



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 093**

51 Int. Cl.:
C01B 7/04 (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03789225 .4**
96 Fecha de presentación : **11.12.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1581457**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.10.2005**

54 Título: **Método para la producción de cloro mediante oxidación de cloruro de hidrógeno en fase gaseosa.**

30 Prioridad: **12.12.2002 DE 102 58 180**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.06.2011

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

72 Inventor/es: **Olbert, Gerhard;**
Walsdorff, Christian;
Harth, Klaus;
Ströfer, Eckhard y
Fiene, Martin

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

ES 2 362 093 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

Método para la producción de cloro mediante oxidación de cloruro de hidrógeno en fase gaseosa

- 5 La invención se refiere a un método para la producción de cloro mediante oxidación de cloruro de hidrógeno en fase gaseosa en presencia de un catalizador de lecho fijo.

10 El método de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, desarrollado por Deacon en 1868, con oxígeno en una reacción exotérmica de equilibrio, se encuentra al inicio de la química industrial del cloro. El método de Deacon fue desplazado fuertemente a un segundo plano por la electrólisis de cloro alcalino y casi toda la producción de cloro se efectuaba por electrólisis de soluciones de cloruro de sodio.

15 Sin embargo, el proceso de Deacon ha vuelto a ser atractivo en los últimos tiempos puesto que la demanda mundial de cloro crece más vigorosamente que la demanda de hidróxido de sodio. Al encuentro de este desarrollo va el método para producir cloro por oxidación de cloruro de hidrógeno, el cual ha sido desacoplado de la producción de hidróxido de sodio. Además, el cloruro de hidrógeno se obtiene en grandes cantidades, por ejemplo, en reacciones de fosgenación, por ejemplo en la producción de isocianato, como producto secundario. El cloruro de hidrógeno formado en la producción de isocianato se emplea de manera preponderante en la oxiclорación de etileno para formar 1,2-dicloroetano, el cual se sigue procesando hasta PVC. Ejemplos de otros procesos en los que se obtiene
20 cloruro de hidrógeno son la producción de cloruro de vinilo, la producción de policarbonato o el reciclaje de PVC.

La oxidación de cloruro de hidrógeno es una reacción de equilibrio. A medida que la temperatura aumenta, el equilibrio se desplaza hacia la desventaja del producto indeseado. Por lo tanto, es ventajoso emplear catalizadores con la actividad más alta posible que permitan que la reacción transcurra a la temperatura más baja. Catalizadores
25 de este tipo son, particularmente, catalizadores a base de rutenio, por ejemplo los catalizadores soportados descritos en DE-A 197 48 299 con óxido de rutenio de composición activa, o un óxido mixto de rutenio, en cuyo caso el contenido de óxido de rutenio es de 0,1 a 20 % en peso y el diámetro promedio de partícula de óxido de rutenio es de 1,0 a 10,0 nm. Se conocen otros catalizadores soportados a base de rutenio a partir de DE-A 197 34 412: catalizadores de cloruro de rutenio que contienen al menos uno de los compuestos óxido de titanio y óxido de
30 circonio, complejos de carbonilo de rutenio, sales de rutenio de ácidos inorgánicos, complejos de nitrosilo de rutenio, complejos de amina de rutenio, complejos de rutenio de aminas orgánicas o complejos de acetilacetato de rutenio.

Un problema industrial conocido en el caso de las oxidaciones en fase gaseosa, presente en la oxidación de cloruro de hidrógeno para formar cloro es la formación de hot-spots (zonas calientes), es decir, de sobrecalentamientos
35 locales que pueden conducir a la destrucción del material del catalizador y del tubo del catalizador. Para reducir o prevenir la formación de hot-spots, en WO 01/60743 se ha propuesto por lo tanto emplear cargas catalizadoras que tienen una actividad distinta en las distintas zonas de los tubos del catalizador; es decir, catalizadores con actividad adecuada al perfil de temperatura de la reacción. Un resultado similar debe obtenerse mediante una dilución dirigida del lecho del catalizador con material inerte.

40 EP 1 170 250 divulga un proceso para la preparación catalítica de cloro por medio de la oxidación de cloruro de hidrógeno. El proceso industrial se realiza en un reactor de haz de tubos. DE 10134 026 divulga un reactor de haz de tubos con láminas deflectoras para mejorar la transferencia de calor.

- 45 Lo desventajoso de estas soluciones es que deben desarrollarse dos o más sistemas catalizadores y emplearse en los tubos del catalizador y que por el uso del material inerte se perjudica la capacidad del reactor.

Frente a esto, el objeto de la invención fue proporcionar un proceso para producir cloro mediante oxidación de cloruro de hidrógeno en fase gaseosa con una corriente de gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un
50 reactor de lecho fijo a gran escala industrial, lo cual también garantiza una remoción efectiva de calor para reactores con un gran número de tubos del catalizador y tiene un tiempo suficiente de operación a pesar de la mezcla de

reacción altamente corrosiva. Además, la problemática de la zona caliente debe disminuirse o reducirse sin escalar, o con poco escalonamiento, de la actividad de catalizador o sin diluir el catalizador.

En una modalidad, el objeto de la invención era impedir el problema de corrosión en los tubos del catalizador en el área de deflectores y hacer posible un proceso con una carga en corte transversal (densidad seccional) superior.

5 La solución se basa en un proceso para la producción de cloro mediante oxidación en fase gaseosa de cloruro de hidrógeno con una corriente de gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador en lecho fijo.

10 La invención se caracteriza porque el proceso se realiza en un reactor con un haz de tubos del catalizador dispuestos paralelamente uno hacia otro en dirección longitudinal con el reactor y los cuales están fijados en sus extremos en los fondos del tubo, cada uno con su cubierta en ambos extremos del reactor, y con una o varias láminas deflectoras anulares que están dispuestas perpendicularmente a la dirección longitudinal del reactor en el espacio intermedio entre los tubos del catalizador y las cuales dejan libres aberturas de paso en forma circular en el medio del reactor y tienen una o varias láminas deflectoras en forma de disco que dejan libres aberturas de paso en
15 forma de anillo en el borde del reactor, con disposición alternante de láminas deflectoras en forma de anillo y láminas deflectoras en forma de disco, en cuyo caso los tubos del catalizador se cargan con el catalizador de lecho fijo, el cloruro de hidrógeno y la corriente que contiene oxígeno molecular se guía desde un extremo del reactor por una cubierta a través de los tubos del catalizador y la mezcla gaseosa de reacción se extrae desde el extremo opuesto del reactor por la segunda cubierta y en cuyo caso se conduce un intercambiador de calor líquido a través
20 del espacio intermedio alrededor de los tubos del catalizador y en cuyo caso el reactor se encuentra sin tubos en el sector de las aberturas de paso.

De acuerdo con la invención, el proceso se lleva a cabo en un reactor de haz de tubos con láminas deflectoras incorporadas entre los tubos del catalizador. De esta manera se produce un flujo preponderantemente transversal de
25 los tubos del catalizador por el intercambiador de calor y, en el caso de una corriente igual de intercambiador de calor, un incremento de la velocidad de flujo del intercambiador de calor y con esto una mejor remoción del calor de reacción mediante el intercambiador de calor circulante entre los tubos del catalizador. Siempre que cada una de las láminas deflectoras anulares, que dejan libre una abertura de paso en el medio del reactor, siga a una placa deflectora en forma de disco la cual deja libre una abertura anular de paso en el borde del reactor, se fuerza un
30 manejo de flujo particularmente favorable del intercambiador de calor que, en particular también en el caso de los reactores que tienen un gran número de tubos catalizadores, garantiza una temperatura uniforme en gran medida sobre la sección transversal del reactor.

La geometría de las láminas deflectoras y la de las aberturas de paso no deben corresponder exactamente a la
35 forma circular o anular; desviaciones mínimas no perjudican el resultado de acuerdo con la invención.

El hecho que las láminas deflectoras en forma de disco dejen libres aberturas de paso en forma de anillo en el borde del reactor significa que quedan libres aberturas de paso entre los extremos de las mismas y la pared interna del reactor mediante la conformación geométrica de las láminas deflectoras.

40 En el reactor lleno de tubos con láminas deflectoras en forma de anillo y de disco, el intercambiador de calor fluye, no obstante, en la región de aberturas de paso, es decir en los sectores de deflexión, en gran medida en dirección longitudinal a lo largo de los tubos del catalizador. De esta manera, los tubos del catalizador que se encuentran en estos sectores de deflexión se enfrían peor con la consecuencia que pueden aparecer problemas de corrosión.

45 Por lo tanto, en una configuración particularmente ventajosa, el proceso de la invención se lleva a cabo en un reactor de haz de tubos, el cual se encuentra sin tubos en la región de las aberturas de paso, es decir en el medio del reactor y en el sector de la pared interna del reactor.

50 En esta configuración se garantiza un flujo definido casi puro transversal de los tubos del catalizador mediante el intercambiador de calor.

Debido al manejo de flujo, para los tubos del catalizador aumenta el coeficiente de transferencia de calor del lado del intercambiador de calor, considerado sobre el corte transversal del reactor, desde afuera hacia adentro, en hasta 60%.

En el presente caso se proveen una o más placas anulares que se sujetan a la pared de la camisa del reactor y en el medio del reactor dejan libres aberturas de paso en forma circular y láminas deflectoras en forma de disco por el otro lado, las cuales se sujetan en un tubo de apoyo y en el borde del reactor dejan libres aberturas de paso, en cuyo caso se encuentran dispuestas de manera alterna las láminas deflectoras anulares y las láminas deflectoras en forma de disco.

Se ha encontrado que por la liberación del espacio interno del reactor en el sector de las aberturas de paso de las láminas deflectoras no se encuentran dispuestos tubos del catalizador; la capacidad de un reactor en el caso de volumen no modificado del espacio interno y de cantidad elevada de refrigerante puede elevarse en el factor de 1,3 hasta 2,0 en comparación con un reactor lleno de tubos, aunque se encuentre alojada una cantidad total más baja de tubos del catalizador en el reactor.

Como intercambiador líquido de calor puede emplearse de manera particularmente ventajosa una fusión de sal, en especial una fusión de sal eutéctica de nitrato de potasio y nitrito de sodio.

Las láminas deflectoras se configuran preferiblemente de tal manera que todas las láminas deflectoras anulares dejen libres aberturas en forma circular igualmente grandes respectivamente por unidad de área, así como todas las láminas deflectoras en forma de disco dejan libres aberturas anulares igualmente grandes respectivamente por unidad de área.

Para un flujo lo más uniforme posible es ventajoso que el intercambiador líquido de calor se conduzca por un conducto anular que esté dispuesto en la circunferencia del reactor, se retire por otro conducto anular en la circunferencia del reactor, en particular que se conduzca por un conducto anular inferior con aberturas en la camisa a través del espacio intermedio alrededor de los tubos del catalizador alrededor de los tubos del catalizador y que se retire del reactor por las aberturas de la camisa por un conducto anular.

Para el proceso de la invención pueden emplearse básicamente todos los catalizadores conocidos para la oxidación de cloruro de hidrógeno hasta cloro, por ejemplo los catalizadores descritos al comienzo, los catalizadores conocidos de DE-A 197 48 299 o DE-A 197 34 412, a base de rutenio. Particularmente también son adecuados los catalizadores descritos en DE 102 44 996.1 a base de oro, que contienen sobre un soporte 0,001 hasta 30% en peso de oro, 0 a 3 % en peso de uno o más metales alcalino-térreos, 0 a 3 % en peso de uno o varios metales alcalinos, 0 a 10 % en peso de uno o más metales de las tierras raras y 0 a 10 % en peso de uno o varios metales seleccionados del grupo que consiste en rutenio, paladio, platino, osmio, iridio, plata, cobre y renio, cada caso referido al peso total del catalizador.

El proceso de la invención tampoco se limita respecto de la fuente del cloruro de hidrógeno reactante. Por ejemplo, como reactante puede emplearse una corriente de cloruro de hidrógeno que se obtiene como producto secundario en un proceso para la producción de isocianatos, tal como se describe en DE 102 35 476.6.

En el reactor se encuentra dispuesto un haz, es decir un gran número de tubos del catalizador, paralelamente unos a otros en dirección longitudinal. La cantidad de tubos del catalizador se encuentra preferiblemente en el rango de 1000 a 40000, en especial de 10000 a 30000.

Cada tubo del catalizador tiene preferiblemente un espesor de pared en el rango de 1,5 a 5,0 mm, en particular de 2,0 a 3,0 mm, y un diámetro interno de tubo en el rango de 10 a 70 mm, preferiblemente en el rango de 15 a 30 mm.

Los tubos del catalizador tienen de manera preferida una longitud en el rango de 1 a 10 m, preferible de 1,5 a 8,0 m, particularmente preferible de 2,0 a 7,0 m.

Los tubos del catalizador se disponen preferiblemente de tal manera en un espacio interno de reactor que la proporción de separación, es decir la proporción entre la distancia de los puntos medios de los tubos del catalizador directamente adyacentes y el diámetro externo de los tubos del catalizador se encuentra en el rango de 1,15 a 1,6, preferible en el rango de 1,2 a 1,4, y de tal manera que los tubos del catalizador estén dispuestos en posición triangular en el reactor.

Los tubos del catalizador se forman preferiblemente de níquel puro o de una aleación a base de níquel.

De igual manera, todos los otros componentes del reactor que entran en contacto con la mezcla de gas de reacción altamente corrosiva están hechos de manera preferible de níquel puro o de una aleación a base de níquel o están chapados con níquel o una aleación en base a níquel.

Como aleaciones a base de níquel se emplean Inconel 600 o Inconel 625. Las aleaciones nombradas tienen la ventaja, frente al níquel puro, de una resistencia elevada a la temperatura. Inconel 600 contiene además de alrededor de 80 % de níquel también aproximadamente 15 % de cromo y hierro. Inconel 625 contiene preponderantemente níquel, 21 % de cromo, 9 % de molibdeno y algunos % de niobio.

Los tubos del catalizador están sujetos herméticamente a los líquidos en ambos extremos en fondos de tubos, preferiblemente soldados. Los fondos de tubos se componen preferiblemente de acero-carbono de la serie termo-resistente, acero inoxidable, por ejemplo acero inoxidable con los números de material 1.4571 o 1.4541 o de acero dúplex (número de material 1.4462) y se enchapan con níquel puro o una aleación a base de níquel preferiblemente por el lado que entra en contacto con el gas de reacción. Los tubos del catalizador se sueldan solo en la parte enchapada con los fondos de tubo.

Básicamente, cada posibilidad técnica de proceso puede emplearse para aplicar el enchapado, por ejemplo revestimiento por laminado con rodillos, revestimiento por explosión, soldadura con revestimiento o enchapado con tiras.

El diámetro interno del reactor está preferiblemente entre 1,0 y 9,0 m, particularmente preferible entre 2,0 y 6,0 m.

Ambos extremos del reactor están delimitados hacia afuera por cubiertas. A través de una cubierta se efectúa la alimentación de la mezcla de reacción hacia los tubos del catalizador, a través de la cubierta en el otro extremo del reactor se retira la corriente de producto.

En las cubiertas preferiblemente se encuentran dispuestos distribuidores de gas para homogeneizar la corriente de gas, por ejemplo en forma de una placa, en especial de una placa perforada.

Un distribuidor particularmente efectivo está formado como un cono truncado perforado que se despieza en la dirección de la corriente de gas, cuyas perforaciones en las áreas laterales tienen una proporción de abertura mayor, cerca de 10 a 20 %, frente a cerca de 2 a 10% de las perforaciones en las áreas de base menores que sobresalen hacia el interior del reactor.

Puesto que las cubiertas y los distribuidores de gas son componentes de construcción del reactor que entran en contacto con la mezcla de gas de reacción altamente corrosiva, es válido lo enunciado previamente respecto de la selección del material; es decir que los componentes de construcción se producen o se revisten de níquel puro o de una aleación a base de níquel.

Esto es válido también especialmente para tuberías a través de las cuales fluye la mezcla de gas o para mezcladores estáticos y para los órganos de inyección como, por ejemplo, el tubo de enchufe.

En el espacio intermedio entre los tubos del catalizador se encuentran dispuestas perpendicularmente a la dirección longitudinal del reactor una o más láminas deflectoras anulares que dejan libres aberturas de paso en forma circular en el medio del reactor, así como una o más láminas deflectoras en forma de disco que dejan libres aberturas de

paso anulares en el borde del reactor, con disposición alternante de láminas deflectoras en forma de anillo y en forma de disco. De esta manera se garantiza, en especial para reactores grandes, con una gran cantidad de tubos del catalizador, un manejo de flujo particularmente favorable para el intercambiador de calor. Las láminas deflectoras producen un re-direccionamiento del intercambiador de calor que circula en el espacio interno del reactor, en el espacio intermedio entre los tubos del catalizador, de tal manera que el intercambiador de calor fluye contra los tubos del catalizador en forma transversal por lo cual la remoción del calor se mejora.

La cantidad de láminas deflectoras es preferiblemente de aproximadamente 1 a 15, particularmente preferible de 3 a 9. De manera preferente están dispuestas en forma equidistante una de otra, aunque de manera particularmente preferible la placa deflectoras más inferior y la placa deflectoras más superior están más alejadas respectivamente del fondo del tubo que la distancia de dos láminas deflectoras sucesivas, preferiblemente en 1,5 veces.

El área de cada abertura de paso es preferiblemente de 2 a 40 %, en particular de 5 a 20 % de la sección transversal del reactor.

Se prefiere que las láminas deflectoras anulares, como tampoco las de forma de disco, no estén dispuestas herméticamente alrededor de los tubos del catalizador y permitan un flujo de fuga de hasta 30 % en volumen de la corriente total del intercambiador de calor. Para este propósito, se permiten escisiones entre los tubos del catalizador y las láminas deflectoras en el rango desde 0,1 hasta 0,4 mm, de preferencia desde 0,15 hasta 0,30 mm. Para más homogeneización de la remoción de calor por todos los tubos del catalizador por la sección transversal del reactor es particularmente ventajoso si las escisiones entre los tubos del catalizador y las láminas deflectoras anulares aumentan desde afuera hacia adentro, es decir desde el borde del reactor hacia el medio del reactor, preferiblemente de manera continua.

Es ventajoso configurar las láminas deflectoras anulares hacia la pared interna del reactor en forma hermética a los líquidos de tal manera que directamente en la pared de la camisa del reactor no tenga lugar una corriente adicional de fuga.

Las láminas deflectoras pueden formarse preferiblemente de un material igual al de los fondos de tubo, es decir de acero al carbono, de la serie termo-resistente, acero inoxidable con los números de materiales 1.4571 o 1.4541 o de acero dúplex (número de material 1.4462), preferible en un grosor de 6 a 30 mm, preferible de 10 a 20 mm.

Los tubos del catalizador se llevan con un catalizador sólido. El lecho de catalizador en los tubos del catalizador tiene preferiblemente un volumen de espacios vacíos de 0,15 a 0,65, en especial de 0,20 a 0,45.

Particularmente se prefiere que la zona de los tubos del catalizador que está enfrentada a la zona de alimentación de la mezcla de reacción gaseosa se envase con un material inerte por una longitud de 5 a 20 %, preferible por una longitud de 5 a 10 %, de la longitud de todo el tubo.

Para compensar expansiones térmicas se prevén de manera ventajosa en la camisa del reactor uno o más compensadores instalados en forma de anillo al lado de la camisa del reactor.

El proceso no tiene básicamente restricciones respecto del manejo del flujo para la mezcla de gas de reacción ni tampoco respecto del manejo de flujo para el intercambiador de calor, lo que significa que ambos pueden revolverse, independientemente entre sí, respectivamente de arriba hacia abajo o desde abajo hacia arriba a través del reactor. Es posible cada una de las combinaciones del manejo del flujo de la mezcla de gas de reacción y de intercambiador de calor. Por ejemplo, es posible conducir a través del reactor la mezcla de reacción gaseosa y el intercambiador de calor líquido en contra-corriente cruzada o en corriente continua cruzada.

El perfil de temperatura puede ajustarse bien en el transcurso de la reacción realizando el proceso en un reactor que tiene dos o más zonas de reacción. Igualmente es posible que en lugar de un único reactor con dos o más zonas de reacción se realice el proceso en dos o más reactores separados.

Si el proceso es llevado a cabo en dos o más reactores separados, los tubos del catalizador pueden diferenciarse preferiblemente de un reactor a otro por su diámetro interno. En particular, los reactores en los cuales las secciones parciales de reacción transcurren con riesgo particular de hot-spot (lugar caliente) pueden equiparse con tubos del catalizador que tienen diámetro interno más pequeño en comparación con los demás reactores. De esta manera se garantiza una remoción mejorada de calor en estas áreas con riesgo.

De manera adicional o alternativa también es posible ubicar dos o más reactores en paralelo uno hacia el otro en el segmento parcial de reacción con riesgo de lugar caliente, los cuales tienen a continuación un manejo combinado de la mezcla de reacción por un reactor.

En el caso de la modalidad de un reactor con varias zonas, preferible con 2 a 8, particularmente preferible con 2 a 6 zonas de reacción, éstas se separan una de otra mediante una lámina de separación, en gran medida hermética a los líquidos. Por "en gran medida" se entiende en la presente que no es obligatoriamente necesaria una separación completa, si no que se permiten tolerancias en la manufactura industrial.

De esta manera ya se logra una separación en gran medida cuando la lámina de separación se forma con un grosor relativamente grande de aproximadamente 15 a 60 mm, en cuyo caso se permite un juego fino entre el tubo del catalizador y la lámina de separación de aproximadamente 0,1 a 0,25 mm. De esta manera también es especialmente posible simplemente intercambiar los tubos del catalizador en caso de necesidad.

En una modalidad preferida, el sellamiento entre los tubos del catalizador y las láminas de separación puede mejorarse laminando ligeramente o agrandando hidráulicamente los tubos del catalizador. [0057] Puesto que las láminas de separación no entran en contacto con la mezcla de reacción corrosiva, la selección del material para las láminas de separación no es crítica. Para esto puede usarse, por ejemplo, el mismo material que para la parte que soporta el enchapado o revestimiento de los fondos del tubo, es decir acero en carbono de la serie termo-resistente, por ejemplo acero inoxidable con los números de material 1.4571 o 1.4541 o acero dúplex (número de material 1.4462).

Preferiblemente para el intercambiador de calor en la camisa de reactor y/o en los fondos de tubo y/o en las láminas de separación se prevén orificios de ventilación o de drenaje, en especial en varios sitios, preferible en 2 a 4 puntos distribuidos simétricamente por la sección transversal del reactor cuyas aberturas desembocan hacia afuera, preferiblemente a semi-conchas soldadas en la pared externa del reactor o en los fondos de tubo fuera del reactor.

En el caso de un reactor con dos o más zonas de reacción es ventajoso que cada zona de reacción tenga al menos un compensador para la compensación de tensiones térmicas.

En la variante de proceso con varios reactores es ventajoso una alimentación intermedia de oxígeno, preferiblemente por una lámina perforada en la cubierta inferior del reactor, la cual se encarga de una distribución más uniforme. La lámina perforada tiene preferiblemente un grado de perforación de 0,5 a 5 %. Puesto que se encuentra en contacto directo con la mezcla de reacción altamente corrosiva, ésta se prepara preferiblemente de níquel o de una aleación a base de níquel.

En el caso de una forma de realización con dos o más reactores dispuestos uno sobre otro de manera directa, es decir en una variante de construcción particularmente ahorradora de espacio, prescindiendo de la cubierta inferior del reactor dispuesto respectivamente más alto y de la cubierta superior del reactor dispuesto respectivamente abajo, es posible emprender la alimentación intermedia de oxígeno entre dos reactores, ubicados uno sobre otro de manera directa, por una semi-concha soldada afuera, a través de orificios distribuidos de manera uniforme.

Preferiblemente, entre los reactores individuales, después de la alimentación intermedia de oxígeno, se encuentran dispuestos mezcladores estáticos.

Respecto de la selección de material para el mezclador estático es válido lo explicado al inicio en general para los componentes que entran en contacto con la mezcla de gas de reacción; es decir que se prefieren níquel puro o aleaciones a base de níquel.

- 5 En el proceso con varios reactores es posible efectuar una alimentación intermedia de oxígeno a través de un tubo de enchufe perforado, preferiblemente curvado, el cual desemboca al tubo de conexión entre dos reactores.

En lo sucesivo la invención se ilustra más detalladamente por medio de un dibujo.

En las figuras las cifras de referencia iguales designan respectivamente propiedades iguales o correspondientes.

10

Específicamente, las figuras muestran:

La figura 1 muestra una primera forma preferida de realización de un reactor para el método de la invención en corte longitudinal con un manejo de contra-corriente cruzada de la mezcla de reacción y del intercambiador de calor con representación transversal en la Fig. 1A,

- 15 La figura 2 muestra una forma preferida más de realización de un reactor en corte longitudinal, con manejo a contra-corriente cruzada de la mezcla de reacción y del intercambiador de calor, en cuyo caso el reactor está sin tubos en el sector de las aberturas de paso, con representación transversal en la Fig. 2A,

La figura 3 muestra una forma preferida más de realización de un reactor formado con varias zonas.

La figura 4 muestra una forma de realización con dos reactores conectados en serie,

- 20 La figura 5 muestra una forma de realización con dos reactores dispuestos de forma compacta que tienen mezcladores estáticos entre los reactores,

La figura 6 muestra una forma de realización con dos reactores conectados en serie,

La figura 7 muestra otra forma de realización con reactores a través de los cuales respectivamente fluye la mezcla de reacción de arriba hacia abajo

- 25 La figura 8A muestra un orificio de ventilación acodado,

La figura 8B muestra un orificio de ventilación en la camisa del reactor,

La figura 9 muestra una conexión de los tubos del catalizador con el revestimiento del fondo del tubo, y

La figura 10 muestra una conexión entre el tubo del catalizador y la lámina de separación.

- 30 La figura 1 muestra una primera forma de realización de un reactor 1 para el proceso de la invención en corte longitudinal, con tubos del catalizador 2 que están fijados en los fondos de tubo 3.

Ambos extremos del reactor limitan hacia afuera por cubiertas 4. A través de una cubierta se efectúa el suministro de la mezcla de reacción hacia los tubos del catalizador 2, a través de la cubierta en el otro extremo del reactor 1 se retira la corriente del producto. En las cubiertas preferiblemente se encuentran dispuestos distribuidores de gas para la homogeneización de la corriente de gas, por ejemplo en forma de una placa 29, en especial de una placa perforada.

35

En el espacio intermedio entre los tubos del catalizador 2 se encuentran dispuestas láminas deflectoras anulares que dejan libres aberturas de paso 9 en forma circular en el medio del reactor así como láminas deflectoras 7 en forma de disco, las cuales dejan libres aberturas de paso 9 en forma de anillo en el borde del reactor. El intercambiador líquido de calor se introduce por el conducto anular inferior 10 a través de las aberturas de la camisa 11 al espacio intermedio entre los tubos del catalizador 2 y se retira del reactor por el conducto anular superior 12 a través de aberturas de camisa 13. Al lado de la camisa del reactor está previsto un compensador anular 15.

45

La otra forma de realización representada en la Fig. 2 igualmente en corte longitudinal se distingue de la precedente particularmente porque el espacio interno del reactor está sin tubos para el intercambiador de calor en el sector de las aberturas de paso 11 así como de las aberturas de paso anulares 9.

- 50 La forma de realización representada en corte longitudinal en la figura 3 muestra un reactor de varias zonas, por ejemplo de tres zonas, cuyas zonas individuales de reacción están separadas una de otra por láminas de separación 16.

La forma de realización en la Fig. 4 muestra dos reactores 1 dispuestos uno sobre otro verticalmente, con un mezclador estático 17 en el tubo de conexión entre ambos reactores 1. En la cubierta inferior del reactor superior 1 están dispuestas láminas perforadas 22 para homogeneizar la corriente de oxígeno O_2 suministrada de manera intermedia por debajo del reactor.

5

La fig. 5 muestra otra forma de realización con, por ejemplo, dos reactores 1 dispuestos de manera compacta uno sobre otro, en cuyo caso por razones de ahorro de espacio se prescindió de la cubierta inferior del reactor superior 1 así como de la cubierta superior del reactor inferior 1. En la zona entre ambos reactores está previsto un suministro intermedio de oxígeno (O_2) por una semiconcha 23 soldada sobre la extensión del reactor. Después del suministro intermedio de oxígeno se encuentra dispuesto un mezclador estático 17.

10

La forma de realización en la fig. 6 muestra dos reactores conectados en serie con suministro intermedio de oxígeno a través de un tubo enchufado 24 el cual desemboca al tubo de conexión entre ambos reactores así como con mezcladores estáticos 17 en el tubo de conexión entre ambos reactores.

15

La forma de realización representada en la fig. 7 se diferencia de la forma de realización en la fig. 6 porque por ambos reactores fluye la mezcla de reacción de arriba hacia abajo y por el segundo reactor fluye de abajo hacia arriba.

20

El corte en la fig. 8A muestra un orificio de ventilación 21 acodado en el fondo del tubo 3, con semiconcha 25 a través de su orificio de ventilación 21.

El corte en la fig. 8B muestra otra variante de un orificio de ventilación 21, aquí al lado de la camisa de reactor.

25

El corte en la fig. 9 muestra la conexión de los tubos del catalizador 2 con el revestimiento (o enchapado) 26 del fondo de tubo 3 en forma de un cordón de soldadura 27.

30

El corte en la fig. 10 muestra el estrechamiento del resquicio 28 entre un tubo del catalizador 2 y la lámina de separación 16 mediante el laminado del tubo del catalizador 2 a la lámina de separación 16, así como un orificio acodado de ventilación 21 en la lámina de separación 16.

Listado de cifras de referencia

1 Reactor

2 Tubos del catalizador

35

3 Fondos de tubo

4 Cubiertas

5 Espacio intermedio entre tubos del catalizador

6 Láminas deflectoras anulares

7 Láminas deflectoras en forma de disco

40

8 Aberturas de paso en forma circular

9 Aberturas de paso en forma de anillo

10 Tubería anular inferior

11 Aberturas de la camisa en la tubería inferior anular

12 Tubería superior anular

45

13 Aberturas de la camisa en la tubería superior anular

14 Intersticios entre tubos del catalizador (2) y láminas deflectoras (6, 7)

15 Compensador

16 Láminas de separación

17 Mezcladores estáticos

50

18 Bombas para intercambiadores de calor

19 Refrigerantes para intercambiadores de calor

21 Orificios de ventilación

- 22 Láminas perforadas
- 23 Semiconcha
- 24 Tubo de enchufe
- 25 Semiconcha por orificio de ventilación
- 5 26 Revestimiento
- 27 Cordón de soldadura
- 28 Intersticio entre tubo del catalizador y lámina de separación
- 29 Placa de impacto
- O₂ Suministro intermedio de oxígeno

REIVINDICACIONES

1. Método para producir cloro mediante oxidación en fase gaseosa de cloruro de hidrógeno con una corriente de gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador de lecho sólido, caracterizado porque el método se realiza en un reactor (1) con un haz de tubos del catalizador (2) dispuestos en dirección longitudinal al reactor de manera paralela unos a otros, los cuales están sujetos en sus extremos en los fondos de tubo (3), que tiene de a una cubierta (4) en ambos extremos del reactor (1), así como con una o varias láminas deflectoras anulares dispuestas transversalmente a la dirección longitudinal del reactor en el espacio intermedio (5) entre los tubos del catalizador (2), las cuales dejan libres aberturas de paso (8), y una o varias láminas deflectoras (7) en forma de disco que dejan libres aberturas de paso anulares (9) en el borde del reactor, con disposición alternante de láminas deflectoras anulares (6) y láminas deflectoras en forma de disco (7), en cuyo caso los tubos del catalizador (2) se llenan con el catalizador de lecho sólido, el cloruro de hidrógeno y la corriente de gas que contiene oxígeno molecular se conduce desde un extremo de reactor por una cubierta (4) a través de los tubos del catalizador (2) y la mezcla gaseosa de reacción se retira del extremo opuesto del reactor por la segunda cubierta (4) y en cuyo caso se conduce un intercambiador líquido de calor a través del espacio intermedio (5) alrededor de los tubos del catalizador (2), y en cuyo caso el reactor (1) está sin tubos en la zona de las aberturas de paso (8, 9).
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el intercambiador líquido de calor se conduce por una tubería anular inferior (10) con aberturas de camisa (11) a través del espacio intermedio (5) alrededor de los tubos del catalizador (2) y se retira por las aberturas de camisa (13) por una tubería anular superior (12).
3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el método se realiza en un reactor (1) donde todas las láminas deflectoras anulares (6) dejan libres respectivamente de manera uniforme por unidad de área aberturas de paso (8) en forma circular igualmente grandes y todas las láminas deflectoras en forma de disco (7) dejan libres respectivamente de manera uniforme por unidad de área aberturas de paso (9) en forma circular igualmente grandes.
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el método se realiza en un reactor (1), donde el área de cada abertura de paso (7) es respectivamente de 2 a 40 %, preferible de 5 a 20, de la sección transversal del reactor.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el método se realiza en un reactor que tiene 1000 a 40.000, preferible 10.000 a 30.000 tubos del catalizador (2).
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el método se realiza en un reactor (1), donde cada tubo del catalizador (2) tiene una longitud en el rango de 1 a 10 m, preferible 1,5 a 8,0 m, particularmente preferible en el rango de 2,0 a 7,0 m.
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el método se realiza en un reactor (1) donde cada tubo del catalizador (2) tiene un grosor de pared en el rango de 1,5 a 5,0 mm, particularmente de 2,0 a 3,0 mm y un diámetro interno de tubo en el rango de 10 a 70 mm, preferible en el rango de 15 a 30 mm.
8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el método se realiza en un reactor (1) cuyos tubos del catalizador (2) están dispuestos en el espacio interno del reactor (1) de tal manera que la proporción de partición, es decir la relación entre la distancia del punto medio de los tubos del catalizador (2) directamente adyacentes y el diámetro exterior de los tubos del catalizador (2), está en el rango de 1,15 a 1,6, preferible en el rango de 1,2 a 1,4, en cuyo caso se prefiere un partición triangular.
9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el método se realiza en un reactor (1) donde entre los tubos del catalizador (2) y las láminas deflectoras (6, 7) se encuentran presentes intersticios (14) de 0,1 a 0,4 mm, preferible de 0,15 a 0,30 mm, en cuyo caso preferiblemente los intersticios (14) entre los tubos del

catalizador (2) y las láminas deflectoras anulares (6) aumentan de afuera hacia adentro de manera preferiblemente continua.

10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque las láminas deflectoras anulares (6) están sujetas de manera hermética a los líquidos a la pared interna del reactor.

5 11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el método se realiza en un reactor (1) cuyas láminas deflectoras (6, 7) tienen un grosor en el rango de 6 a 30 mm, preferible de 10 a 20 mm.

10 12. Método según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el método se realiza en un reactor (1) que tiene uno o más compensadores (15) en la camisa del reactor.

15 13. Método según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la mezcla gaseosa de reacción y el intercambiador líquido de calor se conducen a contra corriente cruzada o en corriente continua cruzada a través del reactor (1).

20 14. Método según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el sector de los tubos del catalizador (2), enfrentado a la zona de suministro de la mezcla gaseosa de reacción, se llena con un material inerte a una longitud de 5 a 20 %, preferible a una longitud de 5 a 10 % de la longitud total de los tubos del catalizador (2).

15. Método según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque todos los componentes del reactor (1), con los cuales entra en contacto el gas de reacción se fabrican de níquel o de una aleación a base de níquel o se reviste con níquel puro o con una aleación a base de níquel

25 16. Método según la reivindicación 15, caracterizado porque los tubos del catalizador (2) se fabrican de níquel puro o de una aleación a base de níquel y los fondos de tubo (3) se revisten con níquel puro o una aleación a base de níquel y porque los tubos del catalizador (2) solo se sueldan en el revestimiento.

30 17. Método según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el reactor (1) tiene dos o más zonas de reacción que están separadas en gran medida de manera hermética a líquidos por láminas de separación (16), en especial por laminación de los tubos del catalizador (2) a las láminas de separación (16).

35 18. Método según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el método se realiza en dos o más reactores (1).

40 19. Método según la reivindicación 18, caracterizado porque los tubos del catalizador (2) se distinguen en su diámetro interno de un reactor (1) a otro, en especial porque los reactores (1), en los cuales pasan secciones parciales de reacción en riesgo por las zonas calientes, tienen tubos del catalizador (2) con diámetro interno más pequeño en comparación con los demás reactores (1).

20. Método según la reivindicación 18 o 19, caracterizado porque entre los reactores (1) se encuentran dispuestos mezcladores estáticos (17).

45 21. Método según una de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque se prevén orificios de ventilación (21) para el intercambiador de calor en la camisa de reactor y/o en los fondos de tubo (3) y/o en las láminas de separación (16).

FIG.1

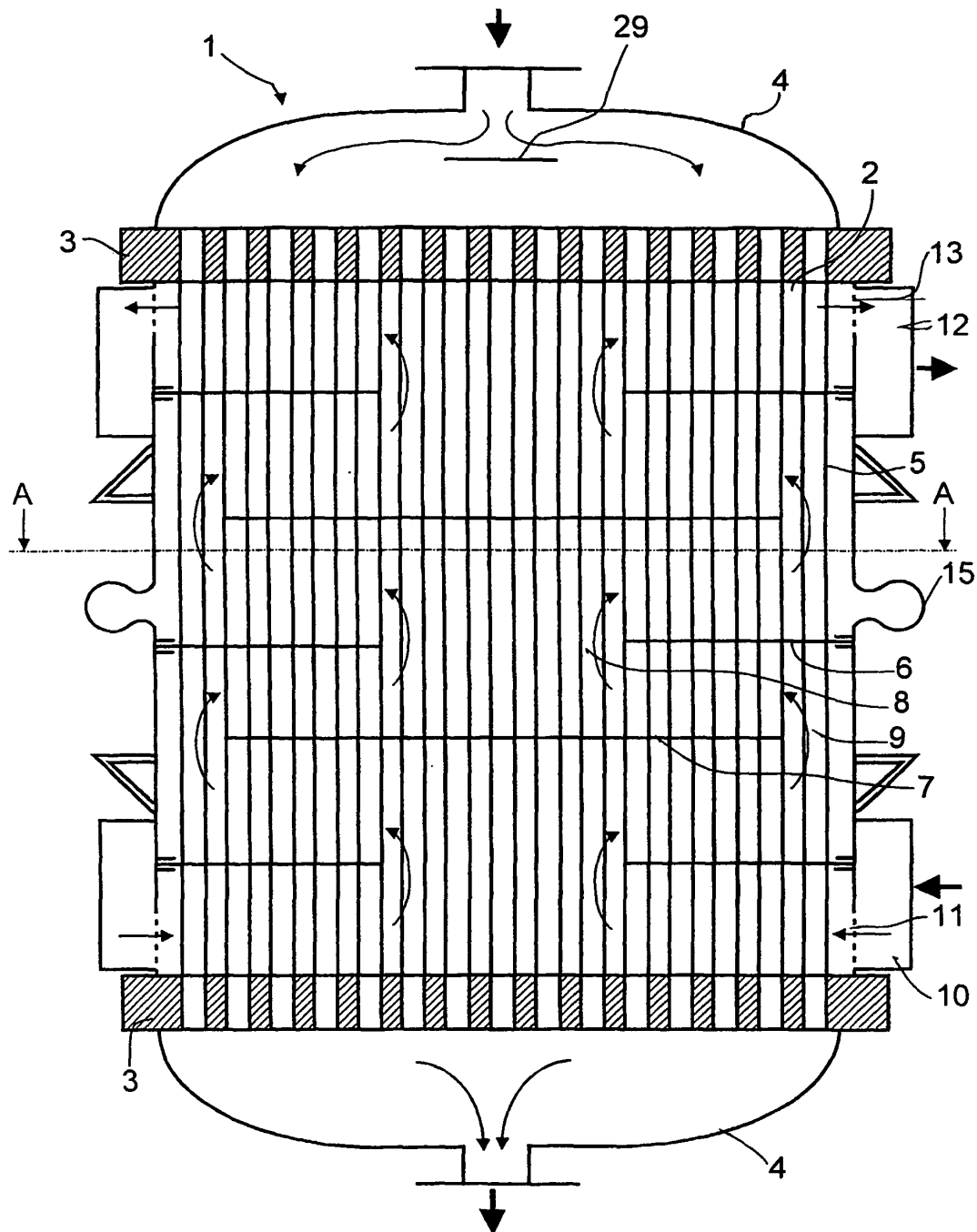


FIG.2

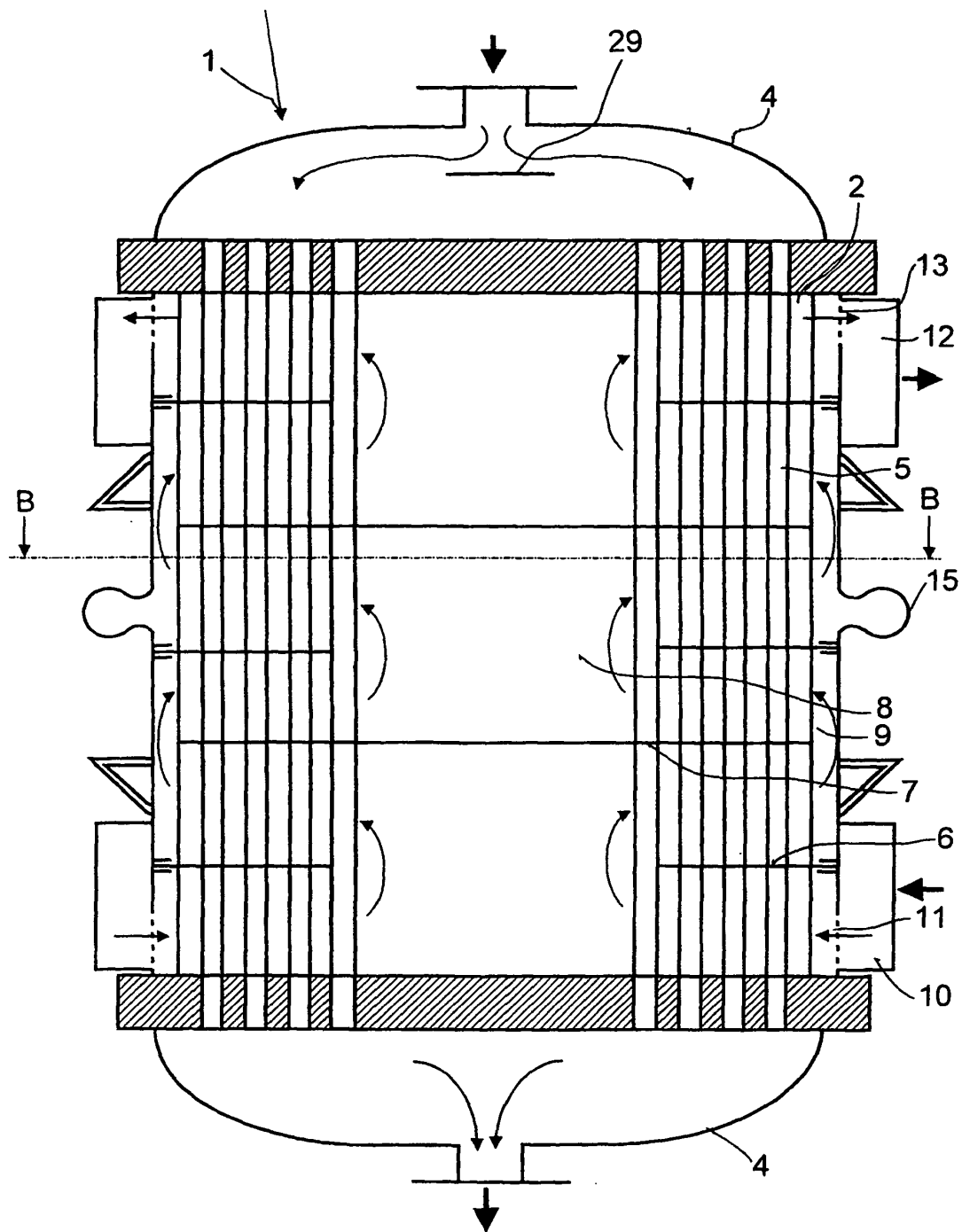


FIG.1A

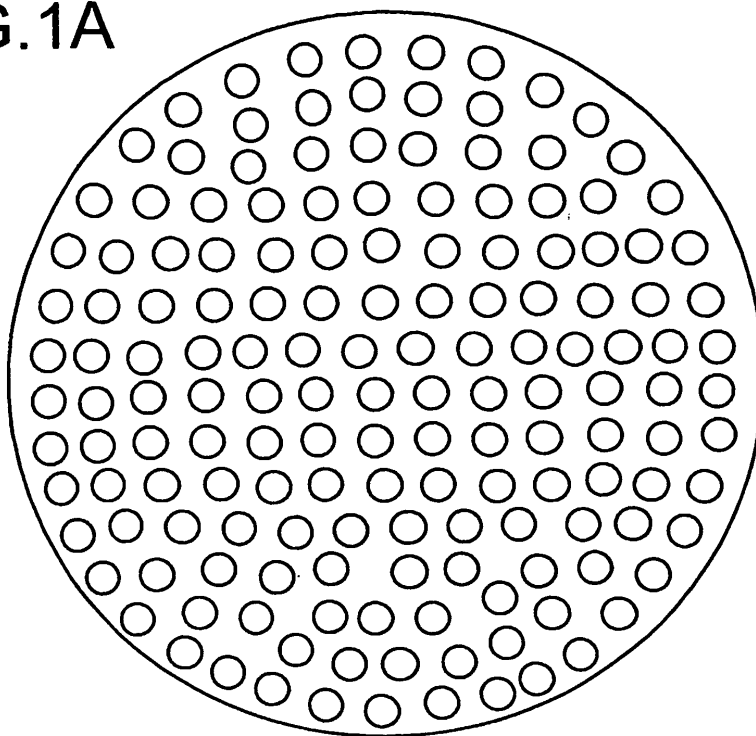


FIG.2A

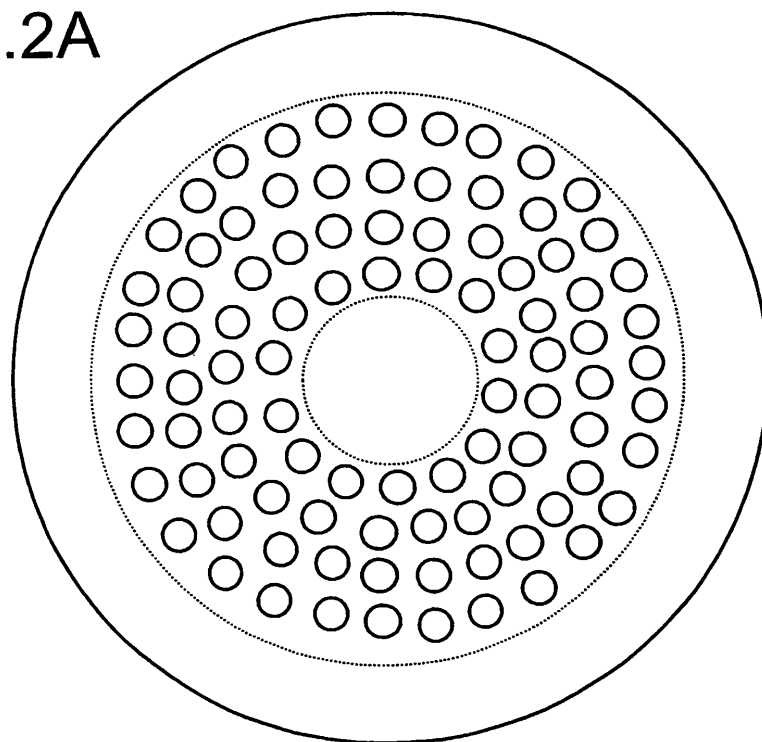


FIG.3

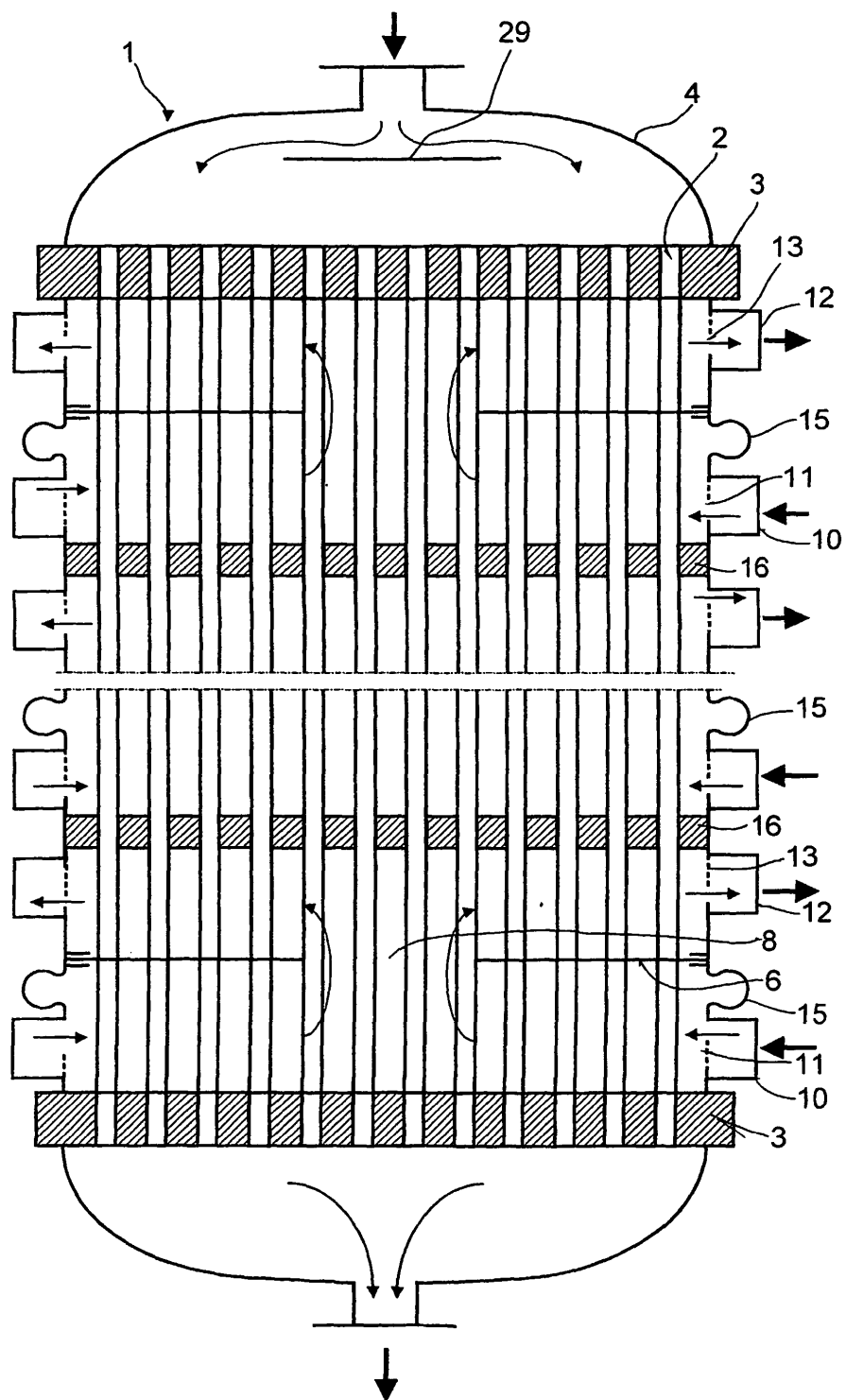


FIG.4

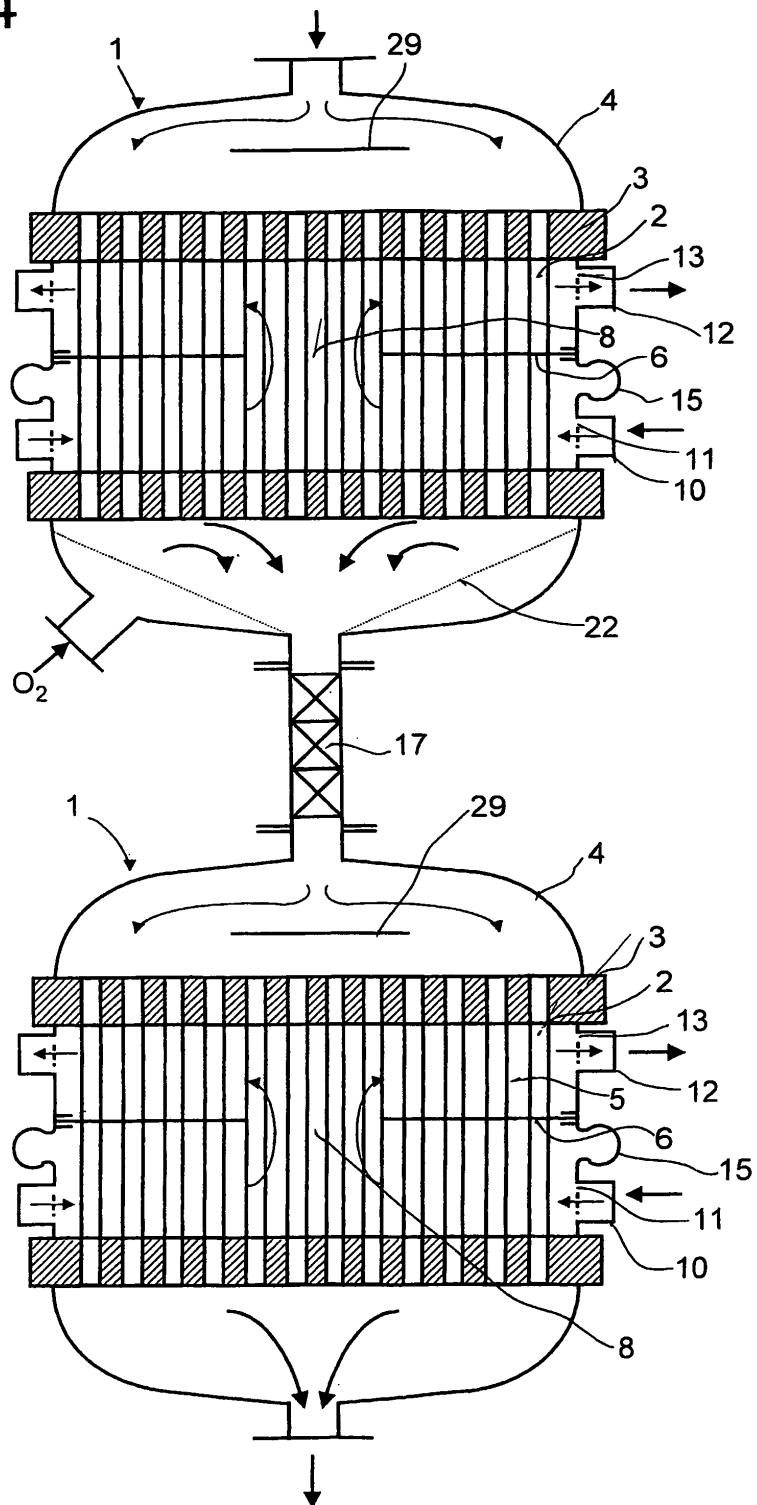


FIG.5

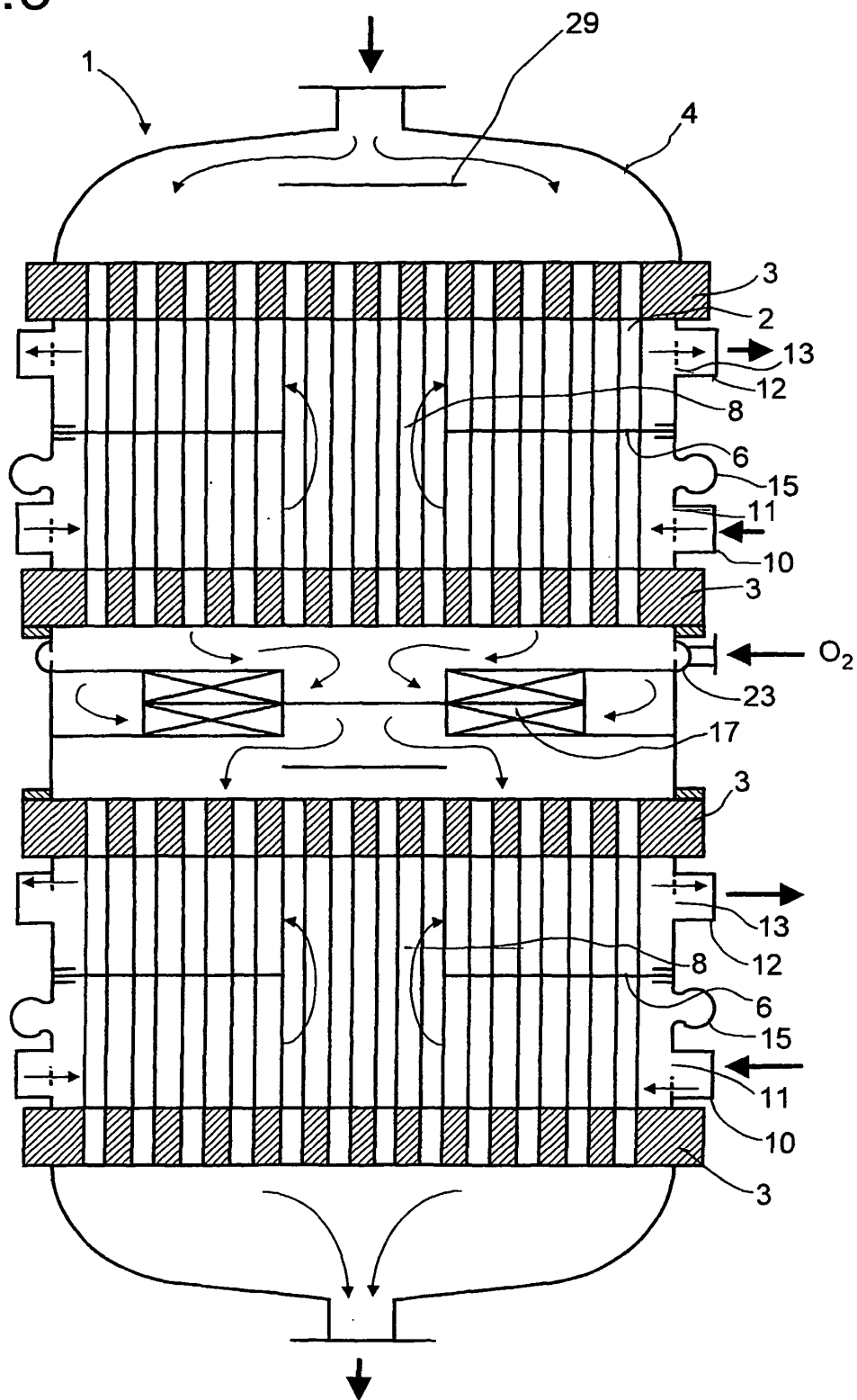


FIG.6

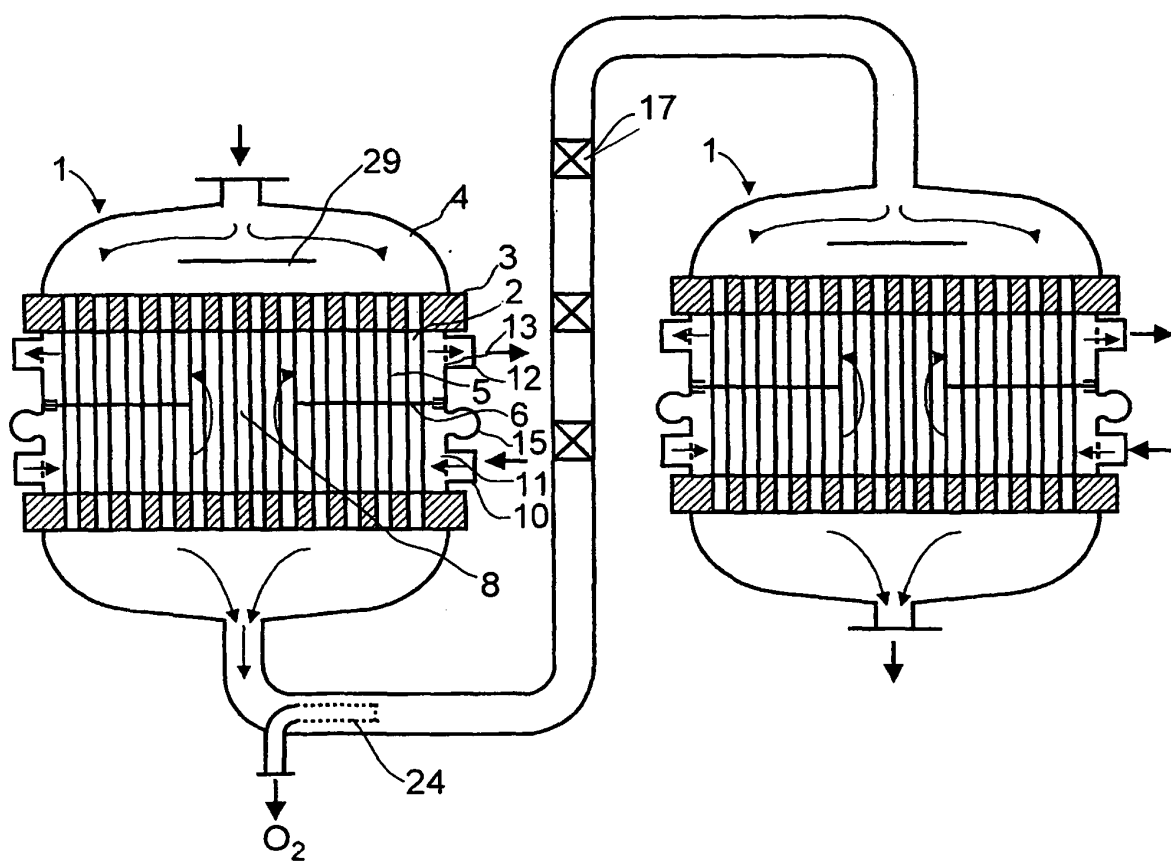


FIG.7

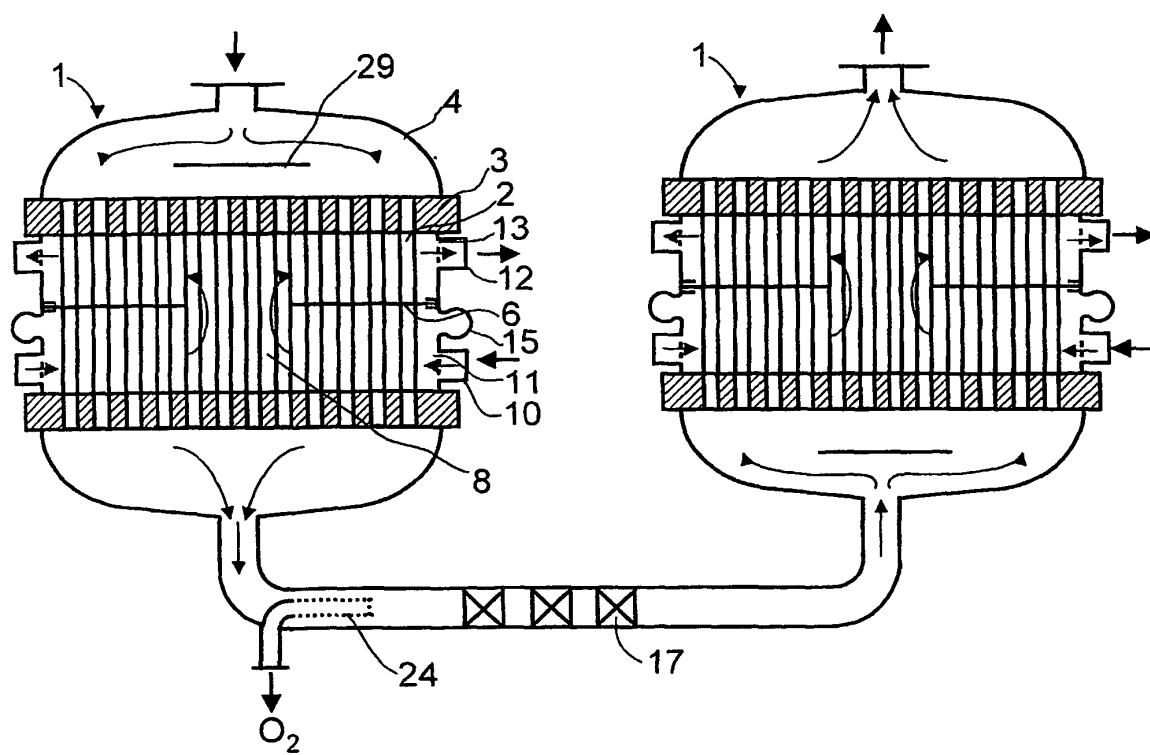


FIG.8A

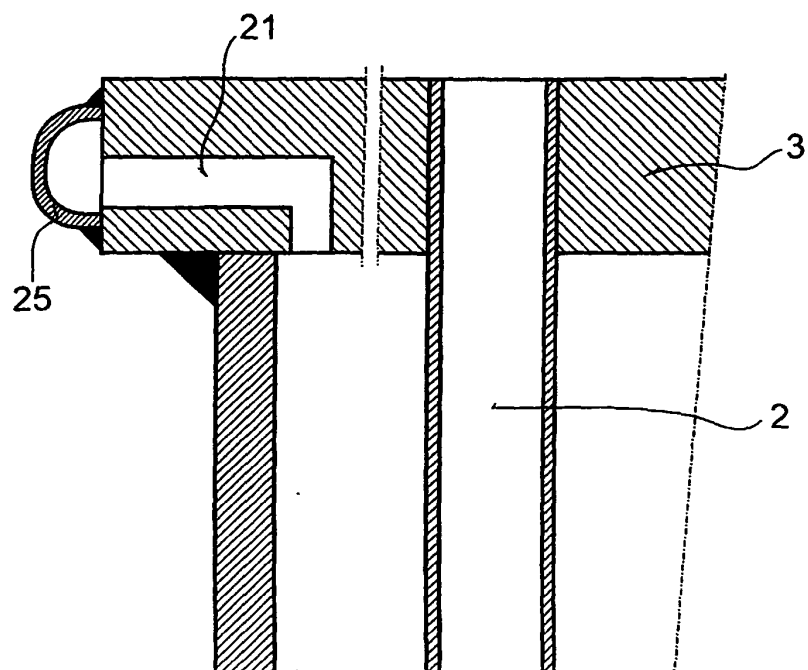


FIG.8B

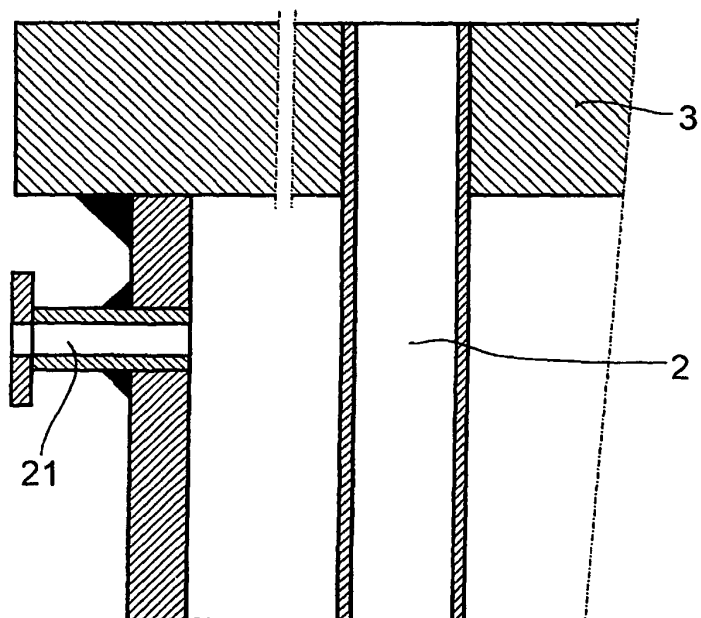


FIG.9

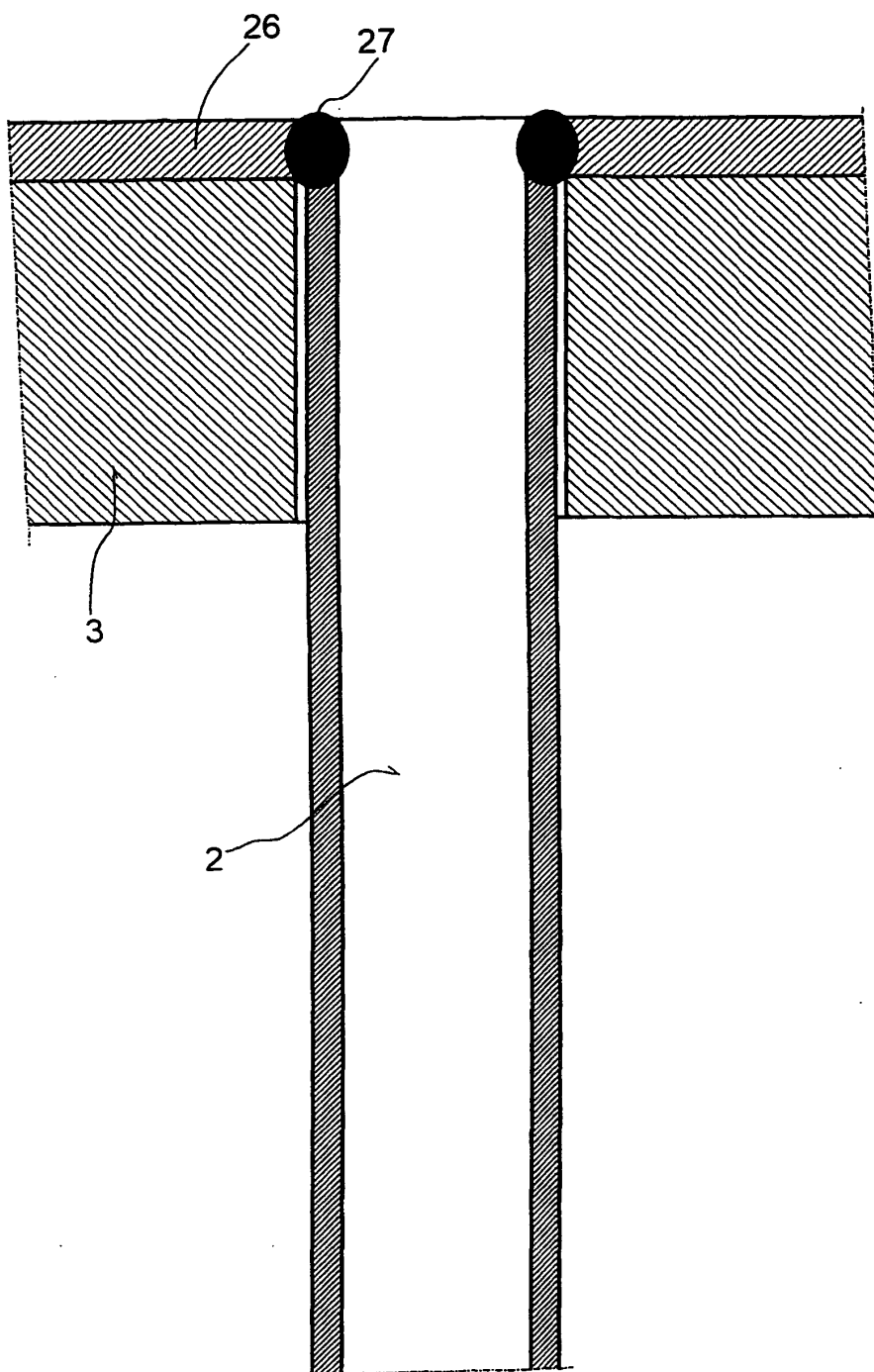


FIG.10

