

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 373**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/12** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

**C01B 7/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2010 E 10715089 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 2408555**

54 Título: **Catalizador de uranio sobre soporte de distribución de tamaño de poro particular y procedimiento para su producción, así como su uso**

30 Prioridad:

**19.03.2009 DE 102009013905**

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

**19.04.2013**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)  
Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**WOLF, AUREL;  
MLECZKO, LESLAW;  
SCHLÜTER, OLIVER FELIX-KARL y  
SCHUBERT, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 401 373 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

Catalizador de uranio sobre soporte de distribución de tamaño de poro particular y procedimiento para su producción, así como su uso

5 La presente invención se refiere a un nuevo catalizador de uranio sobre un soporte de distribución de tamaño de poro particular, a un procedimiento para su producción, así como a su uso en el transcurso del procedimiento para la producción de cloro a partir de cloruro de hidrógeno.

Prácticamente toda la producción técnica del cloro se realiza hoy en día mediante electrolisis de disoluciones acuosas de cloruro de sodio.

10 Una desventaja fundamental de tales procedimientos de electrolisis alcalina del cloro es sin embargo que además del producto de reacción deseado, cloro, también se produce en gran cantidad hidróxido de sodio. Por lo tanto, la cantidad producida de hidróxido de sodio se vincula directamente a la cantidad producida de cloro. La demanda de hidróxido de sodio no está en cambio vinculada a la demanda de cloro, de modo que, en particular en el pasado reciente, los productos de venta para este producto secundario han disminuido considerablemente.

15 Desde el punto de vista de la técnica de procedimiento esto significa que en tales procedimientos de electrolisis alcalina del cloro la energía se encuentra ligada a un producto, a lo que se enfrenta en medida suficiente una compensación del gasto para esta energía.

20 Una alternativa para tales procedimientos la ofrece el procedimiento desarrollado ya en 1868 por "Deacon" y que lleva su nombre "procedimiento Deacon", en el que se forma cloro mediante oxidación catalítica heterogénea de cloruro de hidrógeno con formación simultánea de agua. La ventaja esencial de este procedimiento es que no está vinculado a la producción de hidróxido de sodio. Además, el producto previo cloruro de hidrógeno es fácilmente accesible; se produce en grandes cantidades por ejemplo en reacciones de fosgenación, por ejemplo durante la producción de isocianato, en las que, a su vez, el cloro producido se usa preferentemente a través del producto intermedio fosgeno.

25 Según el estado de la técnica se usan preferentemente catalizadores que comprenden metales de transición y/o metales nobles para la conversión de cloruro de hidrógeno en cloro.

30 De este modo, por ejemplo el documento WO 2007 134771 da a conocer que catalizadores, que contienen al menos uno de los elementos cobre, potasio, sodio, cromo, cerio, oro, bismuto, rutenio, rodio, platino, así como los elementos del grupo secundario VIII del sistema periódico de los elementos, pueden usarse para ello. Se da a conocer además que se usan preferentemente los óxidos, halogenuros u óxidos/halogenuros mixtos de los elementos mencionados anteriormente. En particular se prefieren cloruro de cobre, óxido de cobre, cloruro de potasio, cloruro de sodio, óxido de cromo, óxido de bismuto, óxido de rutenio, cloruro de rutenio, oxiclورو de rutenio así como óxido de rodio.

De acuerdo con la divulgación del documento WO 2007 134771 estos catalizadores se caracterizan por una actividad especialmente elevada para la conversión de cloruro de hidrógeno en cloro.

35 En el documento WO 2004 052776 se da a conocer que es un problema conocido en general en el campo de la oxidación catalítica heterogénea de cloruro de hidrógeno para dar cloro, que en los procedimientos se forman los denominados "Hot-Spots". Estos "Hot-Spots" designan lugares de un aumento de temperatura desproporcionado, que pueden llevar a la destrucción del material de catalizador de acuerdo con la divulgación del documento WO 2004 052776. El documento WO 2004 052776 da a conocer como planteamiento de solución a este problema técnico la realización de un procedimiento en frío en haces de tubos.

La solución técnica que se da a conocer en el documento WO 2004 052776, comprende el enfriamiento de los tubos de contacto. La solución técnica alternativa, que se da a conocer en el documento WO 2007 134771, comprende la realización adiabática en varias etapas del procedimiento con enfriamiento entre las etapas.

45 Ambas soluciones técnicas son costosas desde el punto de vista de la técnica de procedimiento y de aparatos y, por lo tanto, desventajosas al menos económicamente, dado que en cualquier caso los gastos de inversión en los aparatos son considerables o bien debido a una forma de realización complicada en el caso del documento WO 2004 052776 o debido a una realización múltiple de una forma de realización sencilla en el caso del documento WO 2007 134771. Hay que añadir que en ambos casos, el efecto técnicamente desventajoso de que con el uso de los catalizadores que se dan a conocer en esos documentos no puede descartarse una destrucción de los mismos en caso de fallo.

Además, los dos documentos mencionados anteriormente no dan a conocer ninguna propiedad del catalizador en cuanto a la distribución de tamaño de poro.

El documento EP 1 170 250 da a conocer una alternativa adicional para la solución costosa desde el punto de vista de los aparatos de los problemas mencionados anteriormente con respecto a los catalizadores. De acuerdo con la

divulgación del documento EP 1 170 250 se contrarrestan las temperaturas demasiado altas en la región de las zonas de reacción, usándose en el transcurso de la reacción cargas de catalizador adaptadas con actividad reducida del catalizador. Tales cargas de catalizador adaptadas se consiguen por ejemplo, "diluyéndose" las cargas de catalizador con material inerte o creándose simplemente zonas de reacción con bajo porcentaje de catalizador.

5 El procedimiento se que da a conocer en el documento EP 170 250 es sin embargo desventajoso, dado que mediante una "dilución" de este tipo se crean zonas de reacción con un rendimiento espacio-tiempo bajo de manera deseada. En cambio, esto es a expensas del procedimiento, dado que las zonas de reacción, que están considerablemente diluidas con material inerte en particular al comienzo del procedimiento, deben calentarse en primer lugar hasta las temperaturas de funcionamiento. Para ello se emplea energía, para no calentar conjuntamente el material inerte verdaderamente no necesario para llevar a cabo la reacción. No menos importante es también, de acuerdo con la divulgación del documento EP 1 170 250, no descartar una destrucción de los catalizadores en caso de fallo.

Así mismo, el documento EP 1 170 250 no da a conocer ninguna propiedad del material de catalizador en cuanto a su distribución de tamaño de poro.

15 En el documento DE 1 078 100 se da a conocer que también pueden usarse catalizadores que comprenden uranio para la oxidación catalítica heterogénea de cloruro de hidrógeno para dar cloro. El documento DE 1 078 100 da a conocer además que tales catalizadores pueden usarse también a mayores temperaturas hasta 480°C sin riesgo de destrucción. Los catalizadores que se dan a conocer en el documento DE 1 078 100 comprenden materiales de soporte tales como caolín, gel de sílice, diatomita, piedra pómez entre otros, en el documento DE 1 078 100 se producen los catalizadores mediante la aplicación del uranio a partir de la disolución sobre el soporte. No se da a conocer que los catalizadores pueden obtenerse mediante precipitación. Además, los catalizadores dados a conocer no comprenden ningún uranato que comprende sodio y uranio.

20 La conversión alcanzable como máximo que puede alcanzarse en el documento DE 1 078 100 con los catalizadores asciende al 62%, lo que medido en las posibles conversiones de acuerdo con las divulgaciones expuestas anteriormente es bajo y por lo tanto desventajoso. Esto sirve en particular, dado que en ejemplo de realización concreto, en el que se obtiene dicho 62% de conversión, 600 cm<sup>3</sup> del reactor se cargan con el catalizador. Esto significa a su vez que, en más detalle, la actividad del catalizador parece ser bastante baja.

El documento DE 1 078 100 tampoco da a conocer ninguna propiedad del material de catalizador o del material de soporte usado de caolín, gel de sílice, diatomita o piedra pómez en cuanto a la distribución de tamaño de poro.

30 En el documento de patente con el número de solicitud internacional PCT/EP2008/005183 se dan a conocer catalizadores de óxido de uranio, que en un perfeccionamiento preferido se componen sólo de óxido de uranio, o que en el caso general se componen de un soporte de óxido de uranio y un componente catalítico adicional.

Además se da a conocer que como materiales de soporte que pueden combinarse con el óxido de uranio son adecuados por ejemplo dióxido de silicio, dióxido de titanio con estructura de rutilo o anatasa, dióxido de zirconio, óxido de aluminio o sus mezclas.

Los componentes catalíticamente activos adicionales mencionados anteriormente de acuerdo con el documento PCT/EP2008/005183 pueden ser por ejemplo las sustancias dadas a conocer en el documento WO 2007 134771.

40 Los catalizadores que comprenden el soporte de óxido de uranio y un componente catalíticamente activo adicional pueden obtenerse de acuerdo con el documento PCT/EP2008/005183 mediante impregnación del componente catalíticamente activo adicional sobre el soporte de óxido de uranio.

45 Los catalizadores dados a conocer en el documento PCT/EP2008/005183 se dan a conocer como especialmente estables, de modo que éstos son ventajosos con respecto a los catalizadores, que se usan de acuerdo con las divulgaciones de los documentos WO 2004 052776, WO 2007 134771 y EP 1 170 250. Los catalizadores presentan productividades bastante altas a temperaturas de 540°C y 600°C de acuerdo con los ejemplos de realización del documento PCT/EP2008/005183. No obstante éstos quedan siempre por detrás de las productividades posibles, tal como podrían alcanzarse por ejemplo con otros catalizadores de acuerdo con las divulgaciones de los documentos WO 2004 052776, WO 2007 134771 y EP 1 170 250 a menores temperaturas. Es decir, en beneficio de la estabilidad se prescindiría de una cierta actividad de los catalizadores para la oxidación catalítica heterogénea de cloruro de hidrógeno para dar cloro, lo que es desventajoso.

50 En el documento PCT/EP2008/005183 tampoco se da a conocer que los catalizadores presenten una determinada distribución de tamaño de poro.

Una mejora adicional de la actividad de materiales de catalizador similar a la del documento PCT/EP2008/005183, se da a conocer en la solicitud alemana con el número de registro DE 10 2008 050978.7.

55 De acuerdo con la divulgación del documento DE 10 2008 050978.7 esta mejora se consigue mediante el conocimiento sorprendente de que los uranatos como forma de realización de compuestos de uranio, tal como se

habían dado a conocer en general de acuerdo con el documento PCT/EP2008/005183, tienen como consecuencia un aumento de la actividad para la oxidación catalítica heterogénea de cloruro de hidrógeno con oxígeno para dar cloro.

5 En el documento DE 10 2008 050978.7 tampoco se da a conocer qué distribución de tamaño de poro tienen los catalizadores que se dan a conocer, o que éstos pueden tener influencia sobre la actividad del catalizador. También cuando los catalizadores de acuerdo con el documento DE 10 2008 050978.7 presentan una actividad aumentada con respecto al documento PCT/EP2008/005183 para la oxidación catalítica heterogénea de cloruro de hidrógeno con oxígeno para dar cloro, entonces estas actividades quedan siempre por detrás de las de por ejemplo los catalizadores de acuerdo con los documentos WO 2004 052776, WO 2007 134771 y EP 1 170 250, que en cambio  
10 presentan, tal como ya se ha descrito, la desventaja de la baja resistencia a la temperatura.

Partiendo del estado de la técnica existe, por lo tanto, ahora como antes, la necesidad de proporcionar un catalizador para la oxidación catalítica heterogénea de cloruro de hidrógeno con oxígeno para dar cloro, que pueda usarse en un intervalo de temperaturas más altas, sin el riesgo del daño duradero y que presente una actividad aumentada con respecto a los otros catalizadores que pueden usarse en estos intervalos de temperaturas.

15 Se descubrió ahora sorprendentemente que un catalizador para la oxidación catalítica heterogénea de cloruro de hidrógeno para dar cloro que comprende al menos un componente catalíticamente activo formado por un compuesto de uranio y un material de soporte de óxido de aluminio, caracterizado porque el catalizador presenta una distribución de tamaño de poro bimodal con un primer intervalo de diámetros de poro más pequeños de 1 a 20 nm y un segundo intervalo de diámetros de poro más grandes de 100 a 5.000 nm, ascendiendo el porcentaje de los volúmenes de poro en el intervalo de los diámetros de poro más pequeños del 40% al 60% y el porcentaje de los volúmenes de poro en el intervalo de los diámetros de poro más grandes del 60% al 40% y siendo la suma de los porcentajes inferior o igual al 100%, puede solucionar este objetivo.  
20

Los compuestos de uranio que pueden usarse en el contexto de la presente invención son aquéllos que se habían dado a conocer ya en el contexto del documento PCT/EP2008/005183 o el documento DE 10 2008 050978.7 como posibles compuestos de uranio.  
25

Por consiguiente, el compuesto de uranio de acuerdo con la presente invención puede ser un óxido de uranio. Tales óxidos de uranio son por ejemplo  $UO_3$ ,  $UO_2$ ,  $UO$  o las fases no estequiométricas resultantes de mezclas de estas especies, tales como por ejemplo  $U_3O_5$ ,  $U_2O_5$ ,  $U_3O_7$ ,  $U_3O_8$ ,  $U_4O_9$ ,  $U_{13}O_{34}$ . Óxidos de uranio preferidos son aquéllos con una composición estequiométrica de  $UO_{2,1}$  a  $UO_{2,9}$ .

30 Además, el compuesto de uranio de acuerdo con la presente invención puede ser un uranato. Tales uranatos son sustancias que contienen uranio y oxígeno en cualquier composición estequiométrica o no estequiométrica, que presentan cargas negativas.

Uranatos preferidos son sustancias cargadas negativamente con una composición de  $UO_x$ , siendo X un número real mayor que 1 pero menor que o igual a 5.

35 Los uranatos de la presente invención contienen habitualmente al menos un metal alcalino y/o metal alcalinotérreo. Metal alcalino y/o metal alcalinotérreo designa en el contexto de la presente invención cualquier sustancia del grupo Ia o IIa del sistema periódico de los elementos.

Metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos preferidos son aquéllos seleccionados de la lista que contiene bario, calcio, cesio, potasio, litio, magnesio, sodio, rubidio y estroncio.

40 Se prefieren especialmente aquéllos seleccionados de la lista que contiene bario, calcio, potasio, magnesio y sodio.

Los uranatos del al menos un metal alcalino y/o metal alcalinotérreo tienen habitualmente una composición general  $[M^q]_{2mq}[U_nO_{3n+m}]$  con  $n = 1, 2, 3, 6, 7, 13, 16$  y  $m = 1, 2$  o  $3$  y  $q = 1$  o  $2$ . A este respecto q representa el número de cargas positivas que presenta el metal alcalino o metal alcalinotérreo.

Uranatos preferidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos son  $Na_6U_7O_{24}$  o  $Ba_3U_7O_{24}$ .

45 Se prefiere especialmente el uranato de sodio  $Na_6U_7O_{24}$ .

Los uranatos mencionados anteriormente presentan una estabilidad alta, tal como se dieron a conocer ya en el documento PCT/EP2008/005183, pero muestran al mismo tiempo una actividad drásticamente aumentada para la oxidación catalítica heterogénea de cloruro de hidrógeno con oxígeno para dar cloro.

50 En una forma de realización preferida el catalizador que se da a conocer en este caso comprende, además del uranato, también óxido de uranio.

En otras formas de realización alternativas, el catalizador comprende, además del uranato, al menos un metal alcalino y/o metal alcalinotérreo, también sales y/u óxidos de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos.

El catalizador según la invención es en particular ventajoso con respecto al estado de la técnica, dado que presenta la distribución de tamaño de poro bimodal mencionada anteriormente.

5 Distribución de tamaño de poro bimodal designa en el contexto de la presente invención el hecho de que el catalizador según la invención, con análisis por medio de porosimetría de mercurio, tal como conoce el experto en general, presenta un primer volumen de poro asociado con tamaños de poro de un diámetro medio en un primer intervalo y un segundo volumen de poro asociado con tamaños de poro de un diámetro medio en un segundo intervalo, no solapando entre sí además los dos intervalos mencionados anteriormente de tamaños de poro.

10 A partir de la distribución de tamaño de poro bimodal mencionada anteriormente resulta que los poros en el intervalo del diámetro más grande permiten mejorar la distribución, lo que lleva a un transporte de introducción más rápido de los reactivos a los centros catalíticos heterogéneos del catalizador y a un transporte de evacuación más rápido de los productos de reacción a partir de los centros catalíticos heterogéneos. Además, los poros en el intervalo del diámetro más pequeño llevan a un aumento simultáneo de la superficie específica del catalizador, lo que lleva a una tasa de conversión más alta en función del volumen de catalizador utilizado o en función de la masa de catalizador usada.

15 La combinación de los tamaños de poro de los dos intervalos mencionados anteriormente en el sentido de una distribución bimodal lleva a que una superficie específica elevada del catalizador se encuentre disponible rápidamente para la reacción de reactivos individuales en los centros catalíticos heterogéneos del catalizador o pueda estar disponible de nuevo rápidamente tras la reacción, de modo que, en conjunto, resulta una actividad especialmente elevada del catalizador de acuerdo con la invención.

20 Es decir, el catalizador de acuerdo con la invención presenta al menos dos intervalos de tamaños de poro. Un primer intervalo para diámetros más pequeños y un segundo para diámetros más grandes.

25 Los intervalos mencionados anteriormente de tamaños de poro se encuentran en el intervalo de 1 a 20 nm para el intervalo de los diámetros más pequeños y de 100 a 5000 nm para el intervalo de los diámetros más grandes; en formas de realización preferidas del catalizador de acuerdo con la invención en el intervalo de 3 a 15 nm para el intervalo de los diámetros más pequeños y de 150 a 2500 nm para el intervalo de los diámetros más grandes.

30 Dado que los intervalos de los diámetros asociados con los dos porcentajes mencionados anteriormente de los volúmenes de poro no solapan de acuerdo con la invención, es también posible que los intervalos limiten directamente uno con otro. Es decir, cuando de acuerdo con formas de realización individuales posibles de una distribución de tamaño de poro bimodal de acuerdo con la presente invención los intervalos de los diámetros pudieran tener cantidades solapadas entre sí, entonces esto significa que partiendo del intervalo de los diámetros de los volúmenes de poro con un diámetro más pequeño conecta directamente el intervalo de los diámetros de los volúmenes de poro con un diámetro más grande.

En tales casos, la suma de los porcentajes de los volúmenes de poro de ambos intervalos mencionados anteriormente puede ascender al 100%.

35 El porcentaje de los volúmenes de poro en el intervalo de los diámetros más pequeños asciende a del 40% al 60%, preferentemente aproximadamente al 50%. Al mismo tiempo el porcentaje de los volúmenes de poro en el intervalo de los diámetros más grandes asciende así mismo a del 60% al 40%, preferentemente aproximadamente al 50%, pudiendo ser la suma de los porcentajes inferior o igual al 100%.

40 En particular la combinación del porcentaje de volúmenes de poro del intervalo de diámetros más pequeños con el del porcentaje de volúmenes de poro del intervalo de diámetro más grande en conexión con los diámetros medios que se dan a conocer previamente de acuerdo con las formas de realización preferidas adicionales, lleva a una manifestación especialmente ventajosa del transporte de introducción y transporte de evacuación simplificado de las sustancias a/desde los centros catalíticos heterogéneos del catalizador junto con la superficie específica especialmente elevada del catalizador, de modo que tales catalizadores de acuerdo con la invención son superiores con respecto a los catalizadores conocidos por el estado de la técnica en cuanto a su actividad y, al mismo tiempo, mediante el compuesto de uranio usado sobre un soporte de óxido de aluminio presentan una estabilidad especialmente elevada en cuanto a la temperatura y otros parámetros de procedimiento, en los que se usan los mismos.

50 El catalizador que se da a conocer de acuerdo con esta invención puede encontrarse en todas las formas de realización geométricas que parecen útiles para el uso posterior en relación con procedimientos para la oxidación catalítica heterogénea de cloruro de hidrógeno con oxígeno para dar cloro.

En formas de realización preferidas de la presente invención el catalizador de acuerdo con la invención se encuentra como granel de partículas o como cuerpo moldeado.

55 Si el catalizador de acuerdo con la forma de realización preferida de la presente invención se encuentra como granel de partículas, entonces el diámetro medio de las partículas del granel de partículas asciende habitualmente a desde 0,5 hasta 8 mm, preferentemente desde 1 hasta 5 mm.

5 Los límites superiores de los intervalos mencionados anteriormente son especialmente ventajosos porque por encima del diámetro medio dado a conocer se reduce la especial ventajosidad del catalizador de acuerdo con la invención porque a pesar del transporte de introducción y transporte de evacuación mejorado de las sustancias a/ desde los centros catalíticos heterogéneos del catalizador se prolonga la distancia media hasta el porcentaje del catalizador de acuerdo con la invención con superficie específica especialmente elevada de tal manera que un porcentaje significativo de los reactivos reaccionan ya en el intervalo de los volúmenes de poro asociados con un intervalo de diámetros más grandes, lo que es ineficaz.

10 Los límites inferiores de los intervalos mencionados anteriormente son especialmente ventajosos porque por debajo del diámetro medio dado a conocer se reduce la ventajosidad particular del catalizador de acuerdo con la invención porque, en este caso, se hace prescindible un transporte de introducción y transporte de evacuación de las sustancias a/desde los centros catalíticos heterogéneos del catalizador, porque de todos modos un gran porcentaje del catalizador se encuentra en contacto directamente con los reactivos. Esto sería igualmente ineficiente.

15 Si el catalizador de acuerdo con la forma de realización preferida de la presente invención se encuentra como cuerpo moldeado, entonces el cuerpo moldeado es poroso y está configurado de modo que puede identificarse como aglomerado de partículas mencionadas anteriormente del granel de partículas.

En el contexto de la presente invención esto significa que los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención están caracterizados como forma de presentación del catalizador de acuerdo con la invención por superficies de contacto entre partículas unidas entre sí del catalizador de acuerdo con la invención.

20 La forma de realización como cuerpos moldeados porosos con superficies de contacto entre partículas unidas entre sí del catalizador de acuerdo con la invención es por lo tanto ventajosa porque, con ello, se obtienen más fácilmente formas de presentación manejables del catalizador de acuerdo con la invención que, en cambio, ahora como antes, presentan las propiedades ventajosas de las partículas mencionadas anteriormente de los graneles de partículas en los intervalos de tamaños ventajosos dados a conocer.

25 El porcentaje del compuesto de uranio en el catalizador de acuerdo con la invención total, independientemente de su forma de presentación geométrica, se encuentra habitualmente en el intervalo del 1 al 40% en peso, preferentemente en el intervalo del 3 al 25% en peso.

Un objeto adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de los catalizadores de acuerdo con la invención, caracterizado porque comprende al menos las etapas de

- 30 a) proporcionar una disolución A que comprende una sal de uranio en un disolvente,  
 b) recubrir partículas de óxido de aluminio con disolución A, obteniendo partículas B recubiertas,  
 c) secar las partículas B recubiertas, y  
 d) dado el caso conformar cuerpos moldeados a partir de las partículas B recubiertas, obtenidas a partir de una de las etapas b) o c).

35 La sal de uranio de la disolución A de acuerdo con la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención designa en el contexto de la presente invención cualquier compuesto que comprenda al menos un ion del elemento uranio con al menos un contraión, portando la totalidad de los dado el caso varios contraiones en total tantas cargas opuestas como la totalidad de los varios iones uranio dado el caso contenidos.

40 Los iones uranio en la sal de uranio de acuerdo con la invención pueden tener dos, tres, cuatro, cinco o seis cargas positivas. Preferentemente, los iones uranio en la sal de uranio tienen cuatro, cinco o seis cargas positivas. De manera especialmente preferente, los iones uranio de la sal de uranio tienen seis cargas positivas.

Sales de uranio preferidas son aquéllas seleccionadas de la lista que consiste en acetato de uranio  $\text{UO}_2\text{Ac}_2$ , acetato de uranio dihidratado  $\text{UO}_2\text{Ac}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , nitrato de uranio  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , y nitrato de uranio hexahidratado  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

45 El disolvente de la disolución A de acuerdo con la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención designa en el contexto de la presente invención un disolvente seleccionado de la lista constituida por agua, alcohol mono o polihidroxilado con, como máximo, cinco átomos de carbono y benceno. Preferentemente es agua.

50 Las sales de uranio preferidas mencionadas anteriormente son especialmente ventajosas junto con el disolvente preferido agua, porque pueden disolverse en disoluciones acuosas en porcentajes elevados y, al mismo tiempo, los restos acetato y nitrato se encuentran habitualmente completamente disociados en agua. Además estas sales de uranio son especialmente ventajosas, porque durante el secado de acuerdo con la etapa c), a las temperaturas preferidas se convierten en óxidos de nitrógeno gaseosos, u óxidos de carbono gaseosos, tales como monóxido de carbono o dióxido de carbono, y por lo tanto ya no pueden contaminar con ello el catalizador obtenido.

La disolución A que se encuentra en el procedimiento de acuerdo con la etapa a) designa disoluciones en las que

todas las sustancias se encuentran disueltas a nivel molecular.

5 El recubrimiento de acuerdo con la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse mediante precipitación de la sal de uranio a partir de la disolución A en presencia de las partículas de óxido de aluminio o mediante inmersión de las partículas de óxido de aluminio en la disolución A o mediante pulverización de las partículas de óxido de aluminio con disolución A. Se prefiere un recubrimiento mediante una pulverización de las partículas de óxido de aluminio con la disolución A.

El secado de acuerdo con la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse a presión atmosférica (1013 hPa) o a presión reducida con respecto a la presión atmosférica, prefiriéndose realizar el secado a presión atmosférica.

10 Al mismo tiempo, puede realizarse el secado a temperatura ambiente (23°C) o a temperatura elevada con respecto a la temperatura ambiente, prefiriéndose realizar el secado a temperatura elevada con respecto a la temperatura ambiente.

Se prefiere especialmente realizar el secado a temperaturas de 500°C a 1500°C.

15 El secado puede realizarse en formas de realización alternativas de la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención también en varios pasos. Preferentemente en tales formas de realización alternativas se prevé un secado previo a de temperatura ambiente a 250°C y un secado posterior a temperaturas de 500°C a 1500°C.

20 Tales temperaturas de 500°C a 1500°C son especialmente ventajosas, porque de este modo, de manera segura, todos los hidróxidos y/o hidratos de uranio existentes tras el recubrimiento sobre la superficie de las partículas B recubiertas, se convierten con ello en óxidos y/o sales y, por lo tanto, se forman los uranatos y/o óxidos de uranio preferidos.

El secado de acuerdo con la invención o el secado posterior de acuerdo con la forma de realización alternativa del procedimiento de acuerdo con la invención a 500°C a 1500°C puede resumirse en este sentido también con el término conocido en general por el experto de "calcinación".

25 El conformado de cuerpos moldeados de acuerdo con la etapa d) a partir de partículas B recubiertas, puede realizarse a partir de las partículas B de la etapa b) o etapa c).

Si el conformado de cuerpos moldeados se realiza a partir de las partículas B recubiertas de la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención, entonces esto se produce habitualmente mediante adición de un aglutinante y posterior secado, prensándose durante el secado las partículas B en un molde negativo del cuerpo moldeado deseado.

30 El aglutinante mencionado anteriormente es habitualmente uno de los disolventes de la disolución A de acuerdo con la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención o un gel de óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) o dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) en agua. Preferentemente, el aglutinante es agua.

35 El secado se realiza habitualmente a las temperaturas que se han dado a conocer para el secado de acuerdo con la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención para un secado previo, siendo en cambio la presión a la que se realiza este secado elevada con respecto a la presión atmosférica y obteniéndose esta presión mediante compresión del molde negativo mencionado anteriormente alrededor de las partículas B, con las que se llenó el molde negativo.

40 Si el conformado de cuerpos moldeados se realiza a partir de las partículas B recubiertas a partir de la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención, entonces esto se produce habitualmente mediante secado a las temperaturas que se han dado a conocer para el secado de acuerdo con la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención para un secado previo, siendo en cambio la presión a la que se realiza este secado elevada con respecto a la presión atmosférica y obteniéndose esta presión mediante compresión del molde negativo mencionado anteriormente alrededor de las partículas B, con las que se llenó el molde negativo.

45 Un objeto adicional de la presente invención son procedimientos para la producción de cloro caracterizados porque en una zona de reacción se oxida cloruro de hidrógeno con oxígeno para dar cloro en presencia de un catalizador con distribución de tamaño de poro bimodal con un primer intervalo de diámetros de poro más pequeños de 1 a 20 nm y un segundo intervalo de diámetros de poro más grandes de 100 a 5.000 nm y que comprende al menos un componente catalíticamente activo formado por un compuesto de uranio y un material de soporte de óxido de aluminio.

50 Tales procedimientos se desarrollan preferentemente a temperaturas por encima de 400°C en una zona de reacción.

El experto conoce en general que la velocidad de reacción de una reacción química aumenta en general con la temperatura a la que se realiza la misma. Por lo tanto, los procedimientos de acuerdo con la invención que se dan a conocer en este caso para la oxidación de cloruro de hidrógeno para dar cloro, son especialmente ventajosos porque con ellos pueden alcanzarse por primera vez las velocidades de reacción aumentadas para la producción

técnica de cloro a partir de cloruro de hidrógeno, sin que se destruyan por ello los catalizadores. Al mismo tiempo la distribución de tamaño de poro bimodal permite un aprovechamiento máximo del material de catalizador en el sentido de una actividad en función de la masa de catalizador utilizada y/o en función del volumen de catalizador.

5 Un objeto adicional de la presente invención es por lo tanto el uso de las formas de realización dadas a conocer anteriormente de los catalizadores de acuerdo con la invención y preferidos para la oxidación de cloruro de hidrógeno para dar cloro.

10 La figura 1 muestra la distribución de tamaño de poro bimodal de acuerdo con la invención de los cuerpos moldeados de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  esféricos de acuerdo con el ejemplo 1. Están representados el porcentaje de los volúmenes de poro (V) con respecto a los diámetros de poro respectivos (D) en nanómetros [nm]. Pueden apreciarse claramente los puntos de inflexión y por lo tanto porcentajes de poro de la distribución de diámetro de poro con  $D \sim 500$  nm, así como  $D \sim 10$  nm.

A continuación se explica en detalle la invención por medio de ejemplos, sin limitar la misma sin embargo de este modo a los mismos.

### Ejemplos

#### 15 **Ejemplo 1: Producción de un catalizador de acuerdo con la invención**

En un vaso de precipitados se impregnaron mediante pulverización 5 g de cuerpo moldeado de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  esférico (adquirido de la empresa Saint-Gobain) de un diámetro promedio de 1,5 mm, una superficie BET de 249  $\text{m}^2/\text{g}$ , de un diámetro de poro medio  $d_p$  de  $\sim 10 / 1000$  nm y de un volumen de poro de  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  1,35  $\text{cm}^3/\text{g}$  con una disolución acuosa al 10% en peso de acetato de uranio dihidratado (empresa Riedel de Haen).

20 Tras un tiempo de acción de 1 h se secó el sólido en una corriente de aire a 80 °C durante 2 h. Todo el examen se repitió con tanta frecuencia hasta que había un 5% en peso de uranio calculado sobre los cuerpos moldeados. El catalizador completamente cargado se calcina a continuación durante 4 h a 800 °C con aire.

#### **Ejemplo 2: Producción de un catalizador de acuerdo con la invención**

25 Se produjo un catalizador de manera correspondiente al ejemplo 1, repitiéndose la etapa de impregnación/secado con tanta frecuencia hasta que se obtuvo un catalizador con una carga de uranio numérica del 10% en peso.

#### **Ejemplo 3: Producción de un catalizador de acuerdo con la invención**

Se produjo un catalizador de manera correspondiente al ejemplo 1, repitiéndose la etapa de impregnación/secado con tanta frecuencia hasta que se obtuvo un catalizador con una carga de uranio numérica del 15% en peso.

#### **Ejemplo 4: Producción de un catalizador de acuerdo con la invención**

30 Se produjo un catalizador de manera correspondiente al ejemplo 1, utilizándose sin embargo 5 g de cuerpos moldeados de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  esféricos (producidos por Saint-Gobain) con un diámetro promedio de 1,5 mm, una BET de 250  $\text{m}^2/\text{g}$ , un diámetro de poro medio  $d_p$  de  $\sim 7 / 500$  nm y un volumen de poro de  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  1,05  $\text{cm}^3/\text{g}$ . La distribución de tamaño de poro exacta de los cuerpos moldeados de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  esféricos está representada en la figura 1.

35 Para completar y para clarificación ha de indicarse en este punto que la notación diámetro de poro medio en este ejemplo 4, como también en el ejemplo 1 anterior indica en cada caso cualquiera de los dos tamaños de poro  $d_p$  medios de la distribución de tamaño de poro bimodal, separados por "/", que tienen en cada caso los mayores porcentajes en el volumen de poro de los volúmenes de poro en el intervalo del diámetro de poro más pequeño o en el intervalo del diámetro de poro más grande. Por lo tanto  $d_p \sim 7/500$  significa que los volúmenes de poro en el intervalo del diámetro de poro más pequeño se dominan por poros con un diámetro de  $\sim 7$  nm y los volúmenes de poro en el intervalo del diámetro de poro más grande se dominan por poros con un diámetro de  $\sim 500$  nm. Lo mismo se aplica con relación al ejemplo 1.

#### **Ejemplo 5: Producción de un catalizador de acuerdo con la invención**

45 Se produjo un catalizador de manera correspondiente al ejemplo 4, repitiéndose la etapa de impregnación/secado con tanta frecuencia hasta que se obtuvo un catalizador con una carga de uranio numérica del 10% en peso.

#### **Ejemplo 6: Producción de un catalizador de acuerdo con la invención**

Se produjo un catalizador de manera correspondiente al ejemplo 4, repitiéndose la etapa de impregnación/secado con tanta frecuencia hasta que se obtuvo un catalizador con una carga de uranio numérica del 15% en peso.

#### **Ejemplo 7: Producción de un catalizador de acuerdo con la invención**

50 Se produjo un catalizador de manera correspondiente al ejemplo 4, repitiéndose la etapa de impregnación/secado

con tanta frecuencia hasta que se obtuvo un catalizador con una carga de uranio numérica del 20% en peso.

**Contraejemplo 1: Producción de un catalizador no de acuerdo con la invención**

5 Se produjo un catalizador de manera correspondiente al ejemplo 1, utilizándose sin embargo 5 g de cuerpos moldeados de gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esféricos (producidos por Saint-Gobain) con un diámetro promedio de 1,5 mm, una BET de 260 m<sup>2</sup>/g, un diámetro de poro medio d<sub>P</sub> de 10 nm y un volumen de poro de V<sub>Hg,P</sub> 0,83 cm<sup>3</sup>/g y repitiéndose la etapa de impregnación/secado con tanta frecuencia hasta que se obtuvo un catalizador con una carga de uranio numérica del 4,8% en peso.

**Contraejemplo 2: Producción de un catalizador no de acuerdo con la invención**

10 Se produjo un catalizador de manera correspondiente al contraejemplo 1, repitiéndose la etapa de impregnación/secado con tanta frecuencia hasta que se obtuvo un catalizador con una carga de uranio numérica del 8,8% en peso.

**Contraejemplo 3: Producción de un catalizador no de acuerdo con la invención**

15 Se produjo un catalizador de manera correspondiente al contraejemplo 1, repitiéndose la etapa de impregnación/secado con tanta frecuencia hasta que se obtuvo un catalizador con una carga de uranio numérica del 12,2% en peso.

**Contraejemplo 4: Producción de un catalizador no de acuerdo con la invención**

Se produjo un catalizador de manera correspondiente al contraejemplo 3, utilizándose sin embargo 5 g de cuerpos moldeados de gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esféricos (producidos por Saint-Gobain) con un diámetro promedio de 1,5 mm, una BET de 200 m<sup>2</sup>/g, un diámetro de poro medio d<sub>P</sub> de 9 nm y un volumen de poro de V<sub>Hg,P</sub> 0,55 cm<sup>3</sup>/g.

**20 Ejemplos 8-14: Uso de los catalizadores de los ejemplos 1-7 para la oxidación catalítica heterogénea de cloruro de hidrógeno para dar cloro a 500°C**

Se trituraron 0,2 g de las sustancias obtenidas de acuerdo con los ejemplos 1 a 3 a mano en un mortero y se introdujeron como mezcla con 1 g de arena de cuarzo (100-200 mm) en un tubo de reacción de cuarzo (diámetro ~ 10 mm).

25 El tubo de reacción de cuarzo se calentó hasta 500°C y a continuación se operó a esta temperatura.

Se condujo una mezcla de gas de cloruro de hidrógeno 80 ml/min y oxígeno 80 ml/min a través del tubo de reacción de cuarzo.

30 Después de 30 minutos se condujo la corriente de gas producto durante 10 minutos a una disolución de yoduro de potasio al 16% en peso y se retrovaloró el yodo que se generó con una disolución de tiosulfato 0,1 N, para determinar la cantidad de cloro introducida.

A partir de aquí se calcularon las actividades mostradas en la tabla 1 de los catalizadores de acuerdo con los ejemplos 1 a 7 a 500°C.

La actividad se calculó en todos los casos de acuerdo con la fórmula general 
$$\frac{m_{Cl_2 \text{ determinado por valoración}}}{m_{\text{Catalizador}} \cdot t_{\text{tiempo de medición}}}$$

**35 Contraejemplos 5-8: Uso de los catalizadores de los contraejemplos 1-4 para la oxidación catalítica heterogénea de cloruro de hidrógeno para dar cloro a 500°C**

La actividad catalítica de los catalizadores de acuerdo con los contraejemplos 1-4 se midió de manera correspondiente a las pruebas de los catalizadores de acuerdo con la invención. Las actividades que resultan de esto están representadas también en la tabla 1.

**40 Tabla 1: Resultados de los ejemplos 8 a 14 para los catalizadores de acuerdo con los ejemplos 1 a 7 o los resultados de los contraejemplos 5-8 para los catalizadores de acuerdo con los contraejemplos 1 a 4**

Ejemplo	Catalizador de acuerdo con	Actividades a 500 °C [kg <sub>C12</sub> /kg <sub>Cat</sub> · h]	Contraejemplo	Catalizador de acuerdo con	Actividades a 500 °C [kg <sub>C12</sub> /kg <sub>Cat</sub> · h]
8	Ejemplo 1	3,69	5	Contraejemplo 1	2,45
9	Ejemplo 2	6,48	6	Contraejemplo 2	3,48
10	Ejemplo 3	7,09	7	Contraejemplo 3	3,53

## ES 2 401 373 T3

11	Ejemplo 4	4,37	8	Contraejemplo 4	4,39
12	Ejemplo 5	6,73			
13	Ejemplo 6	7,02			
14	Ejemplo 7	7,60			

5 A partir de la tabla 1 se deduce que los catalizadores de acuerdo con la invención de acuerdo con los ejemplos 1-7 presentan una actividad claramente mayor para la oxidación catalítica heterogénea de cloruro de hidrógeno para dar cloro que los catalizadores de acuerdo con los contraejemplos 1-4 (tal como se obtienen de manera similar por el estado de la técnica por ejemplo de acuerdo con el documento PCT/EP2008/005183).

## REIVINDICACIONES

1. Catalizador para la oxidación catalítica heterogénea de cloruro de hidrógeno para dar cloro que comprende al menos un componente catalíticamente activo formado por un compuesto de uranio y un material de soporte de óxido de aluminio, **caracterizado porque** el catalizador presenta una distribución de tamaño de poro bimodal con un primer intervalo de diámetros de poro más pequeños de 1 a 20 nm y un segundo intervalo de diámetros de poro más grandes de 100 a 5.000 nm, ascendiendo el porcentaje de los volúmenes de poro en el intervalo de los diámetros de poro más pequeños a del 40% al 60% y el porcentaje de los volúmenes de poro en el intervalo de los diámetros de poro más grandes a del 60% al 40% y siendo la suma de los porcentajes inferior o igual al 100%.
2. Catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto de uranio es un óxido de uranio con una composición estequiométrica de  $UO_{2,1}$  a  $UO_{2,9}$ .
3. Catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto de uranio es un uranato de al menos un metal alcalino y/o metal alcalinotérreo.
4. Catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el porcentaje del compuesto de uranio en el catalizador total se encuentra en el intervalo del 1 al 40% en peso.
5. Procedimiento para la producción de un catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores para la oxidación catalítica heterogénea de cloruro de hidrógeno para dar cloro, **caracterizado porque** comprende al menos las etapas de
- proporcionar una disolución A que comprende una sal de uranio en un disolvente,
  - recubrir partículas de óxido de aluminio con disolución A, obteniendo partículas B recubiertas,
  - secar las partículas B recubiertas, y
  - dado el caso conformar cuerpos moldeados a partir de las partículas B recubiertas obtenidas a partir de una de las etapas b) o c).
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la sal de uranio se selecciona de la lista constituida por acetato de uranilo  $UO_2Ac_2$ , acetato de uranilo dihidratado  $UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ , nitrato de uranilo  $UO_2(NO_3)_2$ , y nitrato de uranilo hexahidratado  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado porque** se lleva a cabo un conformado de acuerdo con la etapa d), en el que las partículas B de la etapa c) se conforman mediante adición de un aglutinante y mediante posterior secado para dar cuerpos moldeados, prensándose durante el secado las partículas B en un molde negativo del cuerpo moldeado deseado.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado porque** las partículas recubiertas B de la etapa b) se llevan a un secado a presión aumentada con respecto a la presión atmosférica y obteniéndose esta presión mediante compresión de un molde negativo del cuerpo moldeado deseado alrededor de las partículas B con las que se cargó el molde negativo.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado porque** el secado se lleva a cabo a temperaturas de 500 °C a 1500 °C.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado porque** el secado se lleva a cabo en varios pasos, llevándose a cabo en un primer paso un secado previo a de temperatura ambiente a 250 °C y en un segundo paso se lleva a cabo un secado posterior a temperaturas de 500 °C a 1500 °C.
11. Procedimiento para la producción de cloro, **caracterizado porque** en una zona de reacción se oxida cloruro de hidrógeno con oxígeno para dar cloro en presencia de un catalizador con distribución de tamaño de poro bimodal con un primer intervalo de diámetros de poro más pequeños de 1 a 20 nm y un segundo intervalo de diámetros de poro más grandes de 100 a 5.000 nm y que comprende al menos un componente catalíticamente activo formado por un compuesto de uranio y un material de soporte de óxido de aluminio.
12. Uso de un catalizador que comprende al menos un componente catalíticamente activo formado por un compuesto de uranio y un material de soporte de óxido de aluminio y con distribución de tamaño de poro bimodal con un primer intervalo de diámetros de poro más pequeños de 1 a 20 nm y un segundo intervalo de diámetros de poro más grandes de 100 a 5.000 nm para la oxidación de cloruro de hidrógeno para dar cloro.

**Fig. 1:**

