíticos no debe proporcionarse ningún medio para evacuar el calor, lo que facilita considerablemente su construcción. Con ello se facilita en particular la fabricación del reactor, así como la escalabilidad del procedimiento. Por lecho catalítico se entiende, en el presente documento, una disposición del catalizador en todas las formas conocidas de manifestación, por ejemplo lecho sólido, lecho fluido o lecho fluidizado. Es preferente una disposición de lecho sólido. Esta comprende una carga de catalizador en el sentido real, es decir, catalizador suelto, en soporte o sin soporte en cualquier forma, así como en
- 55 forma de empaquetado adecuado:
- El concepto de carga de catalizador, tal como se usa en el presente documento, comprende también intervalos continuos de empaquetados adecuados sobre un soporte o portador estructurado de catalizador. Estos serían, por

ejemplo, soportes en panel cerámicos recubiertos con preferentemente superficies muy geométricas o capas onduladas de tela metálica, sobre los que se inmovilizan, por ejemplo, gránulos de catalizador.

En el nuevo procedimiento se usan preferentemente lechos catalíticos estacionarios.

- 5 Otra realización preferente del procedimiento está caracterizada porque la mezcla gaseosa del proceso que sale de al menos un lecho catalítico se conduce a continuación a través de al menos un intercambiador de calor posconectado a uno de los lechos catalíticos.

En otra realización particularmente preferente del procedimiento detrás de cada lecho catalítico se encuentra al menos un intercambiador de calor, preferentemente uno, a través del que se conduce la mezcla gaseosa de proceso que sale.

- 10 En una forma de realización preferente, se encuentra el menos detrás de un lecho catalítico al menos un intercambiador de calor. De modo particularmente preferente se encuentra detrás de cada uno de los lechos catalíticos al menos un intercambiador de calor, más preferentemente en cada caso exactamente uno, a través del que se conduce la mezcla gaseosa que sale del lecho catalítico.

- 15 Preferentemente, para el procedimiento también pueden conectarse en serie más de dos lechos catalíticos, en particular hasta 12, preferentemente hasta 8, lechos catalíticos. Son particularmente preferentes procedimientos con 3 a 8 lechos catalíticos conectados en serie.

Los lechos catalíticos pueden a este respecto disponerse en un reactor o disponerse distribuidos en varios reactores. La disposición de los lechos catalíticos en un reactor conduce a una disminución del número de aparatos usados.

- 20 Adicionalmente pueden reemplazarse algunos de los lechos catalíticos conectados en serie independientemente entre sí también por, o añadirse, uno o varios lechos catalíticos conectados en paralelo. El uso de lechos catalíticos conectados en paralelo permite en particular su reemplazo o adición en la operación completa en continuo en funcionamiento del procedimiento.

- 25 El procedimiento según la invención presenta, no obstante, al menos dos lechos catalíticos conectados en serie. También pueden estar combinados entre sí en particular lechos catalíticos conectados en paralelo y en serie. De modo particularmente preferente, el procedimiento según la invención presenta, no obstante, lechos catalíticos conectados exclusivamente en serie.

- 30 Si se usan lechos catalíticos conectados en paralelo, se conectan en paralelo en particular como máximo 5, preferentemente 3, de forma particularmente preferente como máximo 2, dado el caso, en fases del procedimiento compuestas de lechos catalíticos conectados en serie. El nuevo procedimiento puede operarse por lo tanto, por ejemplo, con hasta 60 y al menos con dos lechos catalíticos.

- 35 Los reactores que se usan preferentemente en el procedimiento según la invención constan de recipientes sencillos con un lecho catalítico térmicamente aislados o de varios, tales como los que se describen en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (quinta edición, completamente revisada, vol B4, páginas 95-104, páginas 210-216). Es decir, pueden ser reactores de lecho sólido sencillos de varios pisos, reactores de flujo radial o también reactores de lecho plano ("reactores de lecho bajo"). No obstante, los reactores de haz de tubos no se usan preferentemente debido a las desventajas mencionadas anteriormente. Dado que no se realiza una evacuación del calor de los lechos catalíticos, estos tipos de reactor de esta clase son también prescindibles para la acepción de los lechos catalíticos.

