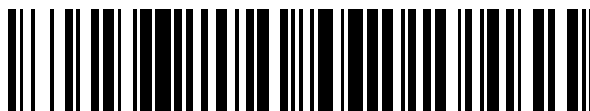


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 819**

51 Int. Cl.:

B01J 23/20 (2006.01)
B01J 23/62 (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01)
B01J 23/648 (2006.01)
B01J 23/652 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
C01B 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2011** **PCT/EP2011/064368**
87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2012** **WO12025482**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2011** **E 11752160 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017** **EP 2608880**

54 Título: **Procedimiento para la producción de cloro mediante oxidación en fase gaseosa**

30 Prioridad:

25.08.2010 DE 102010039734

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.03.2018

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 2 659 819 T3

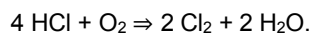
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de cloro mediante oxidación en fase gaseosa

5 La invención parte de procedimientos conocidos para la producción de cloro mediante oxidación en fase gaseosa catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno, en los 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 una composición de catalizador y a su uso.

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



10 Sin embargo, debido a la electrolisis alcalina del cloro se colocó muy en un segundo plano el procedimiento de Deacon. Prácticamente toda la producción de cloro tenía lugar mediante electrolisis de soluciones salinas acuosas [Ullmann Enciclopedia of industrial chemistry, séptimo lanzamiento, 2006]. El atractivo del procedimiento de Deacon crece de nuevo sin embargo en los últimos tiempos, dado que la demanda de cloro a nivel mundial aumenta más rápidamente que la demanda de hidróxido de sodio. Este desarrollo conviene al procedimiento para la producción de
15 cloro mediante oxidación de cloruro de hidrógeno, que está separada de la producción de hidróxido de sodio. Además, el cloruro de hidrógeno se produce 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 la temperatura creciente en perjuicio del producto final deseado. Por lo tanto, es ventajoso emplear catalizadores con la mayor actividad posible que hagan que la reacción transcurra a baja temperatura.

Como estado de la técnica actual, para la oxidación de HCl se emplean 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 RuCl_3 por ejemplo soportado sobre dióxido de silicio y óxido de aluminio. Otros catalizadores a base de Ru con la masa activa óxido de rutenio u
25 óxido mixto de rutenio y como material de soporte distintos óxidos, tales como, por ejemplo dióxido de titanio, dióxido de zirconio, etc., se describieron en los documentos DE-A 197 48 299, DE-A 197 34 412 y EP 0 936 184 A2.

Además, los documentos WO2008/131857 A1, 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 cuya actividad destaca inequívocamente del estado de la técnica anterior.

30 Una desventaja de los sistemas de catalizador descritos 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, el estaño, supuestamente en forma del compuesto volátil SnCl_4 , se elimina del material de soporte. Esto es negativo en particular para la vida útil de los catalizadores, dado que la estabilidad mecánica se reduce poco a poco mediante la pérdida de estaño progresiva. Hay que añadir que el cloruro de estaño descargado debe separarse del producto. Por
35 consiguiente, existe la necesidad de un procedimiento que aumente 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 perjudicar su actividad superior.

Es decir, el objetivo de la presente invención consiste en aumentar 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
40 perjudicar su actividad superior. El objetivo se consigue mediante el dopado del dióxido de estaño antes de la aplicación del material catalíticamente activo.

Se descubrió sorprendentemente que mediante el dopado del dióxido de estaño con metales seleccionados antes de la aplicación del material catalíticamente activo puede aumentarse tanto la estabilidad química del catalizador en las condiciones de reacción de la oxidación en fase gaseosa de HCl como la actividad.

45 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, como constituyente secundario adicional, contiene niobio o un compuesto de niobio, de manera especialmente preferente óxido de niobio.

El constituyente secundario se encuentra en particular en forma de un dopado. Por dopado se entiende en este caso preferentemente una distribución homogénea del constituyente secundario en la estructura reticular del material
50 hospedador (por ejemplo dióxido de estaño).

Otro objeto de la invención es también un procedimiento para la producción de cloro mediante oxidación en fase gaseosa catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno, comprendiendo el catalizador al menos dióxido de estaño dopado con Nb o un compuesto de Nb y un compuesto de rutenio.

