

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 476**

51 Int. Cl.:

C01B 7/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2010** **E 10725697 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013** **EP 2445831**

54 Título: **Procedimiento para producir cloro a partir de HCl**

30 Prioridad:

24.06.2009 EP 09163609

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.10.2013

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

KARCHES, MARTIN;
BACHMANN, KATI;
SESING, MARTIN;
SEIDEMANN, LOTHAR y
JACOBSEN, KNUD

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 426 476 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 producir cloro a partir de HCl

La presente invención hace referencia a un procedimiento para producir cloro mediante la oxidación de cloruro de hidrógeno en presencia de un catalizador particulado heterogéneo según el proceso de Deacon en un reactor de lecho fluidizado.

Un reactor de lecho fluidizado para producir cloro mediante la oxidación de cloruro de hidrógeno según el proceso de Deacon se describe por ejemplo en la solicitud DE-A 10 2004 014 677 (=WO-A-2005/092488): el reactor de lecho fluidizado comprende un lecho fluidizado que contiene el catalizador particulado heterogéneo, el cual preferentemente presenta un componente metálico sobre un soporte oxidico, por ejemplo compuestos de rutenio o cobre en óxido de aluminio, en particular γ -óxido de aluminio o δ -óxido de aluminio, óxido de circonio, óxido de titanio o mezclas de los mismos. Los gases de la reacción son conducidos al lecho fluidizado mediante un distribuidor de gas, donde para controlar la distribución de temperatura al menos un intercambiador de calor se encuentra dispuesto dentro del lecho fluidizado.

La oxidación del cloruro de hidrógeno para la preparación de cloro en presencia de un catalizador particulado heterogéneo, según el proceso de Deacon, se realiza en un reactor de lecho fluidizado, preferentemente a temperaturas ubicadas dentro del rango de 350 a 450°C y a presiones dentro del rango de 1 a 11 bar absolutos, en particular de 2 a 11 bar absolutos.

El agua en su estado hirviendo es particularmente adecuada para disipar el calor de la reacción del lecho fluidizado, puesto que dicha agua puede absorber grandes cantidades de calor a una temperatura constante. La temperatura del agua se modifica en el momento de la evaporación. La temperatura de ebullición depende de la presión. Cuanto más elevada es la presión del agua hirviendo, más elevada es la temperatura de ebullición. De forma preferente, como intercambiador de calor se utiliza un intercambiador de calor de haz tubular.

Habitualmente, el calentamiento de un reactor de lecho fluidizado tiene lugar a través de la introducción de un flujo de gas inerte precalentado, por lo general nitrógeno. El flujo de nitrógeno es llevado a una temperatura elevada a través de la combustión de gas natural. Durante el calentamiento, los tubos del intercambiador de calor se bloquean, de manera que dentro de ellos no se encuentra ningún medio de transferencia de calor - por lo general agua. Cuando el reactor de lecho fluidizado ha alcanzado la temperatura deseada se aplica el medio de transferencia de calor a los tubos del intercambiador de calor, y los flujos de educto son introducidos en el reactor de lecho fluidizado para la reacción.

En el caso de una oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, el calentamiento del reactor de lecho fluidizado tiene lugar con nitrógeno caliente que se encuentra aprox. a 400°C, el cual es introducido en el reactor de lecho fluidizado. Esto requiere tiempos de calentamiento prolongados hasta alcanzar la temperatura deseada del reactor, de 380°C. Debido a la admisión del reactor, la temperatura máxima admisible del nitrógeno introducido para el calentamiento asciende a 450°C. A esta temperatura puede producirse una sinterización no deseada del catalizador de lecho fluidizado. Si se aplica agua al intercambiador de calor recién al alcanzar la temperatura deseada del reactor de 380°C, se producen entonces impactos de vapor (evaporación del agua a modo de impactos en los tubos del intercambiador de calor). Esto puede ocasionar daños en el intercambiador de calor y, en el peor de los casos, también la rotura de los tubos.

Es objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para operar un reactor de lecho fluidizado, en donde el reactor de lecho fluidizado sea calentado en un tiempo comparativamente breve y sea llevado a una temperatura de operación.

Este objeto se alcanzará a través de un procedimiento para producir cloro mediante la oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno en presencia de un catalizador particulado en un reactor de lecho fluidizado, donde el calor de la reacción de la oxidación exotérmica del cloruro de hidrógeno es disipado con agua que circula en los tubos de un intercambiador de calor de haz tubular, donde

(i) en una fase de calentamiento el reactor de lecho fluidizado es calentado a una temperatura de operación dentro del rango de 380 a 420°C y

(ii) en una fase operativa el cloruro de hidrógeno se hace reaccionar con oxígeno a la temperatura de operación, caracterizado porque

(i-1) en una primera fase de calentamiento, el reactor de lecho fluidizado, a través de la introducción de nitrógeno caliente en el reactor, es calentado a una temperatura que se ubica por debajo de la temperatura de operación, y

(i-2) en una segunda fase de calentamiento, se introducen en el reactor de lecho fluidizado cloruro de hidrógeno y oxígeno y se hacen reaccionar, donde el reactor de lecho fluidizado es calentado a la temperatura de operación a través del calor de la reacción de la oxidación exotérmica del cloruro de hidrógeno.

5 Durante la primera fase de calentamiento, el catalizador particulado de lecho fluidizado es fluidizado con un flujo de gas inerte, por lo general de nitrógeno. De forma preferente, en una primera fase de calentamiento (i-1), el reactor de lecho fluidizado es calentado a una temperatura dentro del rango de 250 a 330°C.

El reactor de lecho fluidizado, en la primera fase de calentamiento (i-1), es calentado a través de la introducción de nitrógeno caliente; de forma optativa, en combinación con el calentamiento del intercambiador de calor de haz tubular a través de un medio de transferencia de calor que circula en los tubos del intercambiador de calor.

10 En una forma de ejecución del procedimiento conforme a la invención, en la primera fase de calentamiento (i-1), el reactor de lecho fluidizado es calentado a través de la introducción de nitrógeno caliente en el reactor. Por lo general, la temperatura del nitrógeno caliente al ser introducido en el reactor asciende de 300 a 500°C, preferentemente de 350 a 450°C, por ejemplo a 400°C. La velocidad del gas (GHSV), de forma preferente, se ubica dentro del rango de 39 a 240 h⁻¹, en particular dentro del rango de 39 a 160 h⁻¹. La GHSV se define como el flujo volumétrico de nitrógeno por volumen del lecho fluidizado.

15 En otra forma de ejecución de la invención, en una primera fase de calentamiento (i-1), en una primera etapa el reactor de lecho fluidizado es calentado a través del calentamiento del intercambiador de calor de haz tubular, preferentemente a una temperatura de 250 a 280°C, por ejemplo a 265°C, y en una segunda etapa continúa siendo calentado a través de la introducción de nitrógeno caliente en el reactor, preferentemente a una temperatura ubicada dentro del rango de 310 a 330°C, por ejemplo a 320°C. Por lo general, el intercambiador de calor de haz tubular es calentado con vapor de agua que circula en los tubos del intercambiador de calor de haz tubular. Por lo general, la presión del vapor asciende de 16 a 165 bar y su temperatura, de forma correspondiente, de 205 a 350°C.

25 Después de alcanzar la temperatura deseada en la primera fase de calentamiento (i-1), en una segunda fase de calentamiento (i-2) los eductos de la oxidación del cloruro de hidrógeno son introducidos en el reactor en presencia del catalizador de lecho fluidizado para la reacción. Por lo general, la relación molar del cloruro de hidrógeno es la siguiente: O₂ entre 1 : 1 y 5 : 1. La mezcla de gases producidos puede contener hasta un 20 % en peso de nitrógeno. Por lo general contiene de 1 a 15 % en peso, preferentemente de 2 a 7 % en peso de nitrógeno. Durante el proceso de calentamiento, de forma preferente, la presión asciende de 2 a 11 bar, en particular de 3 a 6 bar. De forma preferente, la carga del catalizador se ubica dentro del rango de 0,05 a 1 kg HCl / (kg Kat. • h), en particular dentro del rango de 0,1 a 0,5 kg HCl / (kg Kat. • h). La velocidad del gas (GHSV), por lo general, se ubica dentro del rango de 39 a 480 h⁻¹. El reactor de lecho fluidizado es calentado a la temperatura de operación a través del calor producido en la reacción de la oxidación exotérmica del cloruro de hidrógeno.

Durante la segunda etapa de calentamiento ya circula agua en los tubos del intercambiador de calor de haz tubular. De este modo se previene contra el peligro de la producción de impactos de vapor.

35 La oxidación catalítica del cloruro de hidrógeno continúa después de alcanzarse la temperatura de operación. Por lo general, la relación molar del cloruro de hidrógeno es la siguiente: O₂ por lo general entre 1 : 1 y 5:1. La mezcla de gases producidos contiene generalmente de 1 a 15 % en peso de nitrógeno. La presión asciende de 1 a 11 bar absolutos, preferentemente de 2 a 11 bar absolutos. Por lo general, la carga del catalizador se ubica dentro del rango de 0,05 a 1 kg HCl / (kg Kat. h), la velocidad del gas (GHSV) asciende por lo general de 39 a 480 h⁻¹.

40 En una forma de ejecución del procedimiento conforme a la invención, el reactor de lecho fluidizado es calentado a una temperatura de aprox. 350°C y durante la fase operativa cloruro de hidrógeno se hace reaccionar con oxígeno en una relación molar inicial de 1 : 2, de manera que se alcanza una conversión de HCl de aprox. 70 %. La temperatura se incrementa gradualmente hasta los 420°C para contrarrestar una disminución de la conversión de HCl a través de la desactivación progresiva del catalizador. Durante la fase operativa, la temperatura de operación inicial puede ubicarse por debajo de este valor, ascendiendo por ejemplo sólo a 330°C, donde el factor de conversión puede ubicarse también por debajo del 70%, por ejemplo en un 68%. Para mantener esa conversión, la temperatura de operación se aumenta por ejemplo dentro de 325 días a aprox. 400°C.

45 En una forma de ejecución preferente, el reactor de lecho fluidizado es calentado a alta presión a 380°C y la fase de operativa comienza con una relación molar inicial de HCl : O₂ de 4 : 1. De este modo se alcanza una conversión de aprox. 70%. Para contrarrestar una disminución de la conversión a través de la desactivación progresiva del catalizador la proporción de HCl : O₂ se reduce a 2 : 1. Si ya no se mantiene la conversión de aprox. 70% en una proporción de HCl : O₂ de 2 : 1, puede entonces aumentarse adicionalmente la temperatura, por ejemplo hasta los 420°C. De esta manera, a modo de ejemplo, se mantiene una conversión de aprox. 68% si se trabaja a una temperatura de operación de 380°C y dentro de 120 días la proporción de HCl : O₂ de 4 : 1 se reduce a 3 : 1. Se ha comprobado que el catalizador no se desactiva más rápidamente a pesar de las temperaturas más elevadas.

Asimismo, se considera ventajoso que el reactor de lecho fluidizado sea operado a una temperatura media más elevada, a saber de 380°C. De esta manera, en los intercambiadores de calor se produce un vapor de agua con una presión y una temperatura más elevadas.

5 En otra variante, el reactor de lecho fluidizado es calentado a una temperatura de operación de entre 350°C y 380°C, donde la proporción de HCl : O₂ se ubica entre 4 : 1 y 2 : 1 al inicio de la fase operativa. Para contrarrestar una disminución de la conversión alcanzada al inicio, puede aumentarse tanto la temperatura de operación de forma gradual como también reducirse la proporción de HCl : O₂ de forma gradual, o ejecutar ambas medidas.

10 De acuerdo con la invención pueden preverse otras medidas para calentar el reactor. De forma adicional, la cabeza del reactor puede ser calentada a través de la colocación de serpentines de calefacción, mediante vapor o una calefacción eléctrica. A través de la calefacción adicional, la cabeza del reactor puede ser calentada al mismo tiempo con el lecho fluidizado en la parte inferior del reactor.

15 La figura muestra la representación esquemática de una forma de ejecución de una instalación para la realización del procedimiento conforme a la invención, con un reactor de lecho fluidizado 1 que comprende una cabeza del reactor 2 con una calefacción adicional 3, un circuito de vapor que comprende un intercambiador de calor de haz tubular 4 (aquí representado de tres piezas) que se encuentra dispuesto en el reactor de lecho fluidizado, un tambor de vapor 5 para producir vapor con un calefactor 6 que puede estar diseñado como una calefacción alimentada con combustible o eléctrica, conductos de alimentación 7 y de retorno 8 entre el tambor de vapor y el intercambiador de calor de haz tubular, un conducto de alimentación 9 para los gases producidos, así como para el nitrógeno caliente, un intercambiador de calor 10 para calentar los gases producidos o el nitrógeno, así como un conducto de evacuación 11.

La invención se explicará mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo comparativo

25 Se simuló en forma de cálculo el calentamiento de un reactor de lecho fluidizado, desde una temperatura inicial de 0°C a una temperatura de operación de 380°C. Para ello se supuso un calentamiento con nitrógeno caliente a 400°C que se introdujo en el fondo del distribuidor de gas. El intercambiador de calor del reactor de lecho fluidizado no se encuentra en operación y no se encuentra llenado con un medio de transferencia de calor o con un medio refrigerante.

Para el cálculo se toman como base los siguientes supuestos:

30 Masa de la partícula del catalizador: 70 t

Capacidad térmica específica de la partícula del catalizador: 0,9 kJ/kg/K

Densidad de la partícula: 2400 kg/m³

Masa del reactor: 140 t

Capacidad térmica específica del reactor: 0,44 kJ/kg/K

35 Flujo de masa de nitrógeno: 15 t/h

Temperatura inicial: 0°C

Temperatura deseada: 380°C

Resultado: Para calentar el reactor incluyendo el catalizador se requieren aprox. 23,5 horas.

Ejemplo

40 El calentamiento del reactor de lecho fluidizado se simuló en forma de cálculo. Para el cálculo se tomó como base un proceso de calentamiento de tres etapas. En donde

i) en una primera etapa se calentó a través del calentamiento del intercambiador de calor con vapor caliente a 265°C, de 0°C hasta aprox. 250°C,

ii) a continuación se continuó calentando con nitrógeno caliente a 400°C, a aprox. 320°C, donde después de alcanzar una temperatura de 265°C no circula ya ningún medio de transferencia de calor en los tubos del intercambiador de calor, y

- 5 iii) al alcanzar una temperatura de 320°C cloruro de hidrógeno y oxígeno se introducen en el reactor de lecho fluidizado y se hacen reaccionar, y donde el calor producido en la reacción es utilizado para continuar calentando a 380°C.

Para el cálculo se tomaron como base los siguientes supuestos:

Masa de la partícula del catalizador: 70 t

Capacidad térmica específica de la partícula del catalizador: 0,9 kJ/kg/K

- 10 Densidad de la partícula: 2400 kg/m³

Masa del reactor: 140 t

Capacidad térmica específica del reactor: 0,44 kJ/kg/K

Superficie de transmisión térmica: 62 m²

Coeficiente de transferencia térmica vapor - tubo: 20 W/m²/K

- 15 Coeficiente de transferencia térmica tubo - lecho fluidizado: 750 W/m²/K

Coeficiente de transición térmica resultante: 19,5 W/m²/K

Temperatura del vapor: 265°C

Cantidad de vapor: 100 t/h

Capacidad térmica específica del vapor: 4,5 kJ/kg/K

- 20 Cantidad de cloruro de hidrógeno: 8,8 t/h

Proporción de HCl : O₂: 4

Actividad del catalizador: 1

Presión del reactor: 5 bar absolutos

- 25 Resultado: El calentamiento i) con vapor caliente a 265°C, a 250°C demora aprox. 4 horas, el calentamiento ii) hasta 320°C con nitrógeno caliente a 400°C demora otras 5 horas, y el otro calentamiento iii) a 380°C, utilizando el calor del reactor, demora aprox. 1 hora. El proceso de calentamiento en su totalidad requiere aprox. 10,3 horas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para producir cloro mediante la oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno en presencia de un catalizador particulado en un reactor de lecho fluidizado, donde el calor de la reacción de la oxidación exotérmica del cloruro de hidrógeno es disipado con agua que circula en los tubos de un intercambiador de calor de haz tubular, donde (i) en una fase de calentamiento el reactor de lecho fluidizado es calentado a una temperatura de operación dentro del rango de 350 a 420°C y (ii) en una fase operativa el cloruro de hidrógeno se hace reaccionar con oxígeno a la temperatura de operación, caracterizado porque
- (i-1) en una primera fase de calentamiento, el reactor de lecho fluidizado, a través de la introducción de nitrógeno caliente en el reactor, es calentado a una temperatura que se ubica por debajo de la temperatura de operación, y
- 10 (i-2) en una segunda fase de calentamiento, se introducen en el reactor de lecho fluidizado cloruro de hidrógeno y oxígeno y se hacen reaccionar, donde el reactor de lecho fluidizado es calentado a la temperatura de operación a través del calor de la reacción de la oxidación exotérmica del cloruro de hidrógeno.
2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque el reactor de lecho fluidizado, en una primera fase de calentamiento (i-1), es calentado a una temperatura dentro del rango de 205 a 350°C.
- 15 3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la temperatura del nitrógeno al ser introducido en el reactor se ubica ente los 300 y los 400°C.
4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la primera fase de calentamiento (i-1) el reactor de lecho fluidizado es calentado a través del calentamiento del intercambiador de calor de haz tubular con un medio de transferencia de calor que circula en los tubos del intercambiador de calor.
- 20 5. Procedimiento conforme a la reivindicación 4, caracterizado porque, en una primera fase de calentamiento, el intercambiador de calor de haz tubular es calentado con vapor de agua con una presión que se ubica dentro del rango de los 16 y los 165 bar, a una temperatura que se ubica dentro del rango de 205 a 350°C.

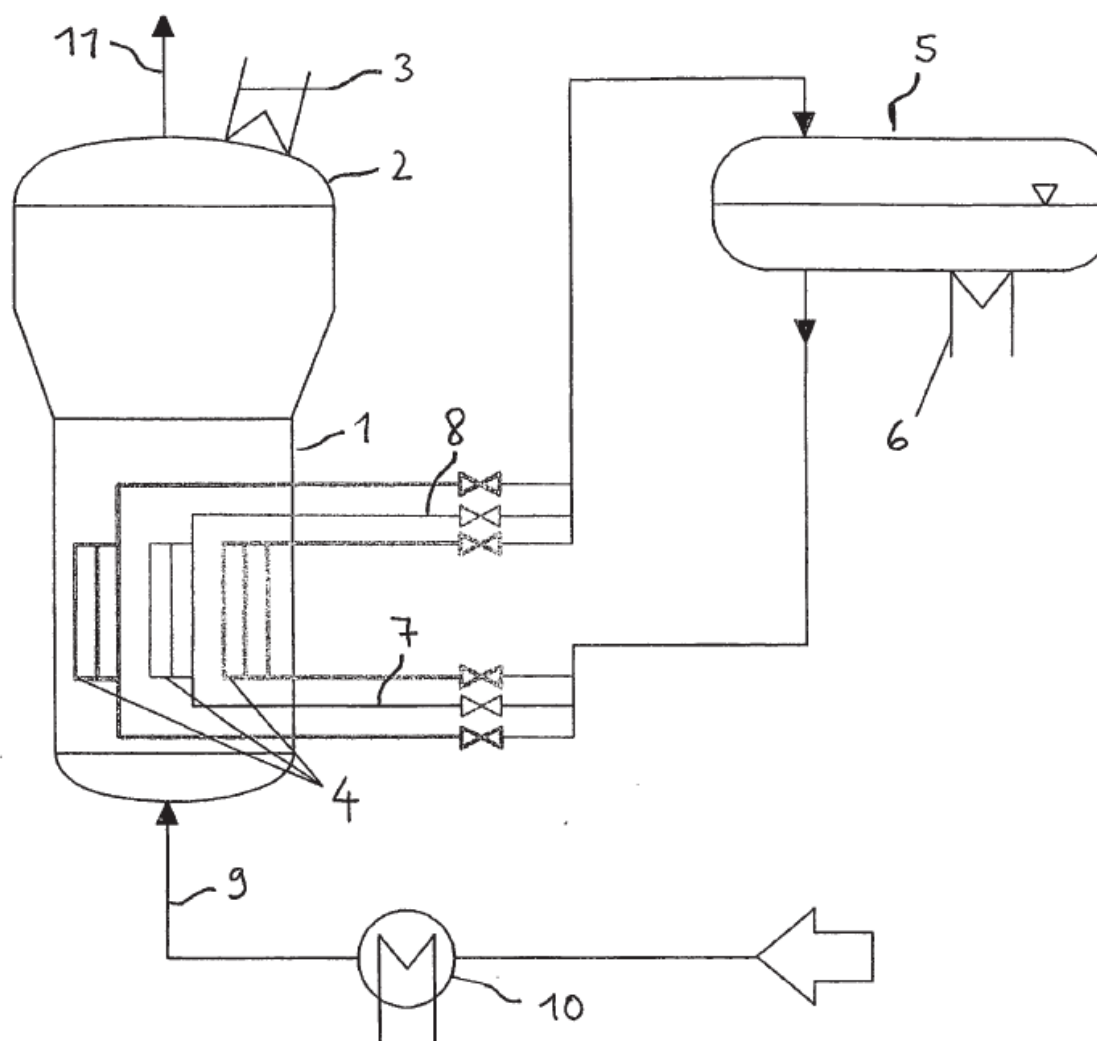


FIG. 1