- 40 Los catalizadores o los lechos catalíticos de los mismos se aplican de un modo conocidos sobre o entre las paredes permeables al gas del reactor. En particular, en lechos catalíticos finos se aplican dispositivos técnicos por encima, por debajo o por encima y por debajo de los lechos catalíticos para distribuir uniformemente el gas. Pueden ser placas perforadas, suelos de campana, plataformas de válvulas u otras piezas montadas que causan la obtención de unas pérdidas de presión pequeñas pero uniformes de una entrada uniforme del gas en el lecho catalítico.

La velocidad de los gases en los tubos de experimentación en el lecho catalítico en el caso de la forma de realización usando un lecho sólido es preferentemente de 0,1 a 10 m/s.

- 45 En una forma de realización preferente del procedimiento según la invención se usa preferentemente una relación molar de entre 0,25 y 10 equivalentes de oxígeno por equivalente de cloruro de hidrógeno antes de la entrada en el lecho catalítico. Mediante un aumento de la relación de equivalentes de oxígeno por equivalentes de cloruro de hidrógeno puede, por una parte, acelerarse la reacción y, con ello, aumentarse el rendimiento espacio-tiempo (cantidad de cloro producido por volumen de reactor); por otra parte, el equilibrio de la reacción se desplaza de modo positivo en dirección al producto.

- 50 En otra relación particularmente preferente del procedimiento, la temperatura de entrada de la mezcla gaseosa que entra en el primer lecho catalítico es de 150 a 400 °C, preferentemente de 200 a 370 °C.

La corriente gaseosa de uso que contiene cloruro de hidrógeno y el oxígeno también puede alimentarse preferentemente sólo antes del primer lecho catalítico. Esto tiene la ventaja de que la corriente gaseosa de uso total

para la recogida y evacuación del calor de reacción puede usarse en todos los lechos catalíticos. No obstante, también es posible dosificar a la corriente gaseosa cloruro de hidrógeno y/o oxígeno según se necesite antes de uno o varios de los lechos catalíticos situados a continuación del primer lecho catalítico. Mediante la alimentación de gas entre los lechos catalíticos usados se puede controlar adicionalmente la temperatura de la reacción.

- 5 En una forma de realización particularmente preferente del procedimiento según la invención el gas de reacción se enfría después de uno de los lechos catalíticos usados, de forma particularmente preferente después de cada uno de los lechos catalíticos usados. Para ello el gas de reacción se conduce a través de un intercambiador de calor o de varios, que se encuentran detrás de los correspondientes lechos catalíticos. Estos pueden ser los intercambiadores de calor conocidos por los expertos, tales como, por ejemplo, intercambiadores de calor de haz de tubos, de placas, de ranura anular, de espirales, de tubos con aletas, de microondas. En una forma de realización particular del procedimiento en el enfriamiento del gas producto en el intercambiador de calor se genera calor.

- 10 En una forma de realización preferente del procedimiento se operan los lechos catalíticos conectados en serie a una temperatura promedio creciente o descendiente de lecho catalítico a lecho catalítico. Esto significa que dentro de una serie de lechos catalíticos la temperatura de lecho catalítico a lecho catalítico puede tanto aumentar como también descender. De este modo, puede ser particularmente ventajoso dejar que la temperatura promedio a continuación de lecho catalítico a lecho catalítico aumente para que aumente la actividad del catalizador y a continuación dejar que disminuya la temperatura promedio en los siguientes últimos lechos catalíticos para desplazar el equilibrio. Esto puede ajustarse, por ejemplo, controlando el intercambiador conectado entre los lechos catalíticos. Otras posibilidades de ajuste de la temperatura promedio se describen más adelante.

- 15 En una etapa preferente dispuesta a continuación del nuevo procedimiento se separa el cloro formado. La etapa de separación comprende habitualmente varios pasos, a saber, la separación y, dado el caso, el reciclaje del cloruro de hidrógeno que no se ha transformado de la corriente de gas producto de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, el secado de la corriente que contiene sustancialmente cloro y oxígeno obtenida y la separación de cloro de la corriente secada.

- 20 La separación del cloruro de hidrógeno no transformado y del vapor de agua formado puede realizarse condensando el ácido clorhídrico acuoso de la corriente gaseosa producto de la oxidación de cloruro de hidrógeno mediante enfriamiento. El cloruro de hidrógeno también puede absorberse en ácido clorhídrico diluido o agua.

- 25 En una forma de realización preferente del procedimiento se alimentan de nuevo a la reacción el cloruro de hidrógeno y/o el oxígeno no transformados después de la separación del cloro y el agua de la corriente gaseosa producto y después de derivar una cantidad de gas reducida para mantener constantes los componentes gaseosos, que son arrastrados en parte con los eductos. El cloruro de hidrógeno y el oxígeno reciclados se alimentan antes de uno o varios de los lechos catalíticos y se llevan previamente, dado el caso, por medio de un intercambiador de calor de nuevo a la temperatura de entrada. Ventajosamente se realiza el enfriamiento del gas producto y el calentamiento del cloruro de hidrógeno y/o del oxígeno reciclados pasando las corrientes gaseosas en contracorriente una con respecto a otra a través del intercambiador de calor.

- 30 El nuevo procedimiento se opera a una presión de 100 a 3.000 kPa, preferentemente de 100 a 2.000 kPa, de modo particularmente preferente de 100 a 1.500 kPa.

- 35 La temperatura de la mezcla gaseosa de reactante es preferentemente antes de cada uno de los lechos catalíticos de 150 a 400 °C, preferentemente de 200 a 370 °C, de modo particularmente preferente de 250 a 350 °C. La mezcla gaseosa, preferentemente, está homogeneizada antes de la entrada en cada lecho catalítico individual.

- 40 El espesor de los lechos catalíticos por los que pasa la corriente puede elegirse similar o diferente, y es de forma adecuada de 1 cm a 8 m, preferentemente de 5 cm a 5 m, de modo particularmente preferente de 30 cm a 2,5 m.

- 45 El catalizador se usa preferentemente inmovilizado sobre un soporte. El catalizador contiene preferentemente al menos uno de los elementos siguientes: cobre, potasio, sodio, cromo, cerio, oro, bismuto, rutenio, rodio, platino, así como un elemento del grupo VIIIb del sistema periódico de los elementos. Se usan preferentemente en forma de óxidos, halogenuros o mezclas de óxidos/halogenuros, en particular cloruros u óxidos/cloruros. Estos elementos o compuestos de los mismos pueden usarse solos o en cualquier combinación.

- 50 Los compuestos preferentes de estos elementos incluyen: óxido de cobre, óxido de cobre, óxido de potasio, cloruro de sodio, óxido de cromo, óxido de bismuto, óxido de rutenio, cloruro de rutenio, oxiclورو de rutenio, óxido de rodio.

- De modo particularmente preferente, la porción de catalizador está compuesta total o parcialmente por rutenio o compuestos del mismo, de modo particularmente preferente el catalizador está compuesto por halogenuro y/o compuestos de rutenio que contienen oxígeno.

- 55 La porción del soporte puede estar compuesta total o parcialmente por: óxido de titanio, óxido de estaño, óxido de aluminio, óxido de circonio, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de silicio, tierra de diatomeas, nanotubos de carbono o una mezcla o compuesto de las sustancias mencionadas, tales como en particular óxidos mixtos, tales como

óxidos de silicio-aluminio. Soportes particularmente preferentes son óxidos de estaño y nanotubos de carbono.

Los catalizadores con soportes de rutenio pueden obtenerse, por ejemplo, mediante impregnación de soportes con solución acuosa de  $\text{RuCl}_3$  y, dado el caso, un promotor para la dotación. La conformación del catalizador puede realizarse después o preferentemente antes de la impregnación del material soporte.

- 5 Para la dotación de los catalizadores son adecuados como promotores, metales alcalinos tales como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, preferentemente litio, sodio y potasio, de modo particularmente preferente potasio, metales alcalinotérreos tales como magnesio, calcio, estroncio y bario, preferentemente magnesio y calcio, de modo particularmente magnesio, tierras raras tales como escandio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, preferentemente escandio, itrio, lantano y cerio, de modo particularmente preferente lantano y cerio, o sus mezclas.
- 10 Los cuerpos moldeados pueden secarse a continuación a una temperatura de 100 a 400 °C, preferentemente de 100 a 300 °C, preferentemente en atmósfera de nitrógeno, argón o de aire y, dado el caso, se calcinan. Preferentemente los cuerpos moldeados se secan a continuación a de 100 a 150 °C y a continuación se calcinan a de 200 a 400 °C. La temperatura del catalizador en los lechos catalíticos se encuentra de modo adecuado en un intervalo de 150 °C a 800 °C, preferentemente de 200 °C a 450 °C, de modo particularmente preferente de 250 °C a 400 °C. El control de temperatura en los lechos catalíticos se realiza preferentemente mediante al menos una de las medidas siguientes:
- 15
- Dimensionamiento de los lechos catalíticos,
  - Control de la eliminación de calor entre los lechos catalíticos,
  - Adición de gas de uso entre los lechos catalíticos,
  - Relación molar de los reactantes,
- 20
- Concentraciones de los reactantes
  - Adición de gases inertes, en particular nitrógeno, dióxido de carbono, antes de y/o entre los lechos catalíticos

Principalmente, los catalizadores o los catalizadores soportados pueden presentar cualquier forma, por ejemplo, bolas, varillas, anillos Rasching o gránulos o comprimidos.

- 25 La composición de los catalizadores en los lechos catalíticos que se usan según la invención puede ser similar o diferente. En una forma de realización preferente, en cada lecho catalítico se usan los mismos catalizadores. No obstante, también pueden usarse ventajosamente catalizadores diferentes en los distintos lechos catalíticos. Así, puede usarse particularmente en el primer lecho catalítico, cuando la concentración de los productos de reacción todavía es alta, un catalizador menos activo y en los otros lechos catalíticos aumentarse la actividad del catalizador de lecho catalítico a lecho catalítico. El aumento de la actividad del catalizador también puede realizarse diluyendo con material inerte o material soporte.
- 30

Con el procedimiento según la invención pueden prepararse por 1 g de catalizador, de 0,1 g/h a 10 g/h de cloro, preferentemente de 0,5 g/h a 5 g/h de cloro. El procedimiento según la invención destaca, por lo tanto, por un rendimiento espacio-tiempo alto, unido a una disminución del tamaño de los aparatos, y por una simplificación de los aparatos o reactores.

- 35 El producto de partida para el procedimiento según la invención es cloruro de hidrógeno, que, por ejemplo, se produce como producto de acoplamiento a partir de la fosgenación de aminas orgánicas, en particular de diaminas a isocianatos, en particular diisocianatos, o la fosgenación en fase gaseosa de fenol a carbonato de difenilo y se recoge.

- 40 Puede alimentarse oxígeno en forma de oxígeno puro o preferentemente en forma de un gas que contiene oxígeno, en particular, aire.

El cloro producido puede usarse, por ejemplo, para preparar fosgeno, y, dado el caso, reciclarse al proceso de producción asociado.

- 45 Posteriormente se describe un sistema de reactor para la reacción de un gas que contiene cloruro de hidrógeno y oxígeno, que al menos comprende conducciones para el cloruro de hidrógeno y el oxígeno o para una mezcla de cloruro de hidrógeno y oxígeno y al menos dos lechos catalíticos térmicamente aislados conectados en serie.

En las figuras 1 a 4 se representan ejemplos de realización preferentes del procedimiento según la invención, sin que la invención esté limitada por los mismos.

**Ejemplos****Ejemplo 1**

5 La figura 1 muestra el procedimiento según la invención con tres lechos catalíticos en serie distribuidos en tres reactores separados. Antes del primer reactor se mezclan los gases de partida y se alimentan al reactor. Después de cada uno de los reactores se enfría el gas producto de salida con un intercambiador de calor de haz de tubos de construcción habitual. Después de la salida del tercer intercambiador de calor se separan cloro y agua del gas producto.

**Ejemplo 2**

10 La figura 2 muestra el procedimiento según la invención con tres lechos catalíticos en serie en un reactor integrado. Antes del primer reactor se mezclan los gases de partida y se alimentan al mismo. Detrás de cada uno de los lechos catalíticos se enfría el gas producto de salida con un intercambiador de calor integrado también en el recipiente a presión del reactor. Después de la salida del reactor se separan cloro y agua del gas producto.

**Ejemplo 3**

15 La figura 3 muestra el procedimiento según la invención según una construcción que corresponde en gran medida a la representada en la figura 1. De modo diferente, antes del segundo y el tercer reactor en serie se alimenta al gas producto enfriado del reactor anterior gas de partida fresco.

**Ejemplo 4**

20 La figura 4 muestra el procedimiento según la invención según una construcción que corresponde en gran medida a la representada en la figura 3. De modo diferente, se reciclan el cloruro de hidrógeno y el oxígeno separados de la corriente de gas producto y se mezclan con la corriente de gas de partida antes del primer reactor.

**Ejemplo 5****Ejemplo de realización**

25 El cloro se preparó mediante la oxidación catalítica en fase gas de cloruro de hidrógeno con oxígeno en una planta de ensayo. Como catalizador se usó cloruro de rutenio calcinado sobre dióxido de estaño como material de soporte. La planta de ensayo constaba de seis reactores conectados en serie con un lecho catalítico aislado térmicamente cada uno. Entre los reactores se encontraba en cada caso un intercambiador de calor, es decir, en total cinco, que enfriaban la corriente gaseosa procedente de cada uno de los reactores conectados anteriormente a una temperatura de entrada deseada de cada uno de los reactores conectados posteriormente. El oxígeno (29 kg/h) se calentó junto con el nitrógeno (25 kg/h) y el dióxido de carbono (13,5 kg/h) mediante un precalentador eléctrico a aproximadamente 305 °C y se alimentaron al primer reactor. El cloruro de hidrógeno (47,1 kg/h) se calentó a aproximadamente 150 °C y a continuación se dividió en un total de 6 corrientes parciales. En cada caso se alimentó a cada uno de los reactores una corriente parcial de cloruro de hidrógeno, habiéndose alimentado al primer reactor la corriente parcial de cloruro de hidrógeno en la corriente gaseosa, compuesta por oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono, entre el precalentador eléctrico y la entrada al reactor. Las otras corrientes parciales de cloruro de hidrógeno se alimentaron en cada caso a la corriente gaseosa antes de uno de los cinco intercambiadores de calor. La tabla 1 muestra para cada uno de los seis reactores la temperatura de la mezcla gaseosa de entrada y de salida, así como la cantidad de cloruro de hidrógeno alimentada al reactor en cada caso. La conversión total del cloruro de hidrógeno fue del 82,4 %.

30

35

Tabla 1:

Número de reactor	Corriente parcial de cloruro de hidrógeno [kg/h]	Temperatura de entrada [°C]	Temperatura de salida [°C]
1	10,5	290,4	381,0
2	7,3	321,5	377,0
3	6,7	332,8	379,3
4	7,0	332,2	376,7
5	8,2	332,0	373,1
6	7,4	332,9	367,5

Los números de referencia significan:

- 1 Cloruro de hidrógeno (producto de partida)
  - 5 2 Oxígeno (producto de partida)
  - 3 Corriente gaseosa de partida mezclada
  - 4, 5, 6 Gases producto de los reactores
  - 7, 8, 9 Gases producto enfriados a través del intercambiador de calor
  - 10 Cloruro de hidrógeno (del gas producto)
  - 10 11 Oxígeno (del gas producto)
  - 12 Cloro
  - 13 Agua
  - 14, 16, 18 Alimentación de medio de enfriamiento
  - 15, 17, 19 Evacuación de medio de enfriamiento
  - 15 20,21 Alimentación de gas de partida fresco (cloruro de hidrógeno y/u oxígeno)
  - 22 Reciclaje del cloruro de hidrógeno y/u oxígeno retirados del gas producto
  - I, II, III, Cargas del reactor
  - IV, V, VI Intercambiador de calor
  - VII Separación de material para la corriente de producto según el estado de la técnica.
- 20



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de cloro por medio de la oxidación catalítica en fase gaseosa de cloruro de hidrógeno con oxígeno, que comprende al menos: la reacción de cloruro de hidrógeno con oxígeno en al menos dos lechos catalíticos conectados en serie en condiciones adiabáticas.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la temperatura del catalizador en los lechos catalíticos en particular durante la reacción es de 150 °C a 800 °C.
3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** la mezcla gaseosa del procedimiento que sale de al menos un lecho catalítico se lleva a continuación a través de un intercambiador de calor posconectado al lecho catalítico.
- 10 4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** después de cada lecho catalítico se encuentra al menos un intercambiador de calor, a través del que se lleva la mezcla gaseosa del proceso que sale.
5. Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, **caracterizado porque** el calor de reacción evacuado del intercambiador de calor se usa para la obtención de vapor.
- 15 6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo a una presión de 100 a 3.000 kPa.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la temperatura de entrada de la mezcla gaseosa que entra en el primer lecho catalítico es de 150 a 400 °C.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la temperatura de entrada de la mezcla gaseosa que entra en cada uno de los lechos catalíticos es de 150 a 400 °C.
- 20 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** los lechos catalíticos conectados en serie se operan con una temperatura media que aumenta o disminuye de lecho catalítico a lecho catalítico.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la relación molar entre el oxígeno y el cloruro de hidrógeno antes de la entrada en cada lecho catalítico es de 0,25 a 10 equivalentes de oxígeno por equivalente de cloruro de hidrógeno.
- 25 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo en de 2 a 12 lechos catalíticos conectados en serie.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** la corriente gaseosa de entrada que contiene cloruro de hidrógeno y oxígeno sólo se alimenta al primero de los al menos dos lechos catalíticos conectados en serie.
- 30 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** antes de uno o varios de los lechos catalíticos posteriores al primer lecho catalítico se dosifica cloruro de hidrógeno y/o oxígeno fresco a la corriente de gas de proceso.
- 35 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el catalizador presenta al menos un elemento que está seleccionado del grupo constituido por: cobre, potasio, sodio, cromo, cerio, oro, bismuto, rutenio, rodio, platino, así como un elemento del grupo VIIIb. del sistema periódico de los elementos.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** el catalizador es a base de rutenio o de un compuesto de rutenio.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** la actividad de los catalizadores en los lechos catalíticos individuales es diferente y, en particular, aumenta de lecho catalítico a lecho catalítico.
- 40 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado porque** el catalizador de los lechos catalíticos está aplicado sobre un soporte inerte.
- 45 18. Procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado porque** el soporte del catalizador está constituido total o parcialmente por óxido de titanio, óxido de estaño, óxido de aluminio, óxido de circonio, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de silicio, tierra de diatomeas, nanotubos de carbono o una mezcla o compuesto de las sustancias mencionadas.

Fig. 1:

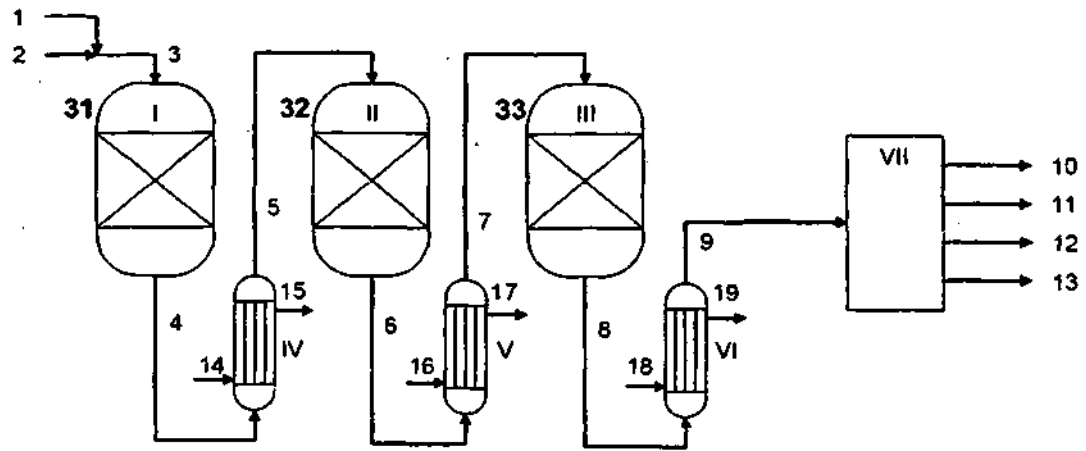


Fig. 2:

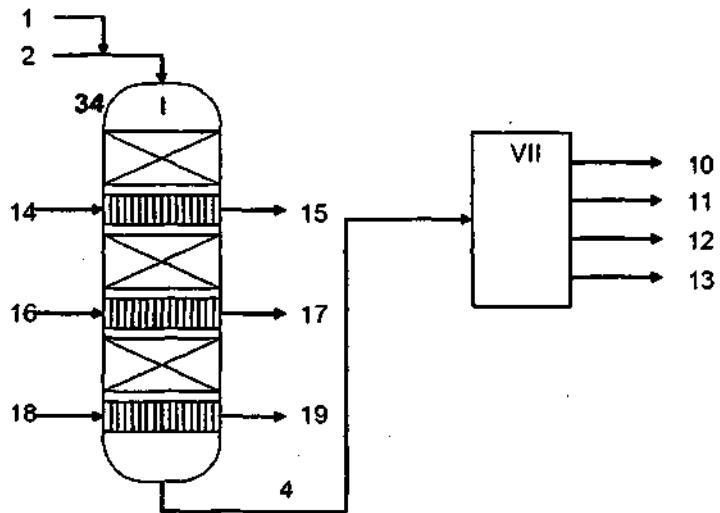


Fig. 3:

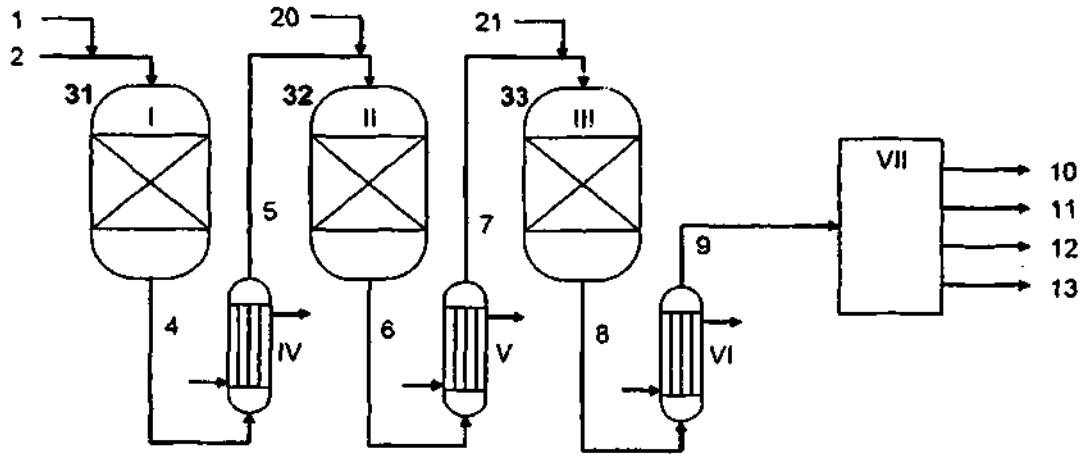


Fig. 4:

