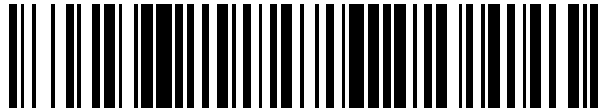


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 413 055**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2010 E 10705368 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 2401072**

54 Título: **Catalizador para la oxidación de cloruro de hidrógeno que contiene rutenio y plata y/o calcio**

30 Prioridad:

**26.02.2009 EP 09153716**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.07.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HENZE, GUIDO;  
URTEL, HEIKO;  
SESING, MARTIN y  
KARCHES, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 413 055 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCION**

Catalizador para la oxidación de cloruro de hidrógeno que contiene rutenio y plata y/o calcio

La invención se refiere a un catalizador para la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno para dar cloro, así como a un procedimiento para la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno bajo empleo del catalizador.

5 En el procedimiento de oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno desarrollado por Deacon 1868, se oxida cloruro de hidrógeno con oxígeno en una reacción de equilibrio exotérmica para dar cloro. Mediante transformación de cloruro de hidrógeno en cloro se puede desacoplar la obtención de cloro de la obtención de hidróxido sódico mediante electrólisis de cloruros alcalinos. Tal desacoplamiento es atractivo, ya que la demanda de cloro crece mundialmente con mayor intensidad que la demanda de hidróxido sódico. Además se produce cloruro de hidrógeno  
10 en grandes cantidades, a modo de ejemplo en reacciones de fosgenizado, por ejemplo en la obtención de isocianato, como producto de copulado.

En la EP-A 0 743 277 se da a conocer un procedimiento para la obtención de cloro mediante oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, en el que se emplea un catalizador soporte que contiene rutenio. En este caso se aplica rutenio sobre el soporte en forma de cloruro de rutenio, oxicluros de rutenio, complejos clorados de rutenato, hidróxido de rutenio, complejos amínicos de rutenio, o en forma de otros complejos de rutenio. El catalizador puede contener como metales adicionales paladio, cobre, cromo, vanadio, manganeso, metales alcalinos, alcalinotérreos y lantánidos.  
15

Según la GB 1 046 313, en un procedimiento de oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno se emplea cloruro de rutenio(III) sobre óxido de aluminio como catalizador.

20 La DE 10 2005 040286 A1 da a conocer un catalizador estable desde el punto de vista mecánico para la oxidación de cloruro de hidrógeno, que contiene óxido de alfa-aluminio como soporte

a) un 0,001 a un 10 % en peso de rutenio, cobre y/u oro,

b) un 0 a un 5 % en peso de uno o varios metales alcalinotérreos,

c) un 0 a un 5 % en peso de uno o varios metales alcalinos,

25 d) un 0 a un 10 % en peso de uno o varios lantánidos,

e) un 0 a un 10 % en peso de uno o varios metales, seleccionados a partir del grupo constituido por paladio, platino, osmio, iridio, plata y renio.

Como promotores apropiados para el dopaje se emplean metales alcalinos, como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, preferentemente litio, sodio y potasio, de modo especialmente preferente potasio, metales alcalinotérreos, como magnesio, calcio, estroncio y bario, preferentemente magnesio y calcio, de modo especialmente preferente magnesio, lantánidos, como escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, preferentemente escandio, itrio, lantano y cerio, de modo especialmente preferente lantano y cerio, o sus mezclas, además de titanio, manganeso, molibdeno y estaño.  
30

Los catalizadores del estado de la técnica requieren aún mejora respecto a su actividad catalítica y estabilidad a largo plazo. En especial tras período de operación más largo, de más de 100 h, desciende claramente la actividad de los catalizadores conocidos.  
35

Es tarea de la presente invención poner a disposición catalizadores para la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno con actividad y estabilidad a largo plazo mejoradas.

40 El problema se soluciona mediante un catalizador para la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno para dar cloro, que contiene rutenio y plata o calcio sobre un soporte, caracterizado porque el catalizador contiene un 1,0 a un 2,0 % en peso de rutenio y un 0,2 a un 1,0 % en peso de plata, o un 0,5 a un 1,0 % en peso de calcio sobre óxido de alfa-aluminio como soporte, y además no contiene otros metales activos ni metales promotores, presentándose rutenio como RuO<sub>2</sub>.

45 Se descubrió que un catalizador que contiene rutenio, dopado con un metal del grupo constituido por plata y calcio, presenta una actividad más elevada que un catalizador sin plata o calcio. Se sospecha que este aumento de actividad se puede atribuir por una parte a las propiedades promotoras de cloruro de plata y cloruro de calcio, como también a una mejor dispersividad de los componentes activos sobre la superficie del catalizador, ocasionada por

cloruro de plata y cloruro de calcio. De este modo, en el catalizador según la invención, rutenio se presenta en forma fresca o regenerada como cristalita de  $\text{RuO}_2$ , con un tamaño de cristalita  $< 7$  nm. El tamaño de cristalita se determina sobre la anchura media del reflejo de la especie en la medida por XRD. Se sospecha que plata y calcio sirven como barrera de sinterizado, y por consiguiente impiden el crecimiento de cristalita de las cristalitas de  $\text{RuO}_2$ .

- 5 El contenido en plata del catalizador de lecho fluidizado dopado no asciende a más de un 1,0 % en peso, ya que  $\text{AgCl}$  tiende a la formación de puentes, y las partículas de catalizador de lecho fluidizado se pueden pegar.

10 En general, el catalizador según la invención se emplea para la puesta en práctica de reacciones en fase gaseosa a una temperatura por encima de  $200^\circ\text{C}$ , preferentemente por encima de  $320^\circ\text{C}$ , de modo especialmente preferente por encima de  $350^\circ\text{C}$ . En este caso, la temperatura de reacción no asciende en general a más de  $600^\circ\text{C}$ , preferentemente no más de  $500^\circ\text{C}$ .

15 En una forma de ejecución, el catalizador según la invención contiene aproximadamente un 1,0 a un 2,0 % en peso de rutenio y un 0,2 a un 1,0 % en peso de plata sobre óxido de alfa-aluminio como soporte, y además no contiene otros metales activos ni metales promotores, presentándose rutenio como  $\text{RuO}_2$ . En una forma de ejecución adicional, el catalizador según la invención contiene aproximadamente un 1,0 a un 2,0 % en peso de rutenio y un 0,5 a un 1,0 % en peso de calcio sobre óxido de alfa-aluminio como soporte, y además no contiene otros metales activos ni metales promotores, presentándose rutenio como  $\text{RuO}_2$ .

20 Los catalizadores según la invención se obtienen mediante imbibición del material soporte con disoluciones acuosas de sales de metales. Los metales se aplican sobre el soporte habitualmente como disoluciones acuosas de sus cloruros, oxiclорuros u óxidos. Plata se aplica preferentemente en forma de una disolución acuosa de nitrato de plata, calcio preferentemente en forma de una disolución acuosa de cloruro de calcio. El conformado del catalizador se puede efectuar después, o preferentemente antes de la imbibición del material soporte. Los catalizadores según la invención se emplean también como catalizadores de lecho fluidizado en forma de polvo con un tamaño medio de partícula de 10 - 200  $\mu\text{m}$ . Como catalizadores de lecho fijo se emplean generalmente en forma de cuerpos moldeados catalizadores.

25 Los catalizadores de rutenio se pueden obtener, a modo de ejemplo, mediante imbibición del material soporte con disoluciones acuosas de  $\text{RuCl}_3$  y  $\text{AgNO}_3$ , o  $\text{CaCl}_2$ , y en caso dado de los promotores adicionales para el dopaje, preferentemente en forma de sus cloruros. El conformado del catalizador se puede efectuar después, o preferentemente antes de la imbibición del material soporte.

30 Los cuerpos moldeados o polvos se pueden secar a continuación a temperaturas de 100 a  $400^\circ\text{C}$ , preferentemente 100 a  $300^\circ\text{C}$ , a modo de ejemplo bajo una atmósfera de nitrógeno, argón y aire, y calcinar en caso dado. Preferentemente, los cuerpos moldeados se secan en primer lugar a 100 hasta  $150^\circ\text{C}$ , y a continuación se calcinan a 200 hasta  $400^\circ\text{C}$ .

35 También es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de catalizadores mediante impregnado de los materiales soporte con una o varias disoluciones de sales metálicas, que contienen el metal o los metales activos, y en caso dado uno o varios metales promotores, secado y calcinado del soporte impregnado. El conformado de las partículas de catalizador formadas se puede efectuar antes o después del impregnado. El catalizador según la invención se puede emplear también en forma de polvo.

Como cuerpo moldeado catalizador es apropiada cualquier forma, son preferente comprimidos, anillos, cilindros, estrellas, ruedas o bolas, son especialmente preferentes anillos, cilindros o varas estrelladas.

40 La superficie específica del soporte de óxido de alfa-aluminio especialmente preferente antes del depósito de la sal metálica se sitúa en general en el intervalo de 0,1 a 10  $\text{m}^2/\text{g}$ . Se puede obtener óxido de alfa-aluminio mediante calentamiento de óxido de gamma-aluminio a temperaturas por encima de  $1000^\circ\text{C}$ , preferentemente se obtiene de este modo. En general se calcina durante 2 a 24 h.

45 También es objeto de la presente invención un procedimiento para la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno para dar cloro en el catalizador según la invención.

50 A tal efecto se almacena una corriente de cloruro de hidrógeno y una corriente que contiene oxígeno en una zona de oxidación, y se oxida cloruro de hidrógeno parcialmente para dar cloro en presencia del catalizador, obteniéndose una corriente de gas producto, que contiene cloro, oxígeno no transformado, cloruro de hidrógeno no transformado y vapor de agua. La corriente de cloruro de hidrógeno, que puede proceder de una instalación para la obtención de isocianatos, puede contener impurezas, como fosgeno y monóxido de carbono.

Las temperaturas de reacción habituales se sitúan entre 150 y  $500^\circ\text{C}$ , las presiones de reacción habituales se sitúan entre 1 y 25 bar, a modo de ejemplo 4 bar. La temperatura de reacción asciende preferentemente a más de  $300^\circ\text{C}$ ,

de modo especialmente preferente se sitúa entre 350°C y 450°C. Además es conveniente emplear oxígeno en cantidades sobreestequiométricas. A modo de ejemplo, es habitual un exceso de oxígeno de 1,5 veces a cuádruplo. Ya que no son de temer pérdidas de selectividad, puede ser ventajoso desde el punto de vista económico trabajar a presiones relativamente elevadas, y correspondientemente tiempos de residencia más largos frente a presión normal.

Aparatos de reacción habituales, en los que se lleva a cabo la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno según la invención, son reactores de lecho fijo o de lecho fluidizado. La oxidación de cloruro de hidrógeno se puede llevar a cabo en una o en varias etapas.

La carga de catalizador, o bien el lecho fijo de catalizador puede contener, además del catalizador según la invención, otros catalizadores apropiados, o material inerte adicional.

La oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno se puede llevar a cabo por vía adiabática, o preferentemente por vía isotérmica o casi isotérmica, discontinuamente, preferentemente de manera continua, como procedimiento de lecho fluidizado o lecho fijo, preferentemente como procedimiento de lecho fijo, de modo especialmente preferente en reactores de haz de tubos a temperaturas de reacción de 200 a 500°C, preferentemente 300 a 400°C, y a una presión de 1 a 25 bar, preferentemente 1 a 5 bar.

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

Una forma de ejecución del procedimiento de lecho fijo consiste en emplear una carga de catalizador estructurada, en la que la actividad de catalizador aumenta en sentido de circulación. Tal estructurado de la carga de catalizador se puede efectuar mediante diferente imbibición del soporte de catalizador con masa activa, o diferente dilución de la carga de catalizador con un material inerte. Como material inerte se pueden emplear, a modo de ejemplo, anillos, cilindros o bolas de dióxido de titanio, dióxido de circonio o sus mezclas, óxido de aluminio, esteatita, cerámica, vidrio, grafito o acero refinado. El material inerte tiene preferentemente dimensiones externas similares a las del cuerpo moldeado de catalizador.

La conversión de cloruro de hidrógeno en paso simple se puede limitar a un 15 hasta un 90 %, preferentemente un 40 a un 85 %. El cloruro de hidrógeno no transformado se puede devolver completa o parcialmente a la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno tras la separación. La proporción volumétrica de cloruro de hidrógeno respecto a oxígeno en la entrada del reactor se sitúa en general entre 1 : 1 y 20 : 1, preferentemente entre 1,5 : 1 y 8 : 1, de modo especialmente preferente entre 1,5 : 1 y 5 : 1.

De la corriente de gas producto obtenida en la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno se puede separar el cloro formado a continuación de modo habitual. La separación comprende habitualmente varias etapas, esto es, la separación, y en caso dado recirculación de cloruro de hidrógeno no transformado a partir de la corriente de gas producto de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, el secado de la corriente de gas restante, constituida esencialmente por cloro y oxígeno, así como la separación de cloro de la corriente desecada.

Un catalizador de oxidación de cloruro de hidrógeno usado, que contiene rutenio, se puede regenerar mediante:

a) reducción del catalizador en una corriente gaseosa que contiene cloruro de hidrógeno, y en caso dado un gas inerte, a una temperatura de 300 a 500°C,

b) recalcinación del catalizador en una corriente gaseosa que contiene oxígeno a una temperatura de 200 a 450°C.

Se descubrió que se puede reducir RuO<sub>2</sub> con cloruro de hidrógeno. Se supone que la reducción a través de RuCl<sub>3</sub> se efectúa hasta rutenio elemental. Por lo tanto, si se trata con cloruro de hidrógeno un catalizador que contiene óxido de rutenio, parcialmente desactivado, tras un tiempo de tratamiento suficientemente largo, el óxido de rutenio se reduce probablemente a rutenio y/u cloruro de rutenio de manera cuantitativa. Mediante esta reducción se destruyen las cristalitas de RuO<sub>2</sub>, y el rutenio, que se puede presentar como rutenio elemental, como mezcla de cloruro de rutenio y rutenio elemental, o como cloruro de rutenio, se redispersa sobre el soporte. Tras la reducción, el rutenio elemental se puede reducir de nuevo con un gas que contiene oxígeno, a modo de ejemplo con aire, para dar RuO<sub>2</sub> con actividad catalítica. Se descubrió que el catalizador obtenido de este modo presenta de nuevo aproximadamente la actividad del catalizador fresco. Una ventaja del procedimiento consiste en que el catalizador se puede regenerar in situ y no se debe desintegrar.

La invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

Catalizador comparativo sin dopaje

- 5 Se impregnan 100 g de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (polvo, diámetro medio  $d = 50 \mu\text{m}$ ) con 36 ml de una disolución acuosa de cloruro de rutenio (4,2 %, referido a rutenio) en matraz de vidrio giratorio. El producto sólido húmedo se seca 16 h a 120°C. El producto sólido seco resultante de ello se calcina durante 2 h bajo aire a 380°C.

### Ejemplo 2

Catalizador con dopaje de plata

- 10 Se impregnan 700 g de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (polvo,  $d = 50 \mu\text{m}$ ) con 252 ml de una disolución acuosa que contiene nitrato de plata (al 1,4 % en peso, referido a Ag) en matraz de vidrio giratorio. El producto sólido húmedo resultante se seca durante 16 h a 120°C, y a continuación se calcina durante 5 h bajo aire a 380°C. El producto sólido obtenido de este modo se pulveriza con 252 ml de una disolución de cloruro de rutenio (al 4,2 % en peso, referido a Ru) en matraz de vidrio giratorio. El producto sólido húmedo resultante se seca en primer lugar durante 16 h a 120°C, y a continuación se calcina durante 2 h bajo aire a 380°C. Si se dopa el catalizador con  $\text{AgNO}_3$ , y a continuación se calcina bajo formación de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , mediante el siguiente impregnado con cloruro de rutenio y/o bajo condiciones de reacción, se forma  $\text{AgCl}$ , que conduce a la estabilización del catalizador. El catalizador acabado contiene un 1,5 % en peso de rutenio y un 0,5 % en peso de plata como dopaje.

### Ejemplo 3

- 20 Catalizador con dopaje de calcio

Se impregnan 50 g de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (polvo,  $d = 50 \mu\text{m}$ ) con 18 ml de una disolución acuosa de cloruro de rutenio (4,2 %, referido a rutenio) y cloruro de calcio (2,1 %, referido a calcio) en matraz de vidrio giratorio. El producto sólido húmedo se seca 16 h a 120°C. El producto sólido seco resultante de ello se calcina durante 2 h bajo aire a 380°C. El catalizador acabado contiene un 1,5 % en peso de rutenio y un 0,75 % en peso de calcio como dopaje.

- 25 **Ejemplo 4**

Los catalizadores obtenidos según los ejemplos 1 a 13 se investigaron respecto a su actividad y su estabilidad a largo plazo.

- 30 Se emplean 600 g de catalizadores obtenidos según los ejemplos 1 a 3 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 temperaturas entre 360 y 380°C con 200  $\text{NL}\cdot\text{h}^{-1}$  de HCl y 100  $\text{NL}\cdot\text{h}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ .

Tras determinados tiempos de trabajo se extraen muestras de catalizador. Estas se investigan respecto a conversión y actividad como sigue.

- 35 Respectivamente 5 g de muestras de catalizador extraídas según los ejemplos 1 a 3 se mezclan con 115 g de material soporte correspondiente como material inerte, y se hacen circular en un reactor de lecho fluidizado ( $d = 29$  mm; altura de lecho fluidizado 20 a 25 cm) a 360°C con 7,0 NL/h de HCl y 3,5 NL/h de  $\text{O}_2$ , desde abajo a través de una frita de vidrio. La conversión de HCl se determina mediante introducción de la corriente gaseosa resultante en una disolución de yoduro potásico, y subsiguiente titración del yodo producido con una disolución de tiosulfato sódico. La conversión de HCl alcanzada con el catalizador según el ejemplo 1, que contiene un 2,0 % en peso de  $\text{RuO}_2$  sobre  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  asciende a un 49,7 % tras 675 horas de operación, y se asigna a una actividad de 1,0 con fines comparativos.

- 40 Los resultados se representan en la figura 1. En ésta se representa la actividad (en a. u.) frente a el tiempo de operación (en h) para los catalizadores según el ejemplo 1 (no dopado, rombos), ejemplo 2 (dopaje de plata, triángulos) y ejemplo 3 (dopaje de Ca, círculos). En el caso de dopaje de plata se mejora tanto la actividad inicial (mediante las propiedades promotoras de la plata), como también la estabilidad a largo plazo del catalizador (es decir, la actividad desciende con tiempo de operación creciente en menor medida que en el caso de un catalizador no dopado). En el caso de dopaje de calcio, la actividad inicial del catalizador permanece casi inalterada frente al catalizador no dopado, mientras que la estabilidad a largo plazo ha mejorado.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Catalizador para la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno para dar cloro, que contiene rutenio y plata o calcio sobre un soporte, caracterizado porque el catalizador contiene aproximadamente un 1,0 a un 2,0 % en peso de rutenio y un 0,2 a un 1,0 % en peso de plata, o un 0,5 a un 1,0 % en peso de calcio sobre óxido de alfa-aluminio como soporte, y además no contiene otros metales activos ni metales promotores, presentándose rutenio como RuO<sub>2</sub>.
- 2.- Catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque la superficie específica del soporte de óxido de alfa-aluminio antes del depósito de sal metálica se sitúa en general en el intervalo de 0,1 a 10 m<sup>2</sup>/g.
- 10 3.- Procedimiento para la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno para dar cloro en un lecho de catalizador que contiene partículas catalíticas del catalizador según la reivindicación 1 o 2.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el lecho de catalizador es un lecho fijo o un lecho fluidizado.

FIG. 1

