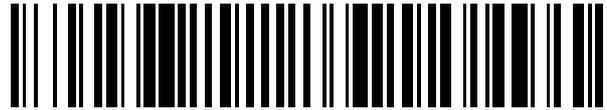


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 406**

51 Int. Cl.:

C01B 7/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2009 E 09012498 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 2177476**

54 Título: **Procedimiento para la separación de monóxido de carbono de un gas bruto HCl**

30 Prioridad:

15.10.2008 DE 102008051694

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.04.2013

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**SOPPE, ALFRED y
KNUD, WERNER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 401 406 T3

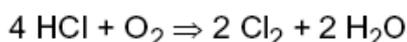
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 separación de monóxido de carbono de un gas bruto de HCl

5 La invención parte del procedimiento conocido para la oxidación de cloruro de hidrógeno mediante oxígeno en condiciones térmicamente catalíticas y de la purificación necesaria para ello de los gases de partida antes del contacto con el catalizador de oxidación.

10 Una pluralidad de procedimientos químicos para la transformación con cloro o fosgeno, como la producción de isocianatos o cloraciones de compuestos aromáticos conducen a un déficit de cloruro de hidrógeno. Por lo general este cloruro de hidrógeno se transforma mediante electrólisis de nuevo en cloro. Frente a este procedimiento de gran consumo de energía la oxidación directa de cloruro de hidrógeno con oxígeno puro o un gas que contiene oxígeno en catalizadores heterogéneos (el denominados procedimiento Deacon) según



ofrece claras ventajas en lo referente al consumo de energía.

15 En las etapas de procedimiento para la producción de isocianatos como la fosgenación puede estar contenida una gran cantidad de monóxido de carbono (CO) como impureza en el gas residual de HCl. De forma típica el gas de cloruro de hidrógeno, que resulta por ejemplo de una reacción de fosgenación, contiene monóxido de carbono. Se describe de este modo en el documento EP 0 233 773 que un gas de este tipo puede presentar hasta el 10 % en volumen de monóxido de carbono. En la fosgenación de fases líquidas de conocimiento general se encuentra en el gas residual de HCl de la columna de arrastre de fosgeno por lo general un contenido de CO en el intervalo de 0,1-3 % en volumen. En la fosgenación de fases de gas con perspectivas de futuro (documentos DE 42 17 019 A1, DE 20 103 07 141 A1) se esperan también mayores cantidades de CO (de 3 a más de 5 %), ya que con este procedimiento no se lleva a cabo preferiblemente condensación alguna de fosgeno y con ello una separación del monóxido de carbono antes de la fosgenación.

25 Para la oxidación de HCl catalítica convencional con oxígeno sirven diversos catalizadores, por ejemplo, basados en rutenio, cromo, cobre, etc. Tales catalizadores se describen, por ejemplo, en los documentos DE 1 567 788 A1, EP 251 731 A2, EP 936 184 A2, EP 761 593 A1, EP 711 599 A1 y DE 102 50 131 A1. Estos pueden funcionar sin embargo simultáneamente como catalizadores de oxidación para compuestos secundarios eventualmente presentes como monóxido de carbono o compuestos orgánicos. La oxidación de monóxido de carbono catalítica en dióxido de carbono es sin embargo extraordinariamente exotérmica y provoca aumentos de temperaturas locales no controlados en la superficie del catalizador heterogéneo (Hot-Spot) en la técnica, pudiendo tener lugar una 30 desactivación. En realidad la oxidación de monóxido de carbono al 5 % en un gas inerte que contiene oxígeno (por ejemplo, N₂) a una temperatura de entrada de 250 °C (temperatura de operación Deacon 200 – 450 °C) provoca un aumento de temperatura de más de 200 K con una reacción adiabática. Una causa para la desactivación del catalizador se encuentra en la modificación microestructural de la superficie del catalizador, por ejemplo, por procesos de sinterizado, basados en la formación de Hot-Spot.

35 Adicionalmente no se excluye la adsorción de monóxido de carbono en la superficie del catalizador. La formación de metalcarbonilos puede realizarse de forma reversible o irreversible y por tanto tener lugar en concurrencia directa con la oxidación de HCl. En realidad el monóxido de carbono puede introducir con algunos elementos también a altas temperaturas condiciones muy estables y por tanto provocar una inhibición de la reacción final deseada. Una desventaja adicional podría residir en la volatilidad de estos metalcarbonilos, con lo que no se pierden cantidades 40 despreciables de catalizador y necesitan adicionalmente según cada aplicación una etapa de purificación costosa.

También en el procedimiento Deacon puede provocarse una desactivación del catalizador mediante degradación del catalizador así como también mediante limitación de la estabilidad. Una concurrencia entre el cloruro de hidrógeno y el monóxido de carbono puede conducir también a una inhibición de la reacción de oxidación de HCl deseada.

45 La oxidación del gas de cloruro de hidrógeno con oxígeno es exotérmica, de modo que sin enfriamiento la temperatura durante la reacción asciende. Esto puede conducir, por ejemplo, en el caso de una reacción de oxidación soportada por catalizador al daño del catalizador por sollicitación térmica. Sin embargo el aumento de temperatura puede dañar también los materiales del reactor usado. Para evitar esto se puede enfriar la cámara de reacción o limitar el aumento de temperatura mediante regulación de la cantidad de cloruro de hidrógeno alimentada.

50 En algunos casos se desea una reacción exotérmica que discurra paralelamente como la oxidación de monóxido de carbono en dióxido de carbono, ya que aumenta el enfriamiento necesario o se debe reducir la cantidad de cloruro

de hidrógeno que se va a oxidar. Con el uso de un catalizador basado en rutenio se debe también calcular que el monóxido de carbono forme con rutenio compuestos de carbonilo volátiles y se retiren de este modo los componentes catalíticamente activos.

5 Para una operación óptima del procedimiento Deacon es necesario en consecuencia un contenido lo más bajo posible de monóxido de carbono en el gas de HCl para asegurar una vida prolongada del catalizador usado.

10 El problema de la oxidación de monóxido de carbono que discurre en paralelo en la oxidación del cloruro de hidrógeno se ha tratado ya en el documento EP 0 233 773 A1 o bien en el documento JP 62-270404 A. En ellos se propone para la solución del problema una pre-reacción del monóxido de carbono contenido en el gas de cloruro de hidrógeno con oxígeno dando dióxido de carbono en un catalizador que contiene paladio. Esta solución tiene sin embargo la desventaja de que se debe proporcionar y usar un catalizador de oxidación relativamente caro en un pre-reactor especial.

15 En el documento de solicitud JP 2003-171103 A se indica que con un alto contenido de cloruro de hidrógeno el catalizador de paladio no posee actividad suficiente alta para oxidar el monóxido de carbono en el gas de HCl. Como alternativa se cita ahí un catalizador basado en rutenio. Sin embargo este presenta al igual que el catalizador de paladio la desventaja de un precio relativamente alto.

El objetivo de esta invención es por tanto proporcionar un procedimiento efectivo y sencillo para la purificación de una corriente de gas bruto de cloruro de hidrógeno.

20 Es objetivo de la invención es un procedimiento para la separación de gases que contienen monóxido de carbono, de forma particular gas de nitrógeno que contiene monóxido de carbono a partir de un gas bruto de HCl que contiene al menos monóxido de carbono y dado el caso nitrógeno, que se puede usar en un procedimiento de oxidación de HCl, constituido por al menos las etapas de procedimiento:

- a) compresión del gas bruto de HCl en una etapa de compresión a una presión elevada;
- b) enfriamiento del gas bruto de HCl comprimido, de modo que el cloruro de hidrógeno se licua y el gas que contiene monóxido de carbono permanece;
- 25 c) separación de este gas que contiene monóxido de carbono del cloruro de hidrógeno licuado;
- d) evaporación y dado el caso sobrecalentamiento del cloruro de hidrógeno líquido y preparación como gas de HCl purificado para el procedimiento de oxidación de HCl.

30 Al contrario que el procedimiento conocido del estado de la técnica se separa el monóxido de carbono en el procedimiento de acuerdo con la invención no mediante una reacción de oxidación del gas de cloruro de hidrógeno. La separación del monóxido de carbono se realiza muchas veces ya en el gas bruto de HCl, antes de que se conduzca al procedimiento Deacon. Para ello se comprime y se enfría en primer lugar el gas. A este respecto se licua el HCl, permaneciendo el monóxido de carbono sin embargo en forma de gas. Tras retirada del monóxido de carbono en forma de gas el HCl purificado permanece líquido. El HCl purificado líquido se evapora a continuación y se realiza al procedimiento Deacon.

35 La licuación del gas bruto de HCl se lleva a cabo en una realización preferida del procedimiento mediante la evaporación del cloruro de hidrógeno líquido purificado, conduciendo ambas corrientes por los dos lados de un intercambiador de calor que actúa como recuperador. El HCl líquido purificado se descomprime y se evapora luego en uno de los lados del recuperador a una temperatura que es más baja que la temperatura de condensación del gas bruto de HCl en el otro lado del recuperador.

40 Se prefiere una realización del nuevo procedimiento en la que el enfriamiento según la etapa b) se realiza en dos o más etapas, preferiblemente en dos, tres o cuatro etapas, con especial preferencia en tres etapas.

Otra realización preferida del nuevo procedimiento se caracteriza porque el sobrecalentamiento según la etapa d) para la evaporación y dado el caso subsiguiente del calor necesario para el HCl líquido se proporciona mediante el calor obtenido en el enfriamiento y al menos licuación parcial del gas bruto de HCl comprimido según la etapa b).

45 Se prefiere tomar especialmente la energía térmica que se puede obtener según la etapa b) a partir de la primera y/o de la segunda etapa del enfriamiento según la etapa b). La compresión a) se lleva a cabo de forma particular a una

ES 2 401 406 T3

presión de hasta 30 bar (30000 hPa), preferiblemente de hasta 20 bar (20000 hPa), con especial preferencia hasta 15 bar (15000 hPa).

El enfriamiento según la etapa b) se lleva a cabo de forma particular hasta una temperatura de -80 °C y mayor, preferiblemente de -70 °C y mayor, con especial preferencia de -60 °C y mayor.

- 5 La evaporación según la etapa d) se lleva a cabo de forma particular a una temperatura de -45 °C y mayor, preferiblemente de -20 °C y mayor, con especial preferencia de -10 °C y mayor.

10 En una variante preferida del nuevo procedimiento la corriente de gas bruto de HCl contiene en la etapa a) nitrógeno y/o otros gases inertes, por ejemplo, gases nobles y/o otros gases no condensables en las condiciones del procedimiento, y estos gases se separan con la separación de este gas que contiene monóxido de carbono del cloruro de hidrógeno licuado en la etapa c).

Otra realización preferida del nuevo procedimiento se caracteriza porque el enfriamiento según la etapa b) se realiza en dos o más etapas y se condensa o congela y separa antes de la licuación del cloruro de hidrógeno componentes secundarios orgánicos condensables, de forma particular orto-diclorobenceno o monoclorobenceno y se separan de la corriente de gas bruto de HCl.

- 15 La transmisión de calor se realiza preferiblemente en la etapa b) en un recuperador.

20 Una variante especialmente preferida del nuevo procedimiento se caracteriza porque la transmisión de calor en la etapa b) se realiza en un primer recuperador en el que se sobrecalienta al mismo tiempo el gas de HCl purificado y sigue un segundo recuperador en el que se consigue la licuación del gas bruto de HCl a la vez que la evaporación del gas de HCl purificado, seguido de un post-condensador en el que tras la licuación del gas bruto de HCl se libera gas residual que queda a parte de HCl mediante condensación.

Es también objetivo de la invención un procedimiento para la producción de cloro a partir de un gas bruto que contiene cloruro de hidrógeno y monóxido de carbono, que comprende las etapas de:

25 A) separación de gases que contienen monóxido de carbono, de forma particular gas de nitrógeno que contiene monóxido de carbono de un gas bruto de HCl que contiene al menos monóxido de carbono y dado el caso nitrógeno según el procedimiento de separación de acuerdo con la invención descrito anteriormente, y

B) oxidación catalítica del cloruro de hidrógeno en el gas que contiene cloruro de hidrógeno resultante de la etapa a) con oxígeno con formación de cloro.

Se prefiere realizar la oxidación en la etapa B) con oxígeno puro, aire enriquecido con oxígeno o aire.

30 El contenido de cloruro de hidrógeno en el gas bruto de HCl que contiene cloruro de hidrógeno y monóxido de carbono que se incorpora a la etapa a) de la separación A) se encuentra preferiblemente en el intervalo del 20 al 99,5 % en volumen.

El contenido de monóxido de carbono en el gas bruto de HCl que contiene cloruro de hidrógeno y monóxido de carbono que se incorpora a la etapa a) de la separación A) se encuentra preferiblemente en el intervalo del 0,1 al 15 % en volumen, con especial preferencia en el intervalo del 0,5 al 15 % en volumen.

35 El contenido de monóxido de carbono se reduce en una realización preferida del procedimiento en la separación A) hasta el 1 % en volumen e inferior, preferiblemente a menos del 0,5 % en volumen, aún más preferiblemente a menos del 0,1 % en volumen.

40 Se prefiere adicionalmente un procedimiento de producción para cloro en el que en la etapa B) se use al menos un catalizador dado el caso soportado, que contenga al menos un elemento del grupo constituido por: rutenio (por ejemplo como óxido de rutenio, cloruro de rutenio u otros compuestos de rutenio), oro, paladio, platino, osmio, iridio, plata, cobre, potasio, renio, cromo.

45 El soporte del catalizador en la etapa B) se selecciona en una forma preferida del grupo constituido por: dióxido de estaño, dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxidos mixtos de aluminio-silicio, zeolitas, óxidos y óxidos mixtos (por ejemplo, de titanio, circonio, vanadio, aluminio, silicio, etc.), sulfatos de metal, arcilla, etc., preferiblemente dióxido de estaño.

5 Se prefiere combinar el nuevo procedimiento con el procedimiento de oxidación en fase gas catalítico conocido como procedimiento Deacon. A este respecto se oxida el cloruro de hidrógeno con oxígeno en una reacción en equilibrio exotérmica dando cloro, obteniéndose vapor de agua. La temperatura de reacción es normalmente de 150 a 500 °C, la presión de reacción habitual es de 100 a 2500 kPa (1 a 25 bar). Debido a que se trata de una reacción en equilibrio es conveniente trabajar a temperaturas lo más bajas posible, en las que el catalizador aún presente una actividad suficiente. Además es conveniente usar oxígeno en cantidades superiores a las estequiométricas respecto al cloruro de hidrógeno. Es habitual, por ejemplo, un exceso de oxígeno de dos a cuatro veces. Debido a que no se temen pérdidas de selectividad puede ser económicamente ventajoso trabajar a presión relativamente alta y en consecuencia con tiempo de residencia más prolongado frente al de presión normal.

10 Catalizadores preferidos adecuados para el procedimiento Deacon contienen óxido de rutenio, cloruro de rutenio, cloruro de óxido de rutenio u otros compuestos de rutenio basados en dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de estaño o dióxido de circonio como soporte. Se pueden obtener catalizadores adecuados, por ejemplo, mediante aplicación de cloruro de rutenio sobre el soporte y a continuación secado o secado y calcinación. Catalizadores adecuados pueden contener complementariamente a o en lugar de un compuesto de rutenio también
15 compuestos de otros metales preciosos, por ejemplo, oro, paladio, platino, osmio, iridio, plata, cobre o renio. Catalizadores adecuados pueden contener además óxido de cromo (III).

20 La oxidación de cloruro de hidrógeno catalítica se puede llevar a cabo adiabáticamente o isotérmicamente o aproximadamente isotérmicamente, pero preferiblemente adiabáticamente, en discontinuo o en discontinuo, pero preferiblemente en continuo como procedimientos de lecho fluidizado o lecho fijo, preferiblemente como procedimientos de lecho fijo en reactores de haces tubulares o lechos de graneles, con especial preferencia en lechos de graneles, en catalizadores heterogéneos a una temperatura de reactor de 180 a 500 °C, preferiblemente de 200 a 400 °C, con especial preferencia de 220 a 350 °C y a una presión de 1 a 25 bar (1000 a 25000 hPa), preferiblemente de 120 a 2000 kPa (1,2 a 20 bar), con especial preferencia de 150 a 1700 kPa (1,5 a 17 bar) y de forma particular de 200 a 1500 kPa (2,0 a 15 bar).

25 Equipos de reacción habituales en los que se lleva a cabo la oxidación de cloruro de hidrógeno catalítica son reactores de lecho fijo o de lecho fluidizado. La oxidación de cloruro de hidrógeno catalítica se puede llevar a cabo preferiblemente también en múltiples etapas.

30 La conversión de cloruro de hidrógeno en pasada simple se puede limitar preferiblemente del 15 al 90 %, preferiblemente del 40 al 90 %, con especial preferencia del 50 al 90 %. El cloruro de hidrógeno no transformado se puede devolver tras separación parcialmente o completamente a la oxidación de cloruro de hidrógeno catalítica. La relación de volumen de cloruro de hidrógeno a oxígeno a la entrada del reactor es preferiblemente de 1:2 a 20:1, preferiblemente 1:2 a 8:1, con especial preferencia 1:2 a 5:1.

35 En la forma de proceder adiabática o aproximadamente adiabática se pueden usar también varios reactores conectados en serie, de forma particular de 2 a 10, preferiblemente de 4 a 8, con especial preferencia de 5 a 7 con enfriamiento intermedio. En la forma de proceder isotérmica o aproximadamente isotérmica se pueden usar también varios reactores conectados en serie con enfriamiento intermedio adicional, por ejemplo, de 2 a 10, preferiblemente de 2 a 6, con especial preferencia de 2 a 5, de forma particular 2 a 3. El cloruro de hidrógeno se puede añadir bien completamente junto con el oxígeno antes del primer reactor o repartirse por los distintos reactores. Esta conexión en serie de reactores individuales se puede reducir también a un equipo.

40 Una forma de realización preferida adicional de un dispositivo adecuado para el procedimiento Deacon consiste en que se usa una carga de catalizador estructurada, en la que aumenta la actividad del catalizador en la dirección de la corriente. Una estructuración de este tipo de la carga del catalizador puede realizarse mediante distinta impregnación del soporte de catalizador con masa activa o mediante distinta dilución del catalizador con un material inerte. Como material inerte se pueden usar, por ejemplo, anillos, cilindros o esferas de dióxido de titanio, dióxido de
45 estaño, dióxido de circonio o sus mezclas, óxido de aluminio, estearita, cerámica, vidrio, grafito, acero fino o aleaciones basadas en níquel. En el uso preferido de partículas conformadas de catalizador el material inerte debería presentar preferiblemente dimensiones exteriores similares.

50 Catalizadores preferidos adecuados para el procedimiento Deacon contienen óxidos de rutenio, cloruros de rutenio u otros compuestos de rutenio. Como materiales soporte son adecuados, por ejemplo, dióxido de silicio, grafito, dióxido de titanio con estructura de rutilo o Anatás, dióxido de estaño, dióxido de circonio, óxido de aluminio o sus mezclas, preferiblemente dióxido de titanio, dióxido de estaño, dióxido de circonio, óxido de aluminio u otras mezclas, con especial preferencia dióxido de estaño, óxido de γ - o δ -aluminio o sus mezclas.

55 Catalizadores adecuados pueden obtenerse, por ejemplo, mediante aplicación de cloruro de rutenio (III) sobre el soporte y a continuación secado o secado y calcinación. La conformación del catalizador puede realizarse después o preferiblemente antes de la impregnación del material soporte. Catalizadores adecuados pueden contener

complementariamente a un compuesto de rutenio también compuestos de otros metales preciosos, por ejemplo, oro, paladio, platino, osmio, iridio, plata, cobre, cromo o renio.

5 Para el dopado de los catalizadores son adecuados como promotores metales o compuestos de metal de metales: metales alcalinos como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, preferiblemente litio, sodio y potasio, con especial preferencia potasio, metales alcalinotérreos como magnesio, calcio, estroncio y bario, preferiblemente magnesio y calcio, con especial preferencia magnesio, metales de tierras raras como escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, preferiblemente escandio, itrio, lantano y cerio, con especial preferencia lantano y cerio o sus mezclas.

10 Como cuerpos de moldeo de catalizador son adecuados cuerpos de moldeo con formas discretionales, se prefieren comprimidos, anillos, cilindros, estrellas, ruedas de vagones o esferas, se prefieren especialmente anillos, cilindros o hebras en estrella como formas. Los cuerpos de moldeo se pueden secar y dado el caso calcinar a continuación a una temperatura de 100 a 400 °C, preferiblemente de 100 a 300 °C, por ejemplo, en atmósfera de nitrógeno, argón, o aire. Se prefieren secar los cuerpos de moldeo en primer lugar de 100 a 150 °C y a continuación de 200 a 400 °C.

15 El calor de reacción de la oxidación de cloruro de hidrógeno catalítico se puede usar de forma ventajosa para la producción de vapor de agua a alta presión. Esto se puede usar para el funcionamiento del reactor de fosgenación y/o de columnas de destilación, de forma particular de columnas de destilación de isocianato.

20 En otras etapas del procedimiento Deacon se realiza un enfriamiento de una o varias etapas del gas de producto que se obtiene tras la oxidación y la separación de cloruro de hidrógeno no reaccionado y agua de reacción del gas producto. La separación del cloruro de hidrógeno no reaccionado y del agua de reacción puede realizarse mediante condensación de ácido clorhídrico acuoso de la corriente de gas producto de la oxidación de cloruro de hidrógeno por enfriamiento. El cloruro de hidrógeno se puede absorber también en ácido clorhídrico diluido o agua. Esto puede realizarse en una o varias etapas. Para separar el cloruro de hidrógeno casi cuantitativamente del gas producto es especialmente ventajoso aportar agua en la última etapa para conseguir una conducción en contracorriente de agua y gas producto. Se puede retornar dado el caso el cloruro de hidrógeno no reaccionado a la oxidación de cloruro de hidrógeno catalítica. A continuación se realiza un secado del gas producto que contiene aún esencialmente cloro y oxígeno, separación de cloro del gas producto y retorno del oxígeno no reaccionado que queda a la oxidación de cloruro de hidrógeno.

Los siguientes ejemplos aclaran la presente invención:

Ejemplos

Ejemplo 1

30 En este ejemplo se describe el funcionamiento ventajoso del procedimiento de acuerdo con la invención con uso de la figura 1.

Una corriente de gas bruto de HCl 1 de 100 kg/h contiene el 1,5 % en volumen de CO. Su proporción en HCl es por tanto de aproximadamente el 99 % en peso. La corriente 1 se comprime en un compresor 30 hasta una presión de 900 kPa (9 bar).

35 A continuación se pre-enfría la corriente de gas bruto 2 comprimida en un intercambiador de calor 31 hasta -10 °C, sin que se produzca licuación alguna. La corriente 3 enfriada se conduce al recuperador 32 y se licua parcialmente a -38 °C. La porción no licuada de 4 contiene la porción principal del CO así como gas de HCl no licuado. La corriente 4 se conduce al post-enfriador 33 y ahí se enfría a -60 °C, de modo que el CO permanece en forma de gas y se separa como corriente 6 con restos de gas de HCl de la corriente de gas bruto 4.

40 La corriente de gas bruto de HCl contiene otros componentes, que no condensan en las condiciones citadas, también estos se separan. Un componente de estos típico es, por ejemplo, nitrógeno.

45 En las de corrientes de HCl licuadas purificadas corriente 5 del recuperador 32 y corriente 7 del post-enfriador 33 no se tienen que disolver ahora resto alguno de CO. Las corrientes 5 y 7 se descomprimen a una presión de 600 kPa (6 bar). Mediante la reducción de la presión se evapora una pequeña parte de las corrientes de líquido, a este respecto se reduce su temperatura por debajo de la temperatura de condensación de la corriente enfriada 3. A continuación se aplican las corrientes descomprimidas en la otra parte del recuperador 32 y se evaporan adicionalmente. La corriente de calor necesaria a tal fin se libera por la licuación parcial de la corriente 3.

ES 2 401 406 T3

5 Después se conduce la corriente de HCl 8 evaporada adicionalmente purificada por la otra parte del intercambiador de calor 31, evaporándose completamente y sobrecalentándose. Al mismo tiempo se pre-enfría a este respecto la corriente de gas bruto 2 comprimida. La corriente de gas de HCl sobrecalentada, purificada contiene ahora esencialmente HCl (98 kg/h), mientras que su contenido de CO se redujo con el procedimiento de purificación anteriormente descrito a trazas. Se purifica con una corriente de retorno 23 que contiene oxígeno de 95 kg/h dando la corriente de productos de partida 10. A continuación se calienta en el intercambiador de calor 34 hasta 290 °C.

10 La corriente de productos de partida 11 calentada se conduce a una zona de reacción 35 en la que en una cascada de cinco reactores de funcionamiento adiabático con enfriamiento intermedio del 85 % del HCl alimentado se hacen reaccionar en un catalizador de Ru heterogéneo dando Cl₂ y H₂O. Al mismo tiempo reacciona el CO aún disponible en pequeños restos con oxígeno dando CO₂. Debido a que el equilibrio de reacción se encuentra en la parte del producto CO₂ la conversión de CO es aproximadamente cuantitativa. Mediante el enfriamiento intermedio se mantiene la temperatura de entrada para cada reactor de la cascada en 290 °C. Mediante la elección adecuada de la masa del catalizador se limita la temperatura de salida de cada reactor a un máximo de 370 °C. La regulación de la temperatura de salida máxima se realiza mediante una regulación de la corriente de gas de HCl 9 alimentado. En el paso de la temperatura de salida máxima de 370 °C se reduce la corriente de gas HCl 9, con el paso la temperatura aumenta.

20 El HCl no reaccionado y la mayor parte del agua generada se separan en un procedimiento de separación 36 como ácido clorhídrico 13 del gas producto 12. A continuación se pudo poner en contacto la corriente de ácido clorhídrico 13 con la corriente 6 para recoger los restos contenidos en la corriente 6 de gas de HCl en la corriente de ácido clorhídrico 13 y de este modo minimizar las pérdidas de HCl (no mostrado). De forma alternativa para la corriente 6 también se pudo plantear una absorción separada con agua (igualmente no mostrado).

La corriente de gas 14 que queda se pone en contacto en la siguiente etapa 37 con ácido sulfúrico y se seca de este modo.

En un compresor de cloro 38 se realiza una compresión de la corriente de gas 15 seca hasta 1200 kPa (12 bar).

25 En una columna de destilación 39 subsiguiente se libera la corriente de gas seca y comprimida 16 de componentes como O₂ y CO₂ (corriente 17) formado en la zona de reacción. El cloro que se forma en colas de esta columna se retira como corriente 18 líquida. Los componentes separados se retiran por cabezas de la columna en forma de gas. En función de cada uno de los requerimientos de pureza en cloro se puede completar también en lugar de una destilación finalmente una condensación (no mostrado). Esto es menos costoso en equipos pero conduce a un contenido de O₂ y CO₂ elevado en el cloro líquido.

Después de la columna de destilación 39 de la corriente 17 sale una corriente parcial 19 de 3 kg/h. Esta corriente parcial contiene además aproximadamente el 13 % en peso de cloro y por tanto debe conducirse a un tratamiento de gas residual 40 para separar el cloro.

35 Debido a que el gas 20 que queda tras la salida se devuelve al proceso, se debería liberar ya de los componentes que pueden desactivar el catalizador en la zona de reacción 35. Para ello se prevé un lavado de gas 41 del que sale la corriente de gas 21 purificada. El gas 20 que queda no contiene componentes que desactiven el catalizador, pudiéndose conducir también al lavado de gas 41 (mostrado a trazas).

40 Tras el lavado de gas 41 se mezcla la corriente de gas purificada 21 con 21 kg/h de oxígeno fresco 22 como reemplazo para el oxígeno consumido en el procedimiento. La corriente mixta se purifica como se describió anteriormente como corriente de retorno 23 con la corriente de gas de HCl 9.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

En el ejemplo comparativo se describe en función de la figura 2 una forma de proceder sin purificación de gas bruto de HCl y se muestra la desventaja económica de este procedimiento.

45 Una corriente de gas bruto de HCl 1, que contiene el 1,5 % en volumen de CO, se comprime en un compresor 30 a una presión de 600 kPa (6 bar).

A continuación se combina la corriente de gas bruto 2 comprimida con una corriente de retorno 23 que contiene oxígeno de 95 kg/h dando la corriente de productos de partida 10 y se calienta en el intercambiador de calor 34 hasta 290 °C.

ES 2 401 406 T3

5 La corriente de productos de partida 11 calentada se conduce a la misma zona de reacción 35 como ya se describió en el ejemplo 1: en una cascada de cinco reactores de funcionamiento adiabático con enfriamiento intermedio se hace reaccionar una parte del HCl en un catalizador de Ru heterogéneo dando Cl_2 y H_2O . Al mismo tiempo tiene lugar la reacción del CO contenido en el gas de HCl con oxígeno dando CO_2 . Mediante el enfriamiento intermedio se mantiene la temperatura de entrada para cada reactor de la cascada en 290°C . La temperatura de salida máxima se mantiene mediante regulación de la corriente de gas de HCl 2 en 370°C . Debido a que el equilibrio de reacción de la oxidación de CO tiene lugar al mismo tiempo en la parte del producto CO_2 , la conversión de CO es aproximadamente cuantitativa. Debido a la entalpía de reacción claramente mayor de la oxidación de CO la corriente de gas de HCl 2 se debe reducir para poder mantener la temperatura de salida máxima deseada de 370°C en los reactores. Esta se reduce por tanto a 80 kg/h , que corresponde al 80% del valor citado en el ejemplo 1. Con ello se reduce en correspondencia claramente la capacidad de oxidación de HCl del procedimiento, lo que conduce a una desventaja económica agravante.

El HCl no reaccionado y la mayor parte del agua generada se separan en un procedimiento de separación 36 como ácido clorhídrico 13 del gas producto 12.

15 La corriente de gas 14 que queda se pone en contacto en la siguiente etapa 37 con ácido sulfúrico y se seca de este modo.

En un compresor de cloro 38 se realiza una compresión de la corriente de gas seco 15 hasta 1200 kPa (12 bar).

20 En una columna de destilación 39 subsiguiente se libera la corriente de gas 16 seca y comprimida de componentes como O_2 y CO_2 (corriente 17) formado en la zona de reacción. El cloro 18 que se forma en las partes de esta columna se retira como líquido. Los componentes separados se recogen en cabezas de la columna en forma de gas. Según cada uno de los requerimientos de pureza en cloro se puede también complementar aquí en lugar de una destilación únicamente una condensación (no mostrada). Esto es menos costoso en equipos pero conduce a un contenido de O_2 y CO_2 mayor en el cloro líquido.

25 Tras la columna de destilación 39 sale de la corriente 17 una corriente parcial 19 de 3 kg/h . Esta corriente parcial contiene aún cloro y por tanto debe conducirse a un tratamiento de gas residual 40 para separar el cloro.

Debido a que el gas 20 que queda tras la salida se devuelve al proceso, se debería liberar ya de los componentes que pueden desactivar el catalizador en la zona de reacción 35. Para ello se prevé un lavado de gas 41 del que sale la corriente de gas 21 purificada. El gas 20 que queda no contiene componentes que desactiven el catalizador, pudiéndose conducir también al lavado de gas 41 (mostrado a trazos).

30 Tras el lavado de gas 41 se mezcla la corriente de gas purificada 21 con 17 kg/h de oxígeno 22 fresco como reemplazo para el oxígeno consumido en el proceso. La corriente mixta se purifica luego como se describe anteriormente como corriente de retorno 23 con la corriente de gas 2 de HCl.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la separación de gases que contienen monóxido de carbono, de forma particular gas nitrógeno que contiene monóxido de carbono, a partir de un gas bruto de HCl que contiene al menos monóxido de carbono y dado el caso nitrógeno, que se puede usar en un procedimiento de oxidación de HCl, constituido por al menos las etapas de procedimiento:
- a) compresión del gas bruto de HCl en una etapa de compresión a una presión elevada;
- b) enfriamiento del gas bruto de HCl comprimido, de modo que el cloruro de hidrógeno se licua y el gas que contiene monóxido de carbono permanece;
- c) separación de este gas que contiene monóxido de carbono del cloruro de hidrógeno licuado;
- 10 d) evaporación y dado el caso sobrecalentamiento del cloruro de hidrógeno líquido y preparación como gas de HCl purificado para el procedimiento de oxidación de HCl.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el enfriamiento según la etapa b) se realiza en dos o más etapas, preferiblemente en dos, tres o cuatro etapas, con especial preferencia en tres etapas.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el calor necesario según la etapa d) para la evaporación y dado el caso el sobrecalentamiento subsiguiente se proporciona con el calor obtenido en el enfriamiento y al menos la licuación parcial del gas bruto de HCl comprimido en la etapa b).
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el enfriamiento según la etapa b) se realiza en dos o más etapas, preferiblemente en dos, tres o cuatro etapas, con especial preferencia en tres etapas y porque la energía térmica que se puede obtener en la etapa b) se retira de la primera y/o de la segunda etapa de enfriamiento según la etapa b).
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la compresión a) se lleva a cabo a una presión de hasta 30 bar (30000 hPa), preferiblemente de hasta 20 bar (20000 hPa), con especial preferencia de hasta 15 bar (15000 hPa).
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el enfriamiento según la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura de -80 °C y mayor, preferiblemente de -70 °C y mayor, con especial preferencia de -60 °C y mayor.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la evaporación según la etapa d) se lleva a cabo a una temperatura de -45 °C y mayor, preferiblemente de -20 °C y mayor, con especial preferencia de -10 °C y mayor.
- 30 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la corriente de gas bruto de HCl en la etapa a) contiene nitrógeno y/o otros gases inertes y/o otros gases no condensables en las condiciones de procedimiento, y estos se separan con la separación de este gas que contiene monóxido de carbono del cloruro de hidrógeno licuado en la etapa c).
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado porque el enfriamiento según la etapa b) se realiza en dos o más etapas y antes de la licuación del cloruro de hidrógeno, se condensa o se congelan y separan componentes secundarios orgánicos condensables, de forma particular orto-diclorobenceno o monoclorobenceno y se separan de la corriente de gas bruto de HCl.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 9, caracterizado porque la transmisión de calor en la etapa b) se realiza en un recuperador.
- 40 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la transmisión de calor en la etapa b) se realiza en un primer recuperador, en el que al mismo tiempo se sobrecalienta el gas de HCl purificado y a continuación un segundo recuperador en el que se produce la licuación del gas bruto de HCl a la vez que la evaporación del gas de HCl purificado, seguido de un post-condensador en el que se libera por condensación el gas residual que queda tras la licuación del gas bruto de HCl además de HCl.
- 45 12. Procedimiento para la producción de cloro partiendo de un gas bruto que contiene cloruro de hidrógeno y monóxido de carbono, que comprende las etapas de:

A) separación de gases que contienen monóxido de carbono, de forma particular gas nitrógeno que contiene monóxido de carbono de un gas bruto de HCl que contiene al menos monóxido de carbono y dado el caso nitrógeno según el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, y

5 B) oxidación catalítica del cloruro de hidrógeno en el gas que contiene cloruro de hidrógeno resultante de la etapa a) con oxígeno con formación de cloro.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la oxidación se lleva a cabo en la etapa B) con oxígeno puro, aire enriquecido con oxígeno o aire.

10 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 13, caracterizado porque el contenido de cloruro de hidrógeno en el gas bruto de HCl que contiene cloruro de hidrógeno y monóxido de carbono que entra en la etapa a) de la separación A) se encuentra en el intervalo del 20 al 99,5 % en volumen.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque el contenido de monóxido de carbono en el gas bruto de HCl que contiene cloruro de hidrógeno y monóxido de carbono que entra en la etapa a) de la separación A) se encuentra en el intervalo del 0,1 al 15 % en volumen.

15 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado porque el contenido de monóxido de carbono en la separación A) se reduce al 1 % en volumen y menos, preferiblemente a menos del 0,5 % en volumen, aún más preferiblemente a menos del 0,1 % en volumen.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 16, caracterizado porque la etapa B) se usa en al menos un catalizador dado el caso soportado, que contiene al menos un elemento del grupo constituido por: rutenio, oro, paladio, platino, osmio, iridio, plata, cobre, potasio, renio, cromo.

20 18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que el soporte en la etapa B) se selecciona del grupo que se compone de: dióxido de estaño, dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxidos mixtos de aluminio y silicio, zeolitas, óxidos y óxidos mixtos, sulfatos de metal, arcilla, preferiblemente óxido de estaño.

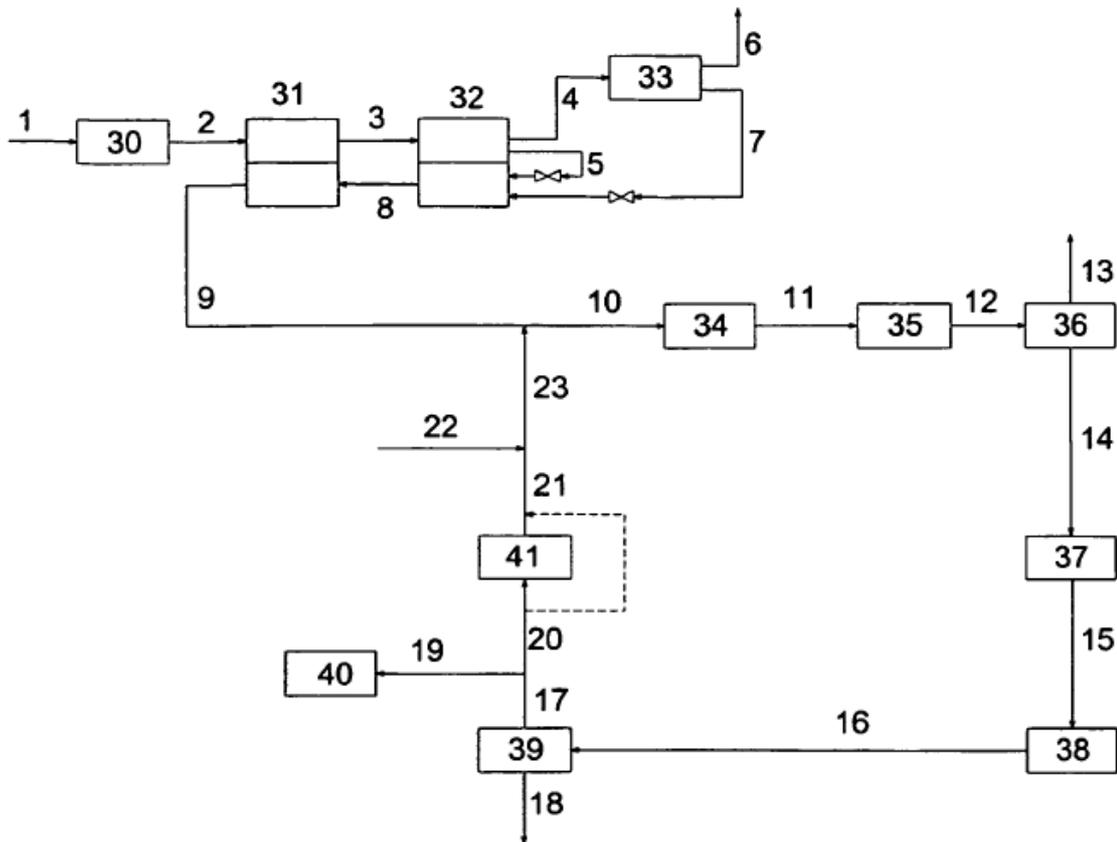


Fig. 1

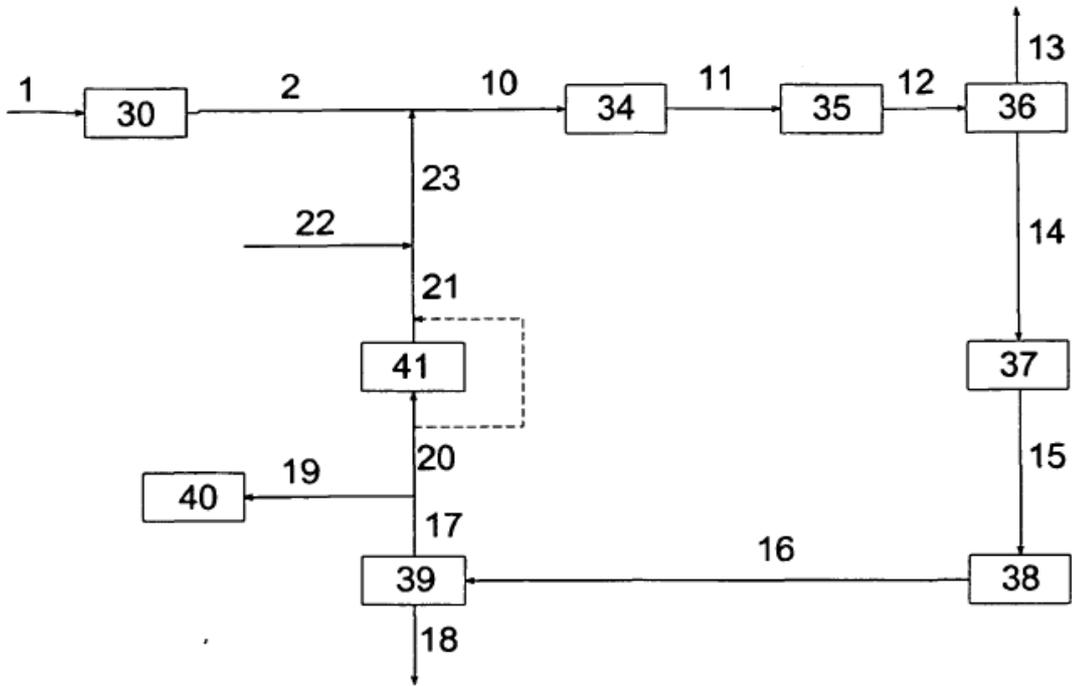


Fig. 2