



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 471**

51 Int. Cl.:  
**C01B 7/04** (2006.01)  
**B01J 8/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03789224 .7**  
86 Fecha de presentación : **11.12.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1572582**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

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

30 Prioridad: **12.12.2002 DE 102 58 153**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2007**

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Olbert, Gerhard;  
Walsdorff, Christian;  
Harth, Klaus;  
Ströfer, Eckhard y  
Fiene, Martin**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 268 471 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 la oxidación en fase gaseosa de cloruro de hidrógeno.

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de cloro mediante la oxidación en fase gaseosa de cloruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de lecho fijo.

El procedimiento desarrollado por Deacon en 1868 de la oxidación catalítica de cloruro de hidrógeno con oxígeno en una reacción en equilibrio exotérmica se encuentra en el comienzo de la química del cloro industrial. Mediante la electrólisis cloroalcalina se desplazó claramente el procedimiento Deacon a un segundo plano, prácticamente toda la producción de cloro tenía lugar mediante la electrólisis de soluciones acuosas de cloruro sódico.

Sin embargo, el atractivo del procedimiento Deacon ha aumentado de nuevo recientemente, dado que la necesidad de cloro a nivel mundial crece más rápidamente que la demanda de hidróxido de sodio. El procedimiento para la producción de cloro mediante la oxidación de cloruro de hidrógeno complace este desarrollo, que está desacoplado de la producción de hidróxido de sodio. Además por ejemplo en el caso de reacciones de fosgenación se produce cloruro de hidrógeno en grandes cantidades, por ejemplo en la producción de isocianato, como subproducto. El cloruro de hidrógeno formado durante la producción de isocianato se utiliza principalmente en la oxiclорación de etileno para dar 1,2-dicloroetano, que se trata para dar cloruro de vinilo y posteriormente para dar PVC. Ejemplos de procedimientos adicionales, en los que se produce cloruro de hidrógeno, son la producción de cloruro de vinilo, la producción de policarbonato o el reciclado de PVC.

La oxidación de cloruro de hidrógeno para dar cloro es una reacción en equilibrio. La situación del equilibrio se desplaza con un aumento de la temperatura a favor del producto final deseado. Por tanto es ventajoso, utilizar catalizadores con una actividad lo más elevada posible, que dejan transcurrir la reacción a temperatura baja. Los catalizadores de este tipo son especialmente catalizadores a base de rutenio, por ejemplo los catalizadores soportados descritos en el documento DE-A 197 48 299 con la masa activa óxido de rutenio u óxido mixto de rutenio, ascendiendo el contenido en óxido de rutenio del 0,1 al 20% en peso y el diámetro de partícula promedio de óxido de rutenio a de 1,0 a 10,0 nm. Catalizadores soportados adicionales a base de rutenio se conocen a partir del documento DE-A 197 34 412; catalizadores de cloruro de rutenio, que contienen al menos uno de los compuestos óxido de titanio y óxido de circonio, complejos de rutenio-carbonilo, sales de rutenio de ácidos inorgánicos, complejos de rutenio-nitrosilo, complejos de rutenio-amina, complejos de rutenio de aminas orgánicas o complejos de rutenio-acetonato de acetilo.

Un problema técnico conocido en el caso de las oxidaciones en fase gaseosa, presente en la oxidación de cloruro de hidrógeno para dar cloro, es la formación de puntos calientes, es decir de sobrecalentamientos locales, que pueden conducir a la destrucción de material del catalizador y del tubo de contacto. Para reducir o impedir la formación de puntos calientes, se propuso por tanto en el documento WO 01/60743,

utilizar rellenos de catalizador, que presentan en las áreas diversas de los tubos de contacto en cada caso una actividad diferente, es decir catalizadores con una actividad ajustada al perfil de temperatura de la reacción. Debe conseguirse un resultado similar mediante la dilución dirigida de la carga de catalizador con material inerte.

Es desventajoso en estas soluciones, que deben desarrollarse dos o más sistemas de catalizadores y utilizarse en los tubos de contacto o que mediante la utilización de material inerte se perjudica la capacidad del reactor.

Frente a esto, era objetivo de la invención proporcionar un procedimiento para la producción de cloro mediante la oxidación en fase gaseosa de cloruro de hidrógeno con un flujo de gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador de lecho fijo a escala industrial, que garantiza una eliminación del calor eficaz y que a pesar de la mezcla de reacción altamente corrosiva presenta una duración suficiente. Además debe suavizarse o evitarse la problemática de los puntos calientes sin o con una menor gradación de la actividad del catalizador o sin dilución del catalizador.

En una configuración era objetivo de la invención, evitar los problemas de corrosión en los tubos de contacto en el área de desvío y posibilitar un procedimiento con una mayor carga de sección transversal y por consiguiente una mayor capacidad del reactor.

La solución parte de un procedimiento para la producción de cloro mediante la oxidación en fase gaseosa de cloruro de hidrógeno con un flujo de gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador de lecho fijo.

La invención se caracteriza porque se realiza el procedimiento en un reactor con un haz de tubos de contacto dispuestos paralelos entre sí en la dirección longitudinal del reactor, que están fijados en sus extremos a fondos de tubo, con cada uno una cubierta en ambos extremos del reactor, así como una o varias planchas de desvío dispuestas verticales con respecto a la dirección longitudinal del reactor en el espacio entre los tubos de contacto, que dejan abiertos de manera alternante orificios de paso enfrentados entre sí en la pared interna del reactor, estando los tubos de contacto rellenos con el catalizador de lecho fijo, conduciéndose el flujo de gas que contiene el cloruro de hidrógeno así como el oxígeno molecular desde un extremo del reactor sobre una cubierta mediante los tubos de contacto y extrayéndose la mezcla de reacción gaseosa desde el extremo del reactor opuesto sobre la segunda cubierta y conduciéndose por el espacio alrededor de los tubos de contacto un medio de intercambio de calor líquido.

Según la invención se realiza el procedimiento en un reactor de haz de tubos, con planchas de desvío incorporadas entre los tubos de contacto. Mediante esto se provoca un flujo principalmente transversal de los tubos de contacto mediante el medio de intercambio de calor y en el caso de un mismo flujo del medio de intercambio de calor un aumento de la velocidad de flujo del medio de intercambio de calor y por consiguiente una mejor evacuación del calor de reacción a través del medio de intercambio de calor que circula entre los tubos de contacto.

Sin embargo en el reactor entubado completamente con planchas de desvío, que dejan abiertos orificios de paso en la pared interior del reactor, fluye el me-

dio de intercambio de calor en el área de los orificios de paso, es decir en las áreas de desvío, en su mayor parte en la dirección longitudinal de los tubos de contacto. Mediante esto se enfrían peor los tubos de contacto, que se encuentran en las áreas de desvío, con la consecuencia, de que pueden aparecer problemas de corrosión.

Por tanto en una configuración especialmente ventajosa se realiza el procedimiento según la invención en un reactor de haz de tubos, que en el área de los orificios de paso no tiene tubos.

En esta configuración se garantiza un flujo transversal definido, casi puro, de los tubos de contacto a través del medio de intercambio de calor. En consecuencia el coeficiente de transferencia de calor para todos los tubos de contacto a través de la sección transversal del reactor es similar, la varianza del coeficiente de transferencia de calor por parte del medio de intercambio de calor a través de la sección transversal del reactor se encuentra como máximo en el  $\pm 20\%$ .

El término orificio de paso denomina en el presente documento el área entre el extremo libre de una plancha de desvío y la pared interna del reactor.

Se ha encontrado, que mediante la liberación del espacio interno del reactor en el área de los orificios de paso, es decir, no disponiendo en el área de los orificios de paso de las planchas de desvío ningún tubo de contacto, puede aumentarse la capacidad de un reactor sin modificar el volumen del espacio interno y aumentando la cantidad de agente refrigerante alrededor del factor de 1,3 a 2,0 con respecto a un reactor entubado completamente, aunque se aloja una cantidad total inferior de tubos de contacto en el reactor.

Como medio de intercambio de calor líquido puede utilizarse de manera especialmente ventajosa una sal fundida, especialmente la sal fundida eutéctica de nitrato de potasio y nitrito de potasio.

Para el procedimiento según la invención pueden utilizarse básicamente todos los catalizadores conocidos para la oxidación de cloruro de hidrógeno para dar cloro, por ejemplo catalizadores a base de rutenio conocidos a partir de los documentos DE-A 197 48 299 o DE-A 197 34 412, descritos anteriormente. También son especialmente adecuados los catalizadores a base de oro descritos en el documento DE 102 44 996.1, que contienen en un soporte del 0,001 al 30% en peso de oro, del 0 al 3% en peso de uno o varios metales alcalinotérreos, del 0 al 3% en peso de uno o varios metales alcalinos, del 0 al 10% en peso de uno o varios metales de tierras raras y del 0 al 10% en peso de uno o varios metales adicionales, seleccionados del grupo compuesto de rutenio; paladio, platino, osmio, iridio, plata, cobre y renio, con respecto en cada caso al peso total del catalizador.

El procedimiento según la invención básicamente tampoco está limitado con respecto a la fuente para el educto cloruro de hidrógeno. Por ejemplo puede utilizarse como educto un flujo de cloruro de hidrógeno, que se produce en un procedimiento para la producción de isocianatos como subproducto, que se describe en el documento DE 102 35 476.6.

El reactor para el procedimiento según la invención básicamente no está limitado con respecto a su geometría. Preferiblemente esta configurado en forma cilíndrica, sin embargo también son posibles formas con secciones transversales por ejemplo cuadradas o rectangulares.

En el reactor hay un haz, es decir un gran número de tubos de contacto dispuestos paralelos entre sí en la dirección longitudinal del reactor. El número de los tubos de contacto se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 100 hasta 20.000, especialmente desde 5.000 hasta 15.000.

Cada tubo de contacto presenta preferiblemente un grosor de pared en el intervalo de desde 1,5 hasta 5 mm, especialmente desde 2,0 hasta 3,0 mm, y un diámetro interno de tubo en el intervalo de desde 10 hasta 70 mm, preferiblemente en el intervalo de desde 15 hasta 30 mm.

Los tubos de contacto presentan preferiblemente una longitud en el intervalo de desde 1 hasta 10 m, especialmente desde 1,5 hasta 8,0 m, especialmente preferible desde 2,0 hasta 7,0 m.

Los tubos de contacto se disponen en el espacio interno del reactor preferiblemente de tal manera, que la razón de separación, es decir la razón entre la distancia de los puntos medios de tubos de contacto directamente contiguos y el diámetro externo de los tubos de contacto se encuentra en el intervalo de desde 1,15 hasta 1,6, preferiblemente en el intervalo de desde 1,2 hasta 1,4 y los tubos de contacto se disponen en el reactor en una separación triangular.

Los tubos de contacto están formados preferiblemente a partir de níquel puro o a partir de una aleación a base de níquel.

Igualmente las otras piezas del reactor, que entran en contacto con la mezcla gaseosa de reacción altamente corrosiva, también son preferiblemente de níquel puro o una aleación a base de níquel o están chapadas con níquel o una aleación a base de níquel.

Como aleaciones a base de níquel se utilizan preferiblemente Inconel 6000 o Inconel 625. Las aleaciones mencionadas tienen la ventaja con respecto al níquel puro de una mayor resistencia a la temperatura. Inconel 6000 contiene además del 80% de níquel todavía aproximadamente el 15% de cromo así como hierro. Inconel 625 contiene principalmente níquel, el 21% de cromo, el 9% de molibdeno así como algún % de niobio.

Los tubos de contacto están fijados de manera impermeable a los líquidos en ambos extremos a fondos de tubo, preferiblemente soldados. Los fondos de tubo están compuestos preferiblemente de acero al carbono de la serie resistente al calor, acero refinado, por ejemplo acero refinado con los números de material 1.4571 o 1.4541 o de acero dúplex (número de material 1.4462) y están chapados preferiblemente en el lado, con el que entra en contacto el gas de reacción, con níquel puro o una aleación a base de níquel. Los tubos de contacto sólo están soldados en el chapeado con los fondos de tubo.

Preferiblemente los tubos de contacto pueden estar enrollados adicionalmente en los fondos de tubo.

Básicamente puede utilizarse cualquier posibilidad desde el punto de vista técnico del procedimiento para aplicar el chapeado, por ejemplo chapeado por laminación, chapeado con explosivos, soldadura de aplicación o chapeado en bandas.

El diámetro interno del reactor asciende, siempre que no se trate de un aparato en forma de cilindro, a de 0,5 a 5 m, preferiblemente de 1,0 a 3,0 m.

Ambos extremos del reactor están limitados hacia el exterior mediante cubiertas. A través de una cubierta tiene lugar el suministro de la mezcla de reacción a

los tubos de contacto, a través de la cubierta en el otro extremo del reactor se extrae el flujo de producto.

En las cubiertas se disponen preferiblemente distribuidoras de gas para la homogeneización del flujo de gas, por ejemplo en forma de una placa, especialmente una chapa perforada.

Una distribuidora de gas especialmente eficaz está configurada en la forma de un cono truncado perforado que se estrecha en la dirección del flujo de gas, cuyas perforaciones presentan una razón de apertura mayor, de aproximadamente desde el 10 hasta el 20%, con respecto a las perforaciones en la base menor, que sobresale hacia el espacio interno del reactor, de aproximadamente desde el 2 hasta el 10%.

Dado que las cubiertas y la distribuidora de gas son piezas del reactor, que entran en contacto con la mezcla gaseosa de reacción altamente corrosiva, es válido lo expuesto anteriormente en relación a la selección del material, es decir las piezas se producen a partir de níquel puro o una aleación a base de níquel o están chapeadas con esto.

Esto es válido especialmente también para tuberías, a través de las cuales fluye la mezcla gaseosa de reacción o mezcladoras estáticas, así como para las unidades de pulverización, por ejemplo el tubo de inserción.

En el espacio entre los tubos de contacto se disponen verticales con respecto a la dirección longitudinal del reactor una o varias planchas de desvío, que dejan abiertos de manera alternante orificios de paso enfrentados entre sí en la pared interna del reactor. Las planchas de desvío provocan un desvío del medio de intercambio de calor que circula en el espacio interno del reactor, en el espacio entre los tubos de contacto de tal manera, que los tubos de contacto reciben transversalmente el flujo del medio de intercambio de calor, mediante lo cual se mejora la evacuación de calor. Para conseguir este flujo transversal ventajoso de los tubos de contacto, las planchas de desvío deben dejar abiertos de manera alternante orificios de paso en los lados enfrentados entre sí de la pared interna del reactor para el medio de intercambio de calor.

El número de las planchas de desvío asciende de manera preferible aproximadamente a de 6 a 15. Preferiblemente se disponen equidistantes entre sí, sin embargo de manera especialmente preferible la placa de desvío inferior y la superior están más separadas en cada caso del fondo de tubo que la distancia de dos placas de desvío sucesivas entre sí, de manera preferible aproximadamente 1,5 veces.

La forma de los orificios de paso que se dejan abiertos es básicamente arbitraria. En el caso de un reactor cilíndrico son preferiblemente en forma de segmento circular.

Preferiblemente todas las planchas de desvío dejan abiertos respectivamente los mismos orificios de paso.

La superficie de cada orificio de paso asciende preferiblemente a del 5 al 30%, especialmente del 8 al 14% de la sección transversal del reactor.

Preferiblemente las planchas de desvío no se disponen de manera impermeabilizada alrededor de los tubos de contacto, y permiten un flujo de derrame de hasta el 30% en volumen del flujo total del medio de intercambio de calor. Para esto se admiten entre los tubos de contacto y las planchas de desvío ranuras en el intervalo de desde 0,1 hasta 0,4 mm, preferiblemente desde 0,15 hasta 0,30 mm.

Es ventajoso, configurar las planchas de desvío a excepción de las áreas de los orificios de paso hacia la pared interna del reactor de manera impermeable a los líquidos, de modo que allí no aparece un flujo de derrame adicional.

De manera especialmente ventajosa pueden prevverse en estas áreas, en las que no se encuentra ningún orificio de paso, en la camisa interna del reactor entre las planchas de desvío tiras de chapa verticales para una obstaculización de derivación adicional entre los tubos de contacto y la camisa interna del reactor.

Para el mismo fin de uso son adecuados también tubos de prueba, especialmente tubos de material completo, preferiblemente con el mismo diámetro externo que los tubos de contacto, u otros cuerpos de desplazamiento. Los tubos de prueba u otros cuerpos de desplazamiento preferiblemente no están soldados a los fondos de tubo, sino punteados solamente en las planchas de desvío.

Preferiblemente las planchas de desvío pueden formarse a partir del mismo material que los fondos de tubo, es decir de acero al carbono de la serie resistente al calor, acero refinado con los números de material 1.4571 o 1.4541 o de acero dúplex (número de material 1.4462), preferiblemente en un espesor de desde 6 hasta 30 mm, preferiblemente desde 10 hasta 20 mm.

Los tubos de contacto están rellenos de un catalizador de lecho fijo. La carga de catalizador en los tubos de contacto presenta preferiblemente un volumen de espacios huecos de desde 0,15 hasta 0,55, especialmente desde 0,20 hasta 0,45.

De manera especialmente preferible el área de los tubos de contacto destinado al suministro de la mezcla de reacción gaseosa está rellena hasta una longitud de desde el 5 hasta el 20%, preferiblemente hasta una longitud de desde el 5 hasta el 10%, de la longitud total del tubo de los tubos de contacto con un material inerte.

Para compensar las dilataciones térmicas se prevén de manera ventajosa en la camisa del reactor uno o varios compensadores en forma de anillo incorporados en la camisa del reactor.

El suministro y la extracción del medio de intercambio de calor a o del espacio entre los tubos de contacto tiene lugar preferiblemente a través de tubuladuras o canales con anillos divisores en la camisa del reactor, que presentan orificios hacia el espacio interno del reactor, preferiblemente con una sección transversal circular o rectangular y con una razón de apertura en el intervalo de desde el 5 hasta el 50%, preferiblemente desde el 15 hasta el 30%.

Preferiblemente se conduce el medio de intercambio de calor mediante una bomba a través de un refrigerador que se encuentra en el exterior, disponiéndose la bomba y el refrigerador paralelos con respecto a la dirección longitudinal del reactor en la camisa externa del reactor. De manera preferible únicamente se conduce un flujo parcial del 15% del flujo del medio de intercambio de calor total mediante una válvula de regulación a través del refrigerador que se encuentra en el exterior.

El procedimiento básicamente no está limitado con respecto a la conducción del flujo para la mezcla gaseosa de reacción así como también para el medio de intercambio de calor, es decir ambos pueden conducirse en cada caso desde arriba o hacia abajo o desde abajo hacia arriba a través del reactor. Cada

combinación de la conducción del flujo de la mezcla gaseosa de reacción y el medio de intercambio de calor es posible.

Se prefiere configurar el reactor simétricamente con respecto a un plano de sección transversal en el centro del reactor. Según esta forma de realización preferida un reactor que está de pie presenta respectivamente unas partes inferior y superior idénticas. Por esto se entiende también, que todas las conexiones así como los ganchos del reactor, que sirven para el apoyo del reactor, se configuran simétricamente. El catalizador se emplea de manera distinta, según la evolución de la reacción, como consecuencia del desplazamiento de la zona de puntos calientes. De manera análoga los tubos de contacto se someten a esfuerzos diferentes en áreas distintas, con un esfuerzo más intenso en el área de la zona de puntos calientes. En esta zona de puntos calientes se produce en primer lugar la abrasión de la pared interna de los tubos de contacto y el peligro, que los tubos de contacto se vuelvan permeables. Este peligro puede evitarse mediante la forma de realización simétrica descrita anteriormente, en la que es posible, girar el reactor a tiempo antes de alcanzar una abrasión crítica determinada coincidiendo entonces el área de puntos calientes con una parte de los tubos de contacto sometida a un menor esfuerzo con anterioridad. Mediante esto puede aumentarse el tiempo de funcionamiento del reactor, con frecuencia duplicarse.

Puede adaptarse especialmente bien al perfil de temperatura en el transcurso de la reacción, realizando el procedimiento en un reactor, que presenta dos o más zonas de reacción. Es igualmente posible, realizar el procedimiento en lugar de en un reactor individual con dos o más zonas de reacción en dos o más reactores separados.

Si se realiza el procedimiento en dos o más reactores separados, entonces pueden diferenciarse los tubos de contacto preferiblemente de un reactor con respecto a otro en su diámetro interno. Pueden dotarse especialmente los reactores, en los que transcurren especialmente tramos parciales de la reacción expuestas a puntos calientes, con tubos de contacto con un diámetro interno de tubo menor en comparación con los reactores restantes. De este modo se garantiza una evacuación del calor mejorada en estas áreas especialmente expuestas.

Adicional o alternativamente también es posible, disponer en el tramo parcial de la reacción expuesto a puntos calientes dos o más reactores paralelos entre sí, con una combinación posterior de la mezcla de reacción mediante un reactor.

En el caso de la configuración de un reactor con varias zonas, preferiblemente con de 2 a 8, especialmente preferible con de 2 a 6 zonas de reacción, éstas se separan unas de otras mediante planchas de separación en su mayor parte impermeables a los líquidos. Por en su mayor parte se entiende en el presente documento que una separación completa no es obligatoriamente necesaria, sino que se permiten tolerancias técnicas de acabado.

Así se consigue ya una separación en su mayor parte, porque la plancha de separación está configurada en un espesor relativamente grande, de aproximadamente desde 15 hasta 60 mm, permitiéndose una ranura fina entre el tubo de contacto y la plancha de separación, de aproximadamente desde 0,1 hasta 0,25 mm. De este modo es también posible especialmente,

cambiar de manera sencilla los tubos de contacto en caso de necesidad.

En una configuración preferida pueden mejorarse la impermeabilización entre los tubos de contacto y las planchas de separación, enrollando ligeramente los tubos de contacto o ampliándolos hidráulicamente.

Dado que las planchas de separación no entran en contacto con la mezcla de reacción corrosiva, la selección del material para las planchas de separación no es crítica. Para esto puede utilizarse por ejemplo el mismo material que para la parte de los fondos de tubo que porta el chapeado, es decir acero al carbono de la serie resistente al calor, acero refinado, por ejemplo acero refinado con los números de material 1.4571 o 1.4541 o acero dúplex (número de material 1.4462).

Preferiblemente se prevén para el medio de intercambio de calor en la camisa del reactor y/o en los fondos de tubo y/o en las planchas de separación agujeros de ventilación o de descarga, especialmente en varios, preferiblemente en de 2 a 4 puntos distribuidos simétricamente a lo largo de la sección transversal del reactor, cuyos orificios desembocan hacia fuera, preferiblemente en medios casquillos soldados por fuera del reactor sobre la pared externa del reactor o sobre los fondos de tubo.

En el caso de un reactor con dos o más zonas de reacción es ventajoso, que cada zona de reacción presente al menos un compensador para compensar las tensiones térmicas.

En la variante del procedimiento con varios reactores es ventajosa una alimentación intermedia de oxígeno, preferiblemente a través de una chapa perforada en la cubierta del reactor inferior, que proporciona una distribución más homogénea. La chapa perforada presenta preferiblemente un grado de perforación de desde el 0,5 hasta el 5%. Dado que se encuentra en contacto directo con la mezcla de reacción altamente corrosiva, se fabrica preferiblemente a partir de níquel o de una aleación a base de níquel.

En el caso de una forma de realización con dos o más reactores dispuestos directamente unos encima de otros, es decir en una variante de construcción que ocupa especialmente poco espacio, prescindiendo de la cubierta inferior del reactor dispuesto en cada caso por encima y la cubierta superior del reactor dispuesto en cada caso por debajo es posible, llevar a cabo la alimentación intermedia de oxígeno entre dos reactores dispuestos directamente uno encima de otro, mediante un medio casquillo soldado en el exterior, a través de agujeros distribuidos uniformemente en el perímetro del reactor.

Preferiblemente entre los reactores individuales se disponen, tras la alimentación intermedia de oxígeno, mezcladoras estáticas.

Con respecto a la selección del material para las mezcladoras estáticas es válido lo explicado al principio en general para las piezas, que entran en contacto con la mezcla gaseosa de reacción, es decir que se prefieren níquel puro o aleaciones a base de níquel.

En el procedimiento con varios reactores es posible, llevar a cabo una alimentación intermedia de oxígeno a través de un tubo de inserción perforado, preferiblemente curvado, que desemboca en el tubo de unión entre dos reactores.

La invención se aclara detalladamente a continuación por medio de unos dibujos.

Muestran en detalle:

La figura 1 la sección longitudinal en una primera forma de realización de un reactor para el procedimiento según la invención con conducción de contracorriente cruzada de la mezcla de reacción y el medio de intercambio de calor, con

- representación de la sección transversal en la figura 1A
- representación aumentada de la separación de los tubos en la figura 1B y
- representación aumentada de la disposición de los tubos de contacto y las planchas de separación en la figura 1C

la figura 2 la sección longitudinal en una forma de realización preferida adicional como de un reactor con conducción de contracorriente cruzada de la mezcla de reacción y el medio de intercambio de calor, no teniendo tubos en el área de los orificios de paso del reactor, con la representación de la sección transversal en la figura 2A,

la figura 3 una forma de realización adicional de un reactor conformado de múltiples zonas,

la figura 4 una forma de realización con dos reactores conectados uno debajo del otro,

la figura 5 una forma de realización con dos reactores dispuestos de manera compacta con mezcladores estáticos entre los reactores,

la figura 6 una forma de realización con dos reactores conectados uno debajo del otro,

la figura 7 una forma de realización adicional con dos reactores,

la figura 8 la representación de la sección longitudinal de un reactor en una forma de realización con representación del flujo del medio de intercambio de calor,

la figura 9A un agujero de ventilación anguloso en el fondo de tubo,

la figura 9B un agujero de ventilación en la camisa del reactor,

la figura 10 un unión de los tubos de contacto con el chapado del fondo de tubo y

la figura 11 una unión entre el tubo de contacto y la plancha de separación.

La figura 1 muestra una sección transversal de un reactor en una primera forma de realización para el procedimiento según la invención, con tubos 2 de contacto, que están fijados en los fondos 3 de tubo.

Ambos extremos del reactor están limitados al exterior mediante cubiertas 4. Mediante una cubierta tiene lugar la alimentación de la mezcla de reacción a los tubos 2 de contacto, a través de la cubierta en el extremo del reactor 1 se extrae el flujo de producto. En la cubierta se dispone la distribuidora de gas para la homogeneización del flujo del gas, por ejemplo en forma de una chapa 8, especialmente una chapa perforada.

En el espacio entre los tubos 2 de contacto se disponen las planchas 6 de desvío, en la figura 1 se representan a modo de ejemplo seis planchas 6 de desvío. Las planchas 6 de desvío dejan el flujo de producto alternante a los orificios 7 de paso enfrentados entre sí en la pared interna del reactor. En la representación a modo de ejemplo en la figura 1 se conduce la mezcla de reacción de arriba abajo por los tubos de contacto y se conduce el medio de intercambio de calor en contracorriente cruzada, de arriba abajo, por los espacios entre los tubos 2 de contacto.

La representación de la sección transversal en la

figura 1A muestra tiras 19 de chapa en la camisa interna del reactor, para la inhibición de una corriente de derivación.

El corte en la figura 1B aclara las magnitudes geométricas necesarias para el cálculo de la razón de división, la distancia de los puntos medios (t) y el diámetro externo ( $d_a$ ) de los tubos 2 de contacto.

El corte en la figura 1C muestra las ranuras 20 entre los tubos 2 de contacto y las planchas 6 de desvío.

En la camisa externa del reactor se prevén compensadores 9 así como ganchos 10. El medio de intercambio de calor se suministra o se extrae a través de tubuladuras 25 en la camisa del reactor.

La forma de realización adicional representada en la sección longitudinal igualmente en la figura 2 se diferencia de la anterior especialmente porque el espacio interno del reactor no tiene tubo en la zona de los orificios 7 de paso para el medio de intercambio de calor.

La forma de realización representada en la sección longitudinal en la figura 3 muestra un reactor con múltiples zonas, a modo de ejemplo con tres zonas, cuyas zonas de reacción individuales se separan una de las otras mediante las planchas 11 de separación.

La forma de realización en la figura 4 muestra dos reactores 1 dispuestos verticalmente uno sobre otro, con un mezclador 13 estático en el tubo de unión entre los dos reactores 1. Por debajo de la cubierta del reactor 1 anterior se disponen las chapas 12 perforadas, con el fin de homogeneizar el flujo de oxígeno alimentado entre los mismos por debajo.

La figura 5 muestra una forma de realización adicional con dos reactores 1 dispuestos uno sobre otro de manera compacta a modo de ejemplo, prescindiéndose de la parte de debajo de la cubierta del reactor 1 de arriba así como de la parte arriba de la cubierta del reactor 1 de abajo con motivo del ahorro de espacio. En el área entre los dos reactores se prevé una alimentación intermedia de oxígeno ( $O_2$ ) en un medio casquillo 14 depositado en el entorno del reactor. Tras la alimentación intermedia de oxígeno se dispone un mezclador 13 estático.

La forma de realización en la figura 6 muestra dos reactores 1 conectados uno por debajo del otro, con alimentación intermedia de oxígeno en un tubo 15 perforado de su entorno, que desemboca en el tubo de unión entre los dos reactores, así como con mezclador 13 estático en el tubo de unión entre los dos reactores.

La forma de realización representada en la figura 7 se diferencia de la forma de realización en la figura 6 porque la mezcla de reacción del primer reactor pasa de arriba abajo y del segundo reactor pasa de abajo a arriba.

La figura 8 muestra a modo de ejemplo la sección longitudinal de un reactor 1 con la representación del flujo del medio de intercambio de calor, a través de una bomba 16, un refrigerador 17 que se encuentra en el exterior y una válvula 18 de regulación.

El corte en la figura 9A muestra un agujero 21 de ventilación anguloso en el fondo 3 de tubo, con medio casquillo 22 en su agujero 21 de ventilación.

El corte en la figura 9B muestra una variante adicional de un agujero 21 de ventilación, aquí en la camisa del reactor.

El corte en la figura 10 muestra la unión de los tubos 2 de contacto con el chapado 23 del fondo 3 de tubo en forma de una línea 24 de soldadura.

El corte en la figura 11 muestra el estrechamiento de la cavidad 20 entre un tubo 2 de contacto y una plancha 11 de separación mediante el enrollamiento del tubo de contacto en la plancha de separación así como un agujero 21 de ventilación anguloso en la plancha de separación 11.

**Lista de números de referencia**

1 Reactor	
2 Tubos de contacto	10
3 Fondos de tubo	
4 Cubiertas	
5 Espacio con respecto a los tubos de contacto	15
6 Planchas de desvío	
7 Orificios de paso	
8 Placa deflectora	20
9 Compensadores	
10 Ganchos	
11 Planchas de separación	25
12 Chapas perforadas	
13 Mezcladoras estáticas	
	30
	35
	40
	45
	50
	55
	60
	65

14 Medio casquillo a lo largo del perímetro del reactor para la alimentación de O <sub>2</sub>
15 Tubo perforado
16 Bomba
17 Refrigerador
18 Válvula de regulación
19 Tiras de chapa para la impermeabilización ("sealing strips")
20 Ranura entre los tubos (2) de contacto y las planchas (6) de desvío o planchas (11) de separación
21 Agujero de ventilación
22 Medio casquillo a lo largo del agujero (21) de ventilación
23 Chapeado sobre los fondos (3) de tubo
24 Línea de soldadura de los tubos (2) de contacto con chapeado (23)
25 Tubuladuras o canales con anillos divisores
O <sub>2</sub> Alimentación intermedia de oxígeno

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de cloro mediante la oxidación en fase gaseosa de cloruro de hidrógeno con un flujo de gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador de lecho fijo, **caracterizado** porque se realiza el procedimiento en un reactor (1) con un haz de tubos (2) de contacto dispuestos paralelos entre sí en la dirección longitudinal del reactor, que están fijados en sus extremos a fondos (3) de tubos, con en cada caso una cubierta (4) en ambos extremos del reactor (1), así como con una o varias planchas (6) de desvío dispuestas verticales con respecto a la dirección longitudinal del reactor en el espacio (5) entre los tubos (2) de contacto, que dejan abiertos de manera alternante orificios (7) de paso enfrentados entre sí en la pared interna del reactor (1), estando los tubos (2) de contacto rellenos con el catalizador de lecho fijo, conduciéndose el flujo de gas que contiene el cloruro de hidrógeno así como el oxígeno molecular desde un extremo del reactor sobre una cubierta (4) mediante los tubos (2) de contacto y extrayéndose la mezcla de reacción gaseosa desde el extremo del reactor opuesto sobre la segunda cubierta (4) y conduciéndose por el espacio (5) alrededor de los tubos (2) de contacto un medio de intercambio de calor líquido.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se realiza el procedimiento en un reactor (1), que en el área de los orificios (7) de paso no tiene tubos.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque se realiza el procedimiento en un reactor (1), que tiene forma cilíndrica, con planchas (6) de desvío preferiblemente configuradas en forma de segmentos circulares.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se realiza el procedimiento en un reactor (1), en el que todas las planchas (6) de desvío dejan abiertos en cada caso orificios (7) de paso de igual tamaño.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se realiza el procedimiento en un reactor (1), en el que la superficie de cada orificio (7) de paso asciende en cada caso a del 5 al 30%, preferiblemente del 8 al 14%, de la sección transversal del reactor.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se realiza el procedimiento en un reactor con de 100 a 20.000, preferiblemente con de 5.000 a 15.000 tubos (2) de contacto.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque se realiza el procedimiento en un reactor (1), en el que cada tubo (2) de contacto presenta una longitud en el intervalo de desde 1 hasta 10 m, preferiblemente desde 1,5 hasta 8,0 m, especialmente preferible en el intervalo de desde 2,0 hasta 7,0 m.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque se realiza el procedimiento en un reactor (1), en el que cada tubo (2) de contacto presenta un grosor de pared en el intervalo de desde 1,5 hasta 5,0 mm, especialmente desde 2,0 hasta 3,0 mm y un diámetro interno de tubo en el intervalo de desde 10 hasta 70 mm, preferiblemente en el intervalo de desde 15 hasta 30 mm.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque se realiza el procedi-

miento en un reactor (1), cuyos tubos (2) de contacto se disponen en el espacio interno del reactor (1) de tal manera, que la razón de separación, es decir la razón entre la distancia de los puntos medios de tubos (2) de contacto directamente contiguos y el diámetro externo de los tubos (2) de contacto se encuentra en el intervalo de desde 1,15 hasta 1,6, preferiblemente en el intervalo de desde 1,2 hasta 1,4, prefiriéndose una separación triangular de los tubos de contacto.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque se realiza el procedimiento en un reactor (1) en el que entre los tubos (2) de contacto y las planchas (6) de desvío existe una ranura (8) de desde 0,1 hasta 0,4 mm, preferiblemente desde 0,15 hasta 0,30 mm.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque las planchas (6) de desvío están fijadas de manera impermeable a los líquidos a la pared interna del reactor a excepción de las áreas de los orificios (7) de paso.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque se realiza el procedimiento en un reactor (1), cuyas planchas (6) de desvío presentan un espesor en el intervalo de desde 6 hasta 30 mm, preferiblemente desde 10 hasta 20 mm.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque se realiza el procedimiento en un reactor (1), que presenta en la camisa interna en las áreas entre las planchas (6) de desvío, pero no en las áreas de los orificios (7) de paso, tiras de chapa dispuestas en la dirección longitudinal del reactor.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque se realiza el procedimiento en un reactor (1), que presenta uno o más compensadores (9) en la camisa del reactor.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque se realiza el procedimiento en un reactor (1), con tubuladuras o canales (25) con anillos divisores previstos en la camisa del reactor para el suministro y la evacuación del medio de intercambio de calor, que presentan orificios hacia el espacio interior del reactor preferiblemente con una sección transversal circular o rectangular y una razón de apertura en el intervalo de desde el 5 hasta el 50%.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque se realiza el procedimiento en un reactor (1), que está construido simétricamente con respecto a un plano transversal en el centro del reactor.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado** porque se conducen la mezcla de reacción gaseosa y el medio de intercambio de calor en contracorriente cruzada o en equicorriente cruzada a través del reactor (1).

18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado** porque el área de los tubos (2) de contacto dedicada al suministro de la mezcla de reacción gaseosa está rellena con un material inerte en una longitud de desde el 5 hasta el 20%, preferiblemente en una longitud de desde el 5 hasta el 10% de la longitud total de los tubos (2) de contacto.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque todas las piezas del reactor (1), con las que entra en contacto el gas de reacción, se producen a partir de níquel puro o una aleación a base de níquel o están chapadas con níquel puro o una aleación a base de níquel.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, **caracterizado** porque se producen los tubos (2) de contacto a partir de níquel puro o una aleación de níquel y los fondos (3) de tubo están chapados con níquel puro o una aleación a base de níquel y porque los tubos (2) de contacto únicamente están soldados en el chapeado con los fondos de tubo.

21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizado** porque el reactor (1) presenta dos o más zonas de reacción, que están separadas por medio de planchas (11) de separación en su mayor parte de manera impermeable a los líquidos, especialmente mediante el enrollamiento de los tubos (2) de contacto en las planchas (11) de separación.

22. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado** porque se realiza el procedimiento en dos o más reactores (1).

23. Procedimiento según la reivindicación 20 o 22, **caracterizado** porque entre los reactores (1) se dispo-

nen mezcladoras (13) estáticas.

24. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 22, **caracterizado** porque se prevén agujeros de ventilación para el medio de intercambio de calor en la camisa del reactor y/o en los fondos (3) de tubo y/o en las planchas (11) de separación.

25. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 24, **caracterizado** porque se conduce el medio de intercambio de calor a través de una bomba (16) a través de un refrigerador (17) que se encuentra en el exterior, estando dispuestos en la camisa externa del reactor la bomba (16) y el refrigerador (17) paralelos a la dirección longitudinal del reactor, preferiblemente porque únicamente se conduce un flujo parcial de cómo máximo el 15% del flujo del medio de intercambio de calor total a través de una válvula (18) de regulación a través de refrigerador (17) que se encuentra en el exterior.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG.1

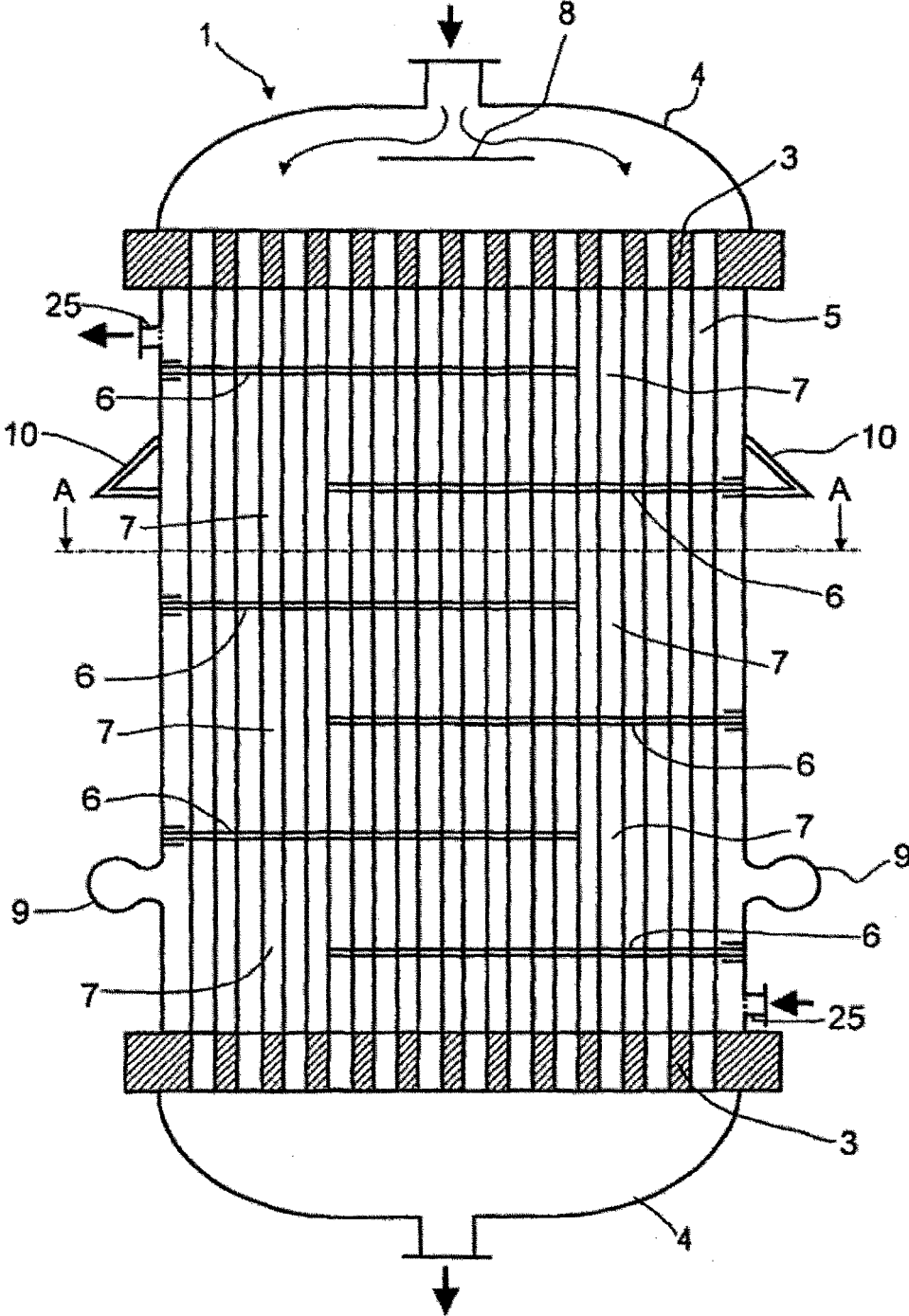


FIG.1A

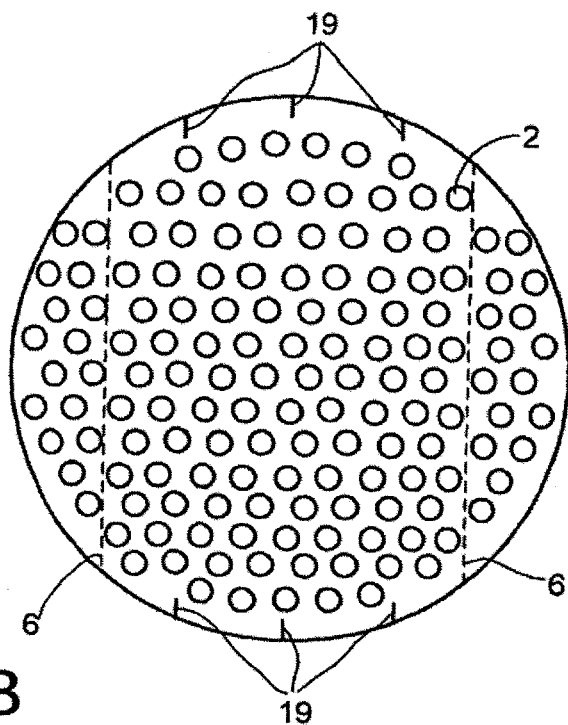


FIG.1B

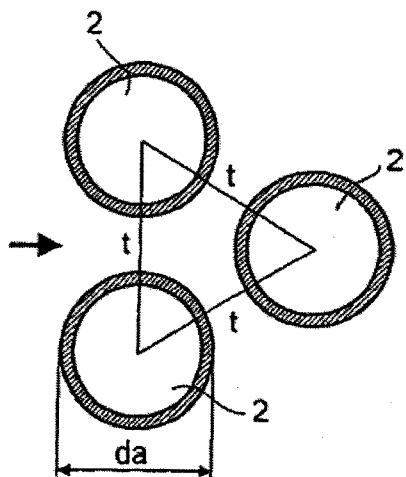


FIG.1C

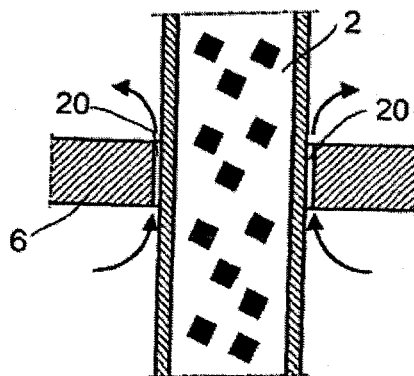


FIG.2A

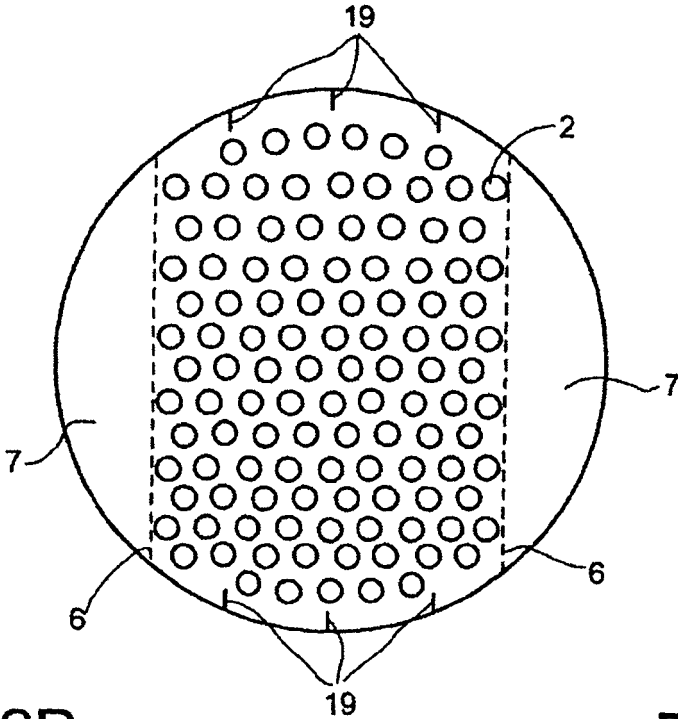


FIG.2B

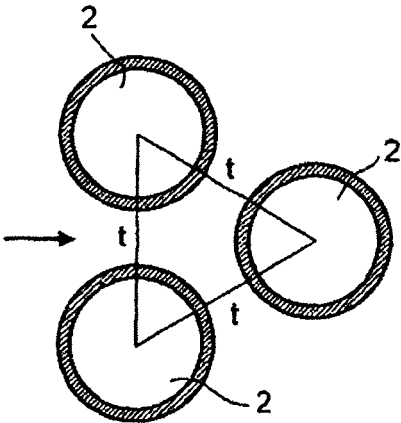


FIG.2C

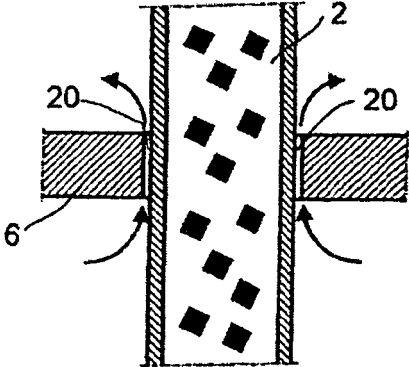


FIG.2

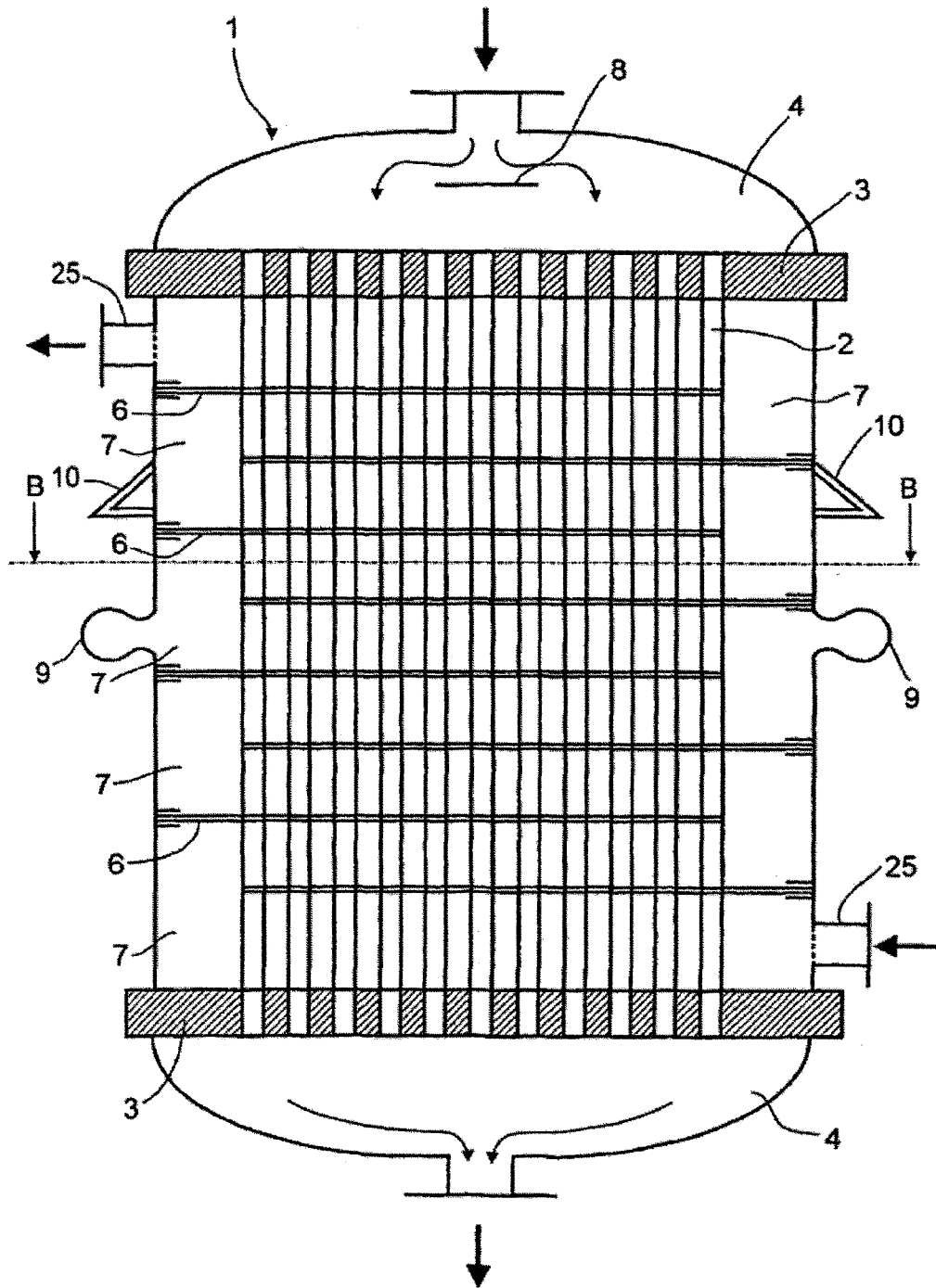


FIG.3

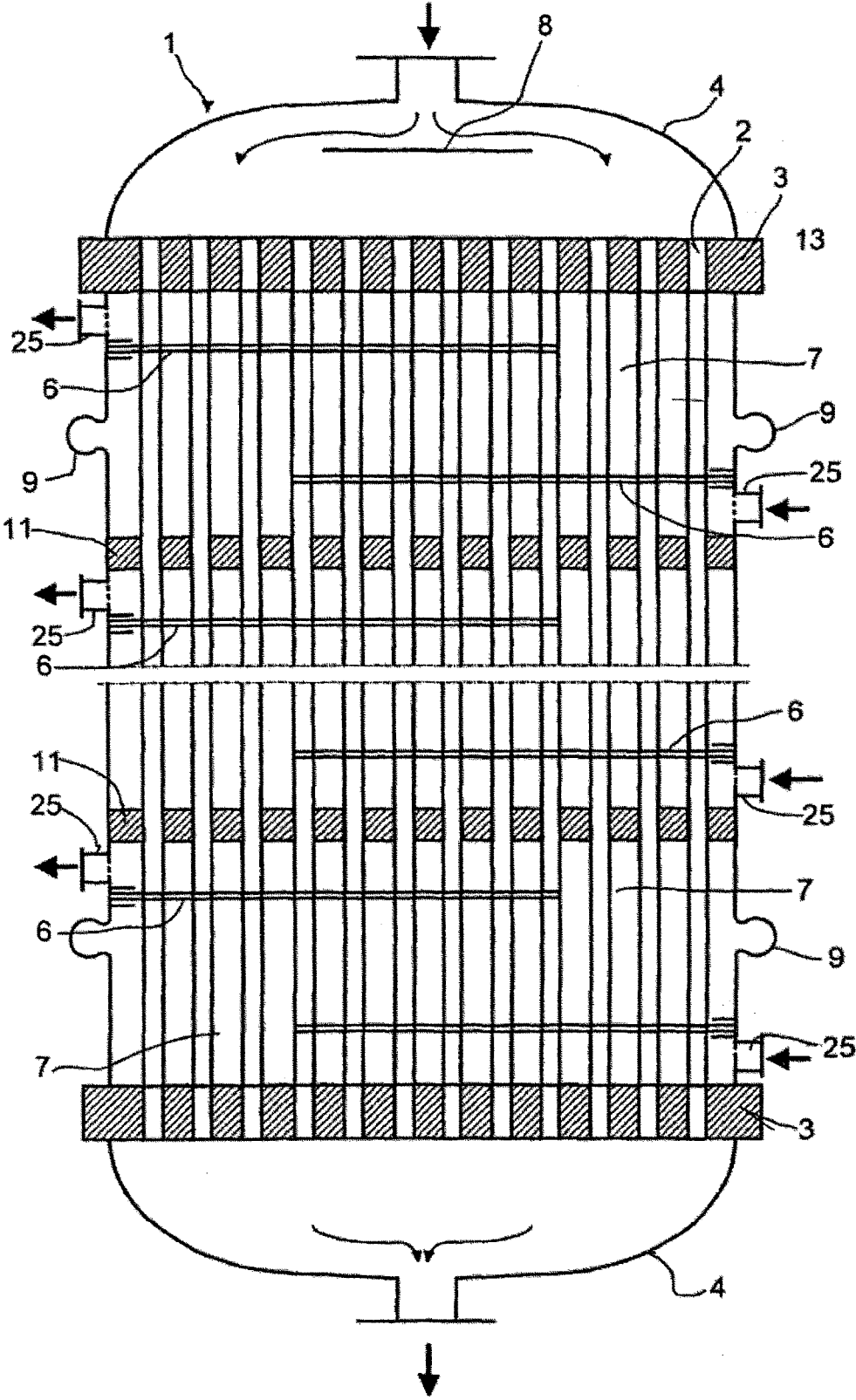


FIG.4

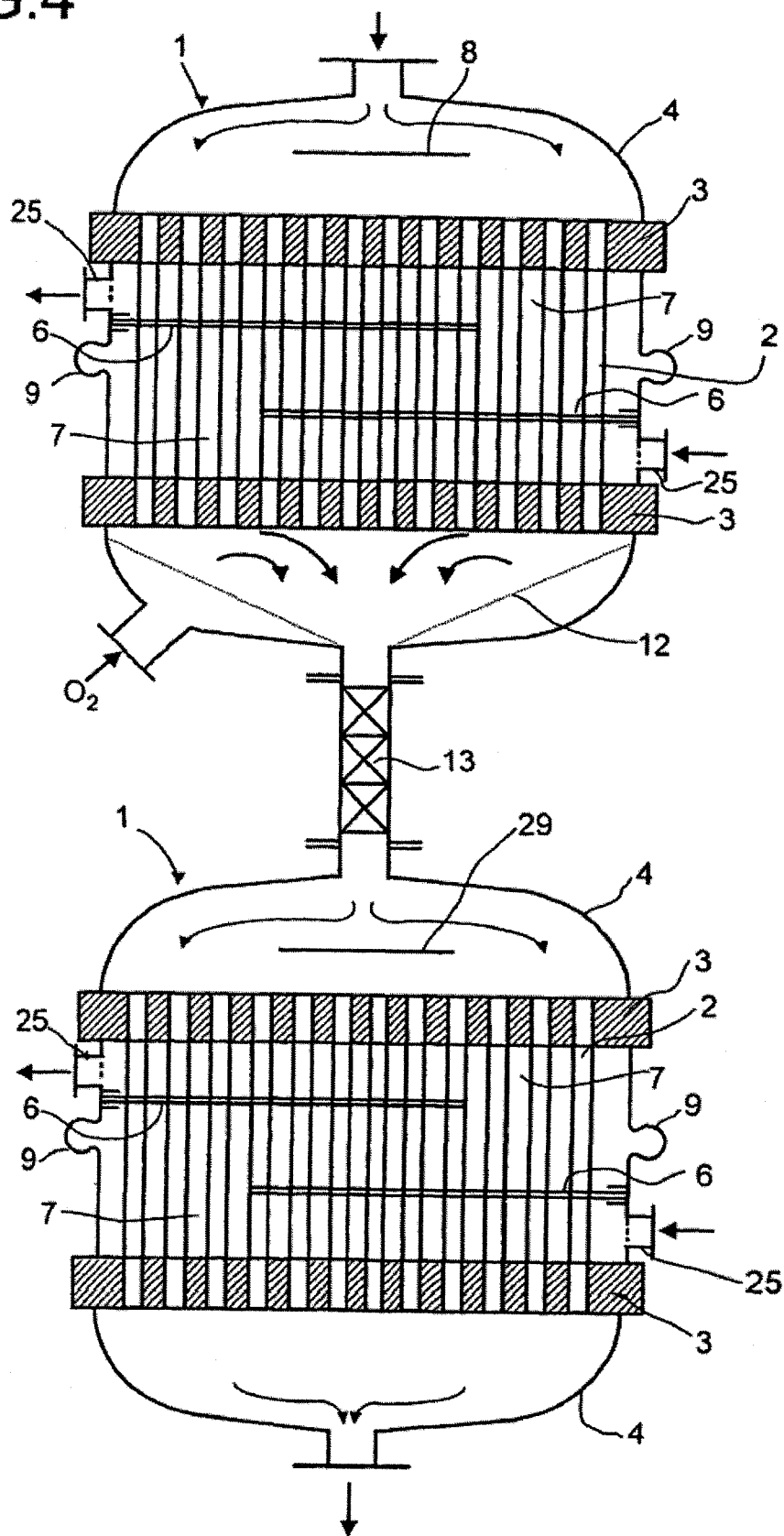


FIG.5

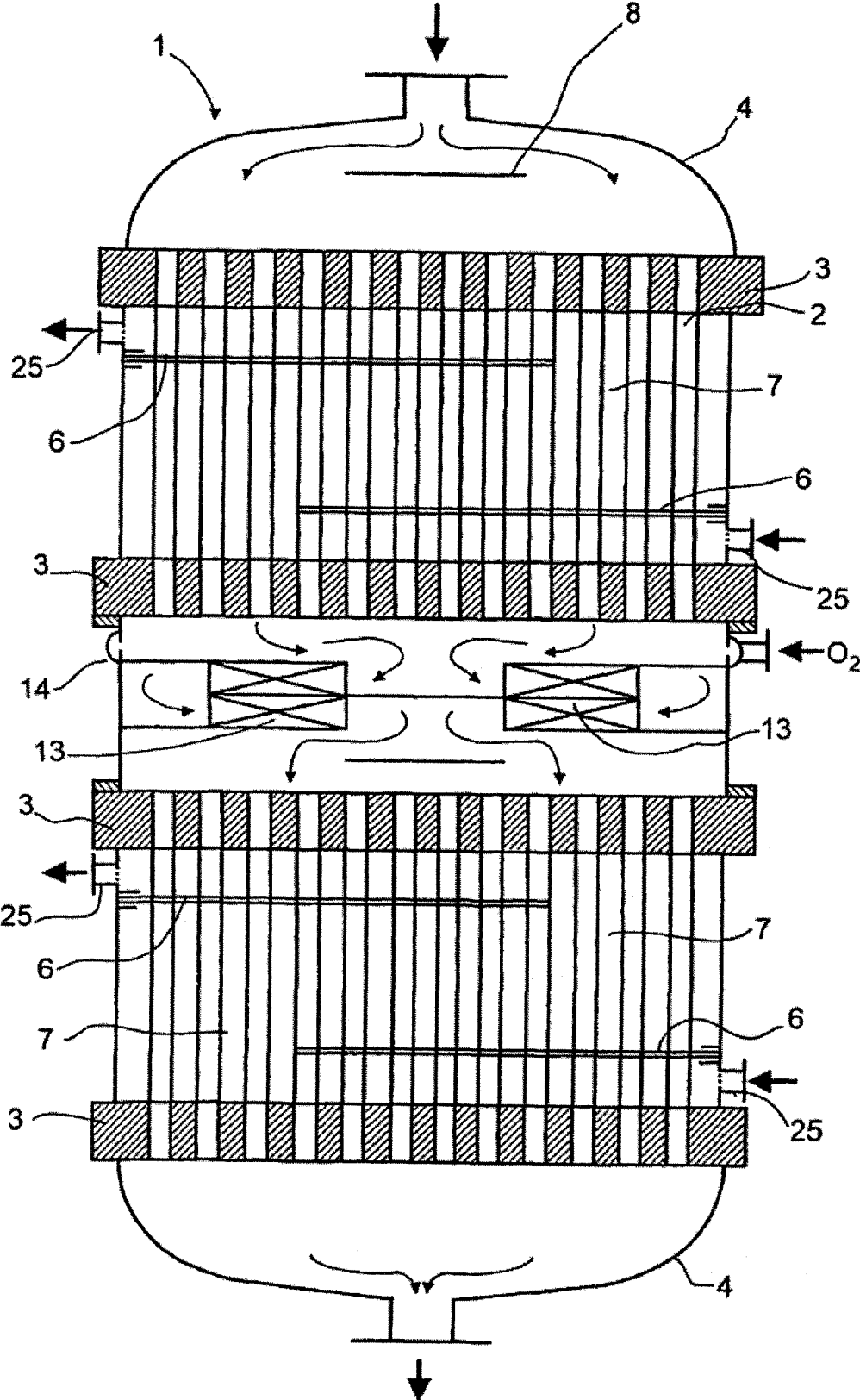


FIG.6

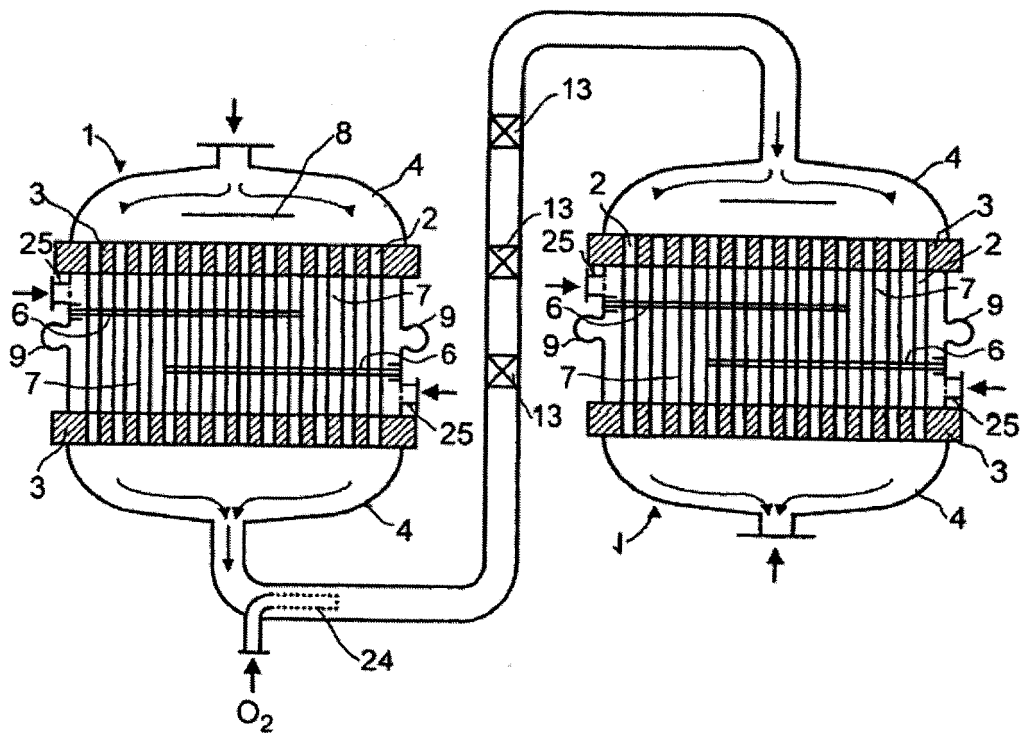


FIG.7

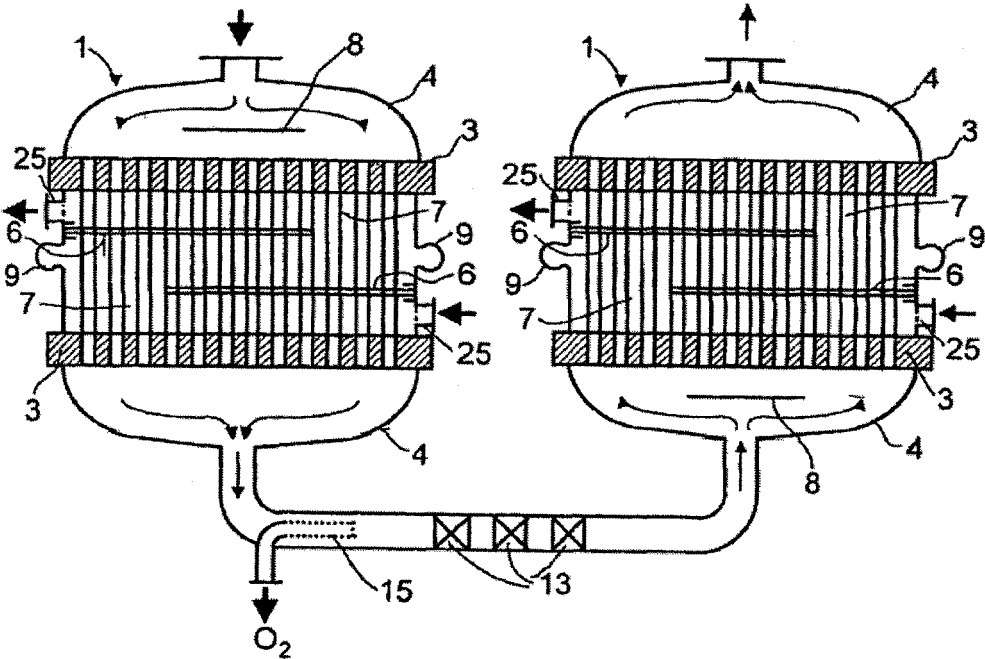


FIG.8

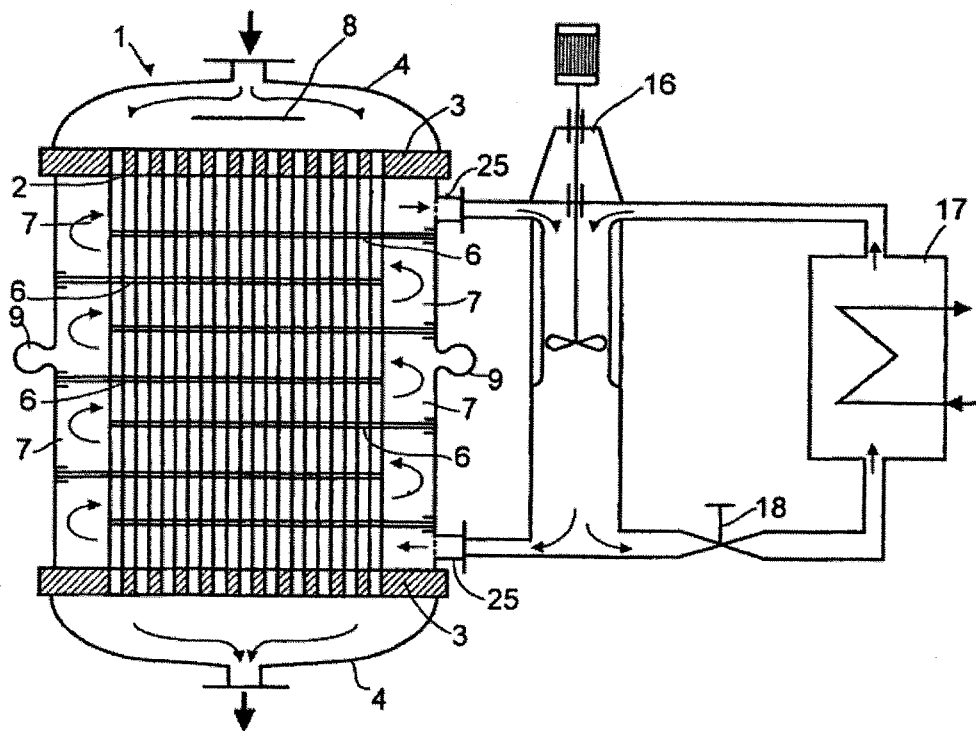


FIG.9A

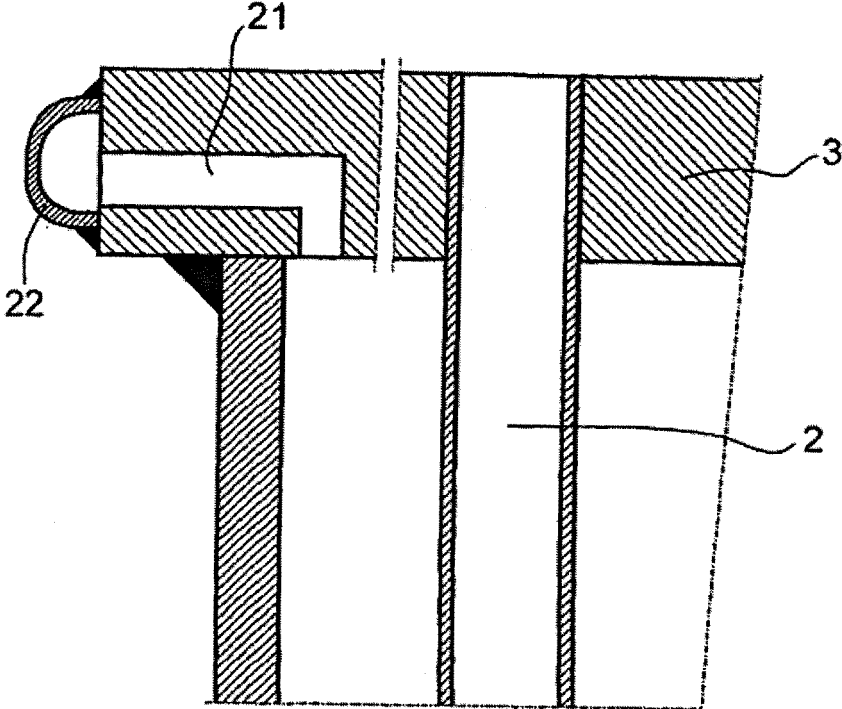


FIG.9B

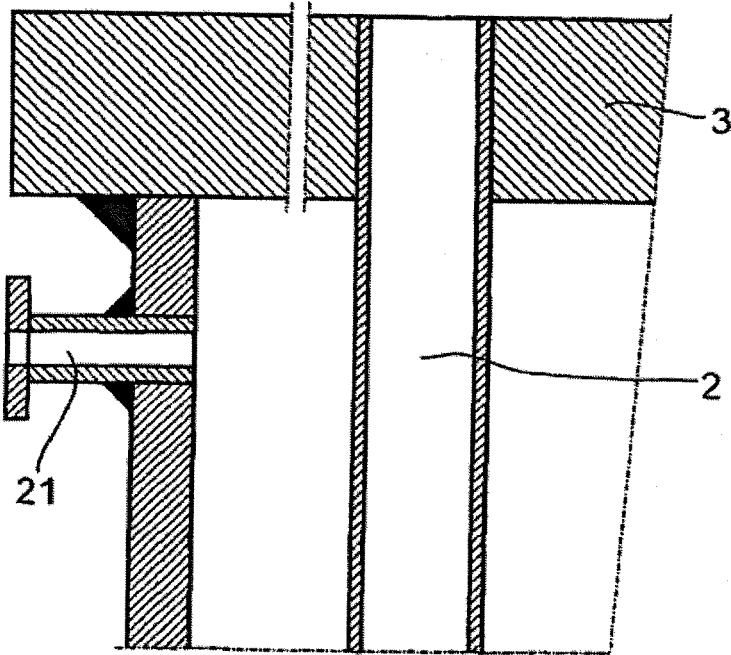


FIG.10

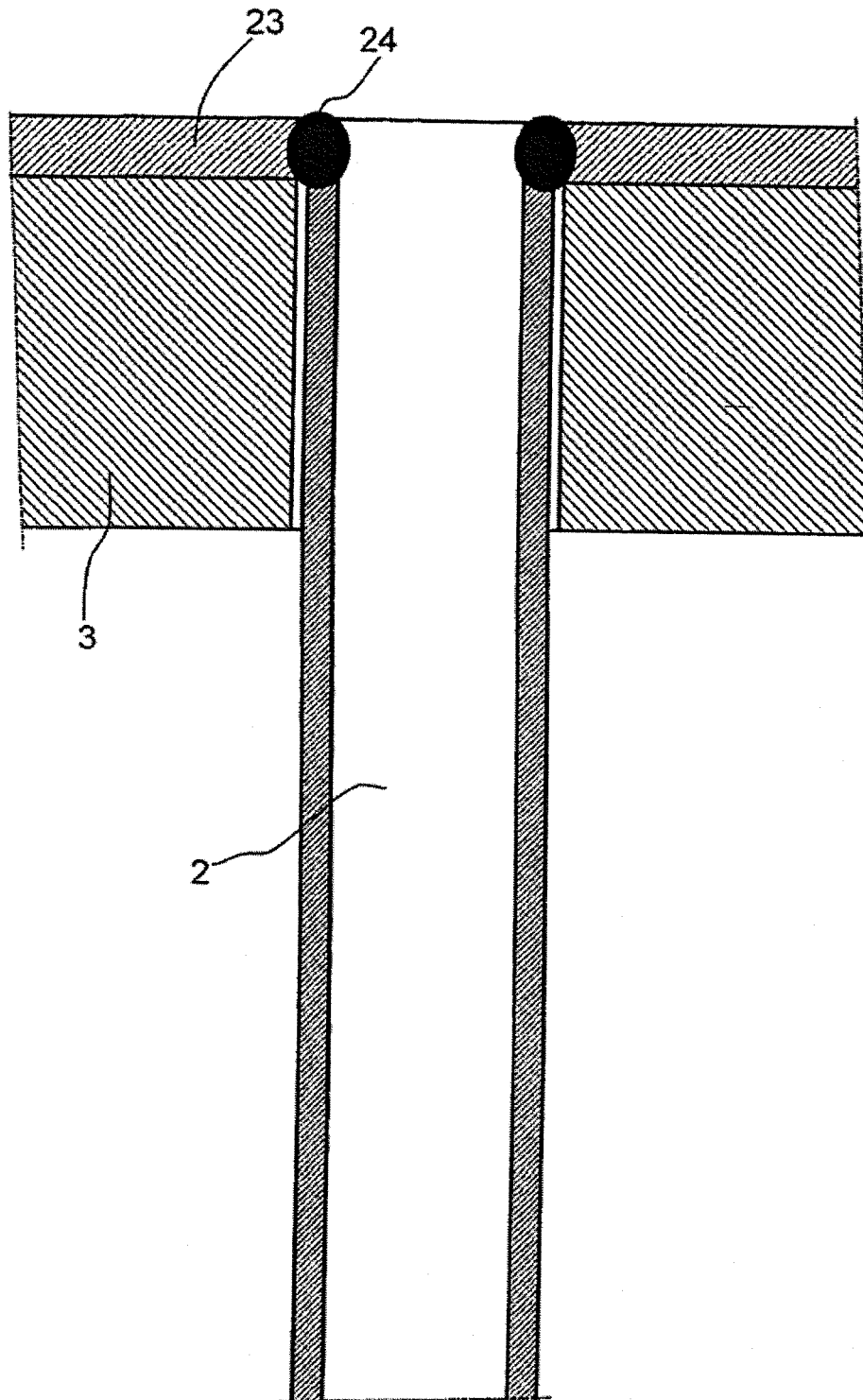


FIG.11