En una realización preferida se emplea dióxido de estaño dopado como soporte del componente catalíticamente activo, encontrándose el dióxido de estaño en la estructura de casiterita.

El dióxido de estaño dopado comprende además de estaño al menos Nb o un compuesto de Nb. El porcentaje del dopado se encuentra en el intervalo del 0,01 al 30 % en peso, preferentemente del 0,05 al 20 % en peso y muy preferentemente del 0,1 al 10 % en peso con respecto al peso total de dióxido de estaño y constituyente secundario.

El dióxido de estaño dopado puede producirse, sin limitarse a ello, mediante coprecipitación de sales de estaño y de elementos de dopado solubles adecuadas, mediante tratamiento altamente térmico de las sales, mediante deposición física de vapor (PVD), deposición química de vapor (CVD), pirólisis por pulverización de soluciones adecuadas, etc., pudiendo llevarse a cabo la producción preferentemente mediante coprecipitación.

La coprecipitación puede llevarse a cabo de manera discontinua, semicontinua o continua. La precipitación puede provocarse, por ejemplo mediante una variación de la temperatura, la concentración (también mediante evaporación del disolvente), mediante una variación del valor de pH y/o mediante la adición de un agente de precipitación o combinaciones de los mismos. Preferentemente, la coprecipitación puede llevarse a cabo mediante adición de un reactivo de precipitación. Aparatos habituales para ello son calderas con agitación, mezcladoras estáticas, mezcladoras de válvulas, micromezcladoras, dispositivos de boquilla, que garantizan un mezclado intensivo de solución salina y reactivo de precipitación.

Pueden emplearse distintos compuestos de partida, siempre que el precursor de Sn y la sal del elemento de dopado sean solubles en el disolvente usado, es decir en el caso de la coprecipitación también pueden precipitar conjuntamente. Ejemplos de estos compuestos de partida son acetatos, nitratos, cloruros y otros compuestos solubles.

Disolventes preferidos son alcoholes de cadena corta (C_1 a C_6), tales como por ejemplo metanol, etanol, n- propanol, i-propanol o butanol y agua así como mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente los alcoholes de cadena corta.

Ejemplos de agentes de precipitación adecuados son soluciones de carbonato de amonio, hidróxido de amonio, amoniaco, urea, carbonatos alcalinos o alcalinotérreos e hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos en los disolventes mencionados anteriormente.

La precipitación se lleva a cabo preferentemente de manera continua. La solución salina de metal y opcionalmente el reactivo de precipitación y otros componentes de dopado se mezclan por medio de aparatos transportadores en un órgano de mezclado con alta intensidad de mezclado. Preferentemente se emplean mezcladoras estáticas, mezcladoras en Y, mezcladoras de multilaminación, mezcladoras de válvula, mezcladoras μ m, mezcladoras de boquilla (de dos sustancias) y otras mezcladoras similares conocidas por el experto.

Para mejorar el comportamiento de precipitación y para la modificación de superficie de los sólidos producidos, pueden añadirse sustancias tensioactivas (por ejemplo tensioactivos iónicos o no iónicos o ácidos carboxílicos).

Es ventajosa y por lo tanto preferente una coprecipitación de los componentes que forman el soporte dopado, en particular a partir de soluciones alcohólicas, por ejemplo con la adición de solución de amoniaco, carbonato de amonio, hidróxido de amonio, urea, carbonatos e hidróxidos alcalinos como reactivo de precipitación.

El soporte dopado que se produce en forma de sólido puede separarse de acuerdo con métodos conocidos por el experto tales como por ejemplo sedimentación, filtración, centrifugación, evaporación y concentración de las soluciones de educto. Se prefieren la sedimentación y la evaporación. El sólido obtenido puede lavarse adicionalmente o emplearse adicionalmente tal como se obtiene directamente. Para una manejabilidad mejorada del catalizador obtenido, este puede secarse. Tal como se conoce en el caso de los catalizadores heterogéneos, puede ser ventajoso un acondicionamiento adicional del dióxido de estaño dopado como soporte. Este acondicionamiento puede ser la calcinación y el tratamiento térmico así como el tratamiento con atmósferas reactivas o por ejemplo vapor de agua, con el objetivo de la mejora de las propiedades catalíticas. Se prefiere un pretratamiento térmico en atmósfera oxidante, en particular aire, preferentemente a de 250 a 1500 °C, muy preferentemente a de 300 a 1200 °C, de manera especialmente preferente de 700 a 1100 °C. El acondicionamiento situado antes o después puede ser una conformación y/o clasificación.

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/o 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 el halógeno está unido iónicamente a covalentemente polarizado a un átomo de rutenio.

El halógeno en el compuesto de rutenio que contiene halógeno preferido se selecciona preferentemente del grupo que consiste en cloro, bromo y yodo. Se prefiere especialmente cloro.

El compuesto de rutenio que contiene halógeno incluye aquellos que se componen exclusivamente de halógeno y rutenio. Sin embargo, se prefieren aquellos que contienen tanto oxígeno como halógeno, en particular cloro o 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 comprende una mezcla de cloruro de rutenio y óxido de rutenio y en particular un compuesto de oxiclورو de rutenio.

De manera especialmente preferente, como especie catalíticamente activa se usa 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 el oxígeno como el cloro se encuentran unidos a rutenio de iónicamente a covalentemente polarizados. Es decir, un compuesto de este tipo presenta la composición general RuO_xCl_y . Preferentemente pueden estar presentes distintos compuestos de oxiclورو de rutenio de este tipo uno junto a otro en el catalizador. Ejemplos de compuestos de oxiclورو de rutenio especialmente preferidos definidos incluyen en particular las siguientes composiciones: Ru_2Cl_4 , RuOCl_2 , Ru_2OCl_5 y Ru_2OCl_6 .

En un procedimiento especialmente preferido el compuesto de rutenio que contiene halógeno 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 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 dióxido de estaño dopado y la eliminación del disolvente.

Otros procedimientos concebibles incluyen la cloración de compuestos de rutenio que no contienen cloro, tales como hidróxidos de rutenio antes o después de retirar el compuesto de rutenio sobre el soporte.

Un procedimiento preferido incluye la aplicación de una solución acuosa de RuCl_3 sobre el dióxido de estaño dopado.

Después de aplicar el compuesto de rutenio tiene lugar en general una etapa de secado que tiene lugar convenientemente en presencia de oxígeno o aire, para permitir al menos en parte una conversión en los compuestos de oxiclورو de rutenio preferidos. Para evitar una conversión de los compuestos de oxiclورو de rutenio preferidos en óxido de rutenio, deberá llevarse a cabo 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 a presión normal o preferentemente a presión reducida.

Un procedimiento preferido se caracteriza porque el catalizador puede obtenerse de tal manera que un soporte de dióxido de estaño dopado cargado con un compuesto de rutenio que contiene halógeno 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 500 °C, en particular en una atmósfera que contiene oxígeno, de manera especialmente preferente bajo aire. La duración de calcinación asciende preferentemente a de 30 min a 24 h.

En un procedimiento especialmente preferido, el porcentaje del rutenio del compuesto de rutenio catalíticamente activo en relación con la composición de catalizador total, en particular después de la calcinación, asciende a del 0,5 al 5 % en peso, preferentemente del 1,0 al 4 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,5 al 3 % en peso.

Si se desean preparar como especies catalíticamente activas compuestos de halógeno-rutenio, que con contienen oxígeno, entonces puede secarse con la exclusión 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 dióxido de estaño dopado 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 conversión mayoritaria en los oxiclورuros de rutenio. Cuanto más tiempo dure el secado en presencia de oxígeno, más oxiclورو se forma.

En una variante especialmente preferida, se aplica sobre el soporte un compuesto de rutenio que contiene oxígeno. A este respecto se trata de un compuesto en el que el oxígeno está unido de iónicamente a covalentemente polarizado a un átomo de rutenio. Este compuesto se produce mediante la aplicación de una solución o suspensión acuosa de al menos un compuesto de rutenio que contiene haluro sobre el dióxido de estaño dopado y la posterior precipitación por medio de un compuesto alcalino para dar hidróxido de rutenio y opcionalmente la calcinación del producto precipitado.

La precipitación puede llevarse a cabo de manera alcalina con la formación directa del compuesto de rutenio que contiene oxígeno. Esta puede tener lugar también de manera reductora con formación primaria de rutenio metálico, que se calcina a continuación con suministro de oxígeno, formándose el compuesto de rutenio que contiene oxígeno.

- 5 Un procedimiento preferido incluye la aplicación mediante impregnación, empapamiento etc. de una solución acuosa de RuCl_3 sobre el dióxido de estaño dopado.

Después de la aplicación del compuesto de rutenio que contiene haluro tiene lugar en general una etapa de precipitación y una etapa de secado o calcinación, que tiene lugar convenientemente en presencia de oxígeno o aire a temperaturas de hasta 650 °C.

- 10 De manera especialmente preferente, el componente catalíticamente activo, es decir el compuesto que contiene rutenio, puede aplicarse por ejemplo mediante impregnación en húmedo y en mojado de un soporte con compuestos de partida presentes en disolución adecuados o compuestos de partida en forma líquida o coloidal, procedimientos de precipitación y coprecipitación, así como intercambio iónico y recubrimiento en fase gaseosa (CVD, PVD) sobre el soporte.

- 15 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, tal como se ha descrito anteriormente, la nueva composición de catalizador se emplea en el procedimiento catalítico conocido como proceso de Deacon u oxidación en fase gaseosa de HCl. En este sentido 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 de 200 a 450 °C, en particular preferentemente de 250 a 420 °C, la presión de reacción habitual asciende a de 1 a 25 bar, preferentemente de 1,2 a 20 bar, de manera especialmente preferente de 1,5 a 17 bar, de manera muy especialmente preferente de 2 a 15 bar. Dado que se trata de una reacción de equilibrio, es conveniente trabajar a las temperaturas más bajas posibles, a las que el catalizador presenta aún una actividad suficiente. Así mismo es conveniente emplear oxígeno en cantidades superestequiométricas con respecto al cloruro de hidrógeno. Es habitual por ejemplo un exceso de oxígeno de dos a cuatro veces. Dado que no han de temerse pérdidas de selectividad, puede ser ventajosamente económico, trabajar a presión relativamente alta y de manera correspondiente a presión normal durante un tiempo de permanencia más largo.

- 30 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, cerio, cromo o renio.

- La oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno puede llevarse a cabo preferentemente de manera adiabática o isotérmica o de manera aproximadamente isotérmica, discontinua, pero preferentemente continua como procedimiento en lecho fluido o lecho fijo, preferentemente como procedimiento en lecho fijo, de manera especialmente preferente de manera adiabática a una temperatura de reactor de 180 a 500 °C, preferentemente de 200 a 450 °C, de manera especialmente preferente de 250 a 420 °C y una presión de 1 a 25 bar (de 1000 a 25000 hPa), preferentemente de 1,2 a 20 bar, de manera especialmente preferente de 1,5 a 17 bar y en particular preferentemente de 2,0 a 15 bar.

- 40 Aparatos de reacción habituales, en los que se lleva a cabo la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, son reactores de lecho fijo o lecho turbulento. La oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno puede llevarse a cabo preferentemente también en varias etapas.

- En el caso del control de procedimiento adiabático, isotérmico o aproximadamente isotérmico, pero preferentemente en el control de procedimiento adiabático, pueden emplearse también varios, en particular de 2 a 10, preferentemente de 2 a 6, reactores conectados en serie con enfriamiento intermedio. El cloruro de hidrógeno puede añadirse o bien por completo junto con el oxígeno antes del primer reactor o bien distribuido a lo largo de los distintos reactores. Esta conexión en serie de reactores individuales puede reunirse también en un aparato.

- Una forma de realización preferida adicional de un dispositivo adecuado para el procedimiento consiste en que se emplea un apilamiento de catalizador estructurado, en el que la actividad de catalizador aumenta en la dirección de flujo. Una estructuración del apilamiento de catalizador puede tener lugar mediante diferente empapamiento del soporte de catalizador con masa activa o mediante diferente dilución del catalizador con un material inerte. Como material inerte pueden emplearse por ejemplo anillos, cilindros o esferas de dióxido de titanio, dióxido de zirconio o sus mezclas, óxido de aluminio, esteatita, cerámica, vidrio, grafito o acero fino. En el caso del uso preferido de cuerpos moldeados de catalizador, el material inerte tendrá preferentemente dimensiones exteriores similares.

- Como cuerpo moldeado de catalizador son adecuados cuerpos moldeados con cualquier forma, se prefieren comprimidos, anillos, cilindros, estrellas, ruedas de automóvil o esferas, se prefieren especialmente anillos, cilindros, esferas o ramas de estrella como forma. Se prefiere la forma esférica. El tamaño del cuerpo moldeado de catalizador, por ejemplo, el diámetro en el caso de las esferas o la anchura máxima en sección transversal asciende,

de media, en particular a de 0,3 a 7 mm, muy preferentemente de 0,8 a 5 mm.

Como alternativa a los cuerpos (moldeados) de catalizador de partículas finas descritos anteriormente, el soporte puede ser también un monolito de material de soporte, por ejemplo no solo un cuerpo de soporte "clásico" con canales paralelos, no unidos radialmente entre sí; figuran también espumas, esponjas o similares con uniones tridimensionales dentro del cuerpo de soporte para formar los monolitos así como cuerpos de soporte con canales de flujo cruzado.

El soporte monolítico puede presentar una estructura de panal, pero también una estructura de canal cruzado abierta o cerrada. El soporte monolítico tiene una densidad celular preferida de 100 a 900 cpsi (células por pulgada al cuadrado), 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, página 24.

Como materiales de soporte o aglutinantes adicionales para el soporte son especialmente adecuados por ejemplo dióxido de silicio, grafito, dióxido de titanio con estructura de 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 óxido de aluminio y o δ o sus mezclas. Un aglutinante preferido es óxido de aluminio u óxido de zirconio. El porcentaje de aglutinante puede ascender, con respecto al catalizador acabado a del 1 al 30 % en peso, preferentemente del 2 al 25 % en peso y muy preferentemente del 5 al 20 % en peso. El aglutinante aumenta la estabilidad mecánica (resistencia) del cuerpo moldeado de catalizador.

En una variante especialmente preferida de la invención, el componente catalíticamente activo está presente esencialmente sobre la superficie del verdadero material de soporte, por ejemplo del dióxido de estaño dopado, sin embargo no sobre la superficie del aglutinante.

Para el dopado adicional de los catalizadores son adecuados como promotores metales alcalinos o compuestos de metal tales como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, preferentemente litio, sodio y potasio, de manera especialmente preferente potasio, metales alcalinotérreos tales como magnesio, calcio, estroncio y bario, preferentemente magnesio y calcio, de manera especialmente preferente magnesio, metales de tierras raras tales como escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, preferentemente escandio, itrio, lantano y cerio, de manera especialmente preferente lantano y cerio, o sus mezclas.

Los promotores pueden, sin limitarse a esto, aplicarse mediante procedimientos de impregnación y CVD sobre el catalizador, se prefiere una impregnación por ejemplo de compuestos metálicos, en particular nitratos, se prefiere en particular una aplicación conjunta con el componente principal catalítico.

La conversión de cloruro de hidrógeno durante la oxidación de HCl en el paso sencillo puede limitarse preferentemente a del 15 al 90 %, preferentemente del 40 al 90 %, de manera especialmente preferente del 70 al 90 %. El cloruro de hidrógeno sin reaccionar puede recircularse después de la separación en parte o por completo a la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno. La relación en volumen de oxígeno con respecto a cloruro de hidrógeno en la entrada del reactor asciende preferentemente a de 1:2 a 20:1, preferentemente de 2:1 a 8:1, de manera especialmente preferente de 2:1 a 5:1.

El calor de reacción de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno puede aprovecharse de manera ventajosa para generar vapor de agua de alta presión. Este puede aprovecharse para hacer funcionar un reactor de fosgenación y/o columnas de destilación, en particular columnas de destilación de isocianato.

En una etapa adicional se separa el cloro formado. La etapa de separación comprende habitualmente varias etapas, en concreto la separación y opcionalmente recirculación de cloruro de hidrógeno sin reaccionar a partir de la corriente de gas producto a la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno, el secado de la corriente obtenida, que contiene esencialmente cloro y oxígeno así como la separación de cloro de la corriente secada.

La separación de cloruro de hidrógeno sin reaccionar y de vapor de agua formado puede tener lugar mediante condensación de ácido clorhídrico acuoso a partir de la corriente de gas producto de la oxidación de cloruro de hidrógeno mediante enfriamiento. El cloruro de hidrógeno puede absorberse también en ácido clorhídrico diluido o agua.

Así mismo, es objeto de la invención el uso de dióxido de estaño dopado como soporte de catalizador para un catalizador en la oxidación en fase gaseosa catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno.

Otro objeto de la invención es el uso de la 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**Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)****Producción de SnO₂ dopado con Nb mediante coprecipitación**

A temperatura ambiente se transportó una solución con una concentración de 0,2 mol/l de SnCl₄ o 8,1 mmol/l de NbCl₅ en i-propanol y una solución de NH₃ 0,1 mol/l en H₂O desionizada por medio de bombero a través de una mezcladora de válvula (empresa Ehrfeld), de modo que se garantizó un mezclado continuo intensivo. La hebra de suspensión generada se recogió en un vaso de precipitados con agitación, manteniéndose el valor de pH a pH = 9,2. El flujo volumétrico de la solución A ascendió a 250 ml/h. El flujo volumétrico de la solución B era en primer lugar de 500 ml/h y se adaptó continuamente, para garantizar un valor de pH constante. El sólido así obtenido se separó por centrifugación y a continuación con se lavó con H₂O desionizada de manera que quedara libre de NH₃. La torta del filtro se secó durante la noche a 120 °C en aire y a continuación se calcinó a 1000 °C en aire durante 2 h. El porcentaje de Nb teórico en el SnO₂ así producido es del 2,5 % en peso. Por medio de TEM-EDX (medición según las indicaciones del fabricante, empresa Fei, Tipo TECNAI 20 con EDXDetektor de la empresa EDAX, Tipo PV9760/98 GE) pudo detectarse una distribución homogénea del Nb en la matriz de SnO₂.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)**Soporte de cloruro de rutenio sobre SnO₂ dopado con Nb**

En matraz redondo se suspendieron 1,68 g del SnO₂ dopado producido en el Ejemplo 1 en una solución de 0,0865 g de cloruro de rutenio-n-hidrato que puede obtenerse en el mercado en 5 ml de agua y se agitó durante 180 min a temperatura ambiente. La solución en exceso se evaporó a 60 °C durante la noche. El sólido obtenido se calcinó a continuación durante 16 h a 250 °C en corriente de aire, obteniéndose un catalizador de cloruro de rutenio soportado sobre SnO₂ dopado. La cantidad soportada de rutenio corresponde a un porcentaje del 2,01 % en peso.

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)**Soporte de cloruro de rutenio sobre cuerpos moldeados de SnO₂ dopado con Nb**

Se impregnaron 50 g de cuerpos moldeados esféricos de Nb-SnO₂ (fabricante Saint-Gobain, Nb-SnO₂ de manera correspondiente al Ejemplo 1) con un diámetro promedio de 1,9 mm y una superficie BET de 47,6 m²/g con una solución de 2,64 g de cloruro de rutenio-n-hidrato comercialmente disponible y 0,258 g de CeCl₃ en 10 g de H₂O. Después de un tiempo de permanencia de 1 h se secó el sólido en la corriente de aire a aproximadamente 60 °C en el plazo de 5 h. A continuación se calcinó el catalizador durante 16 h a 250 °C. Resulta un catalizador con un 2 % en peso, calculado, de rutenio.

Ejemplo 4 (Ejemplo comparativo)**Soporte de cloruro de rutenio sobre polvo de SnO₂ comercial**

De manera correspondiente al Ejemplo 2 se produjo sobre SnO₂ comercial (empresa MEI, BET 8,1 m²/g) un catalizador que contiene rutenio. El contenido en Ru corresponde a un contenido del 2 % en peso.

Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo)**Soporte de cloruro de rutenio sobre cuerpo moldeado de SnO₂ comercial**

Se impregnaron 50 g de cuerpo moldeado esférico de SnO₂ (fabricante Saint-Gobain, SnO₂ comercial) con un diámetro promedio de 1,9 mm y una superficie BET de 47,6 m²/g con una solución de 2,6397 g de cloruro de rutenio-n-hidrato comercialmente disponible y 0,2582 g de CeCl₃ en 8,3 g de H₂O. Después de un tiempo de permanencia de 1 h se secó el sólido en la corriente de aire a aproximadamente 60 °C en el plazo de 5 h. A continuación se calcinó el catalizador durante 16 h a 250 °C. Resulta un catalizador con un 2 % en peso, calculado, de rutenio

Ensayo de catalizador, Ejemplo 6**Uso del catalizador del Ejemplo 2 en la oxidación de HCl**

Se introdujeron 0,2 g del catalizador en polvo de acuerdo con el Ejemplo 2 en un apilamiento de lecho fijo 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 una capa turbulenta de arena calentada eléctricamente. Después de 30 min se condujo la corriente de gas producto durante 15 min en una solución de yoduro de potasio al 16 % en peso. El yodo generado se retrovaloró a continuación con solución estándar de tiosulfato 0,1 N, para establecer la cantidad de cloro introducida. Se midió una tasa de formación de cloro de 2,79 kg_{Cl₂}/kg_{CAT}·h.

Ensayo de catalizador, Ejemplo 7**Uso del catalizador del Ejemplo 3 en la oxidación de HCl**

Se introdujeron 25 g del catalizador de acuerdo con el Ejemplo 3 en un reactor de lecho fijo 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 apilamiento de lecho fijo de aproximadamente 150 mm. El apilamiento de lecho fijo se calentó por medio de un portador térmico calentado a 350 °C. A una presión de 4 bar se atravesó el reactor de lecho fijo con una mezcla de gases de 40,5 l/h (STP) de cloruro de hidrógeno, 3 15 l/h (STP) de oxígeno y 94,5 l/h (STP) de nitrógeno. Después de un tiempo de reacción definido (por ejemplo de 30 min) se condujo la corriente de gas producto durante 5 min en solución de yoduro de potasio al 16 %. El yodo generado se retrovaloró a continuación con solución estándar de tiosulfato 0,1 N, para establecer la cantidad de cloro introducida. La conversión calculada a partir de esto ascendió al 85 %. Después de 3108 min de tiempo de ejecución se analizó una muestra de reacción condensada por medio de ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emissions Spectrometry, aparato: Varian Vista-PRO, método según las instrucciones del fabricante) para determinar el contenido en Sn. El contenido en estaño analizado ascendió a 3 ppm.

Ensayo de catalizador, Ejemplo 8 (Ejemplo comparativo)**Uso del catalizador del Ejemplo 4 en la oxidación de HCl**

Se sometieron a ensayo 0,2 g del catalizador de acuerdo con el Ejemplo 4 de manera análoga al ejemplo de ensayo de catalizador 6. Se midió una tasa de formación de cloro de 2,34 kgCl₂/kgCAT·h.

Ensayo de catalizador, Ejemplo 9 (Ejemplo comparativo)**Uso del catalizador del Ejemplo 5 en la oxidación de HCl**

Se sometieron a ensayo 25 g del catalizador de acuerdo con el Ejemplo 5 de manera análoga al ejemplo de ensayo de catalizador 7. El análisis del estaño en el condensado se llevó a cabo por medio de ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emissions Spectrometry, aparato: Varian Vista-PRO, método según las instrucciones del fabricante). La muestra de condensado contiene 35 ppm de Sn.

Los resultados se resumen así:

	Tasa de formación de cloro kgCl ₂ / kgCAT·h	Concentración de Sn en el condensado ppm
Catalizador 2 (de acuerdo con la invención) ensayo de catalizador, Ejemplo 6	2,79	
Catalizador 3 (de acuerdo con la invención) ensayo de catalizador, Ejemplo 7		3
Catalizador 4 ensayo de catalizador, Ejemplo 8	2,34	
Catalizador 5 ensayo de catalizador, Ejemplo 9		35

A partir de los resultados de ensayo expuestos en la tabla anterior queda claro que la estabilidad del material de soportes se mejora considerablemente, dado que la descarga de estaño a partir del soporte de catalizador de acuerdo con la invención se reduce a una décima parte. Además, puede establecerse una actividad elevada del sistema de catalizador de acuerdo con la invención con respecto al sistema de catalizador conocido.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de cloro mediante oxidación en fase gaseosa catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno sobre un catalizador sólido, en donde la oxidación en fase gaseosa se lleva a cabo de manera adiabática o isotérmica, preferentemente adiabática, 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 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, **caracterizado porque** el material de soporte contiene como constituyente secundario adicional niobio o un compuesto de niobio, en particular preferentemente óxido de niobio.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto de rutenio es un compuesto de rutenio que contiene halógeno y/u oxígeno.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** el halógeno del compuesto de rutenio se selecciona de la serie de: cloro, bromo y yodo y en particular es cloro.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el compuesto de rutenio catalíticamente activo se selecciona de la serie de: cloruro de rutenio, oxiclورو de rutenio y una mezcla de cloruro de rutenio y óxido de rutenio y en particular comprende un compuesto de oxiclورو de rutenio.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado 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. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el porcentaje del constituyente secundario se encuentra en el intervalo del 0,01 al 30 % en peso, preferentemente del 0,05 al 20 % en peso y muy preferentemente del 0,1 al 10 % en peso con respecto al peso total de dióxido de estaño y constituyente secundario.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la composición de catalizador puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende al menos las siguientes etapas:
 - A) preparar una solución o una suspensión en particular acuosas de al menos un compuesto de rutenio que contiene halógeno,
 - B) preparar una solución en particular acuosa de sales de estaño solubles y sales de niobio, y coprecipitar el estaño y el niobio para el constituyente secundario,
 - C) tratar térmicamente la mezcla precipitada del elemento estaño y el elemento adicional en presencia de gases oxidantes para obtener un dióxido de estaño dopado, y
 - D) aplicar la solución la o suspensión en particular acuosas de al menos un compuesto de rutenio que contiene halógeno de acuerdo con la etapa A) sobre el dióxido de estaño dopado y eliminar el disolvente.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** el compuesto de rutenio que contiene halógeno usado en la etapa A) es $RuCl_3$.
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizado porque** el catalizador puede obtenerse mediante un procedimiento en el que la eliminación del disolvente comprende un secado a al menos 80 °C, preferentemente al menos a 100 °C.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la composición de catalizador puede obtenerse de tal manera que un soporte de dióxido de estaño cargado con un compuesto de rutenio que contiene halógeno se calcina a una temperatura de al menos 200 °C, preferentemente de al menos 240 °C, de manera especialmente preferente de 250 °C a 500 °C, en particular en una atmósfera que contiene oxígeno, de manera especialmente preferente bajo aire.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el porcentaje del rutenio del compuesto de rutenio que contiene halógeno en relación con la composición de catalizador total, en particular después de 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. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el dióxido de estaño se encuentra al menos en parte, preferentemente por completo, en forma de casiterita.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** la oxidación en fase gaseosa del cloruro de hidrógeno comprende el paso 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 generado se separa del agua de reacción y dado el caso el oxígeno sin reaccionar y el cloruro de hidrógeno.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** la oxidación en fase gaseosa se lleva a cabo a una presión de 1 a 25 bares, preferentemente de 1,2 a 20 bares, de manera especialmente preferente de 1,5 a 17 bares y en particular preferentemente de 2,0 a 15 bares.

5 15. Uso de dióxido de estaño dopado con niobio o un compuesto de niobio como constituyente secundario como soporte de catalizador para un catalizador en la oxidación en fase gaseosa catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno.