

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 482**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03752665 .4**
96 Fecha de presentación: **13.05.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1506133**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2005**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE CLORO A PARTIR DE CLORURO DE HIDRÓGENO.**

30 Prioridad:
15.05.2002 DE 10221802

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.01.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
WALSDORFF, Christian;
FIENE, Martin;
WEBER, Markus;
STRÖFER, Eckhard y
HARTH, Klaus

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

ES 2 372 482 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 obtención de cloro a partir de cloruro de hidrógeno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención continua de cloro mediante reacción de cloruro de hidrógeno con oxígeno en presencia de un catalizador heterogéneo, con conversión de cloruro de hidrógeno limitada.

La oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno a cloro es conocida como proceso Deacon.

10 Por la GB-A-1 046 313 son conocidos catalizadores para el proceso Deacon, que contienen un compuesto de rutenio sobre un compuesto soporte. Se describe que con tales catalizadores se puede conseguir el equilibrio termodinámico de la reacción a temperaturas relativamente bajas. Además se describe la obtención de cloro bajo empleo de aire como fuente de oxígeno, conduciéndose en paso simple a través del catalizador y elaborándose a continuación la mezcla de reacción. Un inconveniente de este procedimiento son los rendimientos de cloro, relativamente reducidos, que se pueden conseguir como máximo en el paso simple, referidos a cloruro de hidrógeno, y las elevadas corrientes de gas de escape en el caso de empleo de aire como fuente de oxígeno, que dificultan también una recirculación del oxígeno no transformado.

15 Por la EP-A-233773 es conocido un procedimiento para la obtención de cloro según el proceso Deacon bajo empleo de un catalizador que contiene óxido de cromo. En este procedimiento se recoge en paso simple cloruro de hidrógeno no transformado como ácido clorhídrico diluido, y se excluye del proceso. El oxígeno no transformado en paso simple se devuelve al reactor tras separación de una corriente de purga. Un inconveniente de este procedimiento es la producción de cantidades considerables de ácido clorhídrico diluido, que se han perdido para la producción de cloro.

20

25 Por la EP-A-1 099 666 es conocido un procedimiento para la obtención de cloro según el proceso Deacon, en el que se separa cloruro de hidrógeno de la corriente gaseosa de productos en primer lugar como ácido clorhídrico acuoso, y a continuación se devuelve de nuevo a la parte de reacción tras separación por destilación a partir del ácido clorhídrico. Mediante una selección apropiada de las condiciones de destilación, y un empleo de una segunda columna de destilación, el cloruro de hidrógeno se puede recuperar incluso completamente a partir del ácido clorhídrico, de modo que prácticamente no se produce ácido clorhídrico como producto secundario.

Sin embargo, los catalizadores en los procedimientos citados anteriormente se desactivan rápidamente, ya que éstos se emplean en conversiones elevadas.

30 Por lo tanto, la presente invención tomaba como base la tarea de poner remedio a los inconvenientes citados anteriormente.

Por consiguiente, se encontró un procedimiento nuevo y mejorado para la obtención continua de cloro mediante reacción de cloruro de hidrógeno con oxígeno en presencia de un catalizador heterogéneo, que está caracterizado porque la conversión de cloruro de hidrógeno en el paso de reactor simple se limita a un 15 hasta un 90 %.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo como sigue:

35 El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo por vía adiabática, o preferentemente isotérmica o aproximadamente isotérmica, de manera discontinua, preferentemente de manera continua como procedimiento en lecho fluidizado o fijo, preferentemente como procedimiento en lecho fluidizado, de modo especialmente preferente en reactores de haz de tubos en catalizadores heterogéneos a temperaturas de reactor de 180 a 500°C, preferentemente 200 a 400°C, de modo especialmente preferente 40 220 a 350°C, y a una presión de 1 a 20 bar, preferentemente 1,1 a 10 bar, de modo especialmente preferente 1,2 a 5 bar, y en especial 1,5 a 3 bar.

45 En el caso de régimen isotérmico o aproximadamente isotérmico se pueden emplear también varios, es decir, 2 a 10, preferentemente 2 a 6, de modo especialmente preferente 2 a 5, en especial 2 a 3 reactores conectados en serie con refrigeración intermedia adicional. El oxígeno se puede añadir completamente junto con el cloruro de hidrógeno antes del primer reactor, o bien distribuido a lo largo de los diferentes reactores. Esta conexión en serie de reactores aislados se puede reunir también en un reactor.

50 Una forma de ejecución preferente consiste en emplear una carga de catalizador estructurada en la que la actividad de catalizador aumenta en el sentido de la circulación. Tal estructuración de la carga de catalizador se puede efectuar mediante imbibición diferente de los soportes de catalizador con masa activa, o mediante diferente dilución del catalizador con un material inerte. Como material inerte se pueden emplear, a modo de ejemplo, anillos, cilindros

o bolas de esteatita, cerámica, vidrio, grafito o acero refinado. En el caso de empleo preferente de cuerpos moldeado de catalizador, el material inerte tendrá preferentemente dimensiones externas similares.

Como cuerpos moldeados de catalizador es apropiada generalmente cualquier forma, preferentemente comprimidos, anillos, cilindros, estrellas, ruedas o bolas, de modo especialmente preferente anillos, cilindros o barras en estrella.

5 Como catalizadores heterogéneos son apropiados catalizadores de rutenio o catalizadores de cobre sobre materiales soporte, en caso dado dopados, preferentemente catalizadores de rutenio dopados. Como materiales soporte son apropiados, a modo de ejemplo, dióxido de silicio, grafito, dióxido de titanio con estructura de rutilo o anatasa, óxido de aluminio o sus mezclas, preferentemente dióxido de titanio, óxido de aluminio o sus mezclas, de modo especialmente preferente óxido de γ -, δ - o α -aluminio.

10 Los catalizadores de cobre, y preferentemente de rutenio, se pueden obtener, a modo de ejemplo, mediante imbibición del material soporte con disoluciones acuosas de CuCl_2 , o bien RuCl_3 , y en caso dado de un promotor para el dopaje, preferentemente en forma de sus cloruros. El conformado del catalizador se puede efectuar después, o preferentemente antes de la imbibición del material soporte.

15 Para el dopaje son apropiados promotores, como por ejemplo álcalis, como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, preferentemente litio, sodio y potasio, de modo especialmente preferente potasio, elementos alcalinotérreos, como magnesio, calcio, estroncio y bario, preferentemente magnesio y calcio, de modo especialmente preferente magnesio, tierras raras, como por ejemplo escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, preferentemente escandio, itrio, lantano y cerio, de modo especialmente preferente lantano y cerio, o sus mezclas.

20 Los cuerpos moldeados se pueden secar a continuación a temperaturas de 100 a 400°C, preferentemente 100 a 300°C, a modo de ejemplo bajo una atmósfera de nitrógeno, argón o aire, y calcinar en caso dado. El secado se puede llevar a cabo en una o varias etapas a diferentes temperaturas, a modo de ejemplo, los cuerpos moldeados se calcinan en primer lugar a 100 hasta 150°C, y a continuación se calcinan a 200 hasta 400°C.

25 En el caso de empleo de catalizadores soporte de rutenio, el oxígeno se presentará preferentemente en cantidades subestequiométricas, estequiométricas, o insignificanamente sobreestequiométricas, y en el caso de empleo de catalizadores soporte de cobre en un exceso estequiométrico en el reactor.

30 La conversión de cloruro de hidrógeno en paso simple se puede limitar a un 15 hasta un 90 %, preferentemente un 20 a un 80 %, de modo especialmente preferente un 25 a un 70 %, en especial un 30 a un 60 %. En el paso simple a través del reactor, el cloruro de hidrógeno no transformado se puede devolver parcial o completamente a la parte de reacción tras separación. La proporción de cloruro de hidrógeno respecto a oxígeno (O_2) en la entrada del reactor se sitúa por regla general entre 1 : 1 y 20 : 1, preferentemente 2 : 1 y 8 : 1, de modo especialmente preferente 3 : 1 a 5 : 1.

El desactivado de catalizador sucesivo se puede reducir mediante aumento de la fracción de cloruro de hidrógeno recirculado (aumento de la proporción de circulación) (prolongación del tiempo de paso de catalizador).

35 Una estructura ejemplar del procedimiento según la invención se muestra en la figura 1 y se describe en las siguientes leyendas.

Leyendas:

1. Nitrógeno. Solo para puesta en funcionamiento, desconexión, o para el inertizado del procedimiento.
2. Oxígeno
3. Cloruro de hidrógeno.
- 40 4. Gas de circulación (esencialmente oxígeno).
- 4a. Corriente de purga del gas de circulación.
5. Cloruro de hidrógeno.
6. Reactor (preferentemente haz de tubos de una o varias etapas eventualmente también con alimentación intermedia de oxígeno).
- 45 7. Mezcla de productos gaseosa (esencialmente cloro, vapor de agua, oxígeno y cloruro de hidrógeno).

ES 2 372 482 T3

8. Etapa de separación para la separación de cloruro de hidrógeno y agua tras cualquier método conocido por el especialista (preferentemente torre de lavado, eventualmente con refrigerante).
9. Gas de producto lavado (esencialmente cloro, oxígeno, contenido restante agua, y eventualmente cantidades reducidas de cloruro de hidrógeno).
- 5 10. Secado (preferentemente torre de secado, eventualmente en varias etapas y con cambiadores de calor para la refrigeración).
11. Acido sulfúrico diluido (tras la concentración se puede devolver opcionalmente al proceso).
12. Acido sulfúrico concentrado.
13. Esencialmente oxígeno y cloro.
- 10 14. Etapa de condensación de cloro.
15. Cloro líquido (opcionalmente para destilación subsiguiente).
16. Acido clorhídrico.
17. Destilación de ácido clorhídrico.
18. Acido clorhídrico diluido (composición de azeótropo).
- 15 19. Acido clorhídrico diluido (corriente parcial).
20. Destilación a baja presión opcional de ácido clorhídrico diluido.
21. Vapor de agua.
22. Acido clorhídrico diluido.
- 20 23. Corriente parcial: gas de circulación (esencialmente oxígeno) para la descarga de cloro a partir de ácido sulfúrico.
24. Opcionalmente: agua.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la obtención continua de cloro mediante reacción de cloruro de hidrógeno con oxígeno en presencia de un catalizador heterogéneo, caracterizado porque la conversión de cloruro de hidrógeno en el caso de paso de reactor simple se limita a un 15 hasta un 90 %, el cloruro de hidrógeno no transformado se devuelve parcial o completamente, y la fracción de cloruro de hidrógeno recirculado se aumenta sucesivamente durante el tiempo de paso de catalizador.
- 2.- Procedimiento para la obtención continua de cloro según la reivindicación 1, caracterizado porque la conversión de cloruro de hidrógeno se limita a un 20 hasta un 80 % en el caso de paso simple.
- 10 3.- Procedimiento para la obtención continua de cloro según la reivindicación 1, caracterizado porque la conversión de cloruro de hidrógeno en el caso de paso simple se limita a un 25 hasta un 70 %.
- 4.- Procedimiento para la obtención continua de cloro según la reivindicación 1, caracterizado porque la conversión de cloruro de hidrógeno en el caso de paso simple se limita a un 30 hasta un 60 %.
- 5.- Procedimiento para la obtención continua de cloro según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como catalizador heterogéneo se emplea un catalizador soporte de rutenio, en caso dado dopado.
- 15 6.- Procedimiento para la obtención continua de cloro según una de las reivindicación 1 a 5, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo con 2 a 10 reactores conectados en serie.
- 7.- Procedimiento para la obtención continua de cloro según la reivindicación 6, caracterizado porque la alimentación de oxígeno se distribuye sobre varios reactores.

Fig. 1

