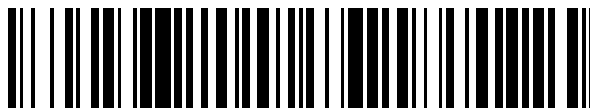


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 366**

21 Número de solicitud: 201490059

51 Int. Cl.:

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 37/10 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)

C01B 7/01 (2006.01)

C01B 7/04 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

05.12.2012

30 Prioridad:

07.12.2011 JP 2011-267593

19.04.2012 JP 2012-095373

43 Fecha de publicación de la solicitud:

09.01.2015

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

30.01.2015

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

13.10.2015

Fecha de la concesión:

16.10.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:

23.10.2015

73 Titular/es:

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED
(100.0%)

27-1, SHINKAWA 2-CHOME, CHUO-KU
1048260 TOKYO JP

72 Inventor/es:

NISHIMOTO, Junichi

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **Proceso para producir óxido de rutenio soportado sobre titania modificada con sílice y proceso para producir cloro**

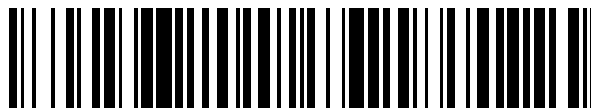
ES 2 526 366 B1

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 366**

21 Número de solicitud: 201490059

57 Resumen:

Proceso para producir óxido de rutenio soportado sobre titania modificada con sílice y proceso para producir cloro.

Proceso para producir óxido de rutenio soportado en el que se puede soportar sílice de forma eficaz sobre un soporte de titania, obteniendo un óxido de rutenio soportado con estabilidad térmica y vida útil como catalizador superior. En este procedimiento el soporte de titania se pone en contacto con un compuesto alcoxisilano, a continuación se seca bajo una corriente de gas que contiene vapor de agua, posteriormente se somete a una primera calcinación bajo una atmósfera de un gas oxidante, a continuación se pone en contacto con un compuesto de rutenio, y posteriormente se somete a una segunda calcinación en una atmósfera de un gas oxidante. Proceso para producir cloro de forma estable durante un largo período de tiempo, utilizando el óxido de rutenio soportado obtenido mediante el proceso anteriormente descrito.

ES 2 526 366 B1

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir óxido de rutenio soportado sobre titania modificada con sílice y
5 proceso para producir cloro

La presente solicitud reivindica prioridad y el beneficio de las solicitudes de patente japonesas Nos. 2011-267593 (presentada el 7 de diciembre de 2011) y 2012-095373 (presentada el 19 de abril de 2012), cuyos contenidos completos se incorporan en el
10 presente documento por referencia.

Campo técnico

La presente invención se refiere a un proceso para producir óxido de rutenio soportado en el
15 que el óxido de rutenio está soportado sobre un soporte. La presente invención también se refiere a un proceso para producir cloro mediante la oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno utilizando, como catalizador, el óxido de rutenio soportado producido por el proceso descrito anteriormente.

20 Estado de la técnica

Se sabe que un óxido de rutenio soportado es útil como catalizador para utilizar en la producción de cloro por oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno (véanse los documentos de patente 1-5). De igual modo, se conoce un óxido de rutenio soportado en el
25 que óxido de rutenio y sílice están soportados en un soporte de titania. Respecto a su proceso de producción, los documentos de patente 6 y 7, por ejemplo, describen un proceso en el que un soporte de titania se pone en contacto con un compuesto de rutenio, a continuación se calcina, posteriormente se pone en contacto con un compuesto alcoxisilano, a continuación se seca al aire y posteriormente se calcina al aire. En el documento de
30 patente 8 se describe un proceso en el que un soporte de titania se pone en contacto con un compuesto alcoxisilano, a continuación se seca al aire, posteriormente se calcina al aire, a continuación se pone contacto con un compuesto de rutenio, y se calcina al aire.

Listado de citas

35 Documento de Patente

Documento de patente 1: JP2000-229239 A

Documento de patente 2: JP2000-254502 A

Documento de patente 3: JP2000-281314 A

5 Documento de patente 4: JP2002-79093 A

Documento de patente 5: JP2004-276012 A

Documento de patente 6: JP2002-292279 A

Documento de patente 7: JP2004-074073 A

Documento de patente 8: JP2008-155199 A

10

Resumen de la invención

No obstante, en el proceso de producción convencional mencionado anteriormente era difícil garantizar una cantidad satisfactoria de sílice soportada en comparación con una cantidad
15 de compuesto alcoxilano utilizado y, por lo tanto, éste podría no necesariamente ser satisfactorio con respecto a la estabilidad térmica y vida útil como catalizador del óxido de rutenio soportado resultante. Un objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para producir un óxido de rutenio soportado en el que el óxido de rutenio y la sílice
20 están soportados en un soporte de titania, de manera que la sílice puede estar eficazmente soportada en un soporte de titania obteniéndose un óxido de rutenio soportado con estabilidad térmica y vida útil como catalizador superior. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para producir cloro de forma estable durante un largo periodo de tiempo, utilizando el óxido de rutenio soportado obtenido por el proceso descrito anteriormente.

25

Los presentes inventores han llevado a cabo amplios estudios para alcanzar los objetivos anteriormente mencionados, dando como resultado la presente invención.

Es decir, la presente invención incluye las siguientes realizaciones.

30

[1] Un proceso para producir un óxido de rutenio soportado en el que el óxido de rutenio y la sílice están soportados en un soporte de titania, en el que un soporte de titania se pone en contacto con un compuesto alcoxisilano, a continuación se seca bajo una corriente de un gas que contiene vapor de agua, posteriormente se somete a una primera etapa de
35 calcinación bajo una atmósfera de un gas oxidante, a continuación se pone en contacto con un compuesto de rutenio, y posteriormente se somete a una segunda calcinación bajo una

atmósfera de un gas oxidante.

[2] El proceso de [1], donde la concentración del vapor de agua en el gas que contiene vapor de agua es de 0,5 a 10 % en volumen.

5

[3] El proceso de [1] o [2], donde, en el secado, la velocidad espacial del gas que contiene vapor de agua para el soporte de titania es de 10-2000 /h en estado estándar.

[4] El proceso de una cualquiera de [1] a [3], donde la proporción de titania de tipo rutilo en el soporte de titania respecto al total de titania de tipo rutilo y titania de tipo anatasa es de 50 % o más, cuando se mide por el método de difracción de rayos-X.

10

[5] El proceso de una cualquiera de [1] a [4], donde el compuesto alcoxisilano es un tetraalcoxisilano.

15

[6] El proceso de [5], donde el tetraalcoxisilano es tetraetoxisilano.

[7] Un proceso para producir cloro, caracterizado por que se oxida cloruro de hidrógeno con oxígeno en presencia de un óxido de rutenio soportado producido por el proceso definido en una cualquiera de [1] a [6].

20

De acuerdo con el proceso de la presente invención para producir un óxido de rutenio soportado en el que el óxido de rutenio y la sílice están soportados en un soporte de titania, el sílice se puede soportar de manera eficaz sobre un soporte de titania, se puede obtener un óxido de rutenio soportado con estabilidad térmica y vida útil como catalizador superior, y se puede producir cloro de manera estable durante un largo período de tiempo por oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno utilizando como catalizador el óxido de rutenio soportado obtenido anteriormente.

25

30 Descripción de las realizaciones

A continuación, se describe la presente invención con detalle. En el proceso para producir un óxido de rutenio soportado en el que óxido de rutenio y sílice se soportan en un soporte de titania de la presente invención, se pone en contacto un soporte de titania con un compuesto alcoxisilano, a continuación se seca bajo una corriente de gas que contiene vapor de agua, posteriormente se somete a una primera calcinación bajo atmósfera de un

35

gas oxidante, a continuación se pone en contacto con un compuesto de rutenio, y posteriormente se somete a una segunda calcinación en una atmósfera de un gas oxidante.

El soporte de titania puede comprender titania de rutilo (titania con una estructura cristalina de rutilo), titania de anatasa (titania con una estructura cristalina de anatasa), titania amorfa o similar, o una mezcla de los mismos. En la presente invención, preferentemente se usa un soporte de titania que comprende titania de rutilo y/o titania de anatasa. Por encima de todo, preferentemente se usa un soporte de titania que comprende titania de rutilo y/o titania de anatasa, donde la proporción de titania de rutilo con respecto al total de titania de rutilo y titania de anatasa en el soporte de titania (en lo sucesivo denominada opcionalmente como proporción de titania de rutilo) es preferentemente de 50 % o más, más preferentemente de 70 % o más, incluso más preferentemente de 90 % o más. A medida que la proporción de titania de tipo rutilo aumenta, la estabilidad térmica del óxido de rutenio soportado resultante tiende a mejorar, y la actividad catalítica mejora. La proporción de titania de rutilo descrita anteriormente se puede medir por el método de difracción de rayos-X (denominado en lo sucesivo como método XRD) y se puede calcular mediante la siguiente ecuación (1):

$$\text{Proporción de titania de tipo rutilo [\%]} = [I_R / (I_A + I_R)] \times 100 \quad (1)$$

I_R : intensidad de una línea de difracción que indica el plano (110) de titania de tipo rutilo
 I_A : intensidad de una línea de difracción que indica el plano (101) de titania de tipo anatasa

Preferentemente, el contenido de sodio en el soporte de titania es de 200 ppm en peso o menos, y el contenido de calcio en el soporte de titania es preferentemente de 200 ppm en peso o menos. Más preferentemente, el contenido de todos los elementos de metal alcalino en el soporte de titania es de 200 ppm en peso o menos, y el contenido de todos los elementos de metal alcalinotérreo en el soporte de titania es más preferentemente de 200 ppm en peso o menos. Los contenidos de los elementos de metal alcalino y los elementos de metal alcalinotérreo se pueden medir, por ejemplo, por análisis espectral de emisión de plasma de alta frecuencia con acoplamiento inductivo (en lo sucesivo opcionalmente denominado como análisis de ICP), análisis de absorción atómica, análisis por cromatografía iónica o similar. Los contenidos de los mismos preferentemente se miden por análisis de ICP. El soporte de titania puede contener un óxido tal como alúmina, circonia u óxido de niobio.

El área superficial específica del soporte de titania se puede medir por el método de

adsorción de nitrógeno (el método BET), y normalmente se mide por determinación de BET de punto único. El área superficial específica del soporte de titania encontrada por medición es normalmente de 5 a 300 m²/g, preferentemente de 5 a 50 m²/g. Cuando el área superficial específica del soporte de titania es demasiado grande, el soporte de titania y el óxido de rutenio en el óxido de rutenio soportado resultante se sinterizan fácilmente, con el resultado de que la estabilidad térmica del óxido de rutenio soportado resultante tiende a disminuir. Por otra parte, cuando el área superficial específica del soporte de titania es demasiado pequeña, el óxido de rutenio es difícil de dispersar en el óxido de rutenio soportado resultante, con el resultado de que la actividad catalítica del óxido de rutenio soportado resultante tiende a disminuir.

La fijación de la sílice en el soporte de titania se realiza mediante el proceso en el que se pone en contacto un soporte de titania con un compuesto alcoxisilano, a continuación se seca bajo una corriente de un gas que contiene vapor de agua, posteriormente se somete a una primera calcinación bajo a una atmósfera de un gas oxidante. Ejemplos de compuesto alcoxisilano incluyen un tetralcoxisilano, un alquil alcoxisilano, un fenil alcoxisilano y un alcoxisilano halogenado, y entre ellos, se prefiere un tetraalcoxisilano. Ejemplos de tetraalcoxisilano incluyen tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetraisopropoxisilano y tetrabutoxisilano, y entre ellos, se prefiere el tetraetoxisilano. Ejemplos de alquil alcoxisilano incluyen metiltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano y metiltriethoxisilano. Ejemplos de fenil alcoxisilano incluyen feniltrimetoxisilano y feniltriethoxisilano. Ejemplos de alcoxisilano halogenado incluyen SiCl(OR)₃ (en lo sucesivo R representa un grupo alquilo), SiCl₂(OR)₂, SiCl₃(OR) y similares. Como compuesto alcoxisilano se puede usar un hidrato del compuesto alcoxisilano, y se pueden usar dos o más compuestos alcoxisilanos seleccionados entre los anteriores. La cantidad del compuesto alcoxisilano a usar es preferentemente de 0,0005 a 0,15 moles, preferentemente de 0,0010 a 0,10 moles, por cada mol de titania. Cuando se usan dos o más tipos de compuestos de silicio, la cantidad total de los compuestos de silicio usados se puede ajustar para que se encuentre dentro del intervalo anteriormente especificado en base a la cantidad de titania.

El tratamiento de contacto de un soporte de titania con un compuesto alcoxisilano se lleva a cabo preferentemente sometiendo el soporte de titania a un tratamiento de contacto con una solución obtenida por disolución de un compuesto alcoxisilano en un alcohol y/o agua (en lo sucesivo, se puede hacer referencia a la solución como una solución de compuesto alcoxisilano). Ejemplos de un alcohol incluyen metanol, etanol y similares. Como agua,

preferentemente se usa agua de alta pureza tal como agua destilada, agua de intercambio iónico o agua super-pura. Si el agua que se va a usar contiene gran cantidad de impurezas, dichas impurezas tienden a adherirse al catalizador resultante, lo que puede conducir a una disminución de su actividad catalítica. En este tratamiento de contacto, la temperatura para el tratamiento es normalmente de 0 a 100 °C, preferentemente de 0 a 50 °C; y la presión para el tratamiento es normalmente de 0,1 a 1 MPA, preferentemente presión atmosférica. Este tratamiento de contacto se puede llevar a cabo bajo una atmósfera de aire o un gas inerte tal como nitrógeno, helio, argón o dióxido de carbono, que puede contener vapor de agua.

Se puede emplear un método de impregnación o inmersión como tratamiento de contacto. Ejemplos del método para el tratamiento de contacto del soporte de titania con la solución del compuesto alcoxisilano incluyen: (A) un método para impregnar el soporte de titania con la solución del compuesto alcoxisilano; y (B) un método para sumergir el soporte de titania en la solución del compuesto alcoxisilano, siendo preferible el primer método (A). Por medio de este tratamiento de contacto se soporta un compuesto alcoxisilano en el soporte de titania.

Una vez que se ha sometido el soporte de titania al tratamiento de contacto con un compuesto alcoxisilano, se seca bajo una corriente de un gas que contiene vapor de agua. En el secado, la temperatura del mismo es preferentemente de 0 °C a 100 °C y la presión es preferentemente de 0,01 a 1 MPa, más preferentemente presión atmosférica. La concentración de vapor de agua en el gas que contiene vapor de agua se define en un intervalo por debajo de la cantidad de vapor de agua saturado en las condiciones de secado, y la concentración es preferentemente de 0,5 a 10 % en volumen, más preferentemente de 1,0 a 5 % en volumen. La concentración se puede ajustar por mezcla con un gas, tal como gases oxidantes como aire, y gases inertes como nitrógeno, helio, argón y dióxido de carbono. Como gas que contiene vapor de agua, se prefiere especialmente un gas mixto de vapor agua y un gas inerte. En el secado, la velocidad de alimentación del gas que contiene vapor de agua es preferentemente de 10 a 2000 por hora, más preferentemente desde 100 a 1000 por hora, incluso más preferentemente de 100 a 500 por hora, en estado estándar (convertido a 0 °C bajo 0,1 MPa), en términos de velocidad espacial (GHSV) del gas que contiene vapor de agua en el soporte de titania. En este sentido, se puede obtener la velocidad espacial dividiendo una cantidad por hora (L/h) del gas que contiene vapor de agua que pasa a través del equipo en el que se lleva a cabo el tratamiento de secado, entre el volumen (L) del soporte de titania en el equipo en el que se lleva a cabo el tratamiento de

secado.

Preferentemente, el secado se lleva a cabo preferiblemente a la vez que se mezcla. Esto significa que un soporte de titania tras el tratamiento de contacto con un compuesto alcoxilano se seca, no en estado estático, sino en un estado fluidizado. Ejemplos del método para mezclar incluyen: un método de rotación de un recipiente de secado propiamente dicho, un método de agitación de un recipiente de secado propiamente dicho, un método de mezcla con un mezclador equipado en un recipiente de secado, y similares.

Tras el secado, se lleva a cabo una primera calcinación en una atmósfera de un gas oxidante. El compuesto alcoxilano soportado se convierte en sílice por medio de esta calcinación. Ejemplos del gas oxidante incluyen un gas que contiene oxígeno. La concentración de oxígeno en el gas es normalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en volumen. Como fuente de oxígeno se usa normalmente aire u oxígeno puro, que opcionalmente se puede diluir con un gas inerte o vapor de agua. Se prefiere especialmente aire como gas oxidante. Normalmente, la temperatura de calcinación es de 100 a 1000 °C, preferentemente de 250 a 450 °C.

Como se ha mencionado anteriormente, se soporta la sílice sobre un soporte de titania, y posteriormente, se soporta el óxido de rutenio sobre el mismo. La fijación del óxido de rutenio sobre el soporte de titania con sílice soportada en el mismo se realiza mediante el proceso en el cual el soporte de titania con sílice soportada se pone en contacto con un compuesto de rutenio, y posteriormente se somete a una segunda calcinación en una atmósfera de un gas oxidante.

Ejemplos del compuesto de rutenio incluyen haluros tales como RuCl_3 y RuBr_3 ; sales halógenas ácidas tales como K_3RuCl_6 y K_2RuCl_6 ; sales oxácidas como K_2RuO_4 y Na_2RuO_4 ; oxihalogenuros tales como Ru_2OCl_4 , Ru_2OCl_5 y Ru_2OCl_6 ; complejos de halógeno tales como $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$, $\text{K}_2[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$ y $\text{Cs}_2[\text{Ru}_2\text{OCl}_4]$; complejos de amina tales como $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$; complejos de carbonilo tales como $\text{Ru}(\text{CO})_5$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$; complejos de carboxilato tales como $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OCOCH}_3$ y $[\text{Ru}_2(\text{OCOR}^1)_4]\text{Cl}$ (R^1 = un grupo alquilo C_{1-3}); complejos de nitrosilo tales como $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{NO})]$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}_3$, $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$ y $[\text{Ru}(\text{NO})](\text{NO}_3)_3$; complejos de fosfina; complejos de amina; complejos de acetilacetato; y similares. Entre ellos, preferentemente se usan los haluros, y en particular, preferentemente se usan los cloruros. Como compuesto de rutenio, se puede

usar opcionalmente un hidrato del compuesto de rutenio, y se pueden usar dos o más compuestos de rutenio seleccionados entre los anteriores.

La proporción del soporte de titania con sílice soportada en el mismo se puede seleccionar de forma apropiada para el compuesto de rutenio a utilizar, de forma que la proporción en peso del óxido de rutenio/soporte de titania en el óxido de rutenio soportado resultante tras la segunda calcinación, como se describirá posteriormente, sea preferentemente de 0,1/99,9 a 20,0/80,0, más preferentemente de 0,3/99,7 a 10,0/90,0, todavía más preferentemente de 0,5/99,5 a 5,0/95,0. Cuando la proporción de óxido de rutenio es demasiado pequeña, es probable que la actividad catalítica del óxido de rutenio soportado resultante sea insuficiente. Cuando su proporción es demasiado grande, puede resultar desventajoso desde el punto de vista coste-efectividad. Además, la proporción del compuesto de rutenio con respecto al soporte de titania a usar se selecciona de manera que el contenido de óxido de rutenio puede ser preferentemente de 0,10 a 20 moles, más preferentemente de 0,20 a 10 moles, por cada mol de sílice soportado en el soporte de titania. Cuando el número de moles de óxido de rutenio por cada mol de sílice es demasiado grande, la estabilidad térmica del óxido de rutenio soportado resultante puede reducirse. Cuando es demasiado pequeño, la actividad catalítica del óxido de rutenio soportado resultante puede ser inferior.

Preferentemente, el tratamiento de contacto de un soporte de titania con sílice soportada en el mismo, con un compuesto de rutenio se lleva a cabo sometiendo el soporte de titania a un tratamiento de contacto con una solución que contiene el compuesto de rutenio y un disolvente. Ejemplos del disolvente en el tratamiento de contacto incluyen agua, un alcohol, nitrilo y similares, y se pueden usar dos o más disolventes seleccionados entre los anteriores. Como agua, preferentemente se usa agua de elevada pureza tal como agua destilada, agua de intercambio iónico y agua super-pura. Si el agua a usar contiene muchas impurezas, dichas impurezas tienden a adherirse al catalizador resultante, lo que puede conducir a una disminución de la actividad catalítica del mismo. Ejemplos del alcohol incluyen alcoholes que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, tal como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, hexanol y ciclohexanol. Ejemplos del nitrilo incluyen nitrilos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, tales como acetonitrilo, propionitrilo y benzonitrilo. Preferentemente, la cantidad de disolvente presente en la solución es de 70 % en volumen o más de la cantidad encontrada restando el volumen del compuesto de rutenio a soportar, del volumen total de poros del soporte de titania que se usa. El límite superior de la cantidad de disolvente a usar no está particularmente limitado, pero cuando la cantidad de disolvente a usar es demasiado grande, el secado tiende a alargarse, y por tanto la cantidad de

disolvente es preferentemente de aproximadamente un 120 % en volumen o menos. En este tratamiento de contacto, la temperatura para el tratamiento es normalmente de 0 a 100 °C, preferentemente de 0 a 50 °C; y la presión para el tratamiento es normalmente de 0,1 a 1 MPa, preferentemente presión atmosférica. Este tratamiento de contacto se puede llevar a cabo en una atmósfera de aire o un gas inerte tal como nitrógeno, helio, argón o dióxido de carbono, que puede contener vapor de agua.

Se puede emplear un método de impregnación o inmersión como tratamiento de contacto. Ejemplos del método para el tratamiento de contacto del soporte de titania con sílice soportada en el mismo con una solución que contiene el compuesto de rutenio y un disolvente incluyen: (C) un método de impregnación del soporte de titania con sílice soportada en el mismo con la solución que contiene el compuesto de rutenio y un disolvente; y (D) un método de inmersión del soporte de titania con sílice soportada en el mismo en la solución que contiene el compuesto de rutenio y un disolvente, siendo preferido el método (C). Por medio de este tratamiento de contacto, el compuesto de rutenio se soporta en el soporte de titania con sílice soportada en el mismo.

Tras el tratamiento de contacto del soporte de titania con sílice soportada en el mismo con un compuesto de rutenio, se lleva a cabo una segunda calcinación bajo una atmósfera de un gas oxidante. El compuesto de rutenio soportado en el soporte de titania se convierte en un óxido de rutenio por medio de esta calcinación. El gas oxidante es un gas que contiene una sustancia oxidante, por ejemplo, un gas que contiene oxígeno. Normalmente, la concentración de oxígeno en el gas es de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en volumen. Como fuente de oxígeno normalmente se usa aire u oxígeno puro, que opcionalmente se puede diluir con un gas inerte o vapor de agua. Especialmente se prefiere aire como gas oxidante. Normalmente, la temperatura de calcinación es de 100 a 500 °C, preferentemente de 200 a 400 °C.

Una vez que el compuesto de rutenio se ha soportado en el soporte de titania con sílice soportada en el mismo, se puede llevar a cabo la segunda calcinación bajo la atmósfera de un gas oxidante tras realizar un tratamiento de reducción; la segunda calcinación se puede llevar a cabo bajo la atmósfera de un gas oxidante después de realizar un secado; o la calcinación se puede llevar a cabo bajo la atmósfera de un gas oxidante tras realizar un tratamiento de reducción y un secado. Este método de secado puede ser un método conocido, donde normalmente la temperatura para el secado es desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 100 °C y la presión desde 0,001 hasta 1 MPa,

preferentemente, presión atmosférica. Dicho secado se puede llevar a cabo bajo una atmósfera de aire o un gas inerte tal como nitrógeno, helio, argón o dióxido de carbono, que puede contener vapor de agua. Ejemplos de este tratamiento de reducción incluyen el tratamiento de reducción descrito, por ejemplo en los documentos JP 2000-229239 A, JP 5 2000-254502 A, JP 2000-281314 A y JP 2002-79093 A.

Al realizar la segunda calcinación bajo la atmósfera de un gas oxidante tras soportar el compuesto de rutenio sobre el soporte de titania con sílice soportada en el mismo, se puede producir un óxido de rutenio soportado en el que el óxido de rutenio y la sílice están 10 soportados en un soporte de titania. El número de oxidación del rutenio en el material de óxido de rutenio soportado es normalmente +4, y el óxido de rutenio es normalmente dióxido de rutenio (RuO_2), y puede contener rutenio de otro número de oxidación u óxido de rutenio en otra forma.

Preferentemente, el contenido de sílice en el óxido de rutenio soportado obtenido de acuerdo con el proceso de producción de la presente invención es de 0,01 a 10 % en peso, más preferentemente de 0,1 a 5 % en peso, que no obstante varía dependiendo de las propiedades físicas de titania o del contenido de óxido de rutenio en el óxido de rutenio soportado resultante.

Preferentemente, el óxido de rutenio soportado obtenido de acuerdo con el proceso de producción de la presente invención se usa como artículo moldeado. El artículo moldeado puede tener, por ejemplo, una forma esférica, una forma cilíndrica, una forma de tipo gránulo, una forma obtenida por extrusión, una forma de anillo, una forma de panal de abeja, 25 o una forma granular de un tamaño apropiado obtenido por fractura y clasificación tras el moldeado, y entre ellos, preferentemente el artículo moldeado tiene forma de tipo gránulo (pellet-like). Por ello, el artículo moldeado tiene preferentemente un diámetro de 5 mm o menos. Cuando el diámetro del artículo moldeado es demasiado grande, la conversión de una reacción de oxidación puede disminuir cuando se usa el artículo moldeado como un catalizador de la reacción de oxidación. El límite inferior del diámetro del artículo moldeado 30 no está particularmente limitado, pero cuando el límite inferior es excesivamente pequeño, aumenta la pérdida de presión en la capa de catalizador, y por tanto normalmente se usa un artículo moldeado con un diámetro de 0,5 mm o más. El diámetro del artículo moldeado al que se refiere la presente memoria significa el diámetro de una esfera en el caso de una 35 forma esférica, el diámetro de un corte transversal en el caso de una forma cilíndrica, o el diámetro máximo de un corte transversal en el caso de otras formas.

La etapa de moldeado se puede llevar a cabo cuando se prepara un soporte de titania, después de soportar la sílice sobre el soporte de titania, o después de soportar el óxido de rutenio y la sílice sobre el soporte de titania. Preferentemente, la etapa de moldeado se lleva a cabo cuando se prepara un soporte de titania o después de soportar la sílice sobre un soporte de titania. Más preferentemente, la etapa de moldeado se lleva a cabo cuando se prepara un soporte de titania. En el caso de que la etapa de moldeado se lleve a cabo cuando se prepara un soporte de titania, se puede aplicar un método conocido, por ejemplo, la titania en forma de polvo o en forma de un sol se puede amasar, dar forma y posteriormente tratar térmicamente para ser usada como un artículo moldeado del soporte de titania. Específicamente, el artículo moldeado se puede preparar como se muestra a continuación: se amasa polvo de titania o sol de titania con agua y un coadyuvante de procesado tal como un aglutinante orgánico, y la mezcla amasada se somete a extrusión como una hebra de tipo fideo, que posteriormente se seca y se tritura para obtener sólidos moldeados, y éstos se tratan térmicamente en una atmósfera de un gas oxidante tal como aire. En la presente memoria, el gas oxidante significa un gas que contiene una sustancia oxidante, por ejemplo, un gas que contiene oxígeno o similar, cuya concentración de oxígeno normalmente es de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en volumen. Como fuente de oxígeno para el mismo, normalmente se usa aire u oxígeno puro, que opcionalmente se puede diluir con un gas inerte o con vapor de agua. Se prefiere especialmente aire como gas oxidante. Ejemplos del gas inerte incluyen nitrógeno, helio, argón, dióxido de carbono. Dicho gas inerte se puede diluir opcionalmente con vapor de agua. Es particularmente preferible el uso de nitrógeno o dióxido de carbono como gas inerte. Normalmente, la temperatura para el tratamiento térmico anteriormente descrito, si se lleva a cabo, es de 400 a 1.000 °C, preferentemente de 500 a 800 °C.

Preferentemente, el artículo moldeado tiene un volumen de poros de 0,15 a 0,40 ml/g, y más preferentemente de 0,15 a 0,30 ml/g. El volumen de poros del artículo moldeado se puede ajustar controlando la composición de las materias primas a utilizar en el conformado, y la temperatura a la cual se trata térmicamente el artículo moldeado. El volumen de poros del artículo moldeado se puede medir, por ejemplo, por una técnica de intrusión de mercurio.

El óxido de rutenio soportado producido de este modo se usa como un catalizador, y se puede producir eficazmente cloro por oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno en presencia de este catalizador. Como sistema de reacción, se puede adoptar un sistema de reacción tal como un lecho fluidizado, un lecho fijo, o un lecho móvil, siendo preferible un

reactor de lecho fijo de sistema adiabático o de sistema de intercambio de calor. Cuando se usa el reactor de lecho fijo de sistema adiabático, se puede usar cualquiera entre un reactor de lecho fijo de tubo individual y un reactor de lecho fijo multi-tubular, y preferentemente se puede usar un reactor de lecho fijo de tubo individual. Cuando se usa el reactor de lecho fijo de sistema de intercambio de calor, se puede usar cualquiera entre un reactor de lecho fijo de tubo individual y un reactor de lecho fijo multi-tubular, y preferentemente se puede usar un reactor de lecho fijo multi-tubular.

Esta reacción de oxidación es una reacción de equilibrio, que preferentemente se lleva a cabo a una temperatura relativamente baja, debido a que la reacción de oxidación a una temperatura excesivamente elevada disminuye la conversión en equilibrio. Normalmente, la temperatura de reacción es de 100 a 500 °C, preferentemente de 200 a 450 °C. Normalmente, la presión de reacción es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 MPa. Como fuente de oxígeno se puede usar bien aire o bien oxígeno puro. La cantidad molar teórica de oxígeno con respecto a cloruro de hidrógeno es de 1/4 moles. No obstante, en general, se usa oxígeno en una cantidad de 0,1 a 10 veces mayor que esta cantidad teórica. Normalmente, la velocidad de alimentación de cloruro de hidrógeno es de aproximadamente 10 a aproximadamente 20.000 h⁻¹, en términos de velocidad de alimentación de gas por cada l de catalizador (l/h; convertido a 0 °C bajo 0,1 MPa), es decir, en términos de GHSV.

Habiendo descrito los modos preferidos de la presente invención, el alcance de la presente invención no se encuentra limitado a los detalles de esos modos de ninguna manera.

Ejemplos

Si bien se describen ejemplos de la presente invención a continuación, el alcance de la presente invención no se encuentra limitado a los detalles de los ejemplos en modo alguno.

EJEMPLO 1

(Preparación del soporte de titania)

Se mezcló polvo de titania [F-1R fabricado por Showa Titanium Co., Ltd., y una proporción de titania de tipo rutilo = 93 %] (100 partes en peso) con un aglutinante orgánico (YB-125A fabricado por YUKEN INDUSTRY CO., LTD) (2 partes en peso); y posteriormente la mezcla

se mezcló y se amasó con agua pura (29 partes en peso) y sol de titania [CSB fabricada por Sakai Chemical Industry Co., Ltd.; y un contenido de titania = 40 % en peso] (12,5 partes en peso). Esta mezcla se sometió a extrusión para dar lugar a un fideo que tenía un diámetro de 3,0 mm ϕ , se secó a 60 °C durante 2 horas, y se trituró para dar lugar a una longitud de

5 aproximadamente 3 a 5 mm. Los artículos moldeados se calentaron desde temperatura ambiente hasta 600 °C en un horno durante 1,7 horas y se mantuvieron a la misma temperatura durante 3 horas para su calcinación. De este modo, se obtuvieron artículos moldeados de titania blanca [una proporción de titania de tipo rutilo = 90 % o más].

10 (Fijación de sílice sobre el soporte de titania)

Se añadieron 50,0 g (un volumen de 38 ml) del soporte de titania obtenido anteriormente, a un matraz tipo berenjena de 200 ml, y se colocó el matraz en un dispositivo de tratamiento rotatorio. Se impregnó el soporte de titania con una solución, preparada por disolución de

15 1,77 g de tetraetoxisilano [fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$] en 7,10 g de etanol, por adición gota a gota durante 20 minutos de la solución al interior del matraz tipo berenjena que contenía el soporte de titania suministrado, al tiempo que se rotaba el matraz tipo berenjena a 80 rpm, estando el matraz tipo berenjena inclinado 60 grados respecto a la posición vertical. Posteriormente, se ajustó la temperatura del matraz

20 tipo berenjena a 30 °C, al tiempo que se mezclaba el soporte de titania por rotación a 80 rpm del matraz tipo berenjena que contenía el soporte de titania tras la impregnación, y se secó el soporte de titania tras la impregnación por suministro y flujo continuo de un gas mixto de vapor de agua y nitrógeno (concentración de vapor de agua: 4,0 % en volumen), con un caudal de 231 ml/min (convertido a 0 °C, 0,1 MPa), al matraz tipo berenjena. La proporción

25 (GHSV) de una tasa de suministro de gas mixto con respecto al volumen del soporte de titania fue de 365/h (convertido a 0 °C, 0,1 MPa). Se calentaron los sólidos secos resultantes (53,0 g) desde temperatura ambiente hasta 300 °C en una corriente de aire durante 1,2 horas y se mantuvieron posteriormente a la misma temperatura durante 2 horas para su calcinación. De este modo, se obtuvieron 50,0 g de un soporte de titania con sílice

30 soportada en el mismo (un soporte de titania soportando sílice). El soporte de titania soportando sílice resultante se sometió a análisis ICP utilizando un analizador de emisión (IRIS Advantage fabricado por Nippon Jarrel-Ash Co., Ltd.) para encontrar el contenido de sílice de 1,05 % en peso (un contenido de silicio: 0,49 % en peso). A partir del valor analítico obtenido por análisis ICP, se calculó una tasa de inmovilización de sílice por medio de la

35 siguiente ecuación. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tasa de inmovilización de sílice (%) = [valor analítico de ICP del contenido de silicio en el soporte de titanio soportando sílice (% en peso)] / [(cantidad de tetraetoxisilano usada (g)) x (peso molecular de silicio) / (peso molecular de tetraetoxisilano) / (cantidad de soporte de titania usada (g))].

(Producción de óxido de rutenio soportado)

Se impregnó el soporte de titania soportando sílice (10,0 g) obtenido tal como se ha descrito con una solución acuosa de un hidrato de cloruro de rutenio $[\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ que tiene un contenido de Ru de 40,0 % en peso, fabricado por N. E. CHEMCAT CORPORATION] (0,24 g) en agua pura (2,2 g) y posteriormente se secó a 25 °C bajo una atmósfera de aire durante 15 horas, para obtener sólidos (10,4 g). Los sólidos (10,4 g) se calentaron desde temperatura ambiente hasta 280 °C durante 1,2 horas bajo una corriente de aire y posteriormente se mantuvieron a la misma temperatura durante 2 horas para su calcinación. De este modo, se obtuvo óxido de rutenio soportado de color gris azulado (10,1 g) con un contenido de sílice de 1,05 % en peso.

(Evaluación de la actividad inicial del óxido de rutenio soportado)

Se diluyó el óxido de rutenio soportado (1,0 g) obtenido tal como se ha descrito con bolas de α -alúmina con diámetros de 2 mm [SSA995 fabricado por NIKKATO CORPORATION] (12 g) y se introdujo el óxido de rutenio soportado diluido en un tubo de reacción de níquel (con un diámetro interno de 14 mm). Bolas de α -alúmina (12 g) del mismo tipo que las anteriores se introdujeron adicionalmente en el lado de entrada de gas del tubo de reacción para su uso como capa de pre-calentamiento. Se alimentó el interior del tubo de reacción con cloruro de hidrógeno gas y un gas de oxígeno a velocidades, respectivamente, de 0,214 mol/h (convertido en 4,8 l/h a 0 °C, 0,1 MPa) y 0,107 mol/h (convertido en 2,4 l/h a 0 °C, 0,1 MPa) a presión normal. Posteriormente, se calentó la capa de catalizador hasta una temperatura de 282 a 283 °C para llevar a cabo la reacción. Cuando habían pasado 1,5 horas desde el comienzo de la reacción, se permitió que el gas procedente de la salida del tubo de reacción fluyera al interior de una solución acuosa de yoduro potásico al 30 % para la toma de muestra durante 20 minutos. Posteriormente, se midió la cantidad de cloro producido por un método de valoración yodométrica para determinar la velocidad de producción de cloro (mol/h). A partir de esta velocidad de producción de cloro y la velocidad de alimentación de cloruro de hidrógeno anteriormente descrita, se calculó una conversión de cloruro de

hidrógeno por medio de la siguiente ecuación. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Conversión de cloruro de hidrógeno (%) = $\left[\frac{\text{velocidad de producción de cloro (mol/h)} \times 2}{\text{velocidad de alimentación de cloruro de hidrógeno (mol/h)}} \right] \times 100$

5

(Ensayo de estabilidad térmica del óxido de rutenio soportado)

Se introdujo el material de óxido de rutenio soportado (1,2 g) obtenido tal como se ha descrito en un tubo de reacción de cuarzo (con un diámetro interno de 21 mm). Se alimentó el interior del tubo de reacción con un gas de cloruro de hidrógeno, un gas de oxígeno, un gas de cloro y vapor de agua a velocidades, respectivamente, de 0,086 mol/h (convertido en 1,9 l/h a 0 °C, 0,1 MPa), 0,075 mol/h (convertido en 1,7 l/h a 0 °C, 0,1 MPa), 0,064 mol/h (convertido en 1,4 l/h a 0 °C, 0,1 MPa) y 0,064 mol/h (convertido en 1,4 l/h a 0 °C, 0,1 MPa), a presión normal. Posteriormente, se calentó la capa de catalizador hasta una temperatura de 435 a 440 °C para llevar a cabo la reacción. Cuando hubieron transcurrido 50 horas desde el inicio de la reacción, se detuvo la reacción, y se enfrió el reactor al tiempo que se alimentaba un gas de nitrógeno a una velocidad de 0,214 mol/h (convertido en 4,8 l/h a 0 °C, 0,1 MPa).

20 (Evaluación de la actividad del óxido de rutenio soportado tras el ensayo de estabilidad térmica)

De los 1,2 g de óxido de rutenio soportado sometidos al ensayo de estabilidad térmica anteriormente descrito, se tomó 1,0 g del mismo y se usaron para determinar la conversión de cloruro de hidrógeno por el mismo método que en la evaluación de la actividad inicial anteriormente descrita. El resultado se muestra en la Tabla 1.

EJEMPLO 2

30 (Preparación del soporte de titania)

Se obtuvo un soporte de titania de color blanco de acuerdo con la misma metodología que en el Ejemplo 1 (Preparación del soporte de titania).

35 (Fijación de sílice sobre el soporte de titania)

Se sometió el soporte de titania soportando sílice resultante a análisis de ICP utilizando un analizador de emisión de ICP (IRIS Advantage fabricado por Nippon Jarrel-Ash, Co., Ltd.) para encontrar el contenido de sílice de 0,90 % en peso (un contenido de silicio: 0,42 % en peso). A partir de este valor analítico del contenido de silicio, se calculó la tasa de inmovilización de la sílice como en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

(Producción de óxido de rutenio soportado)

Se llevó a cabo la misma metodología que en el Ejemplo 1 (Producción de óxido de rutenio soportado), exceptuando que se usó el soporte de titania soportando sílice resultante, y así se obtuvo un óxido de rutenio soportado de color gris azulado (10,1 g) con un contenido de óxido de rutenio de 1,25 % en peso y un contenido de sílice de 0,90 % en peso.

(Evaluación de la actividad inicial, ensayo de estabilidad térmica y evaluación de la actividad tras el ensayo de estabilidad térmica sobre el óxido de rutenio soportado)

Se llevó a cabo, de la misma manera que en el Ejemplo 1, una evaluación de la actividad inicial, un ensayo de estabilidad térmica y una evaluación de actividad tras el ensayo de estabilidad térmica sobre el óxido de rutenio soportado resultante.

EJEMPLO 3

(Preparación del soporte de titania)

Se obtuvo un soporte de titania de color blanco de acuerdo con la misma metodología que en el Ejemplo 1 (Preparación del soporte de titania)

(Fijación de sílice sobre el soporte de titania)

Se llevó a cabo la misma metodología que en el Ejemplo 1 (Fijación de sílice sobre el soporte de titania), exceptuando que la cantidad de tetraetoxisilano usada fue de 1,60 g, la cantidad de etanol usada fue de 7,25 g y se dejó que el gas mixto con una concentración de vapor de agua de 3,0 % en volumen fluyera durante 5 horas, y así se obtuvo un soporte de titania soportando sílice (49,8 g). Se sometió el soporte de titania soportando sílice resultante a análisis de ICP utilizando un analizador de emisión de ICP (IRIS Advantage fabricado por Nippon Jarrel-Ash Co., Ltd.) para encontrar el contenido de sílice de 0,83 % en

peso (un contenido de silicio: 0,39 % en peso). A partir de este valor analítico del contenido de silicio, se calculó la tasa de inmovilización de la sílice como en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

5 (Producción de óxido de rutenio soportado)

Se llevó a cabo la misma metodología que en el Ejemplo 1 (Producción de óxido de rutenio soportado), exceptuando que se usó el soporte de titania soportando sílice resultante, y se obtuvo un óxido de rutenio soportado de color gris azulado (10,1 g) con un contenido de
10 óxido de rutenio de 1,25 % en peso y un contenido de sílice de 0,83 % en peso.

(Evaluación de la actividad inicial, ensayo de estabilidad térmica y evaluación de la actividad tras el ensayo de estabilidad térmica sobre el óxido de rutenio soportado)

15 Se llevó a cabo, de la misma manera que en el Ejemplo 1, una evaluación de la actividad inicial, un ensayo de estabilidad térmica y una evaluación de actividad tras el ensayo de estabilidad térmica sobre el óxido de rutenio soportado resultante.

EJEMPLO 4

20

(Preparación del soporte de titania)

Se obtuvo un soporte de titania de color blanco de acuerdo con la misma metodología que en el Ejemplo 1 (Preparación del soporte de titania)

25

(Fijación de sílice sobre el soporte de titania)

Se llevó a cabo la misma metodología que en el Ejemplo 1 (Fijación de sílice sobre el soporte de titania), exceptuando que la cantidad de tetraetoxisilano usada fue de 1,24 g y la
30 cantidad de etanol usada fue de 7,55 g, y así se obtuvo el soporte de titania soportando sílice (49,8 g). Se sometió el soporte de titania soportando sílice resultante a análisis de ICP utilizando un analizador de emisión de ICP (IRIS Advantage fabricado por Nippon Jarrel-Ash Co., Ltd.) para encontrar el contenido de sílice de 0,79 % en peso (un contenido de silicio: 0,37 % en peso). A partir de este valor analítico del contenido de silicio, se calculó la tasa de
35 inmovilización de la sílice como en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

(Producción de óxido de rutenio soportado)

Se llevó a cabo la misma metodología que en el Ejemplo 1 (Producción de óxido de rutenio soportado), exceptuando que se usó el soporte de titania soportando sílice resultante, y se obtuvo un óxido de rutenio soportado de color gris azulado (10,1 g) con un contenido de óxido de rutenio de 1,25 % en peso y un contenido de sílice de 0,79 % en peso.

(Evaluación de la actividad inicial, ensayo de estabilidad térmica y evaluación de la actividad tras el ensayo de estabilidad térmica sobre el óxido de rutenio soportado)

Se llevó a cabo, de la misma manera que en el Ejemplo 1, una evaluación de la actividad inicial, un ensayo de estabilidad térmica y una evaluación de actividad tras el ensayo de estabilidad térmica sobre el óxido de rutenio soportado resultante.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

(Preparación del soporte de titania)

Se obtuvo un soporte de titania de color blanco de acuerdo con la misma metodología del Ejemplo 1 (Preparación del soporte de titania).

(Fijación de sílice sobre el soporte de titania)

Se llevó a cabo la misma metodología que en el Ejemplo 1 (Fijación de sílice sobre el soporte de titania), exceptuando que se usó gas de nitrógeno (una concentración de vapor de agua: 0 % en volumen) en lugar de gas mixto de vapor de agua y nitrógeno, y de este modo se obtuvo el soporte de titania soportando sílice (50,1 g). Se sometió el soporte de titania soportando sílice resultante a análisis de ICP utilizando un analizador de emisión de ICP (IRIS Advantage fabricado por Nippon Jarrel-Ash Co., Ltd.) para encontrar el contenido de sílice de 0,49 % en peso (un contenido de silicio: 0,23 % en peso). A partir de este valor analítico del contenido de silicio, se calculó la tasa de inmovilización de la sílice como en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

(Producción de óxido de rutenio soportado)

Se llevó a cabo la misma metodología que en el Ejemplo 1 (Producción de óxido de rutenio

soportado), exceptuando que se usó el soporte de titania soportando sílice resultante, y se obtuvo un óxido de rutenio soportado de color gris azulado (10,0 g) con un contenido de óxido de rutenio de 1,25 % en peso y un contenido de sílice de 0,49 % en peso.

- 5 (Evaluación de la actividad inicial, ensayo de estabilidad térmica y evaluación de la actividad tras el ensayo de estabilidad térmica sobre el óxido de rutenio soportado)

Se llevó a cabo, de la misma manera que en el Ejemplo 1, una evaluación de la actividad inicial, un ensayo de estabilidad térmica y una evaluación de actividad tras el ensayo de
10 estabilidad térmica sobre el óxido de rutenio soportado resultante.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

(Preparación del soporte de titania)

15

Se obtuvo un soporte de titania de color blanco de acuerdo con la misma metodología del Ejemplo 1 (Preparación del soporte de titania).

(Fijación de sílice sobre el soporte de titania)

20

Una cantidad (20,0 g) del soporte de titania resultante se impregnó con una solución de tetraetoxisilano [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.] (0,71 g) en etanol (3,1 g) y posteriormente se secó a 24 °C durante 15 horas bajo una atmósfera de aire. Se calentaron los sólidos secos resultantes (20,2 g) desde temperatura ambiente hasta 300
25 °C en una corriente de aire durante 1,2 horas y posteriormente se mantuvieron a la misma temperatura durante 2 horas para su calcinación. De este modo, se obtuvieron 20,1 g de soporte de titania con sílice soportada sobre el mismo (un soporte de titania soportando sílice). Se sometió el soporte de titania soportando sílice a análisis de ICP utilizando un analizador de emisión de ICP (IRIS Advantage fabricado por Nippon Jarrel-Ash Co., Ltd.)
30 para encontrar el contenido de sílice de 0,64 % en peso (contenido de silicio: 0,30 % en peso). A partir de este valor analítico de contenido de silicio, se calculó la tasa de inmovilización de la sílice como en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

(Producción de óxido de rutenio soportado)

35

Se llevó a cabo la misma metodología que en el Ejemplo 1 (Producción de óxido de rutenio

soportado), exceptuando que se usó el soporte de titania soportando sílice resultante, y se obtuvo un óxido de rutenio soportado de color gris azulado (10,1 g) con un contenido de óxido de rutenio de 1,25 % en peso y un contenido de sílice de 0,64 % en peso.

- 5 (Evaluación de la actividad inicial, ensayo de estabilidad térmica y evaluación de la actividad tras el ensayo de estabilidad térmica sobre el óxido de rutenio soportado)

Se llevó a cabo, de la misma manera que en el Ejemplo 1, una evaluación de la actividad inicial, un ensayo de estabilidad térmica y una evaluación de actividad tras el ensayo de estabilidad térmica sobre el óxido de rutenio sobre soportado.

[Tabla 1]

		EJ 1	EJ 2	EJ 3	EJ 4	EJ. C 5	EJ. C2
Soporte de titania soportando sílice	Concentración de vapor de agua [% en vol]	4,0	2,0	3,0	3,0	0	-
	Contenido de sílice [% en peso]	1,05	0,90	0,83	0,79	0,49	0,64
	Tasa de inmovilización de sílice [%]	103	88	90	111	48	63
Óxido de rutenio soportado	Contenido de óxido de rutenio [% en peso]	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Resultado de la reacción	Conversión [%] de cloruro de hidrógeno inicial: A	6,3	6,4	7,3	7,7	8,0	8,3
	Conversión [%] de cloruro de hidrógeno inicial tras ensayo de estabilidad térmica: B	5,7	5,6	6,4	6,1	5,7	5,8
	B/A	0,90	0,88	0,88	0,79	0,71	0,70

Como se observa en la Tabla 1, en los Ejemplos 1-4, se comprueba que el soporte de titania soportando sílice que tiene una elevada tasa inmovilización de sílice se obtuvo en la preparación de soporte de titania soportando sílice por impregnación del soporte de titania con tetraetoxisilano y posterior secado del soporte de titania bajo una corriente de gas que
5 contiene vapor de agua; y que se puede soportar sílice eficazmente sobre un soporte de titania. También se comprobó que las conversiones de cloruro de hidrógeno se mantuvieron antes y después del ensayo de estabilidad térmica utilizando, como catalizador, el óxido de rutenio producido usando dicho soporte de titania soportando sílice, y que se obtiene un
10 óxido de rutenio soportado superior en cuanto a estabilidad térmica y vida útil como catalizador y se puede producir cloro de forma estable durante un largo período de tiempo.

Por otra parte, en el Ejemplo Comparativo 1 donde se preparó el soporte de titania soportando sílice por secado bajo una corriente de gas de nitrógeno que no contenía vapor de agua, y en el Ejemplo Comparativo 2 donde se preparó el soporte de titania soportando
15 sílice por secado bajo una atmósfera de aire, sin una corriente de gas conteniendo vapor de agua; el soporte de titania soportando sílice tuvo una tasa de inmovilización de sílice baja y no se mantuvieron las conversiones de cloruro de hidrógeno antes y después del ensayo de estabilidad térmica, lo que significa una gran disminución en la velocidad de conversión del cloruro de hidrógeno, en comparación con la de los Ejemplos 1-4.

20

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir óxido de rutenio sobre soporte en el que se colocan óxido de rutenio y sílice sobre un medio de soporte de titania, en el que se pone en contacto el medio
5 de soporte de titania con un compuesto de alcoxisilano, seguido de secado bajo una corriente de un gas que contiene vapor de agua, posteriormente se somete a una primera calcinación bajo una atmósfera de un gas de oxidación, seguido de contacto con un compuesto de rutenio, y posteriormente se somete a una segunda calcinación en una atmósfera de un gas de oxidación, **caracterizado porque**, durante el secado, la velocidad
10 espacial del gas que contiene vapor de agua para el medio de soporte de titania es de 10-2000 /h en estado convencional.
2. El proceso de la reivindicación 1, donde la concentración de vapor de agua en el gas que contiene vapor de agua es de un 0,5 a un 10 % en volumen.
15
3. El proceso de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 2, donde la proporción de titania de tipo rutilo en el medio de soporte de titania con respecto al total de titania de tipo rutilo y titania de tipo anatasa es de un 50 % o más, cuando se mide por medio de un método de difracción de rayos-X.
20
4. El proceso de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 2, donde el compuesto de alcoxisilano es tetraalcoxisilano.
5. El proceso de la Reivindicación 4, donde el tetraalcoxisilano es tetraetoxisilano.
25
6. Un proceso para producir cloro, donde se oxida ácido clorhídrico con oxígeno en presencia de un óxido de rutenio sobre soporte producido por medio del proceso definido en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 2.



②① N.º solicitud: 201490059
②② Fecha de presentación de la solicitud: 05.12.2012
③② Fecha de prioridad: **07-12-2011**
19-04-2012

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 2098290 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO) 09.09.2009, resumen; párrafos [0010],[0012-0019],[0016-0030]; ejemplo 1.	1-7
X	EP 2366661 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO) 21.09.2011, resumen; párrafos [0011],[0021-0030],[0052-0064]; ejemplo 1.	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
22.01.2015

Examinador
M. M. García Poza

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J21/06 (2006.01)

B01J37/10 (2006.01)

B01J23/46 (2006.01)

C01B7/01 (2006.01)

C01B7/04 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.01.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-7	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-7	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 2098290 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO)	09.09.2009
D02	EP 2366661 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO)	21.09.2011

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un proceso para producir un material de óxido de rutenio soportado sobre titania con sílice y el proceso para producir cloro utilizando este catalizador.

El documento D01 (resumen, párrafos 10, 12-19, 26-30, ejemplo 1) divulga un proceso para producir un material de óxido de rutenio soportado, en el que el óxido de rutenio está soportado en sílice sobre titania. Para ello, un soporte de titania, con una proporción de fase rutilo mayor de 90% sobre el total de rutilo y anatasa, se pone en contacto con un alcóxido de silicio, y se seca con un gas que contiene vapor de agua, por ejemplo aire, que contiene, a temperatura ambiente, aproximadamente un 20% de vapor de agua.

A continuación, el compuesto se calcina bajo una atmósfera de gas oxidante. Una vez que el soporte está preparado se pone en contacto con un compuesto de rutilo y se somete a una segunda calcinación también en atmósfera oxidante.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en D01 se considera que el objeto de la invención, según se recoge en la reivindicación 1, carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Las características técnicas adicionales del proceso recogidas en las reivindicaciones dependientes 2 a 6 también se encuentran divulgadas en el documento D01. Por lo tanto, se considera que dichas reivindicaciones carecen de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Por último, la reivindicación 7 recoge un proceso para producir cloro, que utiliza el catalizador de rutenio soportado definido en función de su procedimiento de preparación. Tanto el proceso, como el catalizador, como el uso del catalizador para producir cloro a partir de la oxidación de cloruro de hidrógeno se encuentran divulgados en el documento D01. Por lo tanto, se considera que dicha reivindicación carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

El documento D02 también divulga un proceso para producir un catalizador de óxido de rutenio soportado sobre titania con sílice (resumen, párrafos 11, 21 a 30, 52-64). El catalizador se prepara poniendo en contacto un soporte de titania (con un contenido de rutilo mayor de 90%) y un compuesto de silicio y sometiéndolo a un tratamiento térmico, secado y calcinado en aire (vapor de agua y atmósfera oxidante) seguido por la impregnación con un compuesto de rutenio y una segunda calcinación también en una atmósfera oxidante. El catalizador obtenido se utiliza para la producción de cloro mediante la oxidación de cloruro de hidrógeno. Por tanto, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 y 7 carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Las características técnicas adicionales del proceso recogidas en las reivindicaciones dependientes 2 a 6 derivan unívocamente de la información divulgada en el documento D02. Por lo tanto, se considera que dichas reivindicaciones carecen de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).