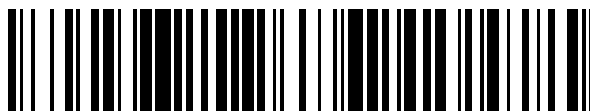


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 413**

51 Int. Cl.:
B01J 23/46 (2006.01)
B01J 38/02 (2006.01)
B01J 38/42 (2006.01)
C01B 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09725694 .5**
96 Fecha de presentación: **10.03.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2257372**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.12.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE UN CATALIZADOR QUE CONTIENE RUTENIO O COMPUESTOS DE RUTENIO ENVENENADO CON AZUFRE EN FORMA DE COMPUESTOS DE AZUFRE.**

30 Prioridad:
22.03.2008 DE 102008015406

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.03.2012

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

72 Inventor/es:
SCHMIDT, Timm;
LODDENKEMPER, Tim;
GERHARTZ, Frank y
MÜLLER, Walther

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 376 413 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 regeneración de un catalizador que contiene rutenio o compuestos de rutenio envenenado con azufre en forma de compuestos de azufre

5 La reacción con compuestos de azufre provoca, en el caso de catalizadores que contienen rutenio o compuestos de rutenio, en muchos usos típicos, una reducción irreversible de la actividad que se atribuye, según la opinión más extendida, a un envenenamiento. La presente invención se refiere a un procedimiento con el que el contenido de azufre de un catalizador que contiene rutenio o compuestos de rutenio envenenado con azufre en forma de compuestos de azufre puede reducirse mediante un tratamiento específico con una corriente que contiene cloruro de hidrógeno en condiciones no oxidantes de modo que su actividad aumente a la actividad de un catalizador del mismo tipo que no está envenenado con azufre en forma de compuestos de azufre. El éxito de esta regeneración se demuestra en el ejemplo de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno y en la oxidación de monóxido de carbono con oxígeno.

Un sector de uso típico para un catalizador que contiene rutenio o compuestos de rutenio es la preparación de cloro mediante la oxidación en fase gaseosa de cloruro de hidrógeno con oxígeno:



Esta reacción es una reacción de equilibrio. La posición del equilibrio se desplaza con un aumento de la temperatura en perjuicio del producto final deseado. Es ventajoso, por lo tanto, usar catalizadores con la actividad más alta posible que puedan desarrollar la reacción a temperatura baja.

20 Los primeros catalizadores para la oxidación de cloruro de hidrógeno contenían como componente activo cloruro u óxido de cobre y fueron descritos por Deacon ya en 1868. Sin embargo, éstos presentan sólo actividades reducidas a temperatura baja (< 400 °C). Mediante un aumento de la temperatura de reacción se pudo, ciertamente, aumentar su actividad, no obstante fue desventajoso que la volatilidad del componente activo provocara una desactivación rápida del catalizador.

25 Debido a que hasta los años 60 del siglo XX no pudo lograrse, a pesar de las inmensas actividades de investigación en este sector, ningún avance esencial, el procedimiento de Deacon, denominado así por su descubridor, fue relegado a un segundo plano por la electrolisis alcalina de cloro. Hasta los años 90 se realizó casi la totalidad de la producción de cloro por electrolisis de soluciones acuosas de sal común [Enciclopedia Ullman de química industrial, séptima edición, 2006]. Sin embargo, debido a que actualmente las necesidades mundiales de cloro crecen más intensamente que la demanda de lejía, el procedimiento de Deacon tiene aún atractivo, debido a que mediante el mismo se puede volver a usar, para la fabricación de cloro, el cloruro de hidrógeno que se obtiene en grandes cantidades, por ejemplo, en la fosgenación de aminas como producto de acoplamiento.

35 Un avance esencial en el sector de la oxidación de cloruro de hidrógeno se logró con el descubrimiento del rutenio o de compuestos de rutenio como componentes activos catalíticos, que se describió por primera vez en 1965 en el documento DE 1567788. Se han logrado desde entonces grandes avances, en particular, en la preparación de un soporte adecuado. Como soporte es particularmente adecuado el dióxido de titanio, cuyo uso se describe, por ejemplo, en la solicitud EP 743277 A1, y dióxido de estaño, cuyo uso puede consultarse en la solicitud DE 10 2006 024 543 A1.

40 Otros sectores de uso típicos para catalizadores que contienen rutenio o compuestos de rutenio son la oxidación (selectiva) de monóxido de carbono y la purificación de aire de escape. El documento US 7 247 592 B2 describe un catalizador que contiene rutenio o compuestos de rutenio para la oxidación selectiva de monóxido de carbono. Por el documento US 7 318 915 B2 se conoce el uso de catalizadores que contienen rutenio o compuestos de rutenio para el uso combinado en el sector del tratamiento de aire de escape. A este respecto, el catalizador descrito oxida el monóxido de carbono e hidrocarburos volátiles mientras que se reducen del mismo modo los gases nitrosos.

45 Se conoce aún una pluralidad de otros usos para catalizadores que contienen rutenio o compuestos de rutenio. En particular, los catalizadores que contienen rutenio o compuestos de rutenio tienen un papel clave en la síntesis de materias primas a partir de fracciones de petróleo, gas natural o carbón.

50 Un gran problema en el uso de catalizadores que contienen rutenio o compuestos de rutenio se evidencia en su sensibilidad frente a un envenenamiento con azufre. La carga de azufre en la corriente de entrada puede deberse, por ejemplo, a materias primas que contienen azufre (por ejemplo, fracciones de petróleo, gas natural, carbón) o a procesos previos (por ejemplo secado de gas con ácido sulfúrico, carbón activo que contiene azufre). Por el documento WO 2007 066 810 A1 se sabe, por ejemplo, que tiene una importancia decisiva para el tiempo de permanencia de un catalizador que contiene rutenio o compuestos de rutenio para la oxidación de cloruro de oxígeno disminuir la carga de azufre en la corriente de entrada a un valor inferior a 2 ppm. Para reducir la carga de azufre se describen en dicha solicitud diversos óxidos con los que se eliminan reactivamente componentes de azufre. Una desventaja de este procedimiento es que los cloruros volátiles de estos elementos pueden depositarse

sobre el catalizador o una carga máxima en la carga de azufre puede provocar una ruptura de los compuestos de azufre.

5 Se han descrito ya procedimientos para la regeneración de catalizadores que contienen rutenio o compuestos de rutenio envenenados con azufre en forma de compuestos de azufre que, no obstante, están asociados a diversas desventajas. Se sabe por el documento GB 744 049 A que pueden regenerarse catalizadores que contienen rutenio o compuestos de rutenio envenenados con azufre en forma de compuestos de azufre mediante un lavado. Como ejemplos de líquidos de lavado pueden mencionarse agua, etanol, ácido acético, ciclohexano, benceno y acetona. No obstante, un lavado presenta siempre el riesgo de que una parte de los componentes activos se descarguen con el líquido de lavado. Esto puede suceder tanto por medio de procesos químico-físicos (por ejemplo, reacción + 10 absorción, solubilidad) como también por medio de procesos mecánicos (por ejemplo, abrasión). Además, en un caso normal, el catalizador debe retirarse del reactor que se usa para la reacción objetivo para realizar el lavado.

15 El documento GB 1 278 119 A describe la regeneración de un catalizador que contiene rutenio o compuestos de rutenio envenenado con azufre en forma de compuestos de azufre mediante un tratamiento reductor con una corriente de hidrógeno exenta de agua a de 430 a 595 °C, una presión entre 300 y 2400 kPa y alguna otra etapa de oxidación y reducción. Una combinación de este tipo de condiciones reductoras y altas temperaturas causa una reducción amplia de óxidos de rutenio (en caso de que existan previamente) a rutenio metálico hasta en capas profundas. Mediante este tratamiento el catalizador que contiene rutenio o compuestos de rutenio se ve sometido a modificaciones drásticas, que puede que no se deseen para algunos usos. También, para este uso, deben tenerse a 20 disposición reactores, conducciones y accesorios resistentes a la presión, por lo que el catalizador, en un caso normal, debe retirarse para este tratamiento.

Por lo tanto, todavía no se ha desarrollado ningún procedimiento de fácil manejo con el que sea posible la regeneración de un catalizador que contiene rutenio o compuestos de rutenio envenenado con azufre en forma de compuestos de azufre en condiciones moderadas. Los procedimientos conocidos hasta la fecha presentan todos el riesgo de una pérdida parcial de rutenio o de una modificación no deseada de la estructura del catalizador. Por lo tanto, el envenenamiento lento de un catalizador que contiene rutenio o compuestos de rutenio con azufre en forma de compuestos de azufre es aún un factor limitante, en muchos procedimientos, de la duración de la operación. Una pérdida de actividad brusca irreversible por medio de un máximo no deseado en la carga de azufre (debido, por ejemplo, a procesos de arranque no estacionarios) representa el peor de los casos. Ambos factores representan un riesgo económico enorme, debido a que la recuperación del rutenio de un catalizador usado es cara y se debe 25 contar con una pérdida parcial de rutenio.

El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un procedimiento eficaz, económico y sencillo para la regeneración de un catalizador que contiene rutenio o compuestos de rutenio con azufre en forma de compuestos de azufre.

35 Sorprendentemente, se ha descubierto que el contenido de azufre de un catalizador que contiene rutenio o compuestos de rutenio envenenado con azufre en forma de compuestos de azufre puede reducirse mediante un tratamiento específico con una corriente gaseosa que contiene un halogenuro de hidrógeno, en particular cloruro de hidrógeno, en condiciones no oxidantes a temperatura dada el caso elevada, de tal modo que su actividad aumente hasta la actividad de un catalizador del mismo tipo que no está envenenado con azufre en forma de compuestos de azufre.

40 Un objeto de la invención es un procedimiento para la regeneración de un catalizador que contiene rutenio o compuestos de rutenio que está envenenado con azufre en forma de compuestos de azufre, caracterizado porque el catalizador se somete dado el caso a temperatura elevada a un tratamiento con un halogenuro de hidrógeno, en particular una corriente gaseosa que contiene cloruro de hidrógeno, en condiciones no oxidantes.

45 En las secciones siguientes, la expresión "regeneración de un catalizador que contiene rutenio o compuestos de rutenio que está envenenado con azufre" se indica también de forma abreviada como regeneración del catalizador, regeneración o usando expresiones similares. El uso según la invención puede aplicarse en la regeneración de catalizadores tanto a base de rutenio metal como también de compuestos de rutenio. Los compuestos de rutenio preferentes son halogenuros de rutenio, en particular cloruros de rutenio, halogenuros de óxido de rutenio, en particular cloruros de óxido de rutenio u óxidos de rutenio que pueden estar presentes individualmente o en mezcla. 50 A este respecto, para la regeneración de compuestos de rutenio que contienen cloro se usa preferentemente para la regeneración cloruro de hidrógeno.

Un catalizador se considera envenenado en el sentido de la invención cuando su actividad, medida como reacción del catalizador que contiene rutenio o compuestos de rutenio envenenado con azufre en forma de compuestos de azufre (catalizador de operación) en el intervalo de reacción diferencial de la reacción catalizada (reacción $\leq 10\%$) se reduce en particular en al menos un 5 %, preferentemente en al menos un 10 %, de modo particularmente preferente en al menos un 20 %. En una posible forma de realización preferente para la determinación de la pérdida de actividad se separa una corriente lateral pequeña de la corriente de alimentación principal y se conduce a través de un lecho de catalizador aparte con el mismo material catalizador, en el que se logra mediante la elección adecuada del tiempo de contacto una reacción diferencial. En una posible forma de realización preferente se retira 55

del reactor una pequeña parte del catalizador que contiene rutenio o compuestos de rutenio (catalizador de operación), se transporta a un lecho de catalizador aparte y por medio de un reactor modelo se determina la pérdida de actividad mediante la elección adecuada del tiempo de contacto en el intervalo de reacción diferencial. Los compuestos de azufre que envenenan (desactivan) los catalizadores que contienen rutenio o compuestos de rutenio pueden ser preferentemente uno o varios compuestos seleccionados de la serie: H₂SO₄, H₂SO₃, SO₃, SO₂, COS, H₂S y sales de H₂SO₄ y H₂SO₃. Por medio de la reacción con la superficie del catalizador, estos compuestos de azufre se transforman en condiciones oxidantes preferentemente en óxidos de azufre que se incorporan a la superficie del catalizador preferentemente mediante puentes de oxígeno o enlaces azufre-metal. En condiciones reductoras el azufre se incorpora preferentemente mediante enlaces azufre-metal a la superficie del catalizador. Por medio del procedimiento según la invención puede transformarse el azufre inmovilizado en la superficie del catalizador mediante la reacción en forma de compuestos de azufre de nuevo en compuestos de azufre volátiles que se pueden retirar de la superficie del catalizador.

La regeneración se lleva a cabo particularmente a una temperatura de 600 °C. En una realización preferente la regeneración se lleva a cabo a una temperatura de 200 °C a 500 °C, en una realización particularmente preferente a una temperatura de 300 °C a 450 °C.

La corriente de regeneración contiene halogenuro de hidrógeno, preferentemente cloruro de hidrógeno, siendo el contenido de halogenuro de hidrógeno preferentemente del 0,1 al 100 % en volumen. En una realización preferente el contenido de halogenuro de hidrógeno de la corriente de regeneración del 1 al 30 % en volumen, de modo particularmente preferente del 5 al 25 % en volumen. Otros componentes de la corriente de regeneración pueden ser particularmente gases inertes tales como por ejemplo nitrógeno o argón. El halogenuro de hidrógeno también puede reemplazarse por sustancias o mezclas de sustancias que liberen el halogenuro de hidrógeno, es decir, particularmente cloruro, fluoruro, bromuro o yoduro de hidrógeno en las condiciones de regeneración descritas o sustancias o mezclas de sustancias cuyas funciones hidrógeno y halógeno logren un efecto comparable al halogenuro de hidrógeno elemental en las condiciones de regeneración descritas. Aquí se puede mencionar, por ejemplo, fosgeno.

La corriente gaseosa de regeneración contiene sólo una pequeña proporción de oxígeno, es decir, en particular como máximo el 1 % en volumen, preferentemente como máximo el 0,2 % en volumen, de modo particularmente preferente como máximo el 0,1 % en volumen de oxígeno. En una realización particularmente preferente la corriente de regeneración no contiene oxígeno.

La experiencia muestra que los gases mencionados que se pueden usar para la regeneración contienen técnicamente a menudo impurezas (en una medida < 1000 ppm), por ejemplo cloro y agua, cuya presencia no es desventajosa para la regeneración. Las impurezas que pueden causar problemas (por ejemplo azufre en forma de compuestos de azufre u oxígeno) se pueden eliminar, por razones lógicas, del gas de regeneración anteriormente.

La duración de la regeneración es preferentemente de 0,5 horas a 100 horas. En el caso de un periodo de regeneración innecesariamente largo puede reducirse sin querer el contenido de rutenio del catalizador mediante la formación de compuestos volátiles de rutenio. El periodo de regeneración óptimo depende particularmente de la carga de azufre, de la temperatura de regeneración y del contenido de cloruro de hidrógeno en la corriente de regeneración. La regeneración puede realizarse en una etapa o en varios intervalos. Preferentemente la regeneración se realiza en intervalos, determinándose entre los intervalos temporales el contenido de azufre y/o la actividad del catalizador.

En una realización particularmente preferente el catalizador permanece durante la regeneración en el reactor en el que también se lleva a cabo la reacción catalítica objetivo. En una posible realización preferente de esta variante la regeneración se lleva a cabo en contracorriente a la dirección normal de la corriente para evitar un arrastre de componentes de azufre descargados sobre capas de catalizador débiles o no envenenadas.

Un uso preferente es la regeneración de catalizadores que contienen rutenio o compuestos de rutenio para la oxidación catalizada en fase gaseosa de cloruro de hidrógeno con oxígeno, debido a que a este respecto el entorno técnico necesario para manipular cloruro de hidrógeno está ya presente y el catalizador también debe resistir durante la reacción una atmósfera de cloruro de hidrógeno.

Un uso preferente es la regeneración de catalizadores cuyo componente activo consta principalmente de rutenio o compuestos de rutenio en soporte. Un uso particularmente preferente es la regeneración de catalizadores rutenio o compuestos de rutenio cuyo soporte presenta principalmente una estructura de rutilo. Otro uso particularmente preferente es la regeneración de catalizadores que contiene rutenio o compuestos de rutenio cuyo soporte contiene dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de circonio o dióxido de estaño o sus mezclas. Un uso preferente es la regeneración de catalizadores con relación a uno de varios procedimientos que constan de etapas acopladas para la preparación de isocianatos, incluida la oxidación catalizada de cloruro de hidrógeno, cuyas etapas de procedimiento individuales se conocen, por ejemplo, básicamente por el documento EP 1867631 A1.

Preferentemente el nuevo procedimiento se combina con el procedimiento catalizado de oxidación en fase gaseosa conocido como proceso de Deacon. A este respecto, se oxida cloruro de hidrógeno con oxígeno en una reacción de

equilibrio exotérmica para dar cloro, generándose vapor de agua. La temperatura de reacción es habitualmente de 150 a 500 °C; la presión de reacción habitual es de 100 a 2500 kPa. Debido a que se trata de una reacción de equilibrio es adecuado trabajar a temperaturas lo más reducidas posible a las que el catalizador presente todavía una actividad suficiente. Además es adecuado usar oxígeno en cantidades sobreestequiométricas para dar cloruro de hidrógeno. Es habitual, por ejemplo, un exceso de dos a cuatro veces de oxígeno. Debido a que no deben temerse pérdidas de selectividad, puede ser económicamente ventajoso trabajar a presión relativamente alta y, por consiguiente, con tiempos de espera más largos que a presión normal.

La oxidación catalítica del cloruro de hidrógeno puede llevarse a cabo de forma adiabática o isotérmica o aproximadamente isotérmica, de forma discontinua, pero preferentemente en continuo como procedimiento en lecho fijo o fluidizado, preferentemente como procedimiento en lecho fijo, de modo particularmente preferente en reactores de haces tubulares en catalizadores heterogéneos a una temperatura del reactor de 180 a 500 °C, preferentemente de 200 a 400 °C, de modo particularmente preferente de 220 a 350 °C y a una presión de 1000 a 25000 hPa (1 a 25 bar), preferentemente de 1.200 a 20000 hPa, de modo particularmente preferente de 1.500 a 17.000 hPa y especialmente de 2.000 a 15.000 hPa.

Los aparatos de reacción habituales, en los que se lleva a cabo la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno son reactores de lecho fijo o de lecho fluidizado. La oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno puede llevarse a cabo también en varias etapas.

La conversión del cloruro de hidrógeno en paso sencillo puede limitarse preferentemente a del 15 al 90 %, preferentemente a del 40 al 90 %, de modo particularmente preferente del 50 al 90 %. El cloruro de hidrógeno no transformado puede recuperarse después de la separación parcial o totalmente en la oxidación catalítica del cloruro de hidrógeno.

En el modo de funcionamiento adiabático o casi adiabático también pueden usarse varios, es decir de 2 a 10, preferentemente de 2 a 6, de modo particularmente preferente de 2 a 5, especialmente de 2 a 3, reactores conectados en serie con refrigeración intermedia adicional. El cloruro de hidrógeno puede añadirse bien totalmente junto con el oxígeno antes del primer reactor o bien repartirse entre los distintos reactores. Esta conexión en serie de reactores individuales también puede agruparse en un solo aparato. En este caso se puede realizar un procedimiento de purificación preferente para el catalizador particularmente sencillo como procedimiento in situ en el que se toma un reactor de la cascada de reacciones del procedimiento de Deacon y el catalizador contenido en el mismo se somete a la regeneración según la invención.

Otra forma de realización preferente de un dispositivo adecuado para el procedimiento de Deacon consiste en que se usa una carga de catalizador estructurada en la que la actividad del catalizador aumenta en la dirección de la corriente. Una estructuración de la carga de catalizador de este tipo puede realizarse mediante diferentes impregnaciones del soporte del catalizador con masa activa o mediante distintas diluciones del catalizador con un material inerte. Como materiales inertes pueden usarse, por ejemplo, anillos, cilindros o bolas de dióxido de titanio, dióxido de circonio o sus mezclas, óxido de aluminio, esteatita, cerámica, vidrio, grafito o acero noble. En el uso preferente de cuerpos conformados catalizadores el material inerte debe tener preferentemente dimensiones exteriores similares. Los catalizadores preferentes adecuados para el procedimiento de Deacon contienen óxido de rutenio, cloruro de rutenio u otro compuesto de rutenio. Como materiales de soporte son adecuados, por ejemplo, dióxido de silicio, grafito, dióxido de titanio con estructura de rutilo o anatasa, dióxido de circonio, óxido de aluminio o sus mezclas, preferentemente dióxido de titanio, dióxido de circonio, óxido de aluminio o sus mezclas, de modo particularmente preferente óxido de γ - o δ -aluminio o sus mezclas. Los catalizadores adecuados pueden obtenerse por ejemplo aplicando cloruro de rutenio (III) sobre un soporte y a continuación secando o secando y calcinando. Los catalizadores adecuados también pueden contener adicionalmente a un compuesto de rutenio otros metales nobles, por ejemplo oro, paladio, platino, osmio, iridio, plata, cobre o renio. Los catalizadores adecuados pueden contener además óxido de cromo (III).

Para el dopaje 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.

La conformación del catalizador puede realizarse después o preferentemente antes de la impregnación del material de soporte. Como cuerpos conformados catalizadores son adecuados cuerpos conformados con formas discretivas; preferentemente son pastillas, anillos, cilindros, estrellas, ruedas de coche o bolas, siendo formas particularmente preferentes anillos, cilindros o la forma de estrella. Los cuerpos conformados 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 conformados se secan a continuación a de 100 a 150 °C y a continuación se calcinan a de 200 a 400 °C.

Otro uso posible es la regeneración de un catalizador que está antepuesto en un lecho de sacrificio al catalizador propiamente dicho para la reacción principal, particularmente una reacción de Deacon, y protege a éste particularmente de compuestos de azufre pero también de otros venenos catalíticos.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención:

5 Ejemplos

Parte 1: Preparación de catalizadores

Para poder ilustrar la invención se han preparado catalizadores de soporte de rutenio en forma de pellas sobre un soporte de SnO₂ o TiO₂.

10 **Ejemplo 1a:** Se impregnaron 200 g de pellas de SnO₂ (esféricas, con un diámetro de aproximadamente 1,9 mm, Alfa Aesar) con una solución de 9,99 g de cloruro de rutenio n-hidrato en 33,96 ml de H₂O y a continuación se mezclaron durante 1 hora. A continuación, el sólido húmedo se secó a 60 °C en un horno de mufla (aire) durante 4 h y se calcinó durante 16 h a 250 °C.

15 **Ejemplo 1b:** Se impregnaron 100 g de pellas de TiO₂ (cilíndricas, con un diámetro de aproximadamente 2 mm, de 2 a 10 mm de longitud, Saint-Gobain) con una solución de cloruro de rutenio n-hidrato en H₂O de tal modo que el contenido de Ru era del 3 % en peso. Las pellas húmedas obtenidas de este modo se secaron a 60 °C y se introdujeron en estado seco con barrido de nitrógeno en una solución de NaOH y solución de hidrato de hidrazina al 25 % en agua y se dejó 1 hora en reposo. El exceso de agua se eliminó a continuación por destilación. Las pellas húmedas se secaron durante 2 h a 60 °C y a continuación se lavaron 4x con 300 g de agua. Las pellas húmedas obtenidas de este modo se secaron en un horno de mufla (aire) durante 20 min a 120 °C y se calcinaron allí durante 3 h a 350 °C.

Parte 2: Envenenamiento de los catalizadores con compuestos de azufre

25 Para poder ilustrar la invención, una parte de las pellas del catalizador preparadas se envenenó específicamente con azufre en forma de los compuestos de azufre COS o SO₂. La denominación de los catalizadores después del envenenamiento y las características más importantes del proceso de envenenamiento pueden deducirse también de la tabla 2.

Ejemplo 2a: Se dispusieron 5 g de las pellas del catalizador preparadas según el ejemplo 1a en un tubo de reacción de cuarzo (diámetro: 10 mm) y se pasó a través a 330 °C durante una hora una mezcla gaseosa de 5 l/h de cloruro de hidrógeno, 20 l/h de oxígeno, 25 l/h de nitrógeno y 0,05 l/h de COS.

30 **Ejemplo 2b:** Se dispusieron 5 g de las pellas del catalizador preparadas según el ejemplo 1a en un tubo de reacción de cuarzo (diámetro: 10 mm) y se pasó a través a 330 °C durante una hora una mezcla gaseosa de 5 l/h de cloruro de hidrógeno, 20 l/h de oxígeno, 25 l/h de nitrógeno y 0,05 l/h de SO₂.

Ejemplo 2c: Se dispusieron 5 g de las pellas del catalizador preparadas según el ejemplo 1b en un tubo de reacción de cuarzo (diámetro: 10 mm) y se pasó a través a 330 °C durante una hora una mezcla gaseosa de 5 l/h de cloruro de hidrógeno, 20 l/h de oxígeno, 25 l/h de nitrógeno y 0,05 l/h de COS.

35 **Ejemplo 2d:** Se dispusieron 5 g de las pellas del catalizador preparadas según el ejemplo 1b en un tubo de reacción de cuarzo (diámetro: 10 mm) y se pasó a través a 330 °C durante una hora una mezcla gaseosa de 5 l/h de cloruro de hidrógeno, 20 l/h de oxígeno, 25 l/h de nitrógeno y 0,05 l/h de SO₂.

Tabla 1: denominación de los catalizadores envenenados con azufre y las características más importantes de los desarrollos del envenenamiento

| Denominación del catalizador | | Condiciones de envenenamiento | | |
|------------------------------|--------------------------|-------------------------------|--------------|-------------------------|
| Después del envenenamiento | Antes del envenenamiento | Componente | Duración [h] | Corriente gaseosa [l/h] |
| 2a | 1a | COS | 1 | 0,05 |
| 2b | 1a | SO ₂ | 1 | 0,05 |
| 2c | 1b | COS | 1 | 0,05 |
| 2d | 1b | SO ₂ | 1 | 0,05 |

40 **Ejemplo 3: Regeneración en intervalos del catalizador de soporte de rutenio envenenado con azufre en forma de los compuestos de azufre COS y SO₂ (soporte de SnO₂)**

La regeneración se llevó a cabo a intervalos, caracterizándose los intervalos de regeneración con i a v; las etapas del procedimiento se describen a continuación.

45 En cada caso se dispuso 1 g de las pellas de los catalizadores con las denominaciones 1a, 2a y 2b en tres tubos de reacción de cuarzo (diámetro: 10 mm) y se paso a través durante 16 h en cada caso una mezcla de gases 1 (10 l/h)

compuesta por 1 l/h de cloruro de hidrógeno, 4 l/h de oxígeno, 5 l/h de nitrógeno y después a intervalos para la regeneración se pasó a través una mezcla de gases 2 (6 l/h) compuesta por 1 l/h de cloruro de hidrógeno y 5 l/h de nitrógeno. Después de cada intervalo de regeneración se cambió de nuevo a la mezcla de gases 1 (10 l/h) y la corriente gaseosa producto de todos los reactores después de un tiempo de alimentación de 1 h se condujo dos veces durante aproximadamente 15 min a través de solución de yoduro de potasio al 20 % y se comprobó el éxito de la regeneración. El yodo generado se valoró a continuación con solución de medición de tiosulfato 0,1 N (determinación doble) para determinar la cantidad de cloro introducida. A partir de la cantidad de cloro determinada en tal medida se determinó el rendimiento espacio-tiempo (RET) según la fórmula siguiente (Tab. 3a):

$$\text{RET} = \text{g (cloro)} * \text{g}^{-1} (\text{catalizador}) * \text{h}^{-1} (\text{tiempo})$$

10 **Intervalo i:** A través de las pellas del catalizador se pasó durante 1 h a 330 °C la mezcla de gases 2 (regeneración), a continuación durante 2 h a 330 °C la mezcla de gases 1 (control del éxito).

Intervalo ii: A través de las pellas del catalizador se pasó durante 1 h a 330 °C la mezcla de gases 2 (regeneración), a continuación durante 2 h a 330 °C la mezcla de gases 1 (control del éxito).

15 **Intervalo iii:** A través de las pellas del catalizador se pasó durante 14 h a 330 °C la mezcla de gases 2 (regeneración), a continuación durante 2 h a 330 °C la mezcla de gases 1 (control del éxito).

Intervalo iv: A través de las pellas del catalizador se pasó durante 4 h a 380 °C la mezcla de gases 2 (regeneración), a continuación durante 3 h a 330 °C la mezcla de gases 1 (control del éxito).

Intervalo v: A través de las pellas del catalizador se pasó durante 14 h a 380 °C la mezcla de gases 2 (regeneración), a continuación durante 3 h a 330 °C la mezcla de gases 1 (control del éxito).

20 A continuación de esta regeneración se retiraron las pellas del catalizador, se machacaron en un mortero y se determinó el contenido de rutenio y de azufre mediante análisis por fluorescencia de rayos X (FRX) (Tab. 3b). Según el mismo procedimiento se procedió también con una porción correspondiente de las pellas del catalizador no regeneradas.

Tabla 3a: RET de los catalizadores (antes y) después de los intervalos de regeneración individuales

| Intervalo | RET de 2a [g/gh] | RET de 2b [g/gh] | RET de 1a [g/gh] |
|----------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| antes de i | 0,39 | 0,35 | 0,61 |
| después de i | 0,43 | 0,385 | 0,61 |
| después de ii | 0,435 | 0,4 | 0,605 |
| después de iii | 0,535 | 0,495 | 0,62 |
| después de iv | 0,62 | 0,565 | 0,635 |
| después de v | 0,655 | 0,605 | 0,625 |

Tabla 3b: contenido de azufre y de rutenio de los catalizadores (antes y) después de la regeneración [determinados por medio de análisis por FRX]

| | Azufre [%] | | Rutenio [%] | |
|----|--------------|------------|--------------|------------|
| | después de v | antes de i | después de v | antes de i |
| 1a | 0 | 0 | 2,7 | 2,7 |
| 2a | 0,16 | 0,51 | 2,6 | 2,7 |
| 2b | 0,17 | 0,62 | 2,6 | 2,7 |

30 El RET de los catalizadores envenenados con azufre (2a, 2b) aumentó después de cada intervalo de regeneración y estuvo después del último intervalo de regeneración al mismo nivel que los catalizadores de referencia no envenenados (1a). Evidentemente, se recuperó completamente de nuevo por medio de la suma de todos los intervalos de regeneración la pérdida de RET registrada debida al envenenamiento con azufre en forma de compuestos de azufre. El éxito de la regeneración se ajustó al catalizador de soporte de rutenio envenenado con COS y también al envenenado con SO₂. La ganancia de RET se correlaciona aparentemente en ambos casos con una reducción clara del contenido de azufre. No se determinó una pérdida de rutenio significativa.

35 **Ejemplo 4: Regeneración en intervalos del catalizador de soporte de rutenio envenenado con azufre en forma de los compuestos de azufre COS y SO₂ (soporte de TiO₂)**

La regeneración se llevó a cabo a intervalos, caracterizándose los intervalos de regeneración con i a iii y las etapas del procedimiento se describen a continuación.

40 En cada caso se dispuso 1 g de las pellas del catalizador 1b, 2c y 2d en tres tubos de reacción de cuarzo (diámetro: 10 mm) y se pasó a través durante 16 h en cada caso una mezcla de gases 1 (10 l/h) compuesta por 1 l/h de cloruro de hidrógeno, 4 l/h de oxígeno, 5 l/h de nitrógeno y después a intervalos para la regeneración se pasó a través una mezcla de gases 2 (6 l/h) compuesta por 1 l/h de cloruro de hidrógeno y 5 l/h de nitrógeno. Después de cada intervalo de regeneración se cambió de nuevo a la mezcla de gases 1 (10 l/h) y la corriente gaseosa producto de todos los reactores después de un tiempo de alimentación de 1 h se condujo dos veces durante aproximadamente

15 min a través de solución de yoduro de potasio al 20 % y se comprobó el éxito de la regeneración. El yodo generado se valoró a continuación con solución de medición de tiosulfato 0,1 N, el rendimiento espacio-tiempo (RET) se determinó según la fórmula siguiente (Tab. 4a):

5 **Intervalo i:** A través de las pellas del catalizador se pasó **durante 0,5 h a 380 °C** la **mezcla de gases 2 (regeneración)**, a continuación **durante 2 h a 330 °C** la **mezcla de gases 1** (control del éxito).

Intervalo ii: A través de las pellas del catalizador se pasó **durante 2 h a 380 °C** la **mezcla de gases 2 (regeneración)**, a continuación **durante 2 h a 330 °C** la **mezcla de gases 1** (control del éxito).

Intervalo iii: A través de las pellas del catalizador se pasó **durante 14 h a 380 °C** la **mezcla de gases 2 (regeneración)**, a continuación **durante 3 h a 330 °C** la **mezcla de gases 1** (control del éxito).

10 A continuación de esta regeneración se retiraron las pellas del catalizador, se machacaron en el mortero y se determinó el contenido de rutenio y de azufre mediante análisis por FRX (Tab. 4b). Según el mismo procedimiento también se procedió con una porción correspondiente de las pellas del catalizador no regeneradas.

Tabla 4a: RET de los catalizadores (antes y) después de los intervalos de regeneración individuales

| Intervalo | RET de 2c [g/gh] | RET de 2d [g/gh] | RET de 1b [g/gh] |
|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| anteriormente | 0,21 | 0,215 | 0,665 |
| i | 0,33 | 0,31 | 0,68 |
| ii | 0,53 | 0,55 | 0,68 |
| iii | 0,645 | 0,695 | s.d. |

15

Tabla 4b: contenido de azufre y de rutenio de los catalizadores (antes y) después de la regeneración [determinados por medio de análisis por FRX]

| | Azufre [%] | | Rutenio [%] | |
|----|------------|-------|-------------|-------|
| | después | antes | después | antes |
| 2c | 0,03 | 0,20 | -3 | -3 |
| 2d | 0,03 | 0,26 | -3 | -3 |
| 1b | 0 | 0 | -3 | -3 |

20 El RET de los catalizadores envenenados con azufre (2c, 2d) aumentó después de cada intervalo de regeneración y estuvo después del último intervalo de regeneración al mismo nivel que los catalizadores de referencia no envenenados (1b). Evidentemente, se recuperó completamente de nuevo por medio de la suma de todos los intervalos de regeneración la pérdida de RET registrada debida al envenenamiento con azufre en forma de compuestos de azufre. El éxito de la regeneración se ajustó al catalizador de soporte de rutenio envenenado con COS y también al envenenado con SO₂. El uso de otro soporte (TiO₂ en vez de SnO₂) no tiene, evidentemente, ninguna influencia negativa sobre el éxito de la regeneración. La ganancia de RET se correlaciona aparentemente con una reducción clara del contenido de azufre. No se determinó una pérdida de rutenio significativa.

25

Ejemplo 5: Regeneración en una etapa del catalizador de soporte de rutenio envenenado con azufre en forma del compuesto de azufre SO₂ (soporte de SO₂)

30 Las pellas del catalizador (1 g o 0,42 g) con las denominaciones 1a y 2b se dispusieron en tubos de reacción de cuarzo (diámetro: 10 mm) y se paso a través en cada caso una mezcla de gases 1 (10 l/h) compuesta por 1 l/h de cloruro de hidrógeno, 4 l/h de oxígeno, 5 l/h de nitrógeno y después para la regeneración durante 16 h o 63 h a 330 °C o 380 °C se pasó a través una mezcla de gases 2 (6 l/h) compuesta por 1 l/h de cloruro de hidrógeno y 5 l/h de nitrógeno. Después de esta regeneración se cambió de nuevo a la mezcla de gases 1 (10 l/h). Antes y después de esta regeneración se condujo la corriente de gas producto de todos los reactores dos veces durante aproximadamente 15 min a través de una solución de yoduro de potasio al 20 % para comprobar el éxito de la regeneración. El yodo generado se valoró a continuación con solución de medición de tiosulfato 0,1 N (determinación doble) para determinar la cantidad de cloro introducida. A partir de la cantidad de cloro determinada en tal medida se determinó el rendimiento espacio-tiempo (RET) según la fórmula siguiente (Tab. 5a):

35

40
$$\text{RET} = \text{g (cloro)} * \text{g}^{-1} (\text{catalizador}) * \text{h}^{-1} (\text{tiempo})$$

A continuación de esta regeneración se retiraron las pellas del catalizador, se machacaron en un mortero y se determinó el contenido de rutenio y de azufre mediante análisis por FRX (Tab. 5b). Según el mismo procedimiento también se procedió con una porción correspondiente de las pellas del catalizador no regeneradas.

Tabla 5a: RET de los catalizadores (antes y) después de la regeneración

| T [°C] | Intervalo duración [h] | peso [g] | RET de 2b [g/gh] | | RET de 1a [g/gh] |
|--------|------------------------|----------|------------------|---------|------------------|
| | | | antes | después | después |
| 330 | 63 | 1 | 0,35 | 0,49 | 0,595 |
| 380 | 14 | 1 | 0,35 | 0,565 | 0,625 |
| 380 | 63 | 0,42 | 0,41 | 0,84 | 0,85 |

Tabla 5b: contenido de azufre y de rutenio de los catalizadores (antes y) después de la regeneración [determinados por medio de análisis por FRX]

| T [°C] | Intervalo duración [h] | peso [g] | 2b: azufre [%] | | 2b: rutenio [%] | |
|--------|------------------------|----------|----------------|---------|-----------------|---------|
| | | | antes | después | antes | después |
| 330 | 63 | 1 | s.d. | s.d. | s.d. | s.d. |
| 380 | 14 | 1 | 0,21 | 0,62 | 2,7 | 2,7 |
| 380 | 63 | 0,42 | 0,17 | 0,62 | 2,4 | 2,7 |

A 380 °C la ganancia del RET del catalizador envenenado con azufre (2b) después de un periodo de regeneración de 16h es significativamente mayor que a 330 °C después de un periodo de regeneración de 63 h. Evidentemente, el aumento de la temperatura de regeneración de 330 °C a 380 °C tiene una influencia notable positiva sobre el éxito de la regeneración y el tiempo necesario para realizarla. Una regeneración en intervalos, evidentemente, no es necesaria, debido a que también después de sólo un intervalo de regeneración el RET alcanza el nivel del catalizador de referencia (1a) no envenenado casi totalmente (16 h a 380 °C) o totalmente (63 h a 380 °C). Un periodo de regeneración muy largo, por ejemplo de 63 h a 380 °C, da como resultado también una pérdida de rutenio significativa en el catalizador.

Ejemplo comparativo 6 Desarrollo de la actividad de un catalizador de soporte de rutenio envenenado con azufre en forma del compuesto de azufre SO₂ (soporte de SO₂) sin regeneración

En cada caso se dispuso 1 g de las pellas de los catalizadores con la denominación 1a y 2a en dos tubos de reacción de cuarzo (diámetro: 10 mm) y se pasó a través durante 63 h a 330 °C una mezcla de gases 1 (10 l/h) compuesta por 1 l/h de cloruro de hidrógeno, 4 l/h de oxígeno, 5 l/h de nitrógeno. Después de 1 h y después de 62 h se condujo la corriente de gas producto de todos los reactores dos veces durante aproximadamente 15 min a través de una solución de yoduro de potasio al 20 % para comprobar el éxito de la regeneración. El yodo generado se valoró a continuación con solución de medición de tiosulfato 0,1 N (determinación doble) para determinar la cantidad de cloro introducida. A partir de la cantidad de cloro determinada en tal medida se determinó el rendimiento espacio-tiempo (RET) según la fórmula siguiente (Tab. 6):

$$RET = g \text{ (cloro)} * g^{-1} \text{ (catalizador)} * h^{-1} \text{ (tiempo)}$$

Tabla 6: desarrollo del RTE de los catalizadores sin regeneración

| Intervalo | RTE de 1a [g/gh] | RTE de 2a [g/gh] |
|-----------|------------------|------------------|
| antes | 0,685 | 0,385 |
| después | 0,655 | 0,405 |

El RET del catalizador envenenado con azufre en forma de compuestos de azufre se mantuvo constante; en las condiciones de la mezcla de gases 1 (reacción de Deacon) no se registró, por lo tanto, ninguna regeneración. Evidentemente, las condiciones oxidantes son inadecuadas para el procedimiento de regeneración según la invención.

Ejemplo 7: Influencia de la regeneración de catalizadores de soporte de rutenio envenenados con azufre en forma del compuesto SO₂ sobre su actividad en la oxidación de CO

En cada caso se dispusieron 0,42 g de pellas de los catalizadores con la denominación 1a, 2b y un catalizador regenerado según el ejemplo 3 en tres tubos de reacción de cuarzo (diámetro: 10 mm) y se pasó a través a distintas temperaturas (200-280 °C) una mezcla de gases 3 (9 l/h) compuesta por 0,25 l/h de monóxido de carbono, 0,05 l/h de dióxido de carbono, 4 l/h de oxígeno y 4,7 l/h de nitrógeno. Después de un tiempo de alimentación de 2 h en cada etapa de temperatura se condujo la corriente de gas producto de todos los reactores durante en cada caso una media hora mediante un tubo recolector de gases (200 ml). A continuación se retiró el tubo recolector de gases y la composición del contenido se analizó mediante CG. A partir de las concentraciones de CO-/CO₂ determinadas se calculó la reacción según la fórmula siguiente (Tab. 7):

$$Reacción [\%] = \{1 - CO_t [\%]\} / CO_0 [\%] * 100$$

en la que CO_t/CO_{2t}: concentración de CO/CO₂ actual; CO₀/CO₂₀: concentración de CO/CO₂ en la alimentación.

El balance de masa (CO_t + CO_{2t} = CO₀ + CO₂₀) se cumplió para todos los resultados indicados con una buena aproximación.

Tabla 7: oxidación de CO con un catalizador envenenado, un catalizador regenerado y un catalizador no envenenado

| Temperatura | Reacción [%] | | |
|-------------|--------------|---|----|
| | 2b | 2b tras regeneración según el ejemplo 3 | 1a |
| 200 | 43 | 65 | 70 |
| 220 | 51 | 96 | 94 |
| 250 | 75 | s.d. | 97 |
| 280 | 88 | 98 | 98 |

- 5 Mientras que en el catalizador envenenado con azufre en forma de compuestos de azufre (2b) el CO en la corriente de alimentación a través del intervalo de temperatura total entre 200 y 280 °C reaccionó dando CO₂ sólo parcialmente, se logró una reacción casi total tanto del catalizador de referencia no envenenado (1a) como también del catalizador regenerado según el ejemplo 3 (2b después de regeneración según el ejemplo 3) ya a 220 °C. El comportamiento de la actividad del catalizador de soporte de rutenio regenerado es en el marco de la exactitud de la medición idéntica al del catalizador de referencia no envenenado.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la regeneración de un catalizador que contiene rutenio o compuestos de rutenio que está envenenado con azufre en forma de compuestos de azufre, **caracterizado porque** el catalizador se somete dado el caso a temperatura elevada a un tratamiento con un halogenuro de hidrógeno, en particular una corriente gaseosa que contiene cloruro de hidrógeno, en condiciones no oxidantes.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la regeneración se lleva a cabo a una temperatura de hasta 600 °C, preferentemente de 200 °C a 500 °C, de modo particularmente preferente de 300 °C a 450 °C.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** la regeneración se lleva a cabo a una presión de hasta 2000 kPa, preferentemente de hasta 500 kPa, de modo particularmente preferente de hasta 150 kPa.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la regeneración se lleva a cabo con un contenido de halogenuro de hidrógeno del 0,1 al 100 % en volumen, preferentemente del 1 al 30 % en volumen, de modo particularmente preferente del 5 al 25 % en volumen.
- 15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el catalizador que contiene rutenio o compuestos de rutenio es un catalizador a base de halogenuros de rutenio, en particular cloruros de rutenio, halogenuros de óxido de rutenio, en particular cloruros de óxido de rutenio, u óxidos de rutenio, que están presentes individualmente o en mezcla.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la regeneración se lleva a cabo en un periodo de 0,5 horas a 100 horas.
- 20 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la regeneración se realiza en el mismo espacio de reacción en el que se usa el catalizador para la realización de la reacción que está catalizada por el catalizador.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la corriente gaseosa de regeneración se conduce sobre el catalizador en dirección opuesta a la dirección de la corriente de los componentes de reacción de la reacción catalizada.
- 25 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el catalizador es un catalizador para la oxidación en fase gaseosa de cloruro de hidrógeno con oxígeno.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la regeneración se realiza a intervalos, determinándose entre los intervalos temporales el contenido de azufre y/o la actividad del catalizador.
- 30 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** los compuestos de azufre son uno o varios compuestos seleccionados de la serie: H₂SO₄, H₂SO₃, SO₃, SO₂, COS, H₂S, sales de H₂SO₄ y H₂SO₃.
12. Procedimiento para la oxidación catalizada en fase gaseosa de cloruro de hidrógeno con oxígeno usando un catalizador a base de rutenio o de compuestos de rutenio, **caracterizado porque** el catalizador se somete a un procedimiento de regeneración según una de las reivindicaciones 1 a 11.