

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 501**

51 Int. Cl.:

B01J 23/14 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C01B 7/04 (2006.01)
B01J 23/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2011 PCT/EP2011/064370**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2012 WO12025483**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2011 E 11754633 (3)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 2608879**

54 Título: **Catalizador y procedimiento para la preparación de cloro mediante oxidación en fase gaseosa**

30 Prioridad:

25.08.2010 DE 102010039735

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.01.2020

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 739 501 T3

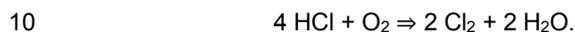
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

DESCRIPCIÓN

Catalizador y procedimiento para la preparación de cloro mediante oxidación en fase gaseosa

5 La invención parte de procedimientos conocidos para la preparación de cloro mediante oxidación en fase gaseosa catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno, en la que el catalizador comprende dióxido de estaño como soporte y al menos un compuesto de rutenio que contiene halógeno y/u oxígeno. La invención se refiere a la calcinación del dióxido de estaño antes de la aplicación del material catalíticamente activo, a una composición de catalizador y a su uso.

El procedimiento desarrollado por Deacon en 1868 de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno en una reacción de equilibrio exotérmica estaba en el inicio de la química técnica del cloro:



15 Sin embargo, mediante la electrolisis de cloroálcalis se colocó considerablemente en un segundo plano el procedimiento de Deacon. Casi toda la producción de cloro se realizó mediante electrolisis de soluciones acuosas de cloruro de sodio [Ullmann Encyclopedia of industrial chemistry, séptima edición, 2006]. Sin embargo, el atractivo del procedimiento de Deacon crece de nuevo recientemente, dado que la demanda de cloro mundial crece más fuertemente que la demanda de solución de hidróxido de sodio. A este desarrollo le conviene el procedimiento para la preparación de cloro mediante oxidación de cloruro de hidrógeno, que está desacoplado de la producción de solución de hidróxido de sodio. Además se produce cloruro de hidrógeno en grandes cantidades por ejemplo en reacciones de fosgenación, por ejemplo en la producción de isocianato, como producto de acoplamiento.

20 La oxidación de cloruro de hidrógeno para dar cloro es una reacción de equilibrio. La posición del equilibrio se desplaza con temperatura creciente a favor del producto final deseado. Por tanto es ventajoso usar catalizadores con actividad lo más alta posible, que puedan desarrollar la reacción a baja temperatura.

25 Como estado de la técnica actual se usan para la oxidación de HCl catalizadores a base de rutenio. Los primeros catalizadores para la oxidación de cloruro de hidrógeno con el componente catalíticamente activo, rutenio, se describieron ya en 1965 en el documento DE 1 567 788, en este caso partiendo de RuCl₃ por ejemplo soportado sobre dióxido de silicio y óxido de aluminio. Otros catalizadores a base de rutenio con la masa activa de óxido de rutenio o óxido mixto de rutenio y como material de soporte distintos óxidos, tal como por ejemplo dióxido de titanio, dióxido de zirconio, etc. se describieron en los documentos DE-A 197 48 299, DE-A 197 34412 y EP 0 936 184 A2.

30 Además, los documentos WO 2007/134772 A1 y WO 2007/134721 A1 divulgan sistemas de catalizador a base de rutenio, que están soportados sobre dióxido de estaño y su actividad se retira de manera unívoca del estado de la técnica anterior.

35 Un inconveniente de los sistemas de catalizador reivindicados en los documentos WO 2007/134772 A1 y WO 2007/134721 A1 es sin embargo que en las condiciones de reacción de la oxidación en fase gaseosa de HCl se descarga estaño, probablemente en forma del compuesto volátil SnCl₄, del material de soporte. Esto es negativo en particular para la vida útil de los catalizadores, dado que la estabilidad mecánica se reduce paulatinamente mediante la pérdida de estaño progresiva. A esto hay que añadir que el cloruro de estaño descargado debe separarse del producto. Como consecuencia de esto existe una necesidad de un procedimiento que eleve la estabilidad química de los catalizadores conocidos por los documentos WO 2007/134772 A1 y WO 2007/134721 A1 frente a la descarga de estaño, sin alterar su actividad considerada.

40 El objetivo de la presente invención consiste por tanto en elevar la estabilidad química de los catalizadores conocidos por los documentos WO 2007/134772A1 y WO 2007/134721 A1 frente a la descarga de estaño, sin alterar su actividad considerada. El objetivo se soluciona mediante una calcinación del componente de soporte que contiene dióxido de estaño antes de la aplicación del material catalíticamente activo.

45 Sorprendentemente se encontró ahora que mediante la calcinación dirigida del soporte que contiene dióxido de estaño antes de la aplicación del material catalíticamente activo puede elevarse tanto la estabilidad química del catalizador en las condiciones de reacción de la oxidación en fase gaseosa de HCl como también la actividad.

50 Es objeto de la invención una composición de catalizador que comprende al menos dióxido de estaño como material de soporte y al menos un compuesto que contiene rutenio como material catalíticamente activo, caracterizada porque el material de soporte antes de la aplicación del material catalíticamente activo se ha sometido a una calcinación en presencia de gases oxidantes, en particular en presencia de aire a una temperatura de al menos 450 °C.

De acuerdo con la invención se usa dióxido de estaño como soporte del componente catalíticamente activo. En la que dióxido de estaño se encuentra en más del 90 %, preferentemente completamente, en la estructura de casiterita.

- Otro objeto de la invención es también un procedimiento para la preparación de cloro mediante oxidación en fase gaseosa catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno en un catalizador sólido, en el que el catalizador comprende al menos dióxido de estaño como material de soporte y al menos un compuesto que contiene rutenio como material catalíticamente activo, caracterizado porque el catalizador presenta la composición de acuerdo con la invención mencionada anteriormente y el material de soporte antes de la aplicación del material catalíticamente activo se calcina en presencia de gases oxidantes, en particular en presencia de aire, a una temperatura de al menos 450 °C.
- De acuerdo con la invención se usa como componente catalíticamente activo al menos un compuesto que contiene rutenio. A este respecto se trata en particular de un haluro de rutenio, hidróxido de rutenio, óxido de rutenio, oxihaluro de rutenio y/o rutenio en forma metálica.
- Se prefiere una composición de catalizador, en la que el compuesto de rutenio es un compuesto de rutenio que contiene halógeno y/u oxígeno.
- Preferentemente se usa como componente catalíticamente activo un compuesto de rutenio que contiene halógeno. A este respecto se trata por ejemplo de un compuesto en el que halógeno está unido a un átomo de rutenio de iónicamente a de manera covalentemente polarizada.
- El halógeno en el compuesto de rutenio que contiene halógeno preferente se selecciona preferentemente del grupo que está constituido por cloro, bromo y yodo. Se prefiere especialmente cloro.
- El compuesto de rutenio que contiene halógeno incluye aquéllos que están constituidos exclusivamente por halógeno y rutenio. Se prefieren sin embargo aquéllos que contienen tanto oxígeno como también halógeno, en particular cloro o bien cloruro. Se prefiere especialmente una composición de catalizador, en la que el compuesto de rutenio catalíticamente activo se selecciona de la serie: cloruro de rutenio, oxiclورو de rutenio y una mezcla de cloruro de rutenio y óxido de rutenio y en particular un compuesto de oxiclورو de rutenio.
- De manera especialmente preferente se usa como especie catalíticamente activa al menos un compuesto de oxiclورو de rutenio. Un compuesto de oxiclورو de rutenio en el sentido de la invención es un compuesto en el que tanto oxígeno como también cloro se encuentran unidos a rutenio de iónicamente a de manera covalentemente polarizada. Un compuesto de este tipo presenta por tanto la composición general RuO_xCl_y . Preferentemente pueden encontrarse distintos compuestos de oxiclورو de rutenio de este tipo uno junto a otro en el catalizador. Ejemplos de compuestos de oxiclورو de rutenio especialmente preferentes definidos incluyen en particular las siguientes composiciones: Ru_2Cl_4 , $RuOCl_2$, Ru_2OCl_5 y Ru_2OCl_6 .
- En un procedimiento especialmente preferente es el compuesto de rutenio que contiene halógeno un compuesto mixto que corresponde a la fórmula general $RuCl_xO_y$, en la que x significa un número de 0,8 a 1,5 e y significa un número de 0,7 a 1,6.
- El compuesto de oxiclورو de rutenio catalíticamente activo en el sentido de la invención puede obtenerse preferentemente mediante un procedimiento que comprende en primer lugar la aplicación de una solución o suspensión en particular acuosa de al menos un compuesto de rutenio que contiene halógeno sobre el soporte calcinado que contiene dióxido de estaño y la separación del disolvente. Otros procedimientos concebibles incluyen la cloración de compuestos de rutenio que no contienen cloro, tal como hidróxidos de rutenio antes o tras el calentamiento del compuesto de rutenio sobre el soporte.
- Un procedimiento preferente incluye la aplicación de una solución acuosa de $RuCl_3$ sobre el soporte.
- Preferentemente, la temperatura durante la calcinación del material de soporte antes de la aplicación del material catalíticamente activo asciende a al menos 700 °C, de manera especialmente preferente a de 700 °C a 1100 °C. La duración de la calcinación del material de soporte antes de la aplicación del material catalíticamente activo asciende preferentemente a de 0,5 h a 10 h, de manera especialmente preferente a de 1 h a 6 h. Los gases oxidantes durante la calcinación del material de soporte antes de la aplicación del material catalíticamente activo contienen preferentemente oxígeno en el intervalo del 10 % en volumen al 50 % en volumen, de manera especialmente preferente del 15 % al 25 % en volumen.
- Si se realiza la calcinación del material de soporte antes de la aplicación del material catalíticamente activo a temperaturas demasiado altas (por ejemplo > 1500 °C) o durante demasiado tiempo a temperaturas adecuadas, entonces si bien se eleva también la estabilidad química, sin embargo mediante sinterización probablemente se reduce de manera progresiva también la superficie BET y acompañando a esto la actividad del catalizador producido.
- Tras la aplicación del compuesto de rutenio se realiza en general una etapa de secado, de manera conveniente en presencia de oxígeno o bien aire, para permitir al menos parcialmente una conversión en los compuestos de oxiclورو de rutenio preferentes. Para evitar una conversión de los compuestos de oxiclورو de rutenio preferentes en óxidos de rutenio, debía realizarse el secado preferentemente a menos de 280 °C, en particular a al menos 80 °C, de manera especialmente preferente al menos 100 °C. La duración del secado asciende preferentemente a de 10 min a 6 h. Los catalizadores pueden secarse con presión normal o preferentemente con presión reducida.

- Un procedimiento preferente está caracterizado porque el catalizador puede obtenerse debido a que un soporte que contiene dióxido de estaño, calcinado antes de la aplicación del material activo se carga con un compuesto de rutenio que contiene halógeno y se calcina a una temperatura de al menos 200 °C, preferentemente al menos 240 °C, de manera especialmente preferente al menos de 250 °C a 650 °C, en particular en una atmósfera que contiene oxígeno, de manera especialmente preferente con aire. La duración de calcinación asciende preferentemente a de 30 min a 24 h.
- En un procedimiento especialmente preferente, la proporción del rutenio del compuesto de rutenio catalíticamente activo en relación con toda la composición de catalizador, en particular tras la calcinación, asciende a del 0,5 % al 5 % en peso, preferentemente a del 1,0 % al 4 % en peso, de manera especialmente preferente a del 1,5 % al 3 % en peso.
- Si se quieren preparar como especie catalíticamente activa compuestos de halógeno-rutenio que no contengan oxígeno, entonces puede secarse con exceso de oxígeno también a temperaturas más altas.
- Preferentemente, el catalizador puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende la aplicación de una solución o suspensión acuosa de al menos un compuesto de rutenio que contiene halógeno sobre el componente de soporte que contiene dióxido de estaño calcinado y el posterior secado a menos de 280 °C, y posterior activación en las condiciones de la oxidación en fase gaseosa de cloruro de hidrógeno, en la que tiene lugar una amplia conversión en los oxiclорuros de rutenio. Cuanto más tiempo se realice el secado en presencia de oxígeno, más oxiclорuro se forma.
- En una variante especialmente preferente se aplica sobre el soporte un compuesto de rutenio que contiene oxígeno. A este respecto se trata de un compuesto en el que oxígeno está unido a un átomo de rutenio de iónicamente a de manera covalentemente polarizada. Este compuesto se prepara mediante la aplicación de una solución o suspensión acuosa de al menos un compuesto de rutenio que contiene haluro sobre el dióxido de estaño calcinado y la posterior precipitación por medio de un compuesto alcalino para dar hidróxido de rutenio y eventualmente la calcinación del producto precipitado.
- La precipitación puede realizarse de manera alcalina con formación directa del compuesto de rutenio que contiene oxígeno. Ésta puede realizarse también de manera reductora con formación primaria de rutenio metálico, que se calcina a continuación con alimentación de oxígeno, formándose el compuesto de rutenio que contiene oxígeno.
- Un procedimiento preferente incluye la aplicación mediante impregnación, empapamiento etc. de una solución acuosa de RuCl_3 sobre el componente de soporte que contiene dióxido de estaño calcinado.
- Tras la aplicación del compuesto de rutenio que contiene haluro se realiza en general una etapa de precipitación y una etapa de secado o de calcinación, que se realiza de manera conveniente en presencia de oxígeno o bien aire a temperaturas de hasta 650 °C.
- De manera especialmente preferente puede aplicarse el componente catalítico, es decir el compuesto que contiene rutenio por ejemplo mediante impregnación en húmedo y con empapado de un soporte con compuestos de partida adecuados presentes en solución o compuestos de partida en forma líquida o coloidal, procedimiento de precipitación y co-precipitación, así como intercambio de iones y revestimiento en fase gaseosa (CVD, PVD) sobre el soporte.
- Los catalizadores de acuerdo con la invención para la oxidación de cloruro de hidrógeno se caracterizan por una alta actividad y una alta estabilidad a bajas temperaturas.
- Preferentemente se usa, tal como se ha descrito ya anteriormente, la nueva composición de catalizador en el procedimiento catalítico conocido como proceso de Deacon. Según esto se oxida cloruro de hidrógeno con oxígeno en una reacción de equilibrio exotérmica para dar cloro, produciéndose vapor de agua. La temperatura de reacción asciende habitualmente a de 180 a 500 °C, de manera especialmente preferente a de 200 a 450 °C, en particular preferentemente a de 250 a 420 °C, la presión de reacción habitual asciende a de 100 a 2.500 kPa, preferentemente a de 120 a 2.000 kPa, de manera especialmente preferente a de 150 a 1.700 kPa, de manera muy especialmente preferente a de 200 a 1.500 kPa. Dado que se trata de una reacción de equilibrio, es conveniente trabajar a temperaturas a ser posible bajas, a las que el catalizador presenta aún una actividad suficiente. Además es conveniente usar oxígeno en cantidades sobreestequiométricas para dar cloruro de hidrógeno. Es habitual por ejemplo un exceso de oxígeno de dos a cuatro veces. Dado que no pueden temerse pérdidas de selectividad, puede ser económicamente ventajoso trabajar con presión relativamente alta y de manera correspondiente a esto con tiempo de permanencia más largo en comparación con presión normal.
- Los catalizadores adecuados pueden contener de manera complementaria al compuesto de rutenio también compuestos de otros metales o metales nobles, por ejemplo oro, paladio, platino, osmio, iridio, plata, cobre, cromo o renio.
- La oxidación de cloruro de hidrógeno catalítica puede realizarse preferentemente de manera adiabática o de manera isotérmica o aproximadamente de manera isotérmica, de manera discontinua, preferentemente sin embargo de

- manera continua como procedimiento de lecho fluidizado o de lecho sólido, preferentemente como procedimiento de lecho sólido, de manera especialmente preferente de manera adiabática a una temperatura del reactor de 180 a 500 °C, preferentemente de 200 a 450 °C, de manera especialmente preferente de 250 a 420 °C y un presión de 100 a 2.500 kPa (1000 a 25000 hPa), preferentemente de 120 a 2.000 kPa, de manera especialmente preferente de 150 a 1.700 kPa y en particular preferentemente de 200 a 1.500 kPa.
- Los aparatos de reacción habituales en los que se realiza la oxidación de cloruro de hidrógeno catalítica, son reactores de lecho sólido o de lecho fluidizado. La oxidación de cloruro de hidrógeno catalítica puede realizarse preferentemente también en múltiples etapas.
- En la conducción de procedimiento adiabática, la conducción de procedimiento isotérmica o aproximadamente isotérmica, preferentemente sin embargo en la conducción de procedimiento adiabática, pueden usarse también varios reactores, en particular de 2 a 10, preferentemente de 2 a 6, conectados en serie con enfriamiento intermedio. El cloruro de hidrógeno puede añadirse o bien completamente junto con el oxígeno delante del primer reactor o de manera distribuida a través de los distintos reactores. Esta conexión en serie de los reactores individuales puede reunirse también en un aparato.
- Otra forma de realización preferente de un dispositivo adecuado para el procedimiento consiste en que se usa un apilamiento de catalizador estructurado, en el que aumenta la actividad de catalizador en dirección de flujo. Una estructuración de este tipo del apilamiento de catalizador puede realizarse mediante distinto empapamiento de los soportes de catalizador con masa activa o mediante distinta dilución del catalizador con un material inerte. Como material inerte pueden usarse por ejemplo anillos, cilindros o esferas de dióxido de titanio, dióxido de zirconio o sus mezclas, óxido de aluminio, esteatita, material cerámico, vidrio, grafito o acero inoxidable. En el caso del uso preferente de cuerpos moldeados de catalizador debía tener el material inerte preferentemente dimensiones externas similares.
- Como cuerpo moldeado de catalizador son adecuados cuerpos moldeados con formas discretionales, prefiriéndose comprimidos, anillos, cilindros, estrellas, ruedas de carro o esferas, prefiriéndose especialmente anillos, cilindros, esferas o cadenas de estrellas como forma. Se prefiere la forma de esfera. El tamaño de los cuerpos moldeados de catalizador, o bien el diámetro en el caso de esferas o la anchura de sección transversal máxima asciende en promedio en particular a de 0,3 a 7 mm, muy preferentemente a de 0,8 a 5 mm.
- Como alternativa a los cuerpos (moldeados) de catalizador finamente divididos descritos anteriormente puede ser soporte también un monolito de material de soporte, por ejemplo no sólo un cuerpo de soporte "clásico" con canales paralelos, radialmente no unidos entre sí; también espumas, esponjas o similares con uniones tridimensionales dentro del cuerpo de soporte pertenecen a los monolitos así como cuerpos de soporte con canales de flujo cruzado.
- El soporte monolítico puede presentar una estructura de panal, sin embargo también una estructura de canal cruzado abierta o cerrada. El soporte monolítico tiene una densidad celular preferente de 100 a 900 cpsi (células por pulgada cuadrada), de manera especialmente preferente de 200 a 600 cpsi.
- Un monolito en el sentido de la presente invención se divulga por ejemplo en "Monoliths in multiphase catalytic processes - aspects and prospects" de F. Kapteijn, J. J. Heiszwolf, T. A. Nijhuis y J. A. Moulijn, *Cattech* 3, 1999, pág. 24.
- Como materiales de soporte adicionales o aglutinantes para el soporte son adecuados especialmente por ejemplo dióxido de silicio, grafito, dióxido de titanio con estructura rutilo o anatasa, dióxido de zirconio, óxido de aluminio o sus mezclas, preferentemente dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de aluminio o sus mezclas, de manera especialmente preferente γ -óxido o δ -óxido de aluminio o sus mezclas. El aglutinante preferente es óxido de aluminio u óxido de zirconio. La proporción de aglutinante asciende de acuerdo con la invención con respecto al catalizador acabado a del 1 % al 30 % en peso, preferentemente a del 2 % al 25 % en peso y muy preferentemente a del 5 % al 20 % en peso. El aglutinante eleva la estabilidad mecánica (resistencia) de los cuerpos moldeados de catalizador.
- En una variante especialmente preferente de la invención, el componente catalíticamente activo se encuentra esencialmente sobre la superficie del verdadero material de soporte, por ejemplo del dióxido de estaño, sin embargo no sobre la superficie del aglutinante.
- Para la impurificación adicional de los catalizadores son adecuados como promotores metales alcalinos o compuestos de metal tal como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, preferentemente litio, sodio y potasio, de manera especialmente preferente potasio, metales alcalinotérreos tal como magnesio, calcio, estroncio y bario, preferentemente magnesio y calcio, de manera especialmente preferente magnesio, metales de tierras raras tal como escandio, ytrio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, preferentemente escandio, ytrio, lantano y cerio, de manera especialmente preferente lantano y cerio, o sus mezclas.
- Los promotores pueden aplicarse, sin estar limitado a esto, mediante procedimientos de impregnación y de CVD sobre el catalizador, prefiriéndose una impregnación por ejemplo de compuestos de metal, en particular cloruros y/o nitratos, prefiriéndose en particular una aplicación común con el componente principal catalítico.

5 La conversión de cloruro de hidrógeno durante la oxidación de HCl en el paso sencillo puede limitarse preferentemente a del 15 % al 90 %, preferentemente a del 40 % al 90 %, de manera especialmente preferente a del 70 % al 90 %. El cloruro de hidrógeno que no ha reaccionado puede reconducirse tras la separación parcial o completamente a la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno. La relación en volumen de oxígeno con respecto a cloruro de hidrógeno en la entrada al reactor asciende preferentemente a de 1:2 a 20:1, preferentemente a de 2:1 a 8:1, de manera especialmente preferente a de 2:1 a 5:1.

El calor de reacción de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno puede usarse de manera ventajosa para la generación de vapor de agua de alta presión. Éste puede usarse para el funcionamiento de un reactor de fosgenación y/o de columnas de destilación, en particular de columnas de destilación de isocianato.

10 En otra etapa se separa el cloro formado. La etapa de separación comprende habitualmente varias etapas, concretamente la separación y eventualmente la reconducción de cloruro de hidrógeno que no ha reaccionado del flujo de gas de producto de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, el secado del flujo obtenido que contiene esencialmente cloro y oxígeno así como la separación de cloro del flujo secado.

15 La separación de cloruro de hidrógeno que no ha reaccionado y de vapor de agua formado puede realizarse mediante condensación de ácido clorhídrico acuoso del flujo de gas de producto de la oxidación de cloruro de hidrógeno mediante enfriamiento. El cloruro de hidrógeno puede absorberse también en ácido clorhídrico diluido o agua.

Es objeto de la invención además el uso de dióxido de estaño calcinado como soporte de catalizador para un catalizador en la oxidación en fase gaseosa catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno.

20 Se describe aún el uso de la nueva composición de catalizador como catalizador, en particular para reacciones de oxidación, de manera especialmente preferente como catalizador en la oxidación en fase gaseosa catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención:

Ejemplos

25 Los valores característicos esenciales y los resultados de los siguientes ejemplos están resumidos en una tabla después del último ejemplo.

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

Calcinación de SnO₂

30 Se calcinaron 5 g de SnO₂ habitual en el comercio (Cfm Oskar Tropitzsch e. K. (CFM), tipo de lote 631, 500 de malla) a 1000 °C, durante 2 horas con aire. El SnO₂ calcinado se suspendió en un matraz redondo en una solución de 0,2577 g de n-hidrato de cloruro de rutenio habitual en el comercio en 1,5 g de agua y se agitó durante 60 min a temperatura ambiente. La solución en exceso se concentró a 60 °C durante la noche. El sólido obtenido se calcinó a continuación durante 16 h a 250 °C en el flujo de aire, obteniéndose un catalizador de cloruro de rutenio soportado sobre SnO₂ calcinado. La cantidad soportada de rutenio corresponde a una proporción del 2,01 % en peso.

35 Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

Se prepararon 5 g de un catalizador de manera correspondiente al ejemplo 1, sin embargo calcinándose el soporte de SnO₂ antes de la aplicación del cloruro de rutenio durante 4 h a 500 °C con aire.

Ejemplo 3 (ejemplo de comparación)

40 Se prepararon 5 g de un catalizador de manera correspondiente al ejemplo 1, sin embargo no calcinándose el soporte de SnO₂ antes de la aplicación del cloruro de rutenio.

Ejemplo de ensayo de catalizador 4 (de acuerdo con la invención)

Uso del catalizador del ejemplo 1 en la oxidación de HCl

45 Se hicieron fluir 0,2 g del catalizador en forma de polvo de acuerdo con el ejemplo 1 en un apilamiento de lecho sólido en un tubo de reacción de cuarzo (diámetro interno 10 mm) a 300 °C con una mezcla de gases de 80 ml/min (condiciones estándar STP) de cloruro de hidrógeno y 80 ml/min (STP) de oxígeno. El tubo de reacción de cuarzo se calentó mediante un lecho fluidizado de arena calentado eléctricamente. Tras 30 min se condujo el flujo de gas de producto durante 15 min en solución al 16 % en peso de yoduro de potasio. El yodo producido se volvió a titular a continuación con solución de medida de tiosulfato 0,1 N para determinar la cantidad de cloro introducida. Se midió una tasa de formación de cloro de 1,96 kg_{Cl₂}/kg_{KAT}·h.

50

Ejemplo de ensayo de catalizador 5 (de acuerdo con la invención)**Uso del catalizador del ejemplo 2 en la oxidación de HCl**

5 Se sometieron a prueba 0,2 g del catalizador en forma de polvo de acuerdo con el ejemplo 2 de manera correspondiente al ejemplo de ensayo de catalizador 4. A este respecto se midió una tasa de formación de cloro de 1,66 $\text{kg}_{\text{Cl}_2}/\text{kg}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$.

Ejemplo de ensayo de catalizador 6 (ejemplo de comparación)**Uso del catalizador del ejemplo 3 en la oxidación de HCl**

10 Se sometieron a prueba 0,2 g del catalizador en forma de polvo de acuerdo con el ejemplo 3 de manera correspondiente al ejemplo de ensayo de catalizador 4. A este respecto se midió una tasa de formación de cloro de 1,44 $\text{kg}_{\text{Cl}_2}/\text{kg}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$.

Ejemplo 7 (de acuerdo con la invención)

Se prepararon 5 g de un catalizador de manera correspondiente al ejemplo 1, usándose sin embargo otro polvo de SnO_2 comercial (nano- SnO_2 ; fabricante: Sigma-Aldrich). Tras la calcinación durante 2 h a 1000 °C se midió una superficie BET de 9,3 m^2/g .

Ejemplo 8 (ejemplo de comparación)

Se prepararon 5 g de un catalizador de manera correspondiente al ejemplo 3, usándose sin embargo otro polvo de SnO_2 comercial (nano- SnO_2 ; fabricante: Sigma-Aldrich) con una BET de 20 m^2/g , tal como se obtiene.

Ejemplo de ensayo de catalizador 9 (de acuerdo con la invención)**Uso del catalizador del ejemplo 7 en la oxidación de HCl**

20 Se sometieron a prueba 0,2 g del catalizador en forma de polvo de acuerdo con el ejemplo 7 de manera correspondiente al ejemplo de ensayo de catalizador 4. A este respecto se midió una tasa de formación de cloro de 3,8 $\text{kg}_{\text{Cl}_2}/\text{kg}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$.

Ejemplo de ensayo de catalizador 10 (ejemplo de comparación)**Uso del catalizador del ejemplo 8 en la oxidación de HCl**

25 Se sometieron a prueba 0,2 g del catalizador en forma de polvo de acuerdo con el ejemplo 8 de manera correspondiente al ejemplo de ensayo de catalizador 4. A este respecto se midió una tasa de formación de cloro de 2,3 $\text{kg}_{\text{Cl}_2}/\text{kg}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$.

Ejemplo 11 (de acuerdo con la invención)**Portación de cloruro de rutenio sobre cuerpo moldeado de SnO_2 calcinado**

30 Se calcinaron 100 g de cuerpos moldeados de SnO_2 en forma de esfera (SnO_2 comercial, fabricante: Alfa-Aesar, conformación mediante empresa Saint-Gobain) con una proporción del 15 % en peso de Al_2O_3 con un diámetro promedio de 1,5 mm durante 4 h a 915 °C y a continuación se impregnaron con una solución de 5,2535 g de n-hidrato de cloruro de rutenio habitual en el comercio en 16,7 g de H_2O . Tras un tiempo de permanencia de 1 h se secó el catalizador en el flujo de aire a aprox. 60 °C en el intervalo de 6 h. A continuación se calcinó el catalizador durante 16 h a 250 °C. Se obtiene como resultado un catalizador con el 2 % en peso calculado de rutenio.

35

Ejemplo 12 (ejemplo de comparación)**Portación de cloruro de rutenio sobre cuerpo moldeado de SnO_2 no calcinado**

Se prepararon 100 g de catalizador de manera correspondiente al ejemplo 11, usándose el soporte de manera no calcinada.

Ejemplo de ensayo de catalizador 13 (de acuerdo con la invención)**Uso del catalizador del ejemplo 11 en la oxidación de HCl**

45 Se incorporaron 25 g del catalizador de acuerdo con el ejemplo 11 en un reactor de lecho sólido de Ni calentado con baño de aceite (diámetro 22 mm, longitud 800 mm) junto con 75 g de material inerte (esferas de vidrio). A este respecto se obtuvo un apilamiento de lecho sólido de aprox. 150 mm. El apilamiento de lecho sólido se calentó por medio de un portador de calor calentado hasta 350 °C. Con una presión de 400 kPa se hizo fluir a través del reactor de lecho sólido una mezcla de gases de 40,5 l/h (STP) de cloruro de hidrógeno, 157,5 l/h (STP) de oxígeno y 252 l/h

(STP) de nitrógeno. Tras un tiempo de reacción definido (por ejemplo 30 min) se condujo el flujo de gas de producto durante 5 min en solución al 16 % de yoduro de potasio. El yodo producido se tituló de nuevo a continuación con solución de medida de tiosulfato 0,1 N para determinar la cantidad de cloro introducido. La conversión calculada a partir de esto ascendía al 92,8 %. Tras un tiempo de ejecución de 240 min se analizó una muestra de reacción condensada por medio de ICPOES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emissions Spectrometry, aparato: Varian Vista-PRO, procedimiento según las indicaciones del fabricante) para determinar el contenido en Sn. El valor analizado ascendía a 88 ppm.

Ejemplo de ensayo de catalizador 14 (ejemplo de comparación)

Uso del catalizador del ejemplo 12 en la oxidación de HCl

Se sometieron a prueba 25 g del catalizador de acuerdo con el ejemplo 12 de manera análoga al ejemplo de ensayo de catalizador 13. Se midió una conversión del 89,4 % y un contenido en Sn de 359 ppm.

Ejemplo 15 (de acuerdo con la invención)

Portación de cloruro de rutenio sobre cuerpos moldeados de SnO₂ calcinados

Se calcinaron 50 g de cuerpos moldeados de SnO₂ en forma de esfera (fabricante Saint-Gobain, origen: nano-SnO₂ comercial de Sigma-Aldrich) con una proporción del 15 % en peso de Al₂O₃ como aglutinante con un diámetro promedio de 1,5 mm tras la conformación durante 2 h a 550 °C. Debido a ello se obtuvo un soporte con una superficie BET de 53 m²/g. El soporte se impregnó a continuación con una solución de 2,575 g de n-hidrato de cloruro de rutenio habitual en el comercio en 7,08 g de H₂O. Tras un tiempo de permanencia de 1 h se secó el catalizador en el flujo de aire a aprox. 60 °C en el intervalo de 6 h. A continuación se calcinó el catalizador durante 16 h a 250 °C. Se obtiene como resultado un catalizador con el 2 % en peso calculado de rutenio.

Ejemplo 16 (de acuerdo con la invención)

Portación de cloruro de rutenio sobre cuerpo moldeado de SnO₂ calcinado

Se prepararon 50 g de catalizador de manera correspondiente al ejemplo 15, usándose el soporte calcinado durante 2 h a 1000 °C. A este respecto se obtuvo un soporte con una superficie BET de 25 m²/g.

Ejemplo de ensayo de catalizador 17 (de acuerdo con la invención)

Uso del catalizador del ejemplo 15 en la oxidación de HCl

Se molieron 0,2 g del catalizador de acuerdo con el ejemplo 15 para obtener polvo y se sometieron a prueba de manera correspondiente al ejemplo de ensayo de catalizador 4. A este respecto se midió una tasa de formación de cloro de 2,15 kg_{Cl₂}/kg_{KAT}·h.

Ejemplo de ensayo de catalizador 18 (de acuerdo con la invención)

Uso del catalizador del ejemplo 16 en la oxidación de HCl

Se molieron 0,2 g del catalizador de acuerdo con el ejemplo 16 para dar polvo y se sometieron a prueba de manera correspondiente al ejemplo de ensayo de catalizador 4. A este respecto se midió una tasa de formación de cloro de 2,4 kg_{Cl₂}/kg_{KAT}·h.

Ejemplo de ensayo de catalizador 19 (de acuerdo con la invención)

Uso del catalizador del ejemplo 16 en la oxidación de HCl

Se sometieron a prueba 25 g del catalizador de acuerdo con el ejemplo 16 de manera análoga al ejemplo de ensayo de catalizador 13, con la diferencia de que los flujos de volumen se encontraban en 40,5 NI/h de HCl, 315,0 NI/h de O₂ y 94,5 NI/h de N₂. Se realizó el análisis para determinar estaño en el condensado (muestra tras tiempo de ejecución de 300 min) por medio de ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emissions Spectrometry, aparato: Varian Vista-PRO, procedimiento según las indicaciones del fabricante). La prueba de condensado contiene 91 ppm de Sn.

Los valores característicos esenciales y los resultados de los ejemplos expuestos están resumidos en la tabla mencionada a continuación.

45

ES 2 739 501 T3

Ejm. de prep.	Fuente	Forma	Duración de calc.	BET	Ejm. de ensayo	RZA	Aplicación de Sn
#			°C	m ² /g	#	kg/kg*h	ppm
1	CFM	polvo	1000		4	1,96	
2	CFM	polvo	500		5	1,66	
3 (comp.)	CFM	polvo	n. c.		6 (comp.)	1,44	
7	Aldrich	polvo	1000	9,3	9	3,80	
8 (comp.)	Aldrich	polvo	n. c.	20	10 (comp.)	2,30	
11	Alfa	cuerpo moldeado	915		13		88
12 (comp.)	Alfa	cuerpo moldeado	n. c.		14		359
15	Aldrich	cuerpo moldeado molido	550	53	17	2,15	
16	Aldrich	cuerpo moldeado molido	1000	25	18	2,40	
16	Aldrich	cuerpo moldeado	1000	25	19		91

n. c. = no calcinado, RZA = rendimiento espacio-tiempo (tasa de formación de cloro)

5 Conclusiones: De los ejemplos de ensayo de catalizador 4-6 resulta que una calcinación del dióxido de estaño usado en forma de polvo a 500 °C conduce a un aumento y una calcinación a 1000 °C conduce a un aumento considerable de la actividad del catalizador preparado con ello en la oxidación de HCl. De los ejemplos de ensayo de catalizador 9 y 10 resulta que una calcinación de acuerdo con la invención del dióxido de estaño usado en forma de polvo conduce a un aumento considerable de la actividad del catalizador preparado con ello en la oxidación de HCl, aunque en el transcurso de esta calcinación retroceda la superficie BET. De los ejemplos de ensayo de catalizador 13 y 14 resulta que una calcinación de acuerdo con la invención de los cuerpos moldeados de dióxido de estaño usados conduce a un aumento considerable de la estabilidad química del soporte (reducción de la aplicación de estaño) en la oxidación de HCl. De los ejemplos de ensayo de catalizador 17 - 18 resulta que en las condiciones de calcinación seleccionadas puede aumentar la actividad, aunque disminuye la superficie BET. Adicionalmente, tal como resulta del ejemplo de ensayo de catalizador 19, muestra el catalizador de acuerdo con el ejemplo 16 una aplicación de estaño muy baja.

15 Una alta aplicación de estaño puede conllevar problemas con la estabilidad mecánica del catalizador en los tiempos de ejecución técnicamente favorecidos de ≥ 2 años. Generalmente se aplica: cuanto más baja sea la aplicación de estaño, más bajo es el gasto de separación.

20 La teoría habitual es que una alta dispersión de un componente de metal noble es deseable. Esto se ajusta en la mayoría de los casos por medio de soportes con altas superficies BET y algunas veces procedimientos de aplicación complicados. En este sentido es especialmente sorprendente que a pesar de la reducción de la superficie BET del soporte mediante la calcinación de acuerdo con la invención aumenta la actividad de los catalizadores preparados con ello en la oxidación de HCl.

REIVINDICACIONES

1. Composición de catalizador que comprende al menos dióxido de estaño como material de soporte y al menos un compuesto que contiene rutenio como material catalíticamente activo, **caracterizada porque** el material de soporte se ha sometido antes de la aplicación del material catalíticamente activo a una calcinación en presencia de gases oxidantes, en particular en presencia de aire a una temperatura de al menos 450 °C y **porque** el material de soporte presenta un aglutinante, en donde la proporción de aglutinante con respecto al catalizador acabado asciende a del 1 % al 30 % en peso y en donde el dióxido de estaño se encuentra por encima del 90 % en la estructura de casiterita.
2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el compuesto de rutenio es un compuesto de rutenio que contiene halógeno y/u oxígeno.
3. Composición según la reivindicación 2, **caracterizada porque** el halógeno del compuesto de rutenio se selecciona de la serie: cloro, bromo y yodo y en particular es cloro.
4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el compuesto de rutenio catalíticamente activo se selecciona de la serie: cloruro de rutenio, oxiclорuro de rutenio y una mezcla de cloruro de rutenio y óxido de rutenio y en particular comprende un compuesto de oxiclорuro de rutenio.
5. Composición según la reivindicación 4, **caracterizada porque** el compuesto de rutenio catalíticamente activo es un compuesto mixto que corresponde a la fórmula general $RuCl_xO_y$, en la que x significa un número de 0,8 a 1,5 e y significa un número de 0,7 a 1,6.
6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la temperatura durante la calcinación del material de soporte antes de la aplicación del material catalíticamente activo asciende a al menos 500 °C, preferentemente a al menos 700 °C, de manera especialmente preferente a de 700 °C a 1100 °C.
7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** la duración de la calcinación del material de soporte antes de la aplicación del material catalíticamente activo se ha realizado durante más de 0,5 a 10 horas, preferentemente de 1 a 6 horas.
8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** los gases oxidantes durante la calcinación del material de soporte antes de la aplicación del material catalíticamente activo presentan un contenido de oxígeno en el intervalo del 10 % en volumen al 50 % en volumen, preferentemente del 15 % al 25 % en volumen.
9. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** el catalizador puede obtenerse mediante un procedimiento, en el que la separación del disolvente comprende un secado a al menos 80 °C, preferentemente a al menos 100 °C.
10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** la composición de catalizador puede obtenerse calcinando el material de soporte cargado con un compuesto de rutenio que contiene halógeno a una temperatura de al menos 200 °C, preferentemente de al menos 240 °C, de manera especialmente preferente de 250 °C a 650 °C, en particular en una atmósfera que contiene oxígeno, de manera especialmente preferente con aire.
11. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** la proporción del rutenio del compuesto de rutenio que contiene halógeno en relación con toda la composición de catalizador, en particular tras la calcinación, asciende a del 0,5 % al 5 % en peso, preferentemente a del 1,0 % al 4 % en peso, de manera especialmente preferente a del 1,5 % al 3 % en peso.
12. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 11 **caracterizada porque** el dióxido de estaño se encuentra completamente en la estructura de casiterita.
13. Procedimiento para la preparación de cloro mediante oxidación catalítica en fase gaseosa de cloruro de hidrógeno con oxígeno en un catalizador sólido, en donde el catalizador comprende al menos dióxido de estaño como material de soporte y al menos un compuesto que contiene rutenio como material catalíticamente activo, **caracterizado porque** como catalizador se usa una composición según una de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque** la oxidación en fase gaseosa del cloruro de hidrógeno comprende la conducción de un gas que contiene cloruro de hidrógeno y oxígeno a una temperatura de 180 a 500 °C, preferentemente de 200 a 450 °C, de manera especialmente preferente de 250 a 420 °C y el cloro producido se separa del agua de reacción y eventualmente oxígeno y cloruro de hidrógeno que no han reaccionado.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 14, **caracterizado porque** la oxidación en fase gaseosa se realiza con una presión de 100 a 2.500 kPa, preferentemente de 120 a 2.000 kPa, de manera especialmente preferente de 150 a 1.700 kPa y en particular preferentemente de 200 a 1.500 kPa.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 15, **caracterizado porque** la oxidación en fase gaseosa se realiza de manera adiabática o de manera isotérmica, en particular de manera adiabática.