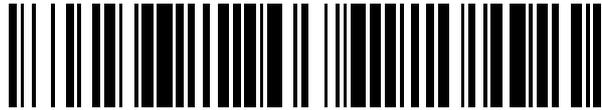


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 758**

51 Int. Cl.:

B01J 23/46 (2006.01)

B01J 23/96 (2006.01)

C01B 7/04 (2006.01)

B01J 38/30 (2006.01)

B01J 38/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2009 E 09796751 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 2384239**

54 Título: **Proceso para regenerar un catalizador que contiene óxido de rutenio para la oxidación de cloruro de hidrógeno**

30 Prioridad:

30.12.2008 EP 08173097

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.02.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Ludwigshafen
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**HENZE, GUIDO;
URTEL, HEIKO;
SESING, MARTIN;
KARCHES, MARTIN;
FEHREN, THORSTEN VON y
KUSTURA, TONI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 396 758 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

Proceso para regenerar un catalizador que contiene óxido de rutenio para la oxidación de cloruro de hidrógeno

La presente invención se refiere a un proceso para regenerar un catalizador que contiene óxido de rutenio para la oxidación de cloruro de hidrógeno, así como a un proceso para la oxidación de cloruro de hidrógeno, el cual comprende la regeneración del catalizador.

En el proceso de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno desarrollado por Deacon en 1868 el cloruro de hidrógeno se oxida con oxígeno hasta cloro en una reacción de equilibrio exotérmica. Convirtiendo cloruro de hidrógeno en cloro, la producción de cloro puede desacoplarse de la producción de lejía de sosa mediante electrólisis cloroalcalina. Un tal desacoplamiento es atractivo porque la necesidad de cloro crece a nivel mundial mucho más que la demanda de lejía de sosa. Además, el cloruro de hidrógeno se produce en grandes cantidades, por ejemplo en el caso de reacciones de fosgenación, por ejemplo al producir isocianato.

Un catalizador empleado frecuentemente para la oxidación de cloruro de hidrógeno contiene óxido de rutenio RuO₂ sobre un material de soporte inerte. Materiales de soporte inertes son óxidos de aluminio, silicio y titanio, por ejemplo alfa-Al₂O₃. La actividad de este catalizador depende del tamaño de las partículas de RuO₂ sobre el soporte. Mientras más pequeñas sean las partículas, tanto más activo es el catalizador debido a la mayor superficie específica del componente activo. Con el tiempo de exposición creciente en condiciones de reacción, el catalizador sufre un envejecimiento que, entre otros, puede atribuirse al crecimiento de cristalita de RuO₂. Este crecimiento resulta de la migración de las partículas de RuO₂ sobre la superficie del soporte del catalizador. A partir de un determinado tamaño de cristalita el catalizador se desactiva hasta tal punto que incluso elevando la temperatura ya no puede producir la conversión deseada.

JP-A 2007-7521 describe un método para reactivar un catalizador para oxidación de cloruro de hidrógeno que contiene óxido de rutenio, en el cual el catalizador desactivado se pone en contacto con oxígeno o con un gas inerte, que no tiene propiedades oxidantes o reductoras ni propiedades ácidas ni básicas, a 200 hasta 400 °C. Como gases inertes se mencionan vapor de agua, nitrógeno, argón y helio. En un ejemplo de realización, un catalizador, que contiene óxido de rutenio sobre una mezcla de óxido de aluminio y dióxido de titanio, es tratado con oxígeno puro para la reactivación a una temperatura de aproximadamente 280 °C. En otro ejemplo de realización, para la reactivación el catalizador es tratado con nitrógeno a aproximadamente 280 °C. Según JP-A 2007-7521, entre el tratamiento del catalizador con cloruro de hidrógeno para simular la desactivación del catalizador y el tratamiento con oxígeno puro, se realiza además un paso de oxidación de cloruro de hidrógeno para evaluar el catalizador. Para el proceso de Deacon en operación regular se divulga entonces una reactivación periódica con una corriente gaseosa que contiene oxígeno o con una corriente de gas inerte. La corriente de cloruro de hidrógeno usada en los ejemplos se describe como desactivadora del catalizador y de esta manera no está prevista para la regeneración periódica en operación regular.

EP 0 761 593 A1 revela un proceso para producir cloro en el que en un paso a) el catalizador se carga con cloruro de hidrógeno a 300 hasta 420 °C y a continuación se regenera en un paso b) con un gas que contiene oxígeno a 370 a 460 °C mientras se libera cloro. Como catalizador se divulgan partes de moldeo sinterizadas hechas de óxidos o cloruros de Cu, Fe, Ru, Ce, Bi, Ni, Co, Ga y Nd, y soportes cerámicos o de silicato o soportes de vidrio. En los ejemplos se usan catalizadores que contienen cobre.

Daniela Crihan: "HCl-Oxidation auf RuO₂(110): Neuartiger Deacon-Prozess" [Oxidación de HCl sobre RuO₂(110): proceso Deacon novedoso], Universidad Justus-Liebig en Giessen: Disertación de noviembre de 2007, divulga una película de RuO₂(110) sobre rutenio elemental como material de soporte y tiene como objeto estudios de los cambios del catalizador inducidos por cloruro de hidrógeno sobre RuO₂(110) y sobre el mecanismo de reacción microscópico. Se investigan los pasos elementales de la reacción Deacon, es decir la interacción con HCl gaseoso y a continuación con oxígeno.

Es objeto de la invención proporcionar un proceso sencillo para regenerar un catalizador de oxidación, al menos parcialmente desactivado, que contiene óxido de rutenio sobre un material de soporte. El proceso debe ser realizable preferentemente en el mismo reactor de oxidación de cloruro de hidrógeno.

El objeto se logra mediante un proceso para la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno con las etapas

i) alimentación de una corriente que contiene cloruro de hidrógeno y de una corriente que contiene oxígeno a un reactor de oxidación que contiene un catalizador de oxidación de cloruro de hidrógeno que contiene óxido de rutenio sobre un material de soporte, y oxidación de cloruro de hidrógeno hasta cloro sobre el catalizador, hasta que el catalizador presente actividad disminuida,

ii) regeneración del catalizador que comprende los pasos de

a) reducir el catalizador en una corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno y opcionalmente un gas inerte a una temperatura de 100 a 800 °C, preferible 300 a 500°C,

b) recalcar el catalizador en una corriente gaseosa que contiene oxígeno a una temperatura de 150 a 800 °C, preferible 200 a 450°C,

5 iii) continuar con la oxidación de cloruro de hidrógeno hasta cloro de conformidad con la etapa i) en el catalizador regenerado contenido en el paso ii).

Se encontró que RuO₂ puede reducirse con cloruro de hidrógeno. Se supone que la reducción se efectúa mediante RuCl₃ hasta el rutenio elemental. Luego, si se trata un catalizador que contiene óxido de rutenio parcialmente desactivado con cloruro de hidrógeno, presumiblemente después de un tiempo de tratamiento suficientemente largo el óxido de rutenio se reduce cuantitativamente hasta rutenio. Mediante esta reducción, se destruyen las cristalitas de RuO₂ y el rutenio que puede estar presente como rutenio elemental, como mezcla de cloruro y rutenio elemental o como cloruro de rutenio, se re-dispersa sobre el soporte. Después de la reducción el rutenio puede re-oxidarse de nuevo con un gas que contiene oxígeno, por ejemplo aire, hasta el RuO₂ catalíticamente activo. Se ha encontrado que el catalizador obtenido de esta manera vuelve a presentar aproximadamente la actividad del catalizador recién preparado. Una ventaja del proceso reside en que el catalizador puede regenerarse in situ en el reactor y no tiene que desmontarse.

En el proceso catalítico también conocido como proceso Deacon se oxida cloruro de hidrógeno con oxígeno hasta cloro en una reacción de equilibrio exotérmica y se produce vapor de agua. Las temperaturas de reacción se encuentran entre 150 y 500 °C, las presiones de reacción usuales se encuentran entre 1 y 25 bar. Usualmente se emplea oxígeno en cantidades por encima de las estequiométricas. Es usual un exceso de oxígeno de dos a cuatro veces, por ejemplo. Puesto que no se temen pérdidas de selectividad puede ser económicamente ventajoso operar a presiones relativamente altas y, por consiguiente, con tiempos de residencia más largos que a presión atmosférica.

El catalizador empleado en el proceso de la invención contiene óxido de rutenio sobre óxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio o dióxido de circonio como soporte. Los soportes preferidos son dióxido de silicio, óxido de aluminio y dióxido de titanio, particularmente se prefieren óxido de aluminio y dióxido de titanio; un soporte principalmente preferido es alfa-óxido de aluminio.

Pueden obtenerse catalizadores adecuados aplicando cloruro de rutenio sobre el soporte y secando después o secando y calcinando, por ejemplo. Los catalizadores adecuados pueden contener adicionalmente compuestos de otros metales nobles como, por ejemplo, oro, paladio, platino, osmio, iridio, plata, cobre o renio.

30 Los aparatos de reacción habituales, en los que se realiza la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, son un reactor de lecho fijo o un reactor de lecho fluidizado. La oxidación de cloruro de hidrógeno puede realizarse en varias etapas.

La oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno puede realizarse de modo adiabático o preferiblemente de modo isotérmico o aproximadamente isotérmico, discontinuamente, preferible continuamente, como un proceso fluido o de lecho fijo. Se prefiere realizarla en un reactor de lecho fluidizado a una temperatura de 320 a 400 °C y una presión de 2 a 8 bar.

En el caso del modo de operación isotérmica o aproximadamente isotérmica, también pueden emplearse varios, es decir de 2 a 10, preferible de 2 a 6, particularmente preferible de 2 a 5, principalmente 2 a 3, reactores conectados en serie con refrigeración intermedia. El oxígeno puede adicionarse, o bien completamente junto con el cloruro de hidrógeno antes del primer reactor, o bien distribuirse por los diferentes reactores. Esta conexión en serie de reactores individuales también puede combinarse un solo aparato.

Una forma de realización consiste en que en el reactor de lecho fijo se emplea un lecho de catalizador estructurado en cuyo caso se incrementa la actividad del catalizador en dirección del flujo. Una tal estructuración del lecho de catalizador puede efectuarse mediante diversa impregnación del soporte de catalizador con composición activa o mediante diversa dilución del catalizador con un material inerte. Como material inerte pueden emplearse, por ejemplo, anillos, cilindros o esferas de dióxido de titanio, dióxido de circonio o sus mezclas, óxido de aluminio, esteatita, cerámica, vidrio, grafito o acero inoxidable. Al emplear preferiblemente cuerpos moldeados de catalizador, el material inerte debe tener preferiblemente dimensiones externas similares.

Como cuerpos moldeados del catalizador son adecuadas formas cualesquiera; se prefieren tabletas, anillos, cilindros, estrellas, ruedas de carro o esferas; particularmente se prefieren anillos, cilindros o cordones extrudidos con forma de estrella.

El catalizador también puede emplearse como catalizador de lecho fluidizado en forma de polvos con un tamaño de partícula promedio de 10 a 200 micrómetros. Se prefiere emplear el catalizador como catalizador de lecho fluidizado.

5 Los catalizadores de rutenio soportado pueden obtenerse preferiblemente en forma de sus cloruros, por ejemplo, mediante impregnación del material de soporte con soluciones acuosas de RuCl_3 y opcionalmente un promotor para enriquecerlo. El moldeo del catalizador puede efectuarse después o preferiblemente antes de impregnar el material de soporte.

10 Para enriquecer, como promotores son adecuados los metales alcalino, tales como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, preferible litio, sodio y potasio, particularmente preferible potasio; metales alcalino-térreos como magnesio, calcio, estroncio y bario, preferible magnesio y calcio, particularmente preferible magnesio; metales de tierras raras como escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, preferible escandio, itrio, lantano y cerio; particularmente preferible lantano y cerio, o sus mezclas.

El material de soporte puede secarse, y opcionalmente calcinarse, después de impregnarse y enriquecerse a temperaturas de 100 a 500 °C, preferible 100 a 400 °C, por ejemplo en una atmósfera de nitrógeno, argón o aire. Primero se seca preferiblemente a 100 a 200 °C y a continuación se calcina a 200 a 400 °C.

15 La proporción de volumen de cloruro de hidrógeno a oxígeno a la entrada del reactor se encuentra por lo regular entre 1:1 y 20:1, preferible entre 2:1 y 8:1, particularmente entre 2:1 y 5:1.

La regeneración del catalizador que contiene óxido de rutenio se realiza en general si la actividad del catalizador se reduce por debajo de 50 %, preferiblemente por debajo de 30 % de la actividad original.

20 En un primer paso a) se reduce el catalizador con una corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno y opcionalmente un gas inerte a una temperatura de 100 a 800 °C, preferible de 300 a 500°C, particularmente preferible de 330 a 450 °C, y principalmente preferible de 380 a 430 °C. La corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno puede contener además gases inertes como nitrógeno o argón u otros gases nobles. En general, la corriente de gas contiene al menos 10 a 100 %, en volumen, preferible 50 a 100 % en volumen de cloruro de hidrógeno. La carga de gas es en general de 0,1 a 1 kg, preferible de 0,3 a 1 kg de gas por kg de catalizador. La duración de tratamiento es, por ejemplo, de 1 a 36 h. La presión de tratamiento es en general de 1 a 5 bares.

25 En un paso b) el catalizador se re-calcina con una corriente de gas que contiene oxígeno a una temperatura de 100 a 800°C, preferible de 200 a 450 °C, particularmente preferible 330 a 400 °C. El contenido de oxígeno de la corriente de gas es en general de 1 a 100 % en volumen, preferible 1 a 30 % en volumen, particularmente preferible 10 a 30 % en volumen. Además de oxígeno, la corriente de gas puede contener gases inertes como nitrógeno o argón u otros gases nobles, preferiblemente nitrógeno. La carga de gas es en general de 0,1 a 1 kg, preferible 0,3 a 1 kg de gas por kg de catalizador. La duración de tratamiento es, por ejemplo, de 10 a 120 min.

También es objeto de la invención un método para regenerar un catalizador de oxidación de cloruro de hidrógeno que contiene rutenio sobre un material de soporte de alfa-óxido de aluminio, el cual comprende las etapas de

35 a) Reducir el catalizador en una corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno y opcionalmente un gas inerte a una temperatura de 100 a 800 °C, preferible 300 a 500°C,

b) Recalcinar el catalizador en una corriente de gas que contiene oxígeno a una temperatura de 150 a 800 °C, preferible 200 a 450°C.

Ejemplos

Ejemplo 1

40 585 g de un catalizador utilizado (RuO_2 sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) se explotan en un reactor de lecho fluidizado con un diámetro de 44 mm, una altura de 990 mm y una altura de lecho de 300 a 350 mm a 400 °C con 195 L estándar·h⁻¹ de HCl y 97,5 L estándar·h⁻¹ de O₂. El catalizador se presenta en forma de un polvo con un diámetro promedio de 50 micrómetros (valor d₅₀). En tal caso se obtiene una conversión de cloruro de hidrógeno de 61 %. Después se desconecta el oxígeno por 24 h a 400 °C y en lugar del mismo se hacen pasar 292,5 L estándar·h⁻¹ de HCl. Después de 24 horas se restablecen las condiciones originales y se obtiene una conversión de HCl de solo 4 %. Cambiando los gases a 60 L estándar·h⁻¹ de O₂ y 240 L estándar·h⁻¹ de N₂ y re-calcinando durante un lapso de tiempo de 30 min a 400 °C se reactiva el catalizador. Después de este tratamiento a 400 °C con 195 L estándar·h⁻¹ de HCl y 97,5 L estándar·h⁻¹ de O₂ el catalizador muestra una conversión de 83 % respecto de HCl.

Ejemplo 2

5 21 kg de un catalizador utilizado (RuO_2 sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) se explotan en un reactor de lecho fluidizado con un diámetro de 108 mm, una altura de 4 a 4,5 m y una altura de lecho de 2,5 a 3 m a $400\text{ }^\circ\text{C}$ con $10,5\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de HCl , $4,6\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de O_2 y $0,9$ de N_2 de $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$. El catalizador se presenta en forma de un polvo con un diámetro promedio de 50 micrómetros (valor d_{50}). En tal caso se obtiene una conversión del HCl de 77 %. Después durante 20 h a $400\text{ }^\circ\text{C}$ se desconecta el oxígeno y en lugar del mismo se hacen pasar $10,0\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de HCl . Después de 20 h vuelve a recalcinarse el catalizador a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min a $2,0\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de O_2 y $8,0\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de N_2 y de esta manera se reactiva. Después de este tratamiento, $400\text{ }^\circ\text{C}$ con $10,5\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de HCl , $4,6\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de O_2 y $0,9\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de N_2 el catalizador presenta una conversión de 84 % respecto de HCl .

10 **Ejemplo 3**

1 % en peso de RuO_2 sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

100 g de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (polvo, $d = 50\text{ }\mu\text{m}$) se impregnan con 36 mL de una solución acuosa de cloruro de rutenio (2,1 % respecto de rutenio) en un matraz de vidrio giratorio. El sólido húmedo se seca por 16 h a $120\text{ }^\circ\text{C}$. El sólido seco resultante de esto se calcina al aire por 2 h a $380\text{ }^\circ\text{C}$.

15 **Ejemplo 4**

2 % en peso de RuO_2 sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

100 g de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (polvo, $d = 50\text{ }\mu\text{m}$) se impregnan con 36 mL de una solución acuosa de rutenio (4,2 % respecto de rutenio) en un matraz de vidrio giratorio. El sólido húmedo se seca por 16 h a $120\text{ }^\circ\text{C}$. El sólido seco resultante de esto se calcina al aire por 2 h a $380\text{ }^\circ\text{C}$.

20 **Ejemplo 5**

5 % en peso de RuO_2 sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

100 g de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (polvo, $d = 50\text{ }\mu\text{m}$) se impregnan con 36 mL de una solución acuosa de cloruro de rutenio (10,5 % respecto de rutenio) en un matraz de vidrio giratorio. El sólido húmedo se seca por 16 h a $120\text{ }^\circ\text{C}$. El sólido seco resultante de esto se calcina al aire por 2 h a $380\text{ }^\circ\text{C}$.

25 **Ejemplo 6**

2 % en peso de RuO_2 sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:

100 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (polvo, $d = 50\text{ }\mu\text{m}$) se empapan con 80 mL de una solución acuosa de cloruro de rutenio (1,9 % respecto de rutenio) en un matraz de vidrio giratorio. El sólido húmedo se seca por 16 h a $120\text{ }^\circ\text{C}$. El sólido seco resultante de esto se calcina al aire por 2 h a $380\text{ }^\circ\text{C}$.

30 **Ejemplo 7**

2 % en peso de RuO_2 sobre TiO_2 (rutilo):

100 g de TiO_2 (rutilo, polvo, $d = 33\text{ }\mu\text{m}$) se empapan con 73 mL de una solución acuosa de cloruro de rutenio (2,1 % respecto de rutenio) en un matraz de vidrio giratorio. El sólido húmedo se seca por 16 h a $120\text{ }^\circ\text{C}$. El sólido seco resultante de esto se calcina al aire por 2 h a $380\text{ }^\circ\text{C}$.

35 **Ejemplo 8**

2 % en peso de RuO_2 sobre SiO_2 :

100 g de SiO_2 (polvo, $d = 60\text{ }\mu\text{m}$) se impregnan con 90 mL de una solución acuosa de cloruro de rutenio (1,7 % respecto de rutenio) en un matraz de vidrio giratorio. El sólido húmedo se seca por 16 h a $120\text{ }^\circ\text{C}$. El sólido seco resultante de esto se calcina al aire por 2 h a $380\text{ }^\circ\text{C}$.

40 **Ejemplos 9 a 15**

Ensayo de los catalizadores recién preparados:

2 g de los catalizadores de los ejemplos 3 - 8 se mezclan respectivamente con 118 g del material de soporte correspondiente como material inerte y en un reactor de lecho fluidizado (de = 29 mm, altura del lecho fluidizado: 20-25 cm), a 360 °C, a través de ellos se hacen fluir desde abajo, a través de una frita de vidrio, 9,0 L estándar/h de HCl y 4,5 L estándar/h de O₂. La conversión de HCl se determina introduciendo la corriente de gas resultante en una solución de yoduro de potasio y titulando a continuación el yodo generado con una solución de tiosulfato de sodio. La conversión de HCl alcanzada con el catalizador según el ejemplo 1 que contiene 1 % en peso de RuO₂ sobre α-Al₂O₃ es de 19,0 % y para propósitos de comparación se le asigna una actividad de 1,0. Si un catalizador contiene más de 1,0 % en peso de RuO₂ del catalizador de comparación, la actividad se estandariza a un contenido de RuO₂ de 1,0 % en peso.

10 Envejecimiento artificial y ensayo:

20 g de los catalizadores recién preparados se envejecen artificialmente en una mufla al aire a 450 °C por 12 h. Los catalizadores envejecidos también se investigan respecto de la actividad, tal como se describió con anterioridad.

Regeneración en el lecho fijo:

15 6,5 mL de los catalizadores envejecidos se tratan en un lecho fijo (L = 25 cm; d = 6 mm) a 400 °C por 24 h con 3 L estándar/h de HCl y a continuación se calcinan por 1 h en una atmósfera de aire a 360 °C. El catalizador regenerado obtenido de esta manera se investiga respecto de su actividad tal como se describió con anterioridad.

Los resultados se recopilan en la tabla 1:

Tabla 1

RuO ₂ [% en peso]	Soporte	Actividad del catalizador recién preparado [-]	Actividad del catalizador envejecido [-]	Actividad del catalizador regenerado [-]
1	α-Al ₂ O ₃	1,00	0,46	0,72
2	α-Al ₂ O ₃	1,95	0,24	1,13
5	α-Al ₂ O ₃	1,79	0,30	0,64
2	γ-Al ₂ O ₃	0,90	0,30	0,55
2	Microrutilo	0,68	0,25	0,52
2	SiO ₂	0,73	0,27	0,42

20 Tal como puede inferirse de la tabla, la regeneración da buenos resultados a diferentes cargas de RuO₂ como también con diferentes soportes.

Ejemplo 16

Regeneración con una mezcla de 50 % de N₂ y 50 % de HCl

25 585 g de catalizador recién preparado (2 % de RuO₂ sobre α-Al₂O₃) se explotan a 380 °C con 195,0 L estándar·h⁻¹ de HCl y 97,5 L estándar·h⁻¹ de O₂. En tal caso se obtiene una conversión del HCl de 74 %. Después de esto el flujo de gas se reconecta a 150 L estándar/h de N₂ y 20 L estándar/h de O₂ y el catalizador se envejece por 68 h a 430 °C. En este estado el catalizador produce una conversión de HCl de 64% a 380 °C con 195,0 L estándar·h⁻¹ de HCl y 97,5 L estándar·h⁻¹ de O₂. Después se explota el catalizador por 12 h a 400 °C con 300 L estándar·h⁻¹ de una mezcla de 50 % de N₂ y 50 % de HCl. Después de 12 h la temperatura se ajusta a 400 °C y el catalizador se calcina a 300 L estándar/h de aire durante 30 min. Después de este tratamiento, el catalizador muestra una conversión de 78 % respecto de HCl a 380 °C con 195,0 L estándar·h⁻¹ de HCl y 97,5 L estándar·h⁻¹ de O₂. La regeneración del catalizador envejecido también arroja buenos resultados con mezclas de HCl e inertes.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno con las etapas
- 5 i) alimentación de una corriente que contiene cloruro de hidrógeno y de una corriente que contiene oxígeno a un reactor de oxidación el cual contiene un catalizador de oxidación de cloruro de hidrógeno que contiene óxido de rutenio sobre un material de soporte, y oxidación de cloruro de hidrógeno hasta cloro sobre el catalizador, hasta que el catalizador presente una actividad disminuida,
- ii) regeneración del catalizador que comprende los pasos de
- a) reducir el catalizador con una corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno y opcionalmente un gas inerte a una temperatura de 100 a 800 °C,
- 10 b) recalcar el catalizador con una corriente de gas que contiene oxígeno a una temperatura de 150 a 800 °C,
- iii) continuación de la oxidación cloruro de hidrógeno hasta cloro de conformidad con la etapa i) en el catalizador regenerado obtenido en la etapa ii).
2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el paso a) se realiza a 330 a 450°C y el paso b) a 200 a 450°C.
- 15 3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno contiene 10 a 100 % en volumen de cloruro de hidrógeno.
4. Proceso según la reivindicación 3, caracterizado porque la corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno contiene nitrógeno como gas inerte.
- 20 5. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la corriente de gas que contiene oxígeno contiene 1 a 100 % en volumen de oxígeno.
6. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el catalizador contiene óxido de rutenio sobre un material de soporte seleccionado del grupo compuesto por óxidos de aluminio, silicio y titanio.
7. Proceso según la reivindicación 6, caracterizado porque el material de soporte es alfa-óxido de aluminio.
- 25 8. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque las etapas i) a iii) se llevan a cabo en el mismo reactor.
9. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el proceso se realiza en un reactor de lecho fluidizado.
10. Proceso para la regeneración de un catalizador de oxidación de cloruro de hidrógeno que contiene óxido de rutenio sobre un material soporte de alfa-óxido de aluminio, el cual comprende los pasos de
- 30 a) reducir el catalizador en una corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno y opcionalmente un gas inerte a una temperatura de 100 a 800 °C,
- b) recalcar el catalizador con una corriente de gas d oxígeno y opcionalmente un gas inerte a una temperatura de 150 a 800 °C,
- en cuyo caso los pasos a) y b) se realizan directamente uno tras otro.