(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 368 780**

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

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **09004353 .0**
(96) Fecha de presentación: **16.02.1999**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2075228**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2009**

(54) Título: **PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR CLORO.**

(30) Prioridad:
16.02.1998 JP 3267798 25.02.1998 JP 4329298
05.03.1998 JP 5336798 05.03.1998 JP 5336698
26.03.1998 JP 7903498 07.04.1998 JP 9468098
10.04.1998 JP 9961598 21.04.1998 JP 11061898
12.05.1998 JP 12870998

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.11.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.11.2011

(73) Titular/es:
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED
27-1, SHINKAWA 2-CHOME
CHUO-KU, TOKYO 104-8260, JP

(72) Inventor/es:
Hibi, Takuo;
Abekawa, Hiroaki;
Seki, Kohei;
Suzuki, Tatsuya;
Suzuta, Tetsuya;
Iwanaga, Kiyoshi y
Oizumi, Takahiro

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

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 Producir Cloro.

Antecedentes de la Invención

Campo de la Invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir cloro. Más concretamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir cloro por medio de la oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno, donde dicho procedimiento puede producir cloro por medio de la utilización de un catalizador que tiene una alta actividad en una cantidad menor a una temperatura de reacción más baja. La invención anterior también se refiere a un procedimiento para producir cloro por medio de la oxidación de cloruro de hidrógeno, donde dicho procedimiento puede facilitar el control de la temperatura de reacción haciendo más fácil la eliminación del calor de reacción del lecho catalizador utilizando un catalizador que tenga una buena conductividad térmica, que se puede formar incorporando un compuesto que tenga alta conductividad térmica de una fase sólida, y pueda lograr una alta conversión de reacción manteniendo el lecho catalizador completo a una temperatura suficiente para una velocidad de reacción deseable desde el punto de vista industrial.

Descripción de la Técnica Relacionada

Es bien conocido que el cloro es útil como materia prima del cloruro de vinilo, el fosgeno, etc., y se puede producir por medio de la oxidación de cloruro de hidrógeno. Por ejemplo, es bien conocida la reacción de Deacon mediante la utilización de un catalizador de Cu. Por ejemplo, la Patente Británica Núm. 1.046.313 describe un procedimiento para oxidar cloruro de hidrógeno por medio de la utilización de un catalizador que contiene un compuesto de rutenio, y también describe que el cloruro de rutenio (III) es particularmente eficaz entre los compuestos de rutenio. Además, también se describe un procedimiento para soportar un compuesto de rutenio sobre un portador y, como portador, se ilustran gel de sílice, alúmina, piedra pómez y material cerámico. Como Ejemplo, se ilustra un catalizador de cloruro de rutenio soportado sobre sílice. No obstante, se llevó a cabo un ensayo utilizando un catalizador preparado por medio de la utilización de un procedimiento para la preparación de un cloruro de rutenio (III) soportado sobre sílice descrito en dicha publicación de patente. Como resultado, el compuesto de rutenio como componente catalizador se volatiliza drásticamente y fue desventajoso para uso industrial. Por ejemplo, la Patente Europea EP-0184413A2 describe un procedimiento para oxidar cloruro de hidrógeno por medio de la utilización de un catalizador de óxido de cromo. No obstante, los procedimientos conocidos convencionalmente tienen el problema de que la actividad del catalizador es insuficiente y se requiere una alta temperatura de reacción.

Cuando la actividad del catalizador es baja, se requiere una temperatura de reacción más alta pero la reacción de oxidación del cloruro de hidrógeno con oxígeno para producir cloro es una reacción en equilibrio. Cuando la temperatura de reacción es alta, ésta se vuelve desventajosa en vista del equilibrio y la conversión de cloruro de hidrógeno en equilibrio disminuye. Por lo tanto, cuando el catalizador tiene una alta actividad; la temperatura de reacción puede disminuir y, por lo tanto, la reacción se vuelve ventajosa en vista del equilibrio y se puede obtener una mayor conversión de cloruro de hidrógeno. En el caso de la alta temperatura de reacción, la actividad se reduce mediante la volatilización del componente catalizador. También en este punto de vista, se ha requerido desarrollar un catalizador que se pueda utilizar a baja temperatura.

Se requieren tanto una alta actividad por peso unitario de catalizador como una alta actividad por peso unitario de rutenio contenido en el catalizador para el catalizador, industrialmente. Puesto que una alta actividad por peso unitario de rutenio contenido en el catalizador puede reducir la cantidad de rutenio contenido en el catalizador, esto se vuelve ventajoso en vista del coste. Es posible seleccionar las condiciones de reacción que son más ventajosas en vista del equilibrio, llevando a cabo la reacción a una temperatura más baja utilizando un catalizador que tenga una alta actividad. Se prefiere llevar a cabo la reacción a una temperatura más baja en vista de la estabilidad del catalizador.

El catalizador utilizado en la reacción de oxidación de cloruro de hidrógeno incluye, por ejemplo, un catalizador de óxido de rutenio soportado preparado soportando cloruro de rutenio sobre un portador, secando el producto soportado, calentando en un flujo de gas hidrógeno para formar un catalizador de rutenio metálico soportado, y oxidando el catalizador. Cuando el cloruro de rutenio se reduce con hidrógeno, se produce la aglomeración del rutenio, lo que da como resultado la disminución de la actividad del catalizador resultante.

Se prefiere un procedimiento para la preparación de óxido de rutenio soportado sobre un portador sin ocasionar la aglomeración del rutenio durante la etapa de preparación de un catalizador. En primer lugar, se ha deseado que no sea un procedimiento para la reducción a alta temperatura por medio de la utilización de hidrógeno, sino un procedimiento para la preparación de óxido de rutenio sobre un portador evitando la aglomeración mediante el

tratamiento de un compuesto de rutenio con una mezcla de un compuesto alcalino y un compuesto reductor, o una mezcla de un compuesto alcalino y un compuesto reductor, y oxidando el compuesto tratado.

En segundo lugar, se ha deseado un procedimiento que sea un procedimiento para la preparación de óxido de rutenio sobre un portador evitando la aglomeración mediante oxidación después de pasar a través de un estado de un número de oxidación de valencia 1 a menos de 4 sin preparar un compuesto de rutenio que tenga un número de oxidación de valencia 0 por medio de su reducción completa.

En tercer lugar, se ha deseado desarrollar un procedimiento de preparación de un catalizador que pueda obtener cloruro de hidrógeno altamente activo oxidando el catalizador haciéndolo pasar a través de una preparación de un catalizador de rutenio metálico soportado altamente disperso, cuando la preparación se lleva a cabo soportando un compuesto de rutenio sobre un portador, reduciendo el producto soportado con el fin de preparar un catalizador de rutenio metálico soportado, y oxidando para preparar un catalizador de óxido de rutenio soportado,

Un catalizador de óxido de rutenio soportado obtenido por medio de la utilización de un óxido de titanio cristalino o no cristalino anatasa como portador fue altamente activo para la oxidación de cloruro de hidrógeno, pero se ha requerido desarrollar un catalizador que tenga una mayor actividad.

En el caso de un portador convencional cuyo contenido de grupos OH en la superficie del óxido de titanio es demasiado grande o pequeño, no se obtuvo un catalizador que tuviera una alta actividad y la actividad catalítica disminuyó a veces a medida que pasaba el tiempo.

Cuando la reacción de oxidación del cloruro de hidrógeno se lleva a cabo a una velocidad de reacción más alta con catalizadores conocidos convencionalmente, el calor generado como resultado de la alta velocidad de reacción no se puede eliminar suficientemente y la temperatura del lecho catalizador aumenta localmente y, por lo tanto, la temperatura de reacción no se puede controlar fácilmente.

Además, cuando la reacción se lleva a cabo por medio de la utilización de estos catalizadores, se produce una distribución de temperatura amplia en el lecho catalizador y es imposible mantener el sistema completo a una temperatura suficiente para una velocidad de reacción deseable desde el punto de vista industrial sin sobrepasar el límite de temperatura superior para el mantenimiento de una alta actividad del catalizador. Por lo tanto, la conversión de la reacción se reduce.

En cuanto a un procedimiento para aumentar la tasa de eliminación del calor generado durante la reacción, por ejemplo, se conoce un procedimiento para aumentar la zona de transferencia de calor en contacto con un refrigerante externo por volumen del lecho catalizador. No obstante, cuando la zona de transferencia de calor se vuelve grande, el coste del reactor aumenta. Por otra parte, cuando el calor se elimina refrigerando el lecho catalizador desde el exterior, el calor se transfiere a un refrigerante externo a través del lecho catalizador y la superficie de transferencia de calor. Cuando se mejora la conductividad térmica del catalizador, la tasa de eliminación de calor aumenta. Por lo tanto, se ha requerido desarrollar un catalizador que tenga una buena conductividad térmica, que pueda aumentar la tasa de eliminación de calor, para evitar la dificultad del control de la temperatura de reacción.

Se considera generalmente que, cuando un portador que soporta un componente activo del catalizador se mezcla con un componente inactivo a una razón de 1:1, la actividad por volumen o por peso se reduce a la mitad. Por lo tanto, se requiere desarrollar un catalizador que tenga una buena conductividad térmica como se ha descrito antes y adicionalmente desarrollar un catalizador que tenga una alta actividad cuya actividad del catalizador por volumen o por peso no disminuya.

Se sabe que, puesto que un catalizador soportado se preparara generalmente soportándolo sobre un portador que tiene diámetros de poro de 30 a 200 ángstroms, la etapa determinante de la reacción es controlada por el control de la difusión del poro del catalizador y es difícil mejorar la actividad del catalizador. Por lo tanto, se ha requerido desarrollar un catalizador que tenga macroporos en los que se pueda utilizar el interior de las partículas catalíticas.

Como resultado, puesto que la reacción prosigue en la proximidad de la superficie externa de las partículas catalíticas, se considera que se utiliza el óxido de rutenio soportado sobre la superficie externa del portador en la reacción pero no se utiliza el óxido de rutenio soportado en las partículas catalíticas en la reacción. Por lo tanto, se ha requerido desarrollar un catalizador obtenido soportando óxido de rutenio sobre la superficie externa del catalizador.

También se sabe que un catalizador de óxido de rutenio es útil como catalizador en un procedimiento para la preparación de cloro por medio de una reacción de oxidación de cloruro de hidrógeno y se obtiene hidrolizando cloruro de rutenio, oxidando el producto hidrolizado, y calcinando el producto oxidado. Por ejemplo, en la Patente Europea Núm. EP-0743277A1 se describe que un catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio

se obtiene hidrolizando un compuesto de rutenio por medio de la utilización de un hidróxido de metal alcalino, soportando el producto hidrolizado sobre hidróxido de titanio, y calcinando el producto soportado en aire. Los autores de la presente invención han encontrado que el catalizador de óxido de rutenio soportado se obtiene por medio de la oxidación de un catalizador de rutenio metálico soportado. En cuanto al procedimiento para la preparación del catalizador de rutenio metálico soportado, por ejemplo, se sabe de un procedimiento para la preparación de un catalizador de rutenio metálico soportado soportando cloruro de rutenio sobre un portador, secando el producto soportado, y calentando el producto secado en un flujo de gas hidrógeno. No obstante, hubo el problema de que un catalizador de óxido de rutenio soportado preparado por medio de la oxidación de un catalizador reducido con hidrógeno tiene baja actividad debido a la aglomeración del rutenio cuando el cloruro de rutenio se reduce con hidrógeno.

Se ha requerido un procedimiento para la preparación de óxido de rutenio soportado sobre un portador evitando la aglomeración. En primer lugar, se ha deseado un procedimiento que no sea un procedimiento para la reducción a alta temperatura por medio de la utilización de hidrógeno, sino para el tratamiento de un compuesto de rutenio con una mezcla de un compuesto reductor y un compuesto alcalino, o una mezcla de un compuesto alcalino y un compuesto reductor, y la oxidación del compuesto tratado.

En segundo lugar, se ha deseado un procedimiento que es un procedimiento para la preparación de óxido de rutenio sobre un portador evitando la aglomeración mediante oxidación después de pasar a través de un estado de un número de oxidación de valencia 1 a menos de 4 sin preparar un compuesto de rutenio que tiene un número de oxidación de valencia 0 mediante su completa reducción.

En general, es difícil reducir el compuesto de rutenio con un compuesto reductor, a diferencia del platino y del paladio. Por ejemplo, debido a esto, existe el problema de que un catalizador de óxido de rutenio soportado preparado por medio de oxidación después de añadir hidrazina a cloruro de rutenio tiene baja actividad debido a la formación de un complejo por medio de la adición de hidrazina a cloruro de rutenio.

Un catalizador de óxido de rutenio soportado obtenido por medio de la utilización de un óxido de titanio cristalino o cristalino anatasa como portador fue altamente activo para la oxidación de cloruro de hidrógeno, pero se ha requerido desarrollar un catalizador que tenga una actividad superior.

En el caso en el que el contenido de grupos OH sobre la superficie del óxido de titanio que es un portador convencional es demasiado grande o pequeño, no se obtuvo un catalizador que tuviera una alta actividad y la actividad catalítica disminuyó a veces a medida que pasaba el tiempo.

Se sabe que la etapa determinante de la velocidad de la reacción se encuentra bajo el control de la difusión del poro del catalizador y es difícil mejorar la actividad del catalizador puesto que un catalizador soportado se prepara generalmente soportándolo sobre un portador que tiene diámetros de poro de 30 a 200 ángstroms. Como resultado, se considera que se utiliza en la reacción el óxido de rutenio soportado sobre la superficie externa del portador pero no se utiliza en la reacción el óxido de rutenio soportado en las partículas catalíticas puesto que la reacción prosigue en la proximidad de la superficie externa de las partículas catalíticas. Por lo tanto, se ha requerido desarrollar una técnica para soportar óxido de rutenio sobre la superficie externa del catalizador.

Compendio de la Invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir cloro por medio de la oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno, donde dicho procedimiento puede producir cloro por medio de la utilización de un catalizador que tiene una alta actividad en una cantidad menor a una temperatura de reacción más baja. Uno de los objetos anteriores de la presente invención proporciona un procedimiento para producir cloro por medio de la oxidación de cloruro de hidrógeno, donde dicho procedimiento puede facilitar el control de la temperatura de reacción facilitando la eliminación del calor de reacción del lecho catalizador utilizando un catalizador que tenga una buena conductividad térmica, que se puede formar incorporando un compuesto que tenga alta conductividad térmica en fase sólida, y puede lograr una alta conversión de reacción manteniendo el lecho catalizador completo a una temperatura suficiente para una velocidad de reacción deseable desde el punto de vista industrial capaz de oxidar cloruro de hidrógeno.

Esto es, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir cloro que comprende la oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno, donde dicho procedimiento utiliza un sistema catalizador que contiene los siguientes componentes (A), y no menos de 10% en peso de componente (B):

(A) un componente activo del catalizador;
(B) una α-alúmina que tiene una conductividad térmica como fase sólida medida al menos en un punto dentro de un intervalo de 200 a 500°C de no menos de 4 W/m.°C; y

(i) donde el sistema catalizador es un catalizador elaborado moldeando íntegramente un componente (A) y un componente (B) y opcionalmente un componente portador del catalizador para proporcionar un molde; o
(ii) donde el sistema catalizador comprende tanto un primer molde elaborado moldeando íntegramente el componente (A) con un componente portador del catalizador y un segundo molde que contiene un componente (B).

Descripción de las Realizaciones Preferidas

El sistema catalizador de la presente invención es un sistema catalizador que contiene al menos los siguientes componentes (A) y (B), donde el contenido del componente (B) en el sistema catalizador es no menos de 10% en peso:

(A) un componente activo de catalizador; y
(B) una α-alúmina que tiene una conductividad térmica como fase sólida medida al menos en un punto dentro de un intervalo de 200 a 500°C de no menos de 4 W/m.°C; y

(i) donde el sistema catalizador es un catalizador elaborado moldeando íntegramente un componente (A) y un componente (B) y opcionalmente un componente portador del catalizador para proporcionar un molde; o
(ii) donde el sistema catalizador comprende tanto un primer molde elaborado moldeando íntegramente el componente (A) con un componente portador del catalizador y un segundo molde que contiene un componente (B).

El sistema catalizador en la presente invención significa cualquier sólido de empaquetamiento capaz de formar una capa de lecho catalizador. Por ejemplo, el catalizador incluye no solo partículas que contienen un componente activo del catalizador, sino también partículas de un componente inactivo que no contienen componente activo catalítico. La capa de lecho catalizador incluye lecho fijo y lecho fluidificado.

El catalizador en la presente invención significa un molde y un polvo que contiene un componente activo catalítico, y no significa un molde inactivo y un polvo inactivo incluido en un lecho catalizador.

En cuanto al componente activo del catalizador anterior como componente (A) en la presente invención, se conocen por ejemplo, cobre, cromo, rutenio, y uno de sus compuestos.

El contenido del componente (A) en el catalizador es preferiblemente de 0,1 a 90% en peso, y más preferiblemente de 0,2 a 80% en peso. Cuando el contenido del componente (A) es demasiado pequeño, la actividad del catalizador se puede reducir. Por otra parte, cuando el contenido del componente (A) es demasiado grande, el coste del catalizador puede volverse elevado.

El ejemplo del anterior componente activo de catalizador (A) incluye un compuesto de rutenio. Cuando se utiliza un compuesto de rutenio, se pueden preparar catalizadores que tienen una alta actividad, de manera que es preferible el compuesto de rutenio. El ejemplo más preferible incluye óxido de rutenio. Se puede preparar un catalizador que tiene una mayor actividad por medio de la utilización de óxido de rutenio.

En vista de la actividad del catalizador, es preferible que el componente (A) sea un componente soportado sobre el componente portador del catalizador o un componente (B). Por ejemplo, en caso de que un componente (A) sea un compuesto metálico noble costoso tal como rutenio, se pueden producir importantes efectos en el coste del catalizador soportando un componente (A) sobre el componente portador del catalizador o el componente (B) debido a que la actividad del catalizador aumenta soportando una pequeña una pequeña cantidad de metal noble.

El ejemplo más preferible incluye un catalizador de óxido de rutenio soportado sobre el componente portador del catalizador o el componente (B).

El componente (B) en la presente invención es una α-alúmina que tiene una conductividad térmica de una fase sólida medida al menos en un punto dentro de un intervalo de 200 a 500°C de no menos de 4 w/m.°C.

La conductividad térmica de los compuestos de la fase sólida en la presente invención significa la conductividad térmica medida en el estado de continuo (fase continua) tal como un cristal, un sólido amorfo, un vidrio. Por ejemplo, en caso de que el compuesto sea un cristal, la conductividad térmica se mide en la fase de sólido cristalino.

La conductividad térmica de la fase sólida se describe, por ejemplo, en Latest Oxide Handbook-Physiochemical Properties-, (publicado por Moscow Metallurgical Publicación, 1978), Thermophysical PROPERTIES of High

Temperatura Solid Metals (Oxides and Their soluciones and Mixtures) (publicado por The Macmillan Company, 1967).

La conductividad térmica de la fase sólida es preferiblemente superior. Es necesario no menos de 4 w/m.°C. Y adicionalmente es preferiblemente no menos de 15 w/m.°C.

Cuando se añade un componente inactivo, la actividad del catalizador se reduce a veces. No obstante, seleccionando un aditivo capaz de mejorar la conductividad térmica manteniendo la actividad del catalizador, la reacción se puede llevar a cabo de una manera más ventajosa industrialmente. La conductividad térmica se puede mejorar manteniendo la actividad del catalizador por medio de la adición de α-alúmina como componente (B) en vista de que la actividad del catalizador incluye α-alúmina.

Es necesario que el contenido del componente (B) sea no menos de 10% en peso, y preferiblemente no menos de 20% en peso.

Por medio de la utilización de un catalizador que contiene no menos de 10% en peso del componente (B), el calor de reacción se elimina suficientemente, facilitando de ese modo el control de la temperatura de reacción. Puesto que el lecho catalizador completo se puede utilizar a la temperatura capaz de oxidar el cloruro de hidrógeno a una velocidad de reacción suficiente industrialmente, se puede producir una alta conversión de reacción.

El componente portador del catalizador en la presente invención es el siguiente. Sus ejemplos incluyen óxidos y óxidos mixtos de elementos, tales como óxido de titanio, alúmina, óxido de circonio, sílice, óxido de titanio mixto, óxido de circonio mixto, óxido de aluminio mixto, óxido de silicio mixto y similares. El óxido de titanio es el componente portador del catalizador más preferible entre los ejemplos anteriores debido a que el catalizador tiene una alta actividad catalítica por medio de la utilización de un compuesto de rutenio como componente activo del catalizador (A). El componente portador del catalizador puede ser un compuesto donde la conductividad térmica de una fase sólida medida al menos en un punto en un intervalo de 200 a 500°C es de no menos de 4 w/m.°C. Por ejemplo, en el caso del óxido de titanio, existe óxido de titanio cristalino rutilo, óxido de titanio cristalino anatasa, etc. La conductividad térmica del óxido de titanio rutilo de una fase sólida medida a 200°C es de 7,5 W/m.°C. Y en el caso de la alúmina, existe α-alúmina, γ-alúmina, etc. La conductividad térmica de la α-alúmina de una fase sólida medida a 200°C es de 23 W/m.°C. No obstante, la conductividad térmica del óxido de circonio de una fase sólida medida a 400°C es de 2,05 W/m.°C. Por lo tanto el componente portador del catalizador puede incluir una parte del componente (B). En el caso del nitruro de silicio, la conductividad térmica de una fase sólida medida a 200°C es de 24 W/m.°C, pero no se considera como un componente portador del catalizador debido a que el nitruro de silicio tiene un área de superficie demasiado pequeña para soportar un componente activo del catalizador (A). Por lo tanto, el componente que no puede soportar un componente activo (A) no es un componente portador del catalizador. Como se ha mencionado antes, el componente portador del catalizador puede incluir una parte del componente (B).

El sistema catalizador en la presente invención contiene no menos de 10% en peso de un componente (B) debido a que la conductividad térmica mejora conteniendo el componente (B). El sistema catalizador preferiblemente contiene no menos de 20% en peso de un componente (B) debido a que la conductividad térmica se puede mejorar mucho.

Los ejemplos de la forma del portador del catalizador en caso de soportar el componente activo del catalizador incluyen polvo, esfera, columna, forma extrudida y aquellas obtenidas por medio de un procedimiento de secado de rocío. En el caso del polvo, se utiliza generalmente un procedimiento de utilización del polvo después del moldeo en una esfera, columna, forma extrudida y similares para utilizar el polvo industrialmente.

A continuación se explicará el sistema catalizador que contiene el componente (B) en la presente invención. El sistema catalizador comprende dos componentes tales como el componente (A) y el componente (B), o comprende tres componentes tales como el componente (A), el componente (B) y el componente portador del catalizador. Y el sistema catalizador puede contener el otro componente tal como un aglutinante inorgánico que se utiliza como coadyuvante de moldeo.

La primera realización incluye un procedimiento de utilización de un catalizador elaborado de un molde que contiene los componentes (A) y (B) obtenidos mediante moldeo integral. Por ejemplo, la preparación del catalizador incluye las etapas que comprenden mezclar un componente activo de catalizador (A) con el componente (B), moldear los componentes por medio de la utilización de un aglutinante inorgánico, y calcinar. El catalizador resultante es el catalizador preferible que sea cargado fácilmente en un reactor debido al moldeo integral.

Se ilustra el procedimiento de utilización de un catalizador elaborado de un molde que contiene el componente (A), el componente (B) y el componente portador del catalizador obtenido moldeando íntegramente. Por ejemplo, el método de preparación del catalizador incluye las etapas que comprenden mezclar un componente activo (A) con partículas finas del componente portador del catalizador que da como resultado un catalizador con mayor área de superficie, mezclar el producto resultante con el componente (B), moldear el componente por medio de la utilización

de un aglutinante inorgánico, y calcinar. El catalizador resultante es preferible como catalizador, se moldea íntegramente y se mejora la actividad catalítica.

Se ilustra el catalizador elaborado de un molde que contiene el componente (A) soportado sobre un componente (B). El método de preparación del catalizador incluye las etapas que comprenden soportar un componente (A) sobre un componente (B) que tiene una gran área de superficie, donde el producto soportado tiene una gran actividad catalítica, moldear el producto resultante por medio de la utilización de un aglutinante inorgánico, y calcinar. El catalizador resultante es preferible como catalizador, tiene una alta actividad, una buena conductividad térmica, y se carga fácilmente en un reactor debido al moldeo integral.

Se ilustra el catalizador elaborado de un molde que contiene un componente (A) soportado sobre un componente portador del catalizador y el componente (B). El método de preparación del catalizador incluye las etapas que comprenden soportar un componente (A) sobre un componente portador del catalizador que tiene una gran área de superficie, mezclar el producto resultante con el componente (B), moldear el producto mezclado por medio de la utilización de un aglutinante inorgánico íntegramente, y calcinar. El catalizador resultante es más preferible como catalizador, tiene una gran actividad catalítica, una buena conductividad térmica.

Se ilustra el catalizador elaborado de un molde que contiene un componente (A) soportado sobre una mezcla de un componente portador del catalizador con un componente (B). El método de preparación del catalizador incluye las etapas que comprenden mezclar el componente portador del catalizador con un componente (B), moldear el producto resultante por medio de la utilización de un aglutinante inorgánico íntegramente, calcinar el producto moldeado, y soportar un componente (A) sobre el producto calcinado. El catalizador resultante es más preferible como catalizador, tiene gran actividad catalítica, buena conductividad térmica.

Una segunda realización incluye un procedimiento que utiliza un sistema catalizador que comprende tanto un molde que contiene el componente (A) y (B) obtenidos moldeando íntegramente como un molde que contiene el componente (B) obtenido mediante moldeo integral. Por ejemplo, el sistema catalizador es una mezcla de los dos moldes. El método de preparación de un molde del catalizador incluye las etapas que comprenden mezclar un componente (A) con un componente (B), moldear los componentes por medio de la utilización de un aglutinante inorgánico íntegramente, calcinar. El método de preparación de otro molde incluye las etapas que comprenden moldear el componente (B) por medio de la utilización de un aglutinante inorgánico íntegramente, calcinar. El sistema catalizador resultante es preferible puesto que el sistema catalizador muestra una buena conductividad térmica. El molde que contiene un componente (A) y un componente (B) íntegramente se ilustra en la primera realización.

El método incluye un procedimiento de utilización de un sistema catalizador que comprende tanto un molde que contiene un componente (A) y un componente portador del catalizador obtenido moldeando íntegramente como un molde que contiene un componente (B) obtenido mediante moldeo integral. Un ejemplo del un sistema catalizador es una mezcla de los dos moldes. El método de preparación de un molde del catalizador incluye las etapas que comprenden soportar un componente (A) sobre un componente portador del catalizador, moldear el producto soportado por medio de la utilización de un aglutinante inorgánico íntegramente, calcinar. La preparación de otro molde incluye las etapas que comprenden moldear un componente (B) por medio de la utilización de un aglutinante inorgánico íntegramente, calcinar. Este ejemplo del sistema catalizador es un ejemplo preferible puesto que el sistema catalizador muestra gran actividad catalítica, y una buena conductividad térmica. Generalmente el sistema catalizador obtenido mezclando el molde en esfera de α-alúmina con el molde en esfera que comprende un componente (A), un componente portador del catalizador es más preferible puesto que el sistema catalizador tiene una buena conductividad térmica.

Entre los catalizadores anteriores, el preferible es un catalizador cuyo componente (A) es un componente que contiene rutenio. Es más preferible un catalizador cuyo componente (A) es óxido de rutenio.

Entre los catalizadores anteriores, el preferible es un catalizador cuyo portador del catalizador es óxido de titanio.

El catalizador utilizado en la presente invención es un catalizador capaz de producir cloro por medio de la oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno. El catalizador preferible incluye, por ejemplo, un catalizador que contiene cobre como componente activo del catalizador, tal como un catalizador de Deacon; un catalizador que contiene cromo como componente activo del catalizador, tal como un catalizador de cromia-sílice; y un catalizador que contiene rutenio como componente activo del catalizador. El catalizador más preferible es un catalizador que contiene rutenio. Puesto que el rutenio es costoso, un catalizador que contiene un catalizador de rutenio soportado soportado sobre el portador del catalizador es un catalizador más preferible.

El catalizador de rutenio soportado incluye, por ejemplo, un catalizador de óxido de rutenio soportado, un catalizador de rutenio metálico soportado, y un catalizador obtenido soportando un compuesto de rutenio.

En cuanto al catalizador de rutenio soportado, se prefiere un catalizador de óxido de rutenio soportado debido a que se puede obtener una alta actividad con un bajo contenido de Ru. El portador del catalizador de rutenio soportado incluye óxidos y óxidos mixtos de elementos, tales como óxido de titanio, alúmina, óxido de circonio, sílice, óxido de titanio mixto, óxido de circonio mixto, óxido de aluminio mixto, óxido de silicio mixto y similares. Los componentes portadores preferibles de los catalizadores son óxido de titanio, alúmina, óxido de circonio y sílice, y es más preferible el componente portador del catalizador de óxido de titanio, y el portador más preferible es el óxido de titanio que tiene la estructura cristalina de rutilo.

El catalizador de óxido de rutenio soportado se explicará a continuación. La razón en peso de óxido de rutenio con respecto al portador del catalizador se encuentra usualmente en el intervalo de 0,1/99,9 a 20,0/80,0, preferiblemente de 0,2/99,8 a 15,0/85,0, y más preferiblemente de 0,5/99,5 a 10,0/90,0. Cuando la proporción de óxido de rutenio es demasiado baja, la actividad se reduce a veces. Por otra parte, cuando la proporción de óxido de rutenio demasiado alta, el precio del catalizador se vuelve alto a veces. Los ejemplos del óxido de rutenio que va a ser soportado incluyen dióxido de rutenio, hidróxido de rutenio y similares.

A continuación se explicará el procedimiento de preparación de un óxido de rutenio soportado.

El procedimiento de preparación de un catalizador incluye varios procedimientos, y como realización se mostrarán cuatro clases de procedimientos de preparación. Se puede utilizar un catalizador que tiene alta conductividad térmica en la presente invención, y un procedimiento de aumento de la conductividad térmica del catalizador incluye un procedimiento para la preparación de un catalizador mezclando un compuesto que tenga alta conductividad térmica. El componente portador del catalizador incluye varios compuestos, pero se ilustra la realización en la que se utiliza óxido de titanio. El catalizador se prepara soportando un compuesto de rutenio sobre el componente portador del catalizador, pero el compuesto de rutenio que va a ser soportado varía dependiendo del procedimiento de preparación. Ahora se ilustra la realización en la que se utiliza cloruro de rutenio.

La primera realización de las cuatro clases de procedimientos de preparación es un procedimiento que comprende mezclar uniformemente un polvo de óxido de titanio con un polvo de α-alúmina, añadir un sol de óxido de titanio, y moldear un portador de un catalizador. La proporción del sol de óxido de titanio que se va a mezclar se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo de 3 a 30% en peso en términos de óxido de titanio en el sol de óxido de titanio, basándose en el peso del óxido de titanio y la α-alúmina. El procedimiento de moldeo incluye un procedimiento de moldeo en una forma esférica y un procedimiento de moldeo por extrusión. El objeto moldeado se seca y a continuación se calcina en aire para preparar un portador de un catalizador. La temperatura de calcinación se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo de 300 a 800°C. En esta fase, se puede obtener un portador que tiene una alta conductividad térmica. A continuación, una disolución acuosa de cloruro de rutenio es soportada mediante impregnación. La cantidad de cloruro de rutenio que se va a utilizar corresponde a una razón preferible del óxido de rutenio con respecto al portador del catalizador. A continuación, el producto soportado se seca. Un catalizador de óxido de rutenio soportado se prepara reduciendo el producto secado con un compuesto hidrogenado reductor tal como borohidruro de sodio, y oxidando, o se prepara tratando el producto secado con un compuesto reductor tal como hidrazina, y oxidando. El procedimiento de preparación se explicará con detalle más adelante.

La segunda realización de las cuatro clases de procedimientos de preparación es un procedimiento que comprende, mezclar uniformemente un polvo de óxido de titanio con polvo de α-alúmina, y soportar un cloruro de rutenio acuoso mediante impregnación. La cantidad de cloruro de rutenio que se va a utilizar corresponde a una razón preferible del óxido de rutenio con respecto al portador del catalizador. A continuación, el producto soportado se seca. El producto secado se reduce con un compuesto hidrogenado reductor tal como borohidruro de sodio o se trata con un compuesto reductor tal como hidrazina. El procedimiento de preparación se explicará con detalle más adelante. A continuación, se añade un sol de óxido de titanio y se moldea un portador del catalizador. La proporción del sol de óxido de titanio es la misma proporción que se ha mostrado en la primera realización. A continuación, se prepara un catalizador secando el producto moldeado, calcinando en aire para oxidar el rutenio, y lavando con agua de la misma manera que en el procedimiento de preparación del catalizador de óxido de rutenio soportado, que se explicará con detalle más adelante. En esta fase, se puede obtener un catalizador que tiene una buena conductividad térmica.

La tercera realización de las cuatro clases de procedimientos de preparación es un procedimiento que comprende soportar una disolución acuosa de cloruro de rutenio sobre un polvo de óxido de titanio mediante impregnación. La cantidad de cloruro de rutenio que se va a utilizar corresponde a una razón preferible de óxido de rutenio con respecto al portador del catalizador. A continuación, el producto soportado se seca. El producto secado se reduce con un compuesto hidrogenado reductor tal como borohidruro de sodio o se trata con un compuesto reductor tal como hidrazina. El procedimiento de preparación se explicará con detalle más adelante. A continuación, se mezcla uniformemente la α-alúmina. A continuación, se añade un sol de óxido de titanio y se moldea un portador del catalizador. La proporción del sol de óxido de titanio es la misma proporción que se ha mostrado en la primera realización. A continuación, se prepara un catalizador secando el producto moldeado, calcinando en aire para oxidar el rutenio, y lavando con agua de la misma manera que en el procedimiento de preparación del catalizador de óxido

de rutenio soportado, que se explicará con detalle más adelante. En esta fase, se puede obtener un catalizador que tiene una buena conductividad térmica.

La cuarta realización de las cuatro clases de procedimientos de preparación es un procedimiento que comprende soportar una disolución acuosa de cloruro de rutenio sobre un polvo de óxido de titanio mediante impregnación. La cantidad del cloruro de rutenio que se va a utilizar corresponde a una razón preferible del óxido de rutenio con respecto al portador del catalizador. A continuación, el producto soportado se seca. El producto secado se reduce con un compuesto hidrogenado reductor tal como borohidruro de sodio y a continuación se oxida para preparar un catalizador de óxido de rutenio soportado. Alternativamente, el producto secado se trata con un compuesto reductor tal como hidrazina y a continuación se oxida para preparar un catalizador de óxido de rutenio soportado. El procedimiento de preparación se explicará con detalle más adelante. A continuación, se mezcla uniformemente la α-alúmina. A continuación, se añade un sol de óxido de titanio y se moldea un portador del catalizador. La proporción del sol de óxido de titanio es la misma proporción que se ha mostrado en la primera realización. A continuación, el producto moldeado se seca y a continuación se calcina en aire. La temperatura de calcinación se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo de 300 a 600°C. A continuación, el producto calcinado se lava con agua para preparar un catalizador. En esta fase, se puede obtener un catalizador que tiene una buena conductividad térmica.

El procedimiento para la preparación de un catalizador de óxido de rutenio soportado utilizado en la presente invención incluye un procedimiento para la preparación de un catalizador de óxido de rutenio soportado soportando un compuesto de rutenio sobre un portador de un catalizador, reduciendo el producto soportado por medio de la utilización de un compuesto hidrogenado reductor tal como borohidruro de sodio, y oxidando, o un procedimiento para la preparación de un catalizador de óxido de rutenio soportado tratando un compuesto de rutenio por medio de la utilización de un compuesto reductor tal como hidrazina, y oxidando, por ejemplo, los procedimientos para la preparación de los catalizadores (1), (2) y (3) descritos con más detalle más abajo.

La primera realización del procedimiento para la preparación de un catalizador de óxido de rutenio soportado utilizado en la presente invención incluye un procedimiento para la preparación de un catalizador de óxido de rutenio soportado reduciendo un compuesto de rutenio soportado sobre un portador de un catalizador por medio de la utilización de un compuesto hidrogenado reductor, y oxidando.

El compuesto de rutenio que va a ser soportado sobre el portador del catalizador incluye los mismos compuestos que se han enumerado con respecto a los catalizadores (1), (2) y (3) .

El compuesto hidrogenado reductor utilizado para el compuesto de rutenio reductor soportado sobre el portador del catalizador incluye los mismos compuestos que se han enumerado con respecto al catalizador (3).

La segunda realización del procedimiento para la preparación de un catalizador de óxido de rutenio soportado utilizado en la presente invención incluye un procedimiento para la preparación de un catalizador de óxido de rutenio soportado reduciendo un compuesto de rutenio soportado sobre un portador de un catalizador por medio de la utilización de un compuesto reductor, y oxidando.

El compuesto de rutenio que va a ser soportado sobre el portador del catalizador incluye los mismos compuestos que se han enumerado con respecto a los catalizadores (1), (2) y (3).

El compuesto reductor utilizado para el tratamiento del compuesto de rutenio soportado sobre el portador del catalizador incluye los mismos compuestos que se han enumerado con respecto a los catalizadores (1) y (2).

El catalizador (1) utilizado en la presente invención es un catalizador de óxido de rutenio soportado obtenido por medio de las etapas que comprenden soportar un compuesto de rutenio sobre un portador, tratar el producto soportado por medio de la utilización de un compuesto alcalino, tratar por medio de la utilización de un compuesto reductor, y oxidar el producto resultante. En general, dicho catalizador se utiliza industrialmente en la forma soportada sobre un portador.

El catalizador de óxido de rutenio soportado (2) utilizado en la presente invención es un catalizador de óxido de rutenio soportado obtenido por medio de las etapas que comprenden soportar un compuesto de rutenio sobre un portador, tratar el producto soportado por medio de la utilización de un agente reductor para formar rutenio que tiene un número de oxidación de valencia 1 a menos de 4, y oxidar el producto resultante.

El procedimiento para la preparación del catalizador de óxido de rutenio soportado utilizado en la reacción de oxidación de cloruro de hidrógeno incluye diversos procedimientos. Por ejemplo, un procedimiento para la preparación de un catalizador que comprende óxido de rutenio que tiene un número de oxidación de valencia 4 soportado sobre un portador se puede preparar soportando cloruro de rutenio sobre un portador, hidrolizando el producto soportado por medio de la utilización de un álcali, y calcinando en aire. Alternativamente, también se puede preparar un procedimiento para la preparación de un catalizador que comprende óxido de rutenio soportado que

tiene un número de oxidación de valencia 4 soportando cloruro de rutenio sobre un portador, reduciendo el producto soportado por medio de la utilización de diversos agentes reductores para formar rutenio que tiene una valencia de 0, y calcinando en aire. También es posible ilustrar un ejemplo de preparación de un catalizador de óxido de rutenio soportado que comprende óxido de rutenio soportado que tiene un número de oxidación de 4, que se prepara soportando cloruro de rutenio sobre un portador, tratando el producto soportado por medio de la utilización de una mezcla disolvente de varios compuestos reductores y compuestos alcalinos, o tratando por medio de la utilización de una disolución alcalina acuosa un compuesto reductor, o tratando por medio de la utilización de varios agentes reductores, para formar de ese modo un compuesto de rutenio que tiene un número de oxidación de valencia 1 a menos de 4, y calcinando en aire. El catalizador preparado por medio de este procedimiento de preparación se puede ilustrar como ejemplo de preparación que es muy activo para la reacción de oxidación de cloruro de hidrógeno. El procedimiento de ajuste del número de oxidación del compuesto de rutenio soportado sobre el portador dentro de un intervalo de valencia 1 a menos de 4 incluye varios procedimientos, por ejemplo, un procedimiento de tratamiento por medio de la utilización de una mezcla disolvente de un compuesto reductor y un compuesto alcalino, un procedimiento de tratamiento por medio de la utilización de una disolución alcalina de un compuesto reductor, un procedimiento de tratamiento por medio de la utilización de un compuesto de organolitio, un compuesto de organosodio o un compuesto de organopotasio, un procedimiento de tratamiento por medio de la utilización de un compuesto organoaluminio, un procedimiento de tratamiento por medio de la utilización de un compuesto de organomagnesio, y un procedimiento de tratamiento por medio de la utilización de hidrógeno. Cuando se utilizan estos agentes reductores en una cantidad en exceso, el compuesto de rutenio se reduce a la valencia de 0 y, por lo tanto, es necesario utilizar una cantidad adecuada.

El procedimiento para medir el número de oxidación del rutenio soportado incluye varios procedimientos. Por ejemplo, puesto que el nitrógeno se genera principalmente cuando se utiliza hidrazina como agente reductor, el número de valencia del rutenio se puede determinar por la cantidad de nitrógeno generado.

El esquema de reacción se mostrará más abajo.

$$4RuCl_3 + 3N_2H_4 + 120H^- \rightarrow 4Ru^0 + 12Cl^- + 12H_2O + 3N_2(1)$$

o

$$4RuCl_3 + 3N_2H_4 \rightarrow 4Ru^0 + 12Cl^- + 12Cl^- + 3N_3$$

Por ejemplo, cuando el compuesto de rutenio se reduce por medio de la utilización de hidrazina en condiciones de una disolución acuosa alcalina, se forma un hidróxido de rutenio. Por lo tanto, el número de oxidación del rutenio se puede determinar midiendo la razón de rutenio a oxígeno o cloro que se unen al rutenio debido al análisis elemental después de la deshidratación a vacío. Cuando se utiliza cloruro de rutenio como compuesto de rutenio, se forman un hidróxido y un cloruro de rutenio. Por lo tanto, el número de oxidación del rutenio también se puede determinar midiendo la razón de rutenio a oxígeno y cloro que se unen al rutenio debido al análisis elemental después de la deshidratación a vacío.

El número de oxidación del rutenio se determinó a partir de la cantidad de nitrógeno generado por medio de la utilización del esquema (1).

Se explicará la parte común con los catalizadores (1) y (2).

El portador incluye, por ejemplo, óxidos y óxidos mixtos de elementos, tales como óxido de titanio, alúmina, óxido de circonio, sílice, óxido de titanio mixto, óxido de circonio mixto, óxido de aluminio mixto, óxido de silicio mixto y similares. Los portadores preferibles son óxido de titanio, alúmina, óxido de circonio y sílice, y el portador más preferible es el óxido de titanio.

El compuesto de rutenio que va a ser soportado sobre el portador incluye compuestos, por ejemplo, cloruro de rutenio tal como $RuCl_3$ e hidrato de $RuCl_3$; clororutenato tal como K_3RuCl_6, $[RuCl_6]^{3-}$ y K_2RuCl_6; hidrato de clororutenato tal como $[RuCl_5(H_2O)_4]^{2-}$ y $[RuCl_2(H_2O)_4]^+$; sal de ácido ruténico, tal como K_2RuO_4; oxicloruro de rutenio tal como Ru_2OCl_4, Ru_2OCl_5 y Ru_2OCl_6; sal de oxicloruro de rutenio, tal como $K_2Ru_2OCl_{10}$ y $CsRu_2OCl_4$; complejo de rutenio-amina tal como $(Ru(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ru(NH_3)_6)^{3+}$ y $(Ru(NH_3)_5H_2O)^{2+}$; complejo de cloruro y bromuro de rutenio-amina, tal como $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$, $(Ru(NH_3)_6]Cl_2$, $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ y $[Ru(NH_3)_6]Br_3$; bromuro de rutenio tal como $RuBr_3$ e hidrato de $RuBr_3$; otros complejos de rutenio-organoamina; complejo de acetilacetonato de rutenio; complejo de carbonilrutenio tal como $Ru(CO)_5$ y $Ru_3(CO)_{12}$; sal de ácido orgánico de rutenio tal como hidrato de $[RU_3O(OCOCH_3)_6(H_2O)_3]OCOCH_3$ y $Ru_2(RCOO)_4Cl$(R = grupo alquilo C1-C3); complejo de nitrosilrutenio tal como $K_2[RuCl_5(NO))]$, $[Ru(NH_3)_5(NO)]Cl_3$, $[Ru(OH)(NH_3)_4(NO)](NO_3)_2$ y $Ru(NO)(NO_3)_3$; y complejo de rutenio-fosfina. Los compuestos preferibles son los compuestos de haluro de rutenio, por ejemplo, cloruro de rutenio tal como $RuCl_3$ e hidrato de $RuCl_3$ y bromuro de rutenio tal como $RuBr_3$ e hidrato de $RuBr_3$. El más preferido es un hidrato de cloruro de rutenio.

El procedimiento de soportar el compuesto de rutenio sobre el portador incluye, por ejemplo, un procedimiento de impregnación y un procedimiento de adsorción en equilibrio.

El compuesto reductor utilizado para el tratamiento del compuesto de rutenio soportado sobre el portador incluye, por ejemplo, hidrazina, metanol, etanol, formaldehído, hidroxilamina o ácido fórmico, o una disolución acuosa de hidrazina, metanol, etanol, formaldehído, hidroxilamina o ácido fórmico, o una disolución de un disolvente orgánico tal como un alcohol. Los preferidos son hidrazina, metanol, etanol, formaldehído, y soluciones de hidrazina, metanol, etanol y formaldehído. Son más preferidos hidrazina y una disolución de hidrazina. El compuesto reductor utilizado para el tratamiento del compuesto de rutenio soportado sobre el portador incluye, por ejemplo, un compuesto que tiene un potencial rédox de -0,8 a 0,5 V, una disolución del mismo, y una disolución de un disolvente orgánico tal como un alcohol. En la actualidad se utiliza un potencial de electrodo convencional en lugar del potencial rédox. Entre los compuestos enumerados antes, un potencial de hidrazina de electrodo convencional es -0,23 V, el del formaldehído es 0,056 V y el del ácido fórmico es -0,199 V, respectivamente. También es un procedimiento preferible utilizar una disolución alcalina acuosa del compuesto reductor.

El compuesto alcalino enumerado como catalizador (1) incluye, por ejemplo, amoníaco; una amina tal como alquilamina, piridina, anilina, trimetilamina e hidroxilamina; un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio e hidróxido de litio; un carbonato de metal alcalino tal como carbonato de potasio, carbonato de sodio y carbonato de litio; e hidróxido de sal de amonio cuaternario.

El compuesto alcalino para la preparación del catalizador (2) incluye, por ejemplo, amoníaco; una amina tal como alquilamina, piridina, anilina, trimetilamina y hidroxilamina; un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio e hidróxido de litio; carbonato de metal alcalino tal como carbonato de potasio, carbonato de sodio y carbonato de litio; hidróxido de sal de amonio cuaternario; y un alquilaluminio tal como trietilaluminio.

El procedimiento de tratamiento del compuesto de rutenio soportado sobre el portador por medio de la utilización de un compuesto reductor incluye, por ejemplo, un procedimiento para soportar un compuesto de rutenio sobre un portador, secar el producto soportado, y sumergir el producto secado en un compuesto reductor o una disolución de un compuesto reductor, o impregnar con un compuesto reductor o una disolución de un compuesto reductor. También es un procedimiento preferible el procedimiento de inmersión en una disolución alcalina de un compuesto reductor.

También es un procedimiento preferible el procedimiento de tratamiento por medio de la utilización de un compuesto reductor o una disolución alcalina del compuesto reductor, y adición de un cloruro de metal alcalino.

El procedimiento de oxidación incluye, por ejemplo, un procedimiento de calcinación en aire.

La razón en peso del óxido de rutenio con respecto al portador se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo de 0,1/99,9 a 20,0/80,0, más preferiblemente de 0,5/99,5 a 15,0/85,0, y muy preferiblemente de 1,0/99,0 a 15,0/85,0. Cuando la razón de óxido de rutenio es demasiado baja, la actividad se reduce a veces. Por otra parte, cuando la razón de óxido de rutenio demasiado alta, el precio del catalizador se vuelve alto a veces. Los ejemplos del óxido de rutenio que va a ser soportado incluye dióxido de rutenio, hidróxido de rutenio y similares.

La realización del procedimiento para la preparación del catalizador de óxido de rutenio soportado utilizado en la presente invención incluye un procedimiento de preparación que comprende las siguientes etapas:

- una etapa para soportar un compuesto de rutenio: la etapa para soportar un compuesto de rutenio sobre un portador de un catalizador;
- una etapa de tratamiento con álcali: la etapa de adición de un álcali al producto obtenido en la etapa para soportar un compuesto de rutenio;
- una etapa de tratamiento del compuesto reductor: la etapa de tratamiento del producto obtenido en la etapa de tratamiento con álcali por medio de la utilización de un compuesto reductor; y
- una etapa de oxidación: la etapa de oxidación del producto obtenido en la etapa de tratamiento con el compuesto reductor.

También se prefiere utilizar una disolución alcalina acuosa de un compuesto reductor para llevar a cabo simultáneamente la etapa de tratamiento con álcali y la etapa de tratamiento con el compuesto reductor en la etapa anterior.

La realización preferida del procedimiento de preparación del catalizador de óxido de rutenio soportado utilizado en la presente invención incluye un procedimiento de preparación que comprende las siguientes etapas:

- una etapa para soportar un compuesto de haluro de rutenio: la etapa para soportar un compuesto de haluro de rutenio sobre un portador de un catalizador;

una etapa de tratamiento con álcali: la etapa de adición de un álcali al producto obtenido en la etapa para soportar un compuesto de haluro de rutenio;
una etapa de tratamiento del compuesto reductor: la etapa de tratamiento del producto obtenido en la etapa de tratamiento con álcali por medio de la utilización de hidrazina, metanol, etanol o formaldehído; y
una etapa de oxidación: la etapa de oxidación del producto obtenido en la etapa de tratamiento con el compuesto reductor.

También se prefiere utilizar una disolución alcalina acuosa de un compuesto reductor para llevar a cabo simultáneamente la etapa de tratamiento con álcali y la etapa de tratamiento con el compuesto reductor en la etapa anterior.

La realización más preferida del procedimiento de preparación del catalizador de óxido de rutenio soportado utilizado en la presente invención incluye un procedimiento de preparación que comprende las siguientes etapas:

una etapa para soportar un haluro de rutenio: la etapa para soportar un haluro de rutenio sobre un portador de un catalizador;
una etapa de tratamiento con álcali: la etapa de adición de un álcali al producto obtenido en la etapa para soportar un haluro de rutenio ;
una etapa de tratamiento con hidrazina: la etapa de tratamiento del producto obtenido en la etapa de tratamiento con álcali por medio de la utilización de hidrazina; y
una etapa de oxidación: la etapa de oxidación del producto obtenido en la etapa de tratamiento con hidrazina.

También se prefiere utilizar una disolución alcalina acuosa de una hidrazina para llevar a cabo simultáneamente la etapa de tratamiento con álcali y la etapa de tratamiento con hidrazina en la etapa anterior.

La realización más preferida del procedimiento de preparación del catalizador de óxido de rutenio soportado utilizado en la presente invención incluye un procedimiento de preparación que comprende las siguientes etapas:

una etapa para soportar un haluro de rutenio: la etapa para soportar un haluro de rutenio sobre un portador de un catalizador;
una etapa de tratamiento con álcali: la etapa de adición de un álcali al producto obtenido en la etapa para soportar un haluro de rutenio ;
una etapa de tratamiento con hidrazina: la etapa de tratamiento del producto obtenido en la etapa de tratamiento con álcali por medio de la utilización de hidrazina;
una etapa de adición de cloruro de metal alcalino: la etapa de adición de un cloruro de metal alcalino al producto obtenido en la etapa de tratamiento con hidrazina; y
una etapa de oxidación: la etapa de oxidación del producto obtenido en la etapa de adición de cloruro de metal alcalino.

También se prefiere utilizar una disolución alcalina acuosa de hidrazina para llevar a cabo simultáneamente la etapa de tratamiento con álcali y la etapa de tratamiento con hidrazina en la etapa anterior.

La etapa para soportar el haluro de rutenio es una etapa para soportar un haluro de rutenio sobre un portador de un catalizador. El compuesto de rutenio que va a ser soportado sobre el portador incluye, por ejemplo, los diversos compuestos de rutenio ya enumerados. Entre ellos, sus ejemplos preferidos son los haluros de rutenio, por ejemplo, cloruro de rutenio tal como $RuCl_3$ e hidrato de $RuCl_3$ y bromuro de rutenio tal como $RuBr_3$ e hidrato de $RuBr_3$. El más preferido es un hidrato de cloruro de rutenio.

La cantidad de haluro de rutenio utilizado en la etapa para soportar un haluro de rutenio es usualmente una cantidad que corresponde a una razón en peso preferible de óxido de rutenio con respecto al portador. Esto es, el haluro de rutenio es soportado por medio de la utilización de un procedimiento de impregnación de un portador ya enumerado del catalizador, o un procedimiento de realización de la adsorción en equilibrio. En cuanto al disolvente, por ejemplo, se utilizan agua y un disolvente orgánico tal como un alcohol, y se prefiere el agua. El producto impregnado se puede secar, y también se puede tratar por medio de la utilización de un álcali sin secarlo, pero es preferible secar el producto impregnado. Considerando las condiciones para el secado del producto impregnado, la temperatura de secado es preferiblemente de 50 a 200°C y el tiempo de secado es preferiblemente de 1 a 10 horas.

La etapa de tratamiento con álcali es una etapa de adición de un álcali al producto obtenido en la etapa para soportar un haluro de rutenio. El álcali utilizado en la etapa de tratamiento con álcali incluye, por ejemplo, hidróxido, carbonato y hidrogenocarbonato de metal alcalino; disolución acuosa de amoníaco, carbonato de amonio e hidrogenocarbonato de amonio; y una disolución de un disolvente orgánico tal como un alcohol. En cuanto al álcali, se utilizan preferiblemente por ejemplo, hidróxido, carbonato y hidrogenocarbonato de metal alcalino. En cuanto al disolvente, por ejemplo, se utiliza preferiblemente agua. La concentración del álcali varía dependiendo del álcali que se vaya a utilizar, pero es preferiblemente de 0,1 a 10 mol/l.

Por lo que se refiere a la razón molar del haluro de rutenio con respecto al álcali, por ejemplo, 3 moles de hidróxido de sodio equivalen a 1 mol de haluro de rutenio. Preferiblemente, el álcali se utiliza en una cantidad de 0,1-20 equivalentes por equivalente de haluro de rutenio. El procedimiento de adición del álcali incluye un procedimiento de impregnación con una disolución del álcali o un procedimiento de inmersión en una disolución del álcali. El tiempo de impregnación con la disolución del álcali se encuentra usualmente dentro de los 60 minutos. Puesto que la actividad del catalizador disminuye cuando el tiempo de impregnación es prolongado, el tiempo de impregnación se encuentra preferiblemente dentro de los 10 minutos. La temperatura es preferiblemente de 0 a 100°C, y más preferiblemente de 10 a 60°C.

La etapa de tratamiento con hidrazina es una etapa de tratamiento del producto obtenido en la etapa de tratamiento con álcali por medio de la utilización de hidrazina. El procedimiento de tratamiento por medio de la utilización de hidrazina incluye, por ejemplo, un procedimiento de impregnación con una disolución de hidrazina y un procedimiento de inmersión en una disolución de hidrazina. El haluro de rutenio soportado tratado mediante la utilización del álcali en la etapa previa y una disolución alcalina se pueden añadir a una disolución de hidrazina en estado de mezcla, o se puede añadir a la disolución de hidrazina después de separar mediante filtración la disolución alcalina. Un procedimiento preferible es un procedimiento de impregnación del haluro de rutenio soportado con el álcali y adición inmediata a la disolución de hidrazina. La concentración de hidrazina utilizada en la etapa de tratamiento con hidrazina es preferiblemente no menor de 0,1 mol/l. Se puede utilizar un hidrato de hidrazina tal como monohidrato de hidrazina tal cual. Alternativamente, éste se utiliza en forma de una disolución de un disolvente orgánico tal como un alcohol. Preferiblemente, se utiliza una disolución acuosa de hidrazina o hidrato de hidrazina. También se pueden utilizar un anhídrido y un monohidrato de hidrazina. En lo que se refiere a la razón molar del haluro de rutenio con respecto a la hidrazina, se utiliza hidrazina en la cantidad de 0,1 a 20 moles por mol de haluro de rutenio. El tiempo de impregnación con la disolución de hidrazina es preferiblemente de 5 minutos a 5 horas, y más preferiblemente de 10 minutos a 2 horas. La temperatura es preferiblemente de 0 a 100°C, y más preferiblemente de 10 a 60°C. Después de la inmersión en la disolución de hidrazina, el producto sumergido se separa preferiblemente de la disolución por medio de filtración.

También se prefiere utilizar una disolución alcalina acuosa de hidrazina para llevar a cabo simultáneamente la etapa de tratamiento con álcali y la etapa de tratamiento con hidrazina en la etapa anterior. El procedimiento preferible incluye un procedimiento de inmersión lenta del producto obtenido en la etapa para soportar un haluro de rutenio para los preparados mezclando una cantidad preferible del álcali con una cantidad preferible de hidrazina, y tratamiento durante 5 minutos a 5 horas.

Un procedimiento más preferible incluye un procedimiento de lavado de un sólido producido en la etapa de tratamiento con álcali y la etapa de tratamiento con hidrazina, para eliminar de ese modo el álcali y la hidrazina, secado, adición de un cloruro de metal alcalino en la siguiente etapa de adición de cloruro de metal alcalino, secado, y oxidación.

Un procedimiento más preferible incluye un procedimiento de lavado de un sólido producido en la etapa de tratamiento con álcali y la etapa de tratamiento con hidrazina por medio de la utilización de una disolución acuosa de un cloruro de metal alcalino, secado, y oxidación. Se prefiere este procedimiento debido a que la eliminación del álcali y la hidrazina, y la adición del cloruro de metal alcalino se pueden llevar a cabo en la misma etapa.

La etapa de adición de cloruro de metal alcalino es una etapa de adición de un cloruro de metal alcalino al producto obtenido en la etapa de tratamiento con álcali y etapa de tratamiento con hidrazina. Esta etapa no es una etapa indispensable para preparar el catalizador de óxido de rutenio soportado, pero la actividad del catalizador se mejora adicionalmente llevando a cabo dicha etapa. Esto es, el sólido resultante se oxida por medio de la siguiente etapa de oxidación, pero es un ejemplo de preparación preferible para convertirlo en un óxido de rutenio soportado altamente activo por medio de la oxidación del sólido resultante tratado con el álcali y la hidrazina en presencia de una sal de metal alcalino.

El cloruro de metal alcalino incluye, por ejemplo, cloruro de metal alcalino, tal como cloruro de potasio y cloruro de sodio. Los cloruros de metales alcalinos preferibles son cloruro de potasio y cloruro de sodio, y el más preferible es el cloruro de potasio. La razón molar del sal de metal alcalino con respecto al rutenio es preferiblemente de 0,01 a 10, y más preferiblemente de 0,1 a 5,0. Cuando la cantidad de la sal de metal alcalino utilizada es demasiado pequeña, no se obtiene catalizador altamente activo suficiente. Por otra parte, cuando la cantidad de la sal de metal alcalino utilizada es demasiado grande, el coste se vuelve alto desde un punto de vista industrial.

El procedimiento de adición del cloruro de metal alcalino incluye un procedimiento de impregnación del producto soportado de rutenio resultante, obtenido mediante lavado, secado, tratamiento por medio de la utilización de un álcali e hidrazina, con una disolución acuosa del cloruro de metal alcalino, pero el procedimiento más preferible incluye un procedimiento de impregnación del producto soportado de rutenio resultante tratado con el álcali e hidrazina lavando con una disolución acuosa de cloruro de metal alcalino sin lavar con agua.

Para el propósito de ajuste del pH en caso de lavar el producto soportado resultante, se puede añadir ácido clorhídrico a una disolución acuosa del cloruro de metal alcalino. La concentración de la disolución acuosa del cloruro de metal alcalino es preferiblemente de 0,01 a 10 mol/l, y más preferiblemente de 0,1 a 5 mol/l.

El propósito del lavado se basa en la eliminación del álcali y la hidrazina, pero el álcali y la hidrazina también pueden permanecer con tal que el efecto de la presente invención no resulte afectado adversamente.

Después de la impregnación con el cloruro de metal alcalino, el catalizador se seca usualmente. En lo que se refiere a las condiciones de secado, la temperatura de secado es preferiblemente de 50 a 200°C y el tiempo de secado es preferiblemente de 1 a 10 horas.

La etapa de oxidación es una etapa de oxidación del producto obtenido en la etapa de tratamiento con álcali y la etapa de tratamiento con hidrazina (en caso de no utilizar una etapa de adición de cloruro de metal alcalino), o una etapa de oxidación del producto obtenido en la etapa de adición de cloruro de metal alcalino (en caso de utilizar la etapa de adición de cloruro de metal alcalino). La etapa de oxidación puede incluir un procedimiento de calcinación con aire. Un ejemplo de preparación preferible es convertirlo en un óxido de rutenio soportado altamente activo calcinando el producto tratado con el álcali y la hidrazina en presencia de una sal de metal alcalino, en un gas que contiene oxígeno. El gas que contiene oxígeno incluye usualmente aire.

La temperatura de calcinación es preferiblemente de 100 a 600°C, y más preferiblemente de 280 a 450°C. Cuando la temperatura de calcinación es demasiado baja, las partículas formadas mediante el tratamiento con álcali y el tratamiento con hidrazina permanecen en una gran cantidad en forma de un precursor de óxido de rutenio y, por lo tanto, la actividad del catalizador se vuelve insuficiente a veces. Por otra parte, cuando la temperatura de calcinación es demasiado alta, se produce la aglomeración de las partículas de óxido de rutenio y, por lo tanto, la actividad del catalizador se reduce. El tiempo de calcinación tiempo es preferiblemente de 30 minutos a 10 horas.

En este caso, es importante calcinar en presencia de la sal de metal alcalino. Mediante la utilización de este procedimiento, es posible obtener una actividad del catalizador más alta debido a que el procedimiento puede formar partículas más finas de óxido de rutenio, comparando el procedimiento que incluye la calcinación esencialmente en ausencia de la sal de metal alcalino.

Mediante la calcinación, las partículas soportadas sobre el portador, que se forman mediante el tratamiento con álcali y el tratamiento con hidrazina, se convierten en un catalizador de óxido de rutenio soportado. Se puede confirmar por medio de análisis tales como difracción de rayos X y XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X) que las partículas formadas por medio de tratamiento con álcali y el tratamiento con hidrazina se convirtieron en óxido de rutenio. Incidentemente, sustancialmente la cantidad total de partículas formadas por medio del tratamiento con y el tratamiento con hidrazida se convierten preferiblemente en óxido de rutenio, pero las partículas formadas por medio del tratamiento con álcali y el tratamiento con hidrazida pueden permanecer con tal que el efecto de la presente invención no resulte afectado adversamente.

El procedimiento de oxidación del producto tratado con el álcali y la hidrazina, lavado del cloruro de metal alcalino restante, y secado es un procedimiento de preparación preferible. Se prefiere que el cloruro de metal alcalino contenido en la calcinación se lave suficientemente con agua. El procedimiento para medir el cloruro de metal alcalino después del lavado incluye un procedimiento para examinar la presencia/ausencia de turbidez de color blanco por medio de la adición de una disolución acuosa de nitrato de plata al producto filtrado. No obstante, el cloruro de metal alcalino puede permanecer con tal que el efecto de la presente invención no resulte afectado adversamente.

De acuerdo con un procedimiento de preparación preferible, el catalizador lavado se seca a continuación. En lo que se refiere a las condiciones de secado, la temperatura de secado es preferiblemente de 50 a 200°C y el tiempo de secado es preferiblemente de 1 a 10 horas.

El catalizador de óxido de rutenio soportado producido mediante la etapa anteriores es altamente activo, y la actividad fue superior a la del catalizador preparado por medio de la oxidación de un catalizador obtenido mediante reducción de cloruro de rutenio con hidrógeno. Además, un catalizador obtenido tratando previamente cloruro de rutenio por medio de la utilización de un álcali, tratando mediante la utilización de hidrazina (alternativamente, el tratamiento con álcali y el tratamiento con hidrazida se llevan a cabo simultáneamente), y oxidación mostró una actividad superior a la de un catalizador obtenido mediante el tratamiento de cloruro de rutenio con hidrazina, y oxidación.

El catalizador de óxido de rutenio soportado utilizado en el catalizador (3) se obtiene mediante reducción de un compuesto de rutenio soportado sobre un portador con un compuesto hidrogenado reductor, y oxidación y es un catalizador que contiene un catalizador de óxido de rutenio soportado que comprende óxido de rutenio soportado sobre un portador. En general, se utiliza industrialmente de forma que esté soportado sobre un portador.

En cuanto al portador, se pueden utilizar los mismos portadores que se han utilizado en los catalizadores (1) y (2).

En cuanto a la razón en peso del óxido de rutenio con respecto al portador, se utiliza la misma razón que la de los catalizadores (1) y (2).

En cuanto al compuesto de rutenio que va a ser soportado sobre el portador, por ejemplo, se utilizan los mismos compuestos de rutenio que se han utilizado en los catalizadores (1) y (2).

El procedimiento para soportar el compuesto de rutenio sobre el portador incluye, por ejemplo, un procedimiento de impregnación y un procedimiento de adsorción en equilibrio.

El compuesto hidrogenado reductor utilizado para el compuesto de rutenio reductor soportado sobre el portador incluye, por ejemplo, compuesto borohidruro tal como $NaBH_4$, $Na_2B_2H_6$, $Na_2B_4H_{10}$, $Na_2B_5H_9$, $LiBH_4$, $K_2B_2H_6$, $K_3B_4H_{10}$, $K_2B_5H_9$ y $Al(BH_4)_3$; un compuesto borohidruro organometálico tal como $LiB[CH(CH_3)C_2H_5H$, $LiB(C_2H_5)_3H$, $KB(CH(CH_3)C_2H_5]_3H$ y $KB[CH(CH_3)CH(CH_3)_2]_3H$; un hidruro metálico tal como LiAlH, NaH, LiH y KH; y un hidruro organometálico tal como $[(CH_3)_2CHCH_2]_2AlH$. Los agentes reductores preferibles son compuestos borohidruro de metal alcalino tales como $NaBH_4$, $Na_2B_2H_6$, $Na_2B_4H_{10}$, $Na_2B_5H_9$, $LiBH_4$, $K_2B_2H_6$, $K_3B_4H_{10}$ y $K_2B_5H_9$. El más preferible es $NaBH_4$.

Una realización preferida del procedimiento de preparación del catalizador de óxido de rutenio soportado utilizado en el catalizador (3) incluye un procedimiento de preparación que comprende las siguientes etapas:

una etapa para soportar un compuesto de rutenio: la etapa para soportar un compuesto de rutenio sobre un portador de un catalizador;
una etapa de reducción: la etapa de reducción del producto obtenido en la etapa para soportar un compuesto de rutenio por medio de la utilización de un compuesto hidrogenado reductor; y
una etapa de oxidación: la etapa de oxidación del producto obtenido en la etapa de reducción;
o
una etapa para soportar un compuesto de rutenio: la etapa para soportar un compuesto de rutenio sobre un portador de un catalizador;
una etapa de reducción: la etapa de reducción del producto obtenido en la etapa para soportar un compuesto de rutenio por medio de la utilización de un compuesto hidrogenado reductor;
una etapa de adición de cloruro de metal alcalino: la etapa de adición de un cloruro de metal alcalino al producto obtenido en la etapa de reducción; y
una etapa de oxidación: la etapa de oxidación del producto obtenido en la etapa de adición de cloruro de metal alcalino.

Una realización más preferida del procedimiento de preparación del catalizador de óxido de rutenio soportado utilizado en el catalizador (3) incluye un procedimiento de preparación que comprende las siguientes etapas:

una etapa para soportar un haluro de rutenio: la etapa para soportar un haluro de rutenio sobre un portador de un catalizador;
una etapa de reducción: etapa de reducción del producto obtenido en la etapa para soportar hidruro de rutenio por medio de la utilización de un compuesto haluro de boro de metal alcalino; y
una etapa de oxidación: la etapa de oxidación del producto obtenido en la etapa de tratamiento con el compuesto reductor;
o
una etapa para soportar un haluro de rutenio: la etapa para soportar un haluro de rutenio sobre un portador de un catalizador;
una etapa de reducción: etapa de reducción del producto obtenido en la etapa para soportar un haluro de rutenio por medio de la utilización de un compuesto borohidruro de metal alcalino;
una etapa de adición de cloruro de metal alcalino: la etapa de adición de un cloruro de metal alcalino al producto obtenido en la etapa de reducción; y
una etapa de oxidación: la etapa de oxidación del producto obtenido en la etapa de adición de cloruro de metal alcalino .

Una realización más preferida del procedimiento de preparación del catalizador de óxido de rutenio soportado utilizado en el catalizador (3) incluye un procedimiento de preparación que comprende las siguientes etapas:

una etapa para soportar cloruro de rutenio: la etapa para soportar cloruro de rutenio sobre un portador de un catalizador;
una etapa de reducción: la etapa de reducción del producto obtenido en la etapa para soportar cloruro de rutenio por medio de la utilización de borohidruro de sodio; y
una etapa de oxidación: la etapa de oxidación del producto obtenido en la etapa de reducción;

o

una etapa para soportar cloruro de rutenio: la etapa para soportar cloruro de rutenio sobre un portador de un catalizador;

una etapa de reducción: la etapa de reducción del producto obtenido en la etapa para soportar cloruro de rutenio por medio de la utilización de borohidruro de sodio;

una etapa de adición de cloruro de metal alcalino: la etapa de adición de un cloruro de metal alcalino al producto obtenido en la etapa de reducción; y

una etapa de oxidación: la etapa de oxidación del producto obtenido en la etapa de adición de cloruro de metal alcalino .

Las etapas respectivas se explicarán más abajo.

La etapa para soportar el cloruro de rutenio es una etapa para soportar cloruro de rutenio sobre un portador de un catalizador. La cantidad de cloruro de rutenio utilizado en la etapa para soportar cloruro de rutenio es usualmente una cantidad correspondiente a una razón en peso preferible de óxido de rutenio con respecto al portador. Esto es, una disolución de cloruro de rutenio es soportada sobre el portador del catalizador ya enumerado. En cuanto al disolvente, por ejemplo, se utilizan agua y un disolvente orgánico tal como un alcohol, y se prefiere el agua. También se puede utilizar un compuesto de rutenio distinto de cloruro de rutenio. No obstante, cuando se utiliza un compuesto que no se disuelve en agua, se puede utilizar un disolvente orgánico capaz de disolverlo, por ejemplo, hexano y tetrahidrofurano. A continuación, el producto soportado se puede secar o reducir sin secarlo, pero se prefiere un procedimiento de secado. En lo que se refiere a las condiciones para secar el producto soportado, la temperatura de secado es preferiblemente de 50 a 200°C y el tiempo de secado es preferiblemente de 1 a 10 horas.

La etapa de reducción es una etapa de reducción del producto obtenido en la etapa para soportar cloruro de rutenio por medio de la utilización de borohidruro de sodio ($NaBH_4$). El procedimiento de la etapa de reducción incluye un procedimiento de inmersión del producto obtenido en la etapa para soportar cloruro de rutenio en una disolución de borohidruro de sodio. La disolución de borohidruro de sodio incluye una disolución acuosa y una disolución de un disolvente orgánico tal como un alcohol, pero también se puede utilizar una mezcla disolvente de agua y un disolvente orgánico. Preferiblemente, se utiliza una mezcla disolvente de agua y alcohol y, más preferiblemente, se utiliza una disolución de agua y etanol. La concentración de la disolución de borohidruro de sodio es usualmente de 0,05 a 20% en peso, y preferiblemente de 0,1 a 10% en peso. La razón molar del borohidruro de sodio con respecto al rutenio soportado es usualmente de 1,0 a 30, y preferiblemente de 2,0 a 15. El catalizador se puede lavar con agua después de la reducción, o se puede someter a una etapa de lavado con un disolución acuosa de cloruro de metal alcalino como una operación de la etapa de adición de cloruro de metal alcalino. Preferiblemente, se adopta un procedimiento de reducción, lavado con agua, y secado.

También es posible la reducción con un compuesto reductor distinto de borohidruro de sodio. En ese caso, se utiliza preferiblemente un disolvente anhidro aprótico. Por ejemplo, un compuesto de rutenio soportado se reduce con un compuesto hidrogenado reductor distinto de borohaluro de sodio por medio de la utilización de un disolvente de tolueno.

La etapa de adición del cloruro de metal alcalino es una etapa de adición de un cloruro de metal alcalino al producto obtenido en la etapa de reducción. Esta etapa se lleva a cabo de la misma manera que la etapa de adición de cloruro de metal alcalino llevada a cabo en los catalizadores (1) y (2).

La etapa de oxidación es una etapa de oxidación del producto obtenido en la etapa de reducción (en caso de no utilizar la etapa de adición de cloruro de metal alcalino), o una etapa de oxidación del producto obtenido en la etapa de adición de cloruro de metal alcalino (en caso de utilizar la etapa de adición de cloruro de metal alcalino). Esta se lleva a cabo de la misma manera que la etapa de oxidación llevada a cabo en los catalizadores (1) y (2) .

Mediante la calcinación, el metal de rutenio soportado sobre el portador se convierte en un catalizador de óxido de rutenio soportado. Se puede confirmar mediante análisis tales como difracción de rayos X y XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X) que el rutenio metálico fue convertido en óxido de rutenio. Incidentemente, sustancialmente la cantidad total del rutenio metálico se convierte preferiblemente en óxido de rutenio, pero el rutenio metálico puede permanecer con tal que el efecto de la presente invención no resulte afectado adversamente.

El procedimiento de oxidación del rutenio metálico soportado, lavado del cloruro de metal alcalino restante con agua, y secado es un procedimiento de preparación preferible. Se prefiere que el cloruro de metal alcalino contenido en la calcinación se lave suficientemente con agua. El procedimiento de medición del cloruro de metal alcalino después del lavado incluye un procedimiento para examinar la presencia/ausencia de turbidez de color blanco por medio de la adición de una disolución acuosa de nitrato de plata al producto filtrado. No obstante, el cloruro de metal alcalino puede permanecer con tal que el efecto de la presente invención no resulte afectado adversamente.

El catalizador lavado se seca preferiblemente a continuación. En lo que respecta a las condiciones de secado, la temperatura de secado es preferiblemente de 50 a 200°C y el tiempo de secado es preferiblemente de 1 a 10 horas.

El catalizador de óxido de rutenio soportado producido mediante la etapa anteriores es altamente activo, y es muy eficaz para un procedimiento para la preparación de cloro por medio de la oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno.

El procedimiento para la preparación de un catalizador de rutenio metálico soportado utilizado en la invención se explicará más abajo. La primera realización del procedimiento para la preparación del catalizador de óxido de rutenio soportado se mencionó después de la cuarta realización del procedimiento para la preparación del catalizador que tiene una buena conductividad térmica.

El catalizador de rutenio metálico soportado incluye, por ejemplo, un catalizador de rutenio metálico soportado obtenido soportando un compuesto de rutenio mostrado en la primera realización del procedimiento para la preparación del óxido de rutenio soportado en el portador anteriormente descrito de la misma manera, y reduciendo el producto soportado para formar rutenio metálico por medio de la utilización de un agente reductor, por ejemplo, un compuesto hidrogenado reductor tal como borohidrato de sodio mostrado en la primera realización del procedimiento para la preparación del catalizador de óxido de rutenio soportado, y un catalizador de rutenio metálico soportado obtenido soportando cloruro de rutenio sobre el portador anteriormente descrito, formando un hidróxido de rutenio sobre el portador mediante hidrólisis alcalina, y reduciendo el hidróxido de rutenio por medio de la utilización de hidrógeno, pero también se puede utilizar un catalizador de Ru asequible comercialmente. La razón del rutenio metálico con respecto al portador en el rutenio metálico soportado sobre el portador es usualmente de 0,1/99,9 a 20/80, y preferiblemente de 1/99 a 10/90. Cuando la cantidad del rutenio metálico es demasiado pequeña, la actividad del catalizador se reduce. Por otra parte, cuando la cantidad del óxido de rutenio metálico es demasiado grande, el precio del catalizador se vuelve elevado.

Se explicará el procedimiento para la preparación de un catalizador que comprende un compuesto de rutenio soportado.

El catalizador que comprende un compuesto de rutenio soportado incluye los mismos compuestos que se han ilustrado en los catalizadores (1), (2) y (3).

El procedimiento de soporte incluye un procedimiento de impregnación, un procedimiento de intercambio iónico, un procedimiento de soporte mediante precipitación, un procedimiento de co-precipitación y un procedimiento de mezclado. Entre ellos, se prefieren un procedimiento de impregnación y un procedimiento de intercambio iónico.

The procedimiento de impregnación incluye, por ejemplo, un procedimiento de preparación en el que se suspende un portador en una disolución preparada disolviendo un compuesto de rutenio, evaporando un disolvente, y secando. El disolvente incluye agua, metanol y un disolvente orgánico; etc.

Cuando la temperatura de secado del catalizador soportado es demasiado alta, se produce la volatilización del compuesto de rutenio y, por lo tanto, la temperatura de secado es preferiblemente de 30 a 200°C a presión reducida, y es preferiblemente de alrededor de 60 a 400°C en nitrógeno. En aire, la temperatura de secado es generalmente una temperatura a la cual el compuesto de rutenio no se descompone mediante oxidación con oxígeno. El tiempo de secado es preferiblemente de alrededor de 30 minutos a 5 horas.

El sistema catalizador de la invención puede contener un molde obtenido moldeando íntegramente (A) un componente activo de catalizador y un componente portador del catalizador, y (B) una α-alúmina que tiene una conductividad térmica de una fase sólida medida al menos en un punto dentro de un intervalo de 200 a 500°C de no menos de 4 W/m.°C. En tal un sistema catalizador, los autores de la presente invención han tenido éxito en la preparación de un catalizador que tiene casi la misma actividad del catalizador preparado a partir del componente (A) y un componente portador del catalizador como un catalizador que se obtiene moldeando íntegramente tres componentes, un componente (A), un componente portador del catalizador y un componente (B).

Un objeto de la presente invención es obtener cloro por medio de la oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno utilizando el sistema catalizador anterior. Cuando el cloruro de hidrógeno se oxida con oxígeno utilizando el catalizador anterior, la tasa de eliminación del calor generado durante la reacción aumenta y, por lo tanto, el control de la temperatura de reacción se vuelve más fácil y se puede obtener una alta conversión de reacción manteniendo el lecho catalizador completo a una temperatura suficiente para una velocidad de reacción deseable industrialmente. El sistema de reacción para producir cloro incluye, por ejemplo, un sistema de flujo tal como un lecho fijo o un lecho fluidificado, y se puede utilizar preferiblemente una reacción en fase gaseosa tal como un sistema de flujo de lecho fijo y un sistema de flujo de lecho fluidificado en fase gaseosa. El sistema de lecho fijo tiene la ventaja de que no se requiere la separación entre el gas de reacción gas y el catalizador y se puede lograr una alta conversión. En el caso del reactor de lecho fluidificado, un tubo de reacción se carga con partículas de catalizador y, en el caso de la

reacción exotérmica, el tubo de reacción se refrigera desde el exterior. En tal lecho empaquetado, puesto que la conductividad térmica eficaz del lecho de partículas es generalmente menor que la del material del tubo y que la del líquido del exterior del tubo y la resistencia a la transferencia térmica en el lecho de partículas es generalmente mayor que la del material del tubo y que la del líquido del exterior del tubo, la tasa de transferencia térmica total se puede mejorar notablemente aumentado la conductividad térmica eficaz en el lecho de partículas. El término "conductividad térmica eficaz del lecho de partículas" utilizado en la presente memoria significa una tasa de transferencia térmica por área seccional unitaria del lecho de partículas en una cierta dirección por longitud unitaria y por grado unitario de diferencia que es una temperatura de 1°C. De acuerdo con "Thermal Unit Operation, Vol. 1" (1976, páginas 136~146, Maruzen Co., Ltd.), se sabe que la conductividad térmica eficaz del lecho de partículas depende de la conductividad térmica eficaz de las partículas que se vayan a cargar y de la conductividad térmica de la sustancia líquida que exista en el tubo, y depende de la velocidad del líquido cuando se transfiere el líquido. Entre ellas, la conductividad térmica eficaz de partículas depende fuertemente de la conductividad térmica del sólido del componente (compuesto) que constituye las partículas y, por lo tanto, la conductividad térmica eficaz de las partículas y la conductividad térmica eficaz del lecho de partículas aumentan por medio de la utilización del componente que tiene una gran conductividad térmica, y contribuyen a una mejora de la tasa de eliminación del calor generado en el reactor en la reacción exotérmica tal como la reacción de oxidación del cloruro de hidrógeno. Como se ha descrito antes, el efecto de la presente invención es particularmente grande cuando se adopta el sistema de lecho fijo. El sistema de lecho fluidificado tiene la ventaja de que la transferencia térmica en el reactor es grande y la amplitud de la distribución de temperatura en el reactor se puede minimizar. La amplitud de la distribución de temperatura se puede minimizar adicionalmente por medio de la utilización del catalizador de acuerdo con la presente invención.

Mediante la utilización del catalizador que tiene una buena conductividad térmica (transferencia térmica) y es capaz de eliminar fácilmente el calor, se puede obtener el efecto anterior sin aumentar el área de transferencia de calor por unidad de volumen en el reactor. Por ejemplo, comparando reactores multitubo que tienen los mismos volúmenes de reacción, cuando la zona de transferencia de calor aumenta disminuyendo el diámetro del tubo, el número de tubos requeridos y cantidad de material requerido aumentan y el precio del reactor aumenta. No obstante, cuando se utiliza el catalizador que tiene una buena conductividad térmica (transferencia térmica) y es capaz de eliminar el calor fácilmente, el control de la temperatura de reacción se puede volver más fácil sin aumentar el área de transferencia de calor del reactor y se puede utilizar el reactor de precio más económico. Por lo tanto, es ventajoso industrialmente.

Los siguientes Ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención con detalle pero no se debe considerar que limiten el alcance de la misma.

Ejemplo de Producción 1

Se preparó un catalizador por medio del siguiente procedimiento. Esto es, se disolvieron 3,52 g de cloruro de rutenio asequible comercialmente ($RuCl_3 \cdot nH_2O$, contenido de Ru: 35,5% en peso) en 7,61 g de agua, seguido de agitación suficiente para obtener una disolución acuosa de cloruro de rutenio. La disolución acuosa resultante se añadió gota a gota a 25,0 g de un portador de óxido de titanio esférico (1-2 mm φ de tamaño) (CS-300S-12,anatasa cristalina fabricado por Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), para soportar de este modo cloruro de rutenio mediante impregnación. El producto soportado se secó en aire a 60°C durante 4 horas para obtener 28,0 g de un cloruro de rutenio soportado sobre óxido de titanio. Se sumergieron 4,0 g de el cloruro de rutenio soportado sobre óxido de titanio resultante (28,0 g) en una mezcla disolvente de 2,5 g de una disolución acuosa de hidróxido de potasio ajustada a 2 mol/l y 1,2 g de agua pura a temperatura ambiente durante 1 minuto. A continuación, se vertió el producto sumergido, junto con la disolución, en 0,67 g de un monohidrato de hidrazina en nitrógeno a temperatura ambiente. En el momento del vertido, se observó burbujeo en la disolución. Después de dejar estar la disolución durante alrededor de 15 minutos hasta que desapareció el burbujeo, se vertieron 4,0 g de agua, seguido de agitación. A continuación, el sobrenadante se eliminó por medio de decantación. A continuación, se vertieron 30 ml de una disolución acuosa de cloruro de potasio ajustada a 2 mol/l y, después de agitar, el sobrenadante se eliminó por medio de decantación. Repitiendo esta operación seis veces, se llevó a cabo el lavado con la disolución acuosa de cloruro de potasio. A continuación, el producto lavado se secó en aire a 60°C durante 4 horas para obtener un sólido esférico de color gris que contenía cloruro de potasio.

A continuación, el sólido se calentó en aire de la temperatura ambiente a 350°C durante alrededor de 1 hora y a continuación se calcinó a la misma temperatura durante 3 horas para obtener un sólido esférico. El lavado se llevó a cabo por medio de la adición de 0,5 litros de agua pura al sólido resultante, agitando y dejando estar durante 30 minutos, y el sólido resultante se separó por medio de filtración. Esta operación se repitió cuatro veces. El tiempo de lavado fue de alrededor de 4 horas. El producto lavado se secó en aire a 60°C durante 4 horas para obtener 3,73 g de un catalizador de óxido de rutenio esférico de color negro soportado sobre óxido de titanio.

Incidentemente, el valor calculado del contenido de óxido de rutenio fue el siguiente.

$RuO_2/(RuO_2 + TiO_2)$ x 100 = 6,1% en peso

El valor calculado del contenido de rutenio fue el siguiente.

$Ru/(RuO_2 + TiO_2)$ x 100 = 4,7% en peso

El catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio (2,5 g) obtenido de este modo se diluyó mezclando con 5 g de portador de óxido de titanio esférico (1~2 mm φ de tamaño) y a continuación se cargó en un tubo de reacción de cuarzo (diámetro interno: 12 mm). Un gas cloruro de hidrógeno (192 ml/min.) y gas oxígeno (184 ml/min.) se suministraron respectivamente a presión atmosférica (en términos de 0°C, 1 atm). El tubo de reacción de cuarzo se calentó en un horno eléctrico para ajustar la temperatura interna (punto caliente) a 300°C. Transcurridas 1,8 desde el comienzo de la reacción, se tomaron muestras de gas a la salida de la reacción haciéndolo pasar a través de una disolución acuosa al 30% en peso de yoduro de potasio, y a continuación se determinaron respectivamente la cantidad de cloro formado y la cantidad del cloruro de hidrógeno que no había reaccionado mediante titulación yodométrica y titulación mediante neutralización.

La actividad de formación de cloro por peso unitario del catalizador determinada mediante la siguiente ecuación fue de $3,68 \times 10^{-4}$ mol/min.g-catalizador.

La actividad de formación de cloro por peso unitario de catalizador (mol/min.g-catalizador) = cantidad de cloro de salida formado (mol/min)/peso de catalizador (g)

La actividad de formación de cloro por peso unitario de Ru determinada mediante la siguiente ecuación fue de $78,4 \times 10^{-4}$ mol/min.g-Ru.

La actividad de formación de cloro por peso unitario de Ru (mol/min.g-Ru) = cantidad de cloro de salida formado (mol/min)/peso de Ru (g)

Ejemplo de Producción 2

Se preparó un catalizador por medio del siguiente procedimiento. Esto es, se mezclaron suficientemente 60 g de un polvo de óxido de titanio de tipo rutilo al 100% asequible comercialmente (STR-60N, fabricado por Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) y 60 g de un polvo de α-alúmina (A131-03, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.). Al producto mezclado, se le añadió una mezcla disolvente de 15,8 g de sol de TiO_2 al 38% en peso (CSB, fabricado por Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) y se añadieron 50 g de agua pura. Hasta que se obtuvo la viscosidad adecuada, la mezcla se secó a temperatura ambiente en un flujo de aire. Después de secar, la mezcla se amasó suficientemente. La pérdida de peso por el secado fue de 14 g. Este producto amasado se extrudió en forma de un fideo de de 1,5 mm φ de tamaño, seguido de secado a 60° en aire durante 4 horas utilizando una secadora. El peso del producto secado fue de 101 g. Utilizando un horno de mufla, el producto secado se calentó de la temperatura ambiente a 500°C en aire a lo largo de 1,4 horas y se calcinó a la misma temperatura durante 3 horas para obtener 99,5 g de un portador óxido de titanio-α-alúmina.

Se repitió la misma operación para obtener 218 g de un portador de óxido de titanio-α-alúmina.

A continuación, se obtuvo un portador de óxido de titanio-α-alúmina extrudido cortando el portador de óxido de titanio-α-alúmina en forma de fideo resultante en piezas de alrededor de 5 mm de tamaño.

A continuación, se disolvieron 2,03 g de cloruro de rutenio asequible comercialmente ($RuCl_3 \cdot nH_2O$, contenido de Ru: 37,3% en peso) en 14,6 g de agua, seguido de agitación suficiente para obtener una disolución acuosa de cloruro de rutenio. La disolución acuosa de cloruro de rutenio resultante se añadió gota a gota a 50 g del portador de óxido de titanio-α-alúmina extrudido, para soportar de este modo el cloruro de rutenio mediante impregnación. El producto soportado se secó en aire a 60°C durante 2 horas para obtener un cloruro de rutenio soportado sobre óxido de titanio-α-alúmina.

El cloruro de rutenio soportado sobre óxido de titanio-α-alúmina resultante Se añadió a una mezcla disolvente de 10,5 g de una disolución acuosa de hidróxido de potasio ajustada a 2 mol/l, 300 g de agua pura y 2,54 g de monohidrato de hidrazina en nitrógeno a temperatura ambiente, seguido de inmersión durante 1 hora agitando cada 15 minutos. En el momento de la inmersión, se observó burbujeo en la disolución. Después de la reducción, se llevó a cabo la filtración por medio de la utilización de un filtro de vidrio. Se añadieron 0,5 litros de agua pura al filtro de vidrio y, después de dejar estar durante 30 minutos