(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 575 532**

(51) Int. Cl.:
C01B 7/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2000** **E 00900807 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2016** **EP 1251100**

(54) Título: **Método para la producción de cloro**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.06.2016

(73) Titular/es:

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED (100.0%)
27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-8260, JP

(72) Inventor/es:

IWANAGA, KIYOSHI;
YOSHII, MASAYUKI y
SUZUTA, TETSUYA

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 575 532 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

Método para la producción de cloro

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de cloro. En particular, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de cloro que comprende la oxidación de cloruro de hidrógeno en un gas que contiene cloruro de hidrógeno con un gas que contiene oxígeno.

Antecedentes de la técnica

El cloro es una materia prima útil para la producción de cloruro de vinilo, fosgeno, etc., y se sabe bien que el cloro se obtiene a través de la oxidación de cloruro de hidrógeno. Por ejemplo, se conoce un proceso que comprende la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno molecular en presencia de un catalizador para obtener cloro. Con este proceso, se sabe que un catalizador a base de cobre, que se denomina catalizador Deacon, tiene una buena actividad catalítica, y se proponen diversos catalizadores Deacon que comprenden cloruro de cobre, cloruro de potasio y diversos tipos de compuestos como terceros componentes. Además de los catalizadores Deacon, también se proponen procesos que usan óxido de cromo o su compuesto, u óxido de rutenio o su compuesto, como catalizador.

Sin embargo, dado que la reacción de oxidación de cloruro de hidrógeno es una reacción exotérmica con 59 kJ/mol de cloro, es importante suprimir el foco de calor excesivo en una capa rellena con el catalizador desde el punto de vista de la reducción de la degradación térmica del catalizador y el mantenimiento de la estabilidad y la facilidad de operación. Además, el foco de calor excesivo puede inducir una reacción fuera de control en el peor de los casos, o puede producirse la corrosión con el gas a alta temperatura del material del reactor con cloruro de hidrógeno y/o cloro.

"Catalyst" Vol. 33, n.º 1 (1991) describe que, en la reacción de cloruro de hidrógeno puro con oxígeno puro en presencia de óxido de cromo como catalizador, es difícil retirar el foco de calor en un sistema de reacción de lecho fijo, y que es necesario usar un reactor de lecho fluidizado en un aparato funcional.

El documento EP-A-0 936 184 describe un proceso para la producción de cloro mediante la oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno usando uno de nueve catalizadores especificados. En particular, se utilizan diversos catalizadores soportados de óxido de rutenio. Esta referencia se refiere al posible uso de un sistema de lecho fijo e indica que la conductividad térmica eficaz de la partícula del lecho depende de la conductividad térmica eficaz de las partículas a rellenarse y de la conductividad térmica del material fluido en el tubo y depende de la velocidad del fluido cuando el fluido se transfiere.

Divulgación de la invención

En tales circunstancias, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de cloro que comprende la oxidación de cloruro de hidrógeno en un gas que contiene cloruro de hidrógeno con un gas que contiene oxígeno en un sistema de reacción de lecho fijo que tiene una zona de reacción que comprende una capa rellena de catalizador, en la que la actividad estable del catalizador se mantiene suprimiendo el foco de calor excesivo en la capa rellena de catalizador y haciendo efectivo el uso de la capa rellena de catalizador, y que es muy ventajoso desde el punto de vista del coste del catalizador, del coste del equipo, del coste de la operación y de la estabilidad y facilidad de la operación.

De acuerdo con la presente invención, este objeto puede alcanzarse mediante un proceso para la producción de cloro que comprende la etapa de oxidación de cloruro de hidrógeno en un gas que contiene cloruro de hidrógeno con un gas que contiene oxígeno en un sistema de reacción de lecho fijo que tiene una zona de reacción que comprende una capa rellena de catalizador, en el que la velocidad lineal superficial del gas en la columna es de 0,70 a 3 m/s.

Realizaciones para llevar a cabo la invención

Como gas que contiene cloruro de hidrógeno para usarse en la presente invención, puede usarse cualquier gas que contiene cloruro de hidrógeno, que se genera a través de una reacción de pirolisis o combustión de compuestos que contienen cloro, una reacción de fosfogenación, deshidrocloración o cloración de compuestos orgánicos, una combustión en un incinerador, etc.

La concentración de cloruro de hidrógeno en el gas que contiene cloruro de hidrógeno es normalmente de al menos el 10 % en volumen, preferentemente de al menos el 50 % en volumen, más preferentemente de al menos el 80 % en volumen. Cuando la concentración de cloruro de hidrógeno es de menos del 10 % en volumen, puede volverse complicada la separación del cloro formado y/o del reciclado en el caso del reciclado del oxígeno sin reaccionar.

Los componentes además del cloruro de hidrógeno, que están contenidos en el gas que contiene cloruro de hidrógeno, incluyen clorohidrocarburos aromáticos (por ejemplo, o-diclorobenceno, monoclorobenceno, etc.), hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, tolueno, benceno, etc.), clorohidrocarburos alifáticos (por ejemplo, cloruro de vinilo, 1,2-dicloroetano, cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de alilo, etc.), hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, metano, acetileno, etileno, propileno, etc.) y gases inorgánicos (por ejemplo, nitrógeno, argón, dióxido de carbono, monóxido de carbono, fosgeno, hidrógeno, sulfuro de carbonilo, sulfuro de hidrógeno, etc.).

En el transcurso de la reacción del cloruro de hidrógeno y el oxígeno, los clorohidrocarburos aromáticos y los clorohidrocarburos alifáticos se oxidan para generar dióxido de carbono, agua y cloro, los hidrocarburos aromáticos y los hidrocarburos alifáticos se oxidan para generar dióxido de carbono y agua, el monóxido de carbono se oxida para generar dióxido de carbono y el fosgeno se oxida para generar dióxido de carbono y cloro.

Como gas que contiene oxígeno, se usa oxígeno o aire. El oxígeno puede producirse mediante métodos industriales normales tales como un método por oscilación de presión del aire, separación por refrigeración profunda del aire, etc.

Aunque la cantidad molar teórica de oxígeno necesaria para la oxidación de un mol de cloruro de hidrógeno es 0,25 moles, es preferible usar oxígeno en una cantidad superior a la cantidad teórica, y más preferentemente, se usan de 0,25 a 2 moles de oxígeno por un mol de cloruro de hidrógeno. Cuando la cantidad de oxígeno es demasiado baja, la conversión de cloruro de hidrógeno puede disminuir. Cuando la cantidad de oxígeno es demasiado alta, puede ser difícil separar el cloro formado del oxígeno sin reaccionar.

En la presente invención, preferentemente, la capa rellena de catalizador se divide en al menos dos zonas de reacción, y el gas que contiene oxígeno se divide en al menos dos partes y se introduce en las zonas de reacción respectivas.

Un ejemplo de un método para la introducción del gas que contiene oxígeno dividiéndolo en partes es un método que comprende la introducción del volumen completo del gas que contiene cloruro de hidrógeno y una parte del gas que contiene oxígeno en la primera zona de reacción, y la introducción de la mezcla de reacción de la primera zona de reacción y el resto del gas que contiene oxígeno en la segunda zona de reacción. En el presente documento, la primera zona de reacción significa una zona de reacción en la que la materia prima gas se introduce en primer lugar, mientras que la segunda zona de reacción significa una zona de reacción en la que la materia prima gas se introduce posterior a la primera zona de reacción. La cantidad dividida del gas que contiene oxígeno, que se introduce en la primera zona de reacción, es del 5 al 90 %, preferentemente del 10 al 80 %, más preferentemente del 30 al 60 % en base al volumen total del gas que contiene oxígeno. Cuando esta cantidad dividida es demasiado baja, puede ser difícil controlar la temperatura en las zonas de reacción segunda y posterior.

El catalizador usado en la reacción de oxidación de acuerdo con la presente invención puede ser cualquier catalizador conocido que se use en la producción de cloro a través de la oxidación de cloruro de hidrógeno. Los ejemplos de dicho catalizador incluyen catalizadores que comprenden cloruro de cobre, cloruro de potasio y diversos compuestos como terceros compuestos, catalizadores que comprenden óxido de cromo, catalizadores que comprenden óxido de rutenio, etc. Entre ellos, son preferibles los catalizadores que comprenden óxido de rutenio, y son más preferibles los catalizadores que comprenden óxido de rutenio y óxido de titanio. Los catalizadores que comprenden óxido de rutenio se divulgan en los documentos JP-A-10-182104 y EP 936 184, y el catalizador que comprende óxido de rutenio y óxido de titanio se divulga en los documentos JP-A-10-194705 y JP-A10-338502. La cantidad de óxido de rutenio en el catalizador es preferentemente del 0,1 al 20 % en peso. Cuando la cantidad de óxido de rutenio es demasiado baja, la actividad catalítica puede ser baja y de este modo puede disminuir la conversión de cloruro de hidrógeno. Cuando la cantidad de óxido de rutenio es demasiado alta, el catalizador puede volverse demasiado caro.

La forma del catalizador puede ser cualquiera de las formas usadas de manera convencional tal como una partícula esférica, una bola cilíndrica, una forma extruida, una forma de anillo, una forma de panal o un gránulo que tiene un tamaño adecuado que se produce mediante la molienda de un material moldeado y el tamizado del mismo. El tamaño del catalizador es preferentemente 10 mm o menos. Cuando el tamaño del catalizador supera los 10 mm, la actividad catalítica puede deteriorarse. Aunque puede no limitarse el límite inferior del tamaño del catalizador, el tamaño del catalizador es de al menos 0,1 mm, dado que la pérdida de presión en la capa rellena de catalizador aumenta si el tamaño es demasiado pequeño. En el presente documento, el tamaño del catalizador significa un diámetro de una esfera en el caso de una partícula esférica, un diámetro de una sección trasversal en el caso de una bola cilíndrica, o el tamaño más largo de la sección transversal en el caso de otras formas.

En general, la cantidad (volumen) del catalizador usado se selecciona de modo que una relación del volumen a la velocidad de suministro de cloruro de hidrógeno en el estado normal (GHSV) sea de 10 a 20.000 h^{-1}.

La dirección del flujo de las materias primas en la zona de reacción no está limitada y puede emplearse la corriente ascendente o descendente.

La presión de reacción es normalmente de 0,1 a 5 MPa. La temperatura de reacción es preferentemente de 200 a 500 ºC, más preferentemente de 200 a 380 ºC. Cuando la temperatura de reacción es demasiado baja, puede disminuir la conversión de cloruro de hidrógeno. Cuando la temperatura de reacción es demasiado alta, puede volatilizarse el componente catalizador.

La zona de reacción que comprende la capa rellena de catalizador significa una zona que se rellena con esencialmente solo el catalizador, la mezcla de esencialmente el catalizador y un material inactivo para la dilución del catalizador, la mezcla de esencialmente el catalizador y un vehículo, o la mezcla de esencialmente el catalizador, un material inactivo para la dilución del catalizador y un vehículo. El material inactivo puede rellenarse en una o ambas de las partes superiores e inferiores de la zona de reacción que comprende la capa rellena de catalizador. Sin embargo, una capa rellena con tan solo el material inactivo no se considera como zona de reacción.

En el proceso de la presente invención, la velocidad lineal superficial del gas en la columna es de 0,70 a 3 m/s. De este modo, el foco de calor excesivo en la capa rellena de catalizador se suprime y la capa rellena de catalizador se usa eficazmente, de modo que se mantiene estable la actividad del catalizador y el cloro puede obtenerse de manera estable a un rendimiento alto. Por lo tanto, el coste del catalizador, el coste del equipo, el coste de la operación y la estabilidad y facilidad de la operación se mantienen a unos niveles razonables. En el presente documento, la velocidad lineal superficial del gas en la columna significa una relación de la velocidad total de suministro de todos los gases suministrados en la capa rellena de catalizador en el estado normal (0 ºC, 0,1 MPa) por el área de la sección transversal de un reactor tubular.

En la presente invención, es preferible llevar a cabo el proceso en el sistema de reacción de lecho fijo que tiene una zona de reacción que comprende al menos dos capas rellenas de catalizador en el reactor, dado que las capas rellenas de catalizador se usan eficazmente y de este modo el cloro se produce de manera estable en un alto rendimiento. Para formar al menos dos capas rellenas de catalizador, la capa rellena de catalizador en el reactor tubular se divide en al menos dos zonas de reacción a lo largo de la dirección del eje del reactor y los catalizadores que tienen actividades, composiciones y/o tamaños de partícula diferentes, se rellenan en al menos dos zonas de reacción respectivamente, o al menos dos partes del catalizador se diluyen con rellenos que consiste en el material inactivo y/o el vehículo a diferentes proporciones de dilución y se rellenan en al menos dos zonas de reacción respectivamente, o el catalizador y el catalizador que se diluye con los rellenos que consisten en el material inactivo y/o el vehículo se rellenan en al menos dos zonas de reacción respectivamente. En general, dos zonas de reacción sucesivas están directamente en contacto una con la otra, pero el material inactivo puede rellenarse entre las zonas de reacción. Sin embargo, la capa rellena con tan solo el material inactivo no se considera como zona de reacción.

A medida que el número de capas rellenas de catalizador divididas aumentan, las capas rellenas de catalizador pueden usarse más eficazmente. Desde el punto de vista industrial, el número de zonas de reacción es normalmente de 2 a 20, preferentemente de 2 a 8, más preferentemente de 2 a 4. Cuando el número de zonas de reacción es demasiado alto, los tipos de catalizadores rellenos pueden aumentar de modo que el proceso puede volverse menos económico.

En la presente invención, preferentemente, la capa rellena de catalizador se divide en al menos dos zonas de reacción, y la proporción de la primera zona de reacción es del 70 % en volumen o menos, más preferentemente del 30 % en volumen o menos. Más preferentemente, las zonas de reacción se rellenan con esencialmente solo el catalizador, la mezcla de esencialmente el catalizador y el material inactivo, la mezcla de esencialmente el catalizador y el vehículo, o la mezcla de esencialmente el catalizador, el material inactivo y el vehículo de modo que la proporción de la primera zona de reacción es del 70 % en volumen o menos, más preferentemente del 30 % en volumen o menos y la temperatura en la segunda zona de reacción es normalmente al menos 5 ºC más alta, preferentemente al menos 10 ºC más alta que en la primera zona de reacción; o que la proporción de la primera zona de reacción es del 70 % en volumen o menos, más preferentemente del 30 % en volumen o menos y la actividad en la segunda zona de reacción es normalmente al menos 1,1 veces más alta, preferentemente al menos 1,5 veces más alta que en la primera zona de reacción; o que la proporción de la primera zona de reacción es del 70 % en volumen o menos, más preferentemente del 30 % en volumen o menos, la temperatura en la segunda zona de reacción es normalmente al menos 5 ºC más alta, preferentemente al menos 10 ºC más alta que en la primera zona de reacción y la actividad en la segunda zona de reacción es normalmente al menos 1,1 veces más alta, preferentemente al menos 1,5 veces más alta que en la primera zona de reacción. En el presente documento, la actividad en la zona de reacción (mol de HCl/ml de la zona de reacción·min) significa un valor obtenido dividiendo el producto de la actividad de la reacción del cloruro de hidrógeno por una unidad de peso del catalizador y una unidad de tiempo (mol de HCl/g de catalizador·min) y la cantidad de catalizador relleno (g de catalizador) por el volumen de la zona de reacción (ml de la zona de reacción). La actividad de la reacción de cloruro de hidrógeno por una unidad de peso del catalizador y una unidad de tiempo se calcula de la cantidad de cloro generado cuando el cloruro de hidrógeno y el oxígeno se hacen reaccionar suministrando 0,5 moles de oxígeno por 1 mol de cloruro de hidrógeno a una relación de volumen de catalizador a velocidad de suministro del cloruro de hidrógeno en el estado normal (0 ºC, 0,1 MPa) en el intervalo entre 4.400 y 4.800 h^{-1}, a una presión de reacción de 0,1 MPa a una temperatura de reacción de 280 ºC.

En la primera zona de reacción, la velocidad de reacción es alta debido a las concentraciones de los reactivos, es

decir, el cloruro de hidrógeno y el oxígeno son altos. Por lo tanto, en el caso de, por ejemplo, una reacción en lecho fijo con un sistema de intercambio de calor usando una camisa, el foco de calor se genera en el lado de la entrada de la primera zona de reacción. Por otro lado, la temperatura a la salida de la primera zona de reacción está cerca de la temperatura del medio de calentamiento. Cuando la proporción de la primera zona de reacción supera el 70 % en volumen, una parte que tiene una temperatura cercana a la del medio de calentamiento en la camisa aumenta, y de este modo el catalizador no puede usarse eficazmente.

En la presente invención, la capa rellena de catalizador se divide en al menos dos zonas de reacción a lo largo de la dirección del eje del reactor, y las zonas de reacción se rellenan preferentemente con esencialmente solo el catalizador, la mezcla de esencialmente el catalizador y el material inactivo, la mezcla de esencialmente el catalizador y el vehículo, o la mezcla de esencialmente el catalizador, el materia inactivo y el vehículo de modo que la conductividad térmica se vuelve más alta en la primera zona de reacción, más preferentemente, de modo que la conductividad térmica en las zonas de reacción disminuye sucesivamente de la primera zona de reacción a la última zona de reacción a lo largo de la dirección del flujo de gas.

En el presente documento, la última zona de reacción significa una zona de reacción en la que la materia prima gas se suministra finalmente. La conductividad térmica de la zona de reacción significa la de los materiales rellenos en la zona reacción.

En la zona de reacción en el lado de la entrada de la materia prima, la velocidad de reacción es alta y la cantidad de calor generado por la reacción de oxidación es grande, debido a que las concentraciones de cloruro de hidrógeno y oxígeno son altas. Por lo tanto, el foco de calor excesivo puede suprimirse cuando el catalizador que tiene la conductividad térmica relativamente alta se rellena en la zona(s) de reacción en el lado de la entrada.

En la presente invención, la capa rellena de catalizador se divide en al menos dos zonas de reacción a lo largo de la dirección del eje del reactor, y las zonas de reacción se rellenan preferentemente con esencialmente solo el catalizador, la mezcla de esencialmente el catalizador y el material inactivo, la mezcla de esencialmente el catalizador y el vehículo, o la mezcla de esencialmente el catalizador, el material inactivo y el vehículo de modo que las actividades de las zonas de reacción aumentan sucesivamente de la primera zona de reacción a la última zona de reacción a lo largo de la dirección del flujo de gas. De este modo, la diferencia de temperatura entre las zonas de reacción adyacentes disminuye y por lo tanto la operación pueda mantenerse estable fácilmente.

En la presente invención, la capa rellena de catalizador se divide en al menos dos zonas de reacción a lo largo de la dirección del eje del reactor, y las zonas de reacción se rellenan preferentemente con esencialmente solo el catalizador, la mezcla de esencialmente el catalizador y el material inactivo, la mezcla de esencialmente el catalizador y el vehículo, o la mezcla de esencialmente el catalizador, el material inactivo y el vehículo de modo que la actividad de la última zona de reacción es más alta que la de la zona de reacción inmediatamente anterior a la última zona de reacción y el foco de calor en la última zona de reacción se hace más bajo que en la zona de reacción inmediatamente anterior a la última zona de reacción. Cuando la actividad de la última zona de reacción es más baja que la de la zona de reacción inmediatamente anterior a la última zona de reacción, y el foco de calor en la última zona de reacción es más alto que en la zona de reacción inmediatamente anterior a la última zona de reacción, la conversión de cloruro de hidrógeno puede disminuir debido a la composición química del equilibrio, dado que la reacción para convertir el cloruro de hidrógeno a cloro y agua a través de la oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno es una reacción de equilibrio.

En la presente invención, la capa rellena de catalizador se divide en al menos dos zonas de reacción a lo largo de la dirección del eje del reactor, y la temperatura del gas a la salida de la última zona de reacción está preferentemente en el intervalo entre 200 y 350 ºC, más preferentemente en el intervalo entre 200 y 320 ºC. Cuando la temperatura del gas a la salida de la última zona de reacción supera los 350 ºC, la conversión de cloruro de hidrógeno puede disminuir debido a la composición química del equilibrio, dado que la reacción para convertir cloruro de hidrógeno a cloro y agua a través de la oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno es una reacción de equilibrio.

En la presente invención, la temperatura de las zonas de reacción que comprenden la capa rellena de catalizador se controla preferentemente con un sistema de intercambio de calor, dado que el calor de la reacción se retira satisfactoriamente y se mantienen la estabilidad y facilidad de la operación. En el presente documento, el sistema de intercambio de calor significa un sistema que proporciona una camisa fuera del reactor tubular, que se rellena con el catalizador para retirar el calor de reacción generado por la reacción con un medio de calentamiento en la camisa. Con el sistema de intercambio de calor, la temperatura en la zona de reacción que comprende la capa rellena de catalizador en el reactor puede controlarse con el medio de calentamiento en la camisa. En el proceso industrial, puede usarse un reactor multitubular de lecho fijo con un tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubos, en el que los reactores tubulares, que se disponen en serie y que tienen las zonas de reacción que comprenden la capa rellena de catalizador, se disponen en paralelo, y se proporciona una camisa alrededor de los reactores tubulares. Además del sistema de intercambio de calor, puede usarse un sistema de horno eléctrico, pero tiene el problema de que el control de la temperatura en la zona(s) de reacción es difícil.

Los ejemplos del medio de calentamiento incluyen sales fundidas, vapor de agua, compuestos orgánicos, metales

fundidos, etc. Entre ellos, es preferible la sal fundida o el vapor de agua desde el punto de vista de la estabilidad térmica y la facilidad de manipulación, y la sal fundida es más preferible desde el punto de vista de una buena estabilidad térmica. El metal fundido es caro y difícil de manejar. Los ejemplos de la composición de sal fundida incluyen la mezcla del 50 % en peso de nitrato de potasio y el 50 % en peso de nitrato de sodio, la mezcla del 53 % en peso de nitrato de potasio, 40 % en peso de nitrito de sodio y 7 % de peso de nitrato de sodio, etc. Los ejemplos de los compuestos orgánicos incluyen DOWTHERM A (mezcla de óxido de difenilo y difenilo), etc.

En la presente invención, preferentemente la temperatura de las zonas de reacción que comprenden la capa rellena de catalizador se controla con al menos dos sistemas de control de temperatura independientes, debido a que la capa rellena de catalizador se usa eficazmente de manera que el cloro pueda obtenerse a un alto rendimiento. Para este fin, pueden usarse los siguientes métodos:

la capa rellena de catalizador se divide en al menos dos zonas de reacción a lo largo de la dirección del eje del reactor y las temperaturas de las zonas de reacción se controlan con el sistema de intercambio de calor y un sistema de control de la temperatura además del sistema de intercambio de calor; se proporcionan camisas distintas en al menos dos zonas de reacción y los medios de calentamiento se distribuyen de manera independiente en las distintas camisas para controlar las temperaturas de las zonas de reacción; o una camisa se divide en al menos dos secciones con divisiones y los medios de calentamiento se distribuyen de manera independiente en las secciones divididas para controlar las temperaturas de las zonas de reacción; o la combinación de estos métodos. Las divisiones pueden fijarse directamente a los reactores tubulares mediante soldadura, aunque se puede dejar un espacio entre cada división y el reactor tubular a un grado en el que los medios de calentamiento esencialmente puedan distribuirse de manera independiente. El medio de calentamiento en la camisa se hace fluir preferentemente desde la parte inferior a la parte superior de la camisa de modo que el medio no tiene cavitación en el mismo. A medida que el número de zonas de reacción de las que la temperatura se controla independientemente aumenta, las zonas de reacción se usan más eficazmente. En el funcionamiento comercial, el número de zonas de reacción normalmente es de 2 a 20, preferentemente de 2 a 8, más preferentemente de 2 a 4. Cuando el número de zonas de reacción se controla por temperatura, el número de aparatos usados para el control de la temperatura aumenta, lo que puede ser una desventaja desde un punto de vista económico.

En la presente invención, la capa rellena de catalizador se divide en al menos dos zonas de reacción a lo largo de la dirección del eje del reactor y el control de la temperatura de todas las zonas de reacción se lleva a cabo preferentemente con el sistema de intercambio de calor, debido a que el calor de reacción se retira satisfactoriamente y se mantienen la estabilidad y facilidad de la operación.

El diámetro interno del reactor tubular normalmente es de 10 a 50 mm, preferentemente de 10 a 40 mm, más preferentemente de 10 a 30 mm. Cuando el diámetro interno del reactor tubular es demasiado pequeño, puede requerirse un número excesivo de reactores tubulares para alcanzar el rendimiento satisfactorio de cloruro de hidrógeno con un aparato de reacción a escala industrial. Cuando el diámetro interno del reactor tubular es demasiado grande, el foco de calor excesivo puede formarse en la capa rellena de catalizador.

La relación del diámetro interno (D) del reactor tubular al tamaño (d) del catalizador (D/d) es normalmente de 5/1 a 100/1, preferentemente de 5/1 a 50/1, más preferentemente de 5/1 a 20/1. Cuando la relación D/d es demasiado pequeña, el foco de calor excesivo puede formarse en la capa rellena de catalizador, o puede requerirse un número excesivo de reactores tubulares para alcanzar el rendimiento satisfactorio de cloruro de hidrógeno con un aparato de reacción a escala industrial. Cuando esta relación es demasiado grande, el foco de calor excesivo puede formarse en la capa rellena de catalizador, o puede aumentar la pérdida de presión en la capa rellena de catalizador.

Ejemplos

La presente invención se ilustrará mediante los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1

Como reactor, se usó un reactor de lecho fijo, que consistía en un reactor tubular de níquel (con un tubo de cubierta para la medición de la temperatura que tenía un diámetro externo de 5 mm) que tenía un diámetro interno de 18 mm y una longitud de 1 m y se equipó con una camisa usando una sal fundida (nitrato de potasio/nitrito de sodio = 1/1 en peso) como medio de calentamiento. En el reactor tubular, se rellenaron 99,4 g (100 ml) de un catalizador esférico que comprendía óxido de rutenio al 6,6 % en peso soportado en un cristal de anatasa de TiO_2 que tenía un diámetro de 1 a 2 mm para formar una capa rellena de catalizador. En las partes superiores e inferiores de la capa rellena de catalizador, se llenaron 238 g y 164 g de esferas de α-Al_2O_3 que tenían un diámetro de 2 mm (SSA 995 fabricadas por NIKKATO Co., Ltd.), respectivamente. El catalizador anterior se produjo de acuerdo con el método descrito en el documento JP-A-10-338502, y se volvió a usar después de que se hubiera usado durante 890 horas.

El cloruro de hidrógeno (cloruro de hidrógeno: 99 % en volumen o más) y el oxígeno (oxígeno: 99 % en volumen) se suministraron a un caudal de 9,4 l/min (estado normal) y 4,7 l/min (estado normal) respectivamente y se calentaron

en un tubo precalentado de níquel que tenían un diámetro interno de 30 mm (con un tubo de cubierta para la medición de la temperatura con un diámetro externo de 6 mm), que se calentó a 380 ºC con un horno eléctrico, mientras que el agua se suministró a una velocidad de 0,756 g/min en un tubo precalentado de acero inoxidable que tenía un diámetro interno de 2 mm para generar vapor de agua. Después, la mezcla precalentada de cloruro de hidrógeno y oxígeno y el vapor de agua se mezclaron, y se hicieron fluir hacia abajo desde la parte superior a la parte inferior del reactor tubular. La relación molar de cloruro de hidrógeno:oxígeno:agua era de 10:5:1, y la GHSV era de 5.639 h^{-1}, y la velocidad lineal superficial del gas era de 1,1 m/s.

La temperatura de la sal fundida en la camisa era de 336 ºC, la temperatura de reacción en la capa de catalizador era de 337 ºC a la entrada, de 356 ºC a la salida, y de 368 ºC en el foco de calor. En este caso, la presión a la entrada del reactor tubular era de 0,12 MPa-G. El gas de salida se recogió en una solución acuosa de yoduro de potasio de manera que se absorbieron en la solución el cloro generado, el cloruro de hidrógeno sin reaccionar y el agua generada. Después, la cantidad de cloro generada y la cantidad de cloruro de hidrógeno sin reaccionar se midieron con la yodometría y la titulación de neutralización, respectivamente. La conversión del cloruro de hidrogeno a cloro era de 21,5 %.

Ejemplo comparativo 1

La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la cantidad de catalizador se cambió a 48,1 g (49 ml), y el cloruro de hidrógeno, oxígeno y agua se suministraron a velocidades de 4,7 l/min, 2,4 l/min y 0,378 g/min, respectivamente. La relación molar de cloruro de hidrógeno:oxígeno:agua era 10:5:1, la GHSV era de 5.761 h^{-1} y la velocidad lineal superficial del gas era de 0,54 m/s.

La temperatura de la sal fundida era de 336 ºC, pero la temperatura del foco de calor en la capa de catalizador superó los 380 ºC y por lo tanto no se pudo controlar.

Ejemplo comparativo 2

La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la cantidad de catalizador se cambió a 18,8 g (20 ml), y el cloruro de hidrógeno, oxígeno y agua se suministraron a velocidades de 1,9 l/min, 0,9 l/min y 0,151 g/min, respectivamente. La relación molar de cloruro de hidrógeno:oxígeno:agua era de 10:5:1, la GHSV era de 5.724 h^{-1} y la velocidad lineal superficial del gas era de 0,22 m/s.

La temperatura de la sal fundida era de 336 ºC, pero la temperatura del foco de calor en la capa de catalizador superó los 380 ºC y por lo tanto no se pudo controlar.

Efectos de la invención

Como se ha explicado anteriormente, de acuerdo con la presente invención, el foco de calor excesivo en la capa rellena de catalizador se suprime y por lo tanto la capa rellena de catalizador puede usarse eficazmente en el proceso para la producción de cloro que comprende la oxidación de cloruro de hidrógeno en un gas que contiene cloruro de hidrógeno con un gas que contiene oxígeno. Por lo tanto, la actividad del catalizador se mantiene estable, y el cloro puede obtenerse de manera estable a un alto rendimiento. Por lo tanto, el proceso de la presente invención es un proceso ventajoso para la producción de cloro desde el punto de vista del coste del catalizador, el coste del equipo, el coste de operación, y la estabilidad y facilidad de la operación.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de cloro que comprende la etapa de oxidación del cloruro de hidrógeno en un gas que contiene cloruro de hidrógeno con un gas que contiene oxígeno en un sistema de reacción de lecho fijo que tiene una zona de reacción que comprende una capa rellena de catalizador, en el que una velocidad lineal superficial del gas es de 0,70 a 3 m/s.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la oxidación se lleva a cabo con un sistema de reacción de lecho fijo que comprende al menos dos zonas de reacción que comprenden una capa rellena de catalizador.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la proporción de la primera zona de reacción, en la que las materias primas se suministran en primer lugar, es del 70 % en volumen o menos en base al volumen total de dichas al menos dos zonas de reacción.

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que una temperatura en la segunda zona de reacción, a la que las materias primas se suministran cerca de la primera zona de reacción, es al menos 5 ºC más alta que en la primera zona de reacción.

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que una actividad en la segunda zona de reacción es al menos 1,1 veces más alta que en la primera zona de reacción.

6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que las zonas de reacción se rellenan con esencialmente solo el catalizador, una mezcla de esencialmente el catalizador y un material inactivo, una mezcla de esencialmente el catalizador y un vehículo, o una mezcla de esencialmente el catalizador, el material inactivo y el vehículo, de modo que la conductividad térmica se vuelva la más alta en la primera zona de reacción.

7. El proceso de acuerdo por la reivindicación 2, en el que las zonas de reacción se rellenan con esencialmente solo el catalizador, una mezcla de esencialmente el catalizador y un material inactivo, una mezcla de esencialmente el catalizador y un vehículo, o una mezcla de esencialmente el catalizador, el material inactivo y el vehículo de modo que la conductividad térmica en las zonas de reacción disminuye sucesivamente de la primera zona de reacción a la última zona de reacción a la que las materias primas se suministran por último, a lo largo de la dirección del flujo de gas.

8. El proceso de acuerdo por la reivindicación 2, en el que las zonas de reacción se rellenan con esencialmente solo el catalizador, una mezcla de esencialmente el catalizador y un material inactivo, una mezcla de esencialmente el catalizador y un vehículo, o una mezcla de esencialmente el catalizador, el material inactivo y el vehículo de modo que las actividades de las zonas de reacción disminuyen sucesivamente desde la primera zona de reacción a la última zona de reacción a lo largo de la dirección del flujo de gas.

9. El proceso de acuerdo por la reivindicación 2, en el que las zonas de reacción se rellenan con esencialmente solo el catalizador, una mezcla de esencialmente el catalizador y un material inactivo, una mezcla de esencialmente el catalizador y un vehículo, o una mezcla de esencialmente el catalizador, el material inactivo y el vehículo de modo que la actividad de la última zona de reacción es más grande que la de la zona de reacción inmediatamente anterior a la última zona de reacción, y el foco de calor en la última zona de reacción se hace más pequeño que en la zona de reacción inmediatamente anterior a la última zona de reacción.

10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que una temperatura del gas a la salida de la última zona de reacción está en el intervalo entre 200 y 350 ºC.

11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura de las zonas de reacción que comprenden la capa rellena de catalizador se controla con un sistema de intercambiado de calor.

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura de las zonas de reacción que comprenden la capa rellena de catalizador se controla con al menos dos sistemas de control de temperatura independientes.

13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el volumen del gas que contiene oxígeno se divide y se suministra en las zonas de reacción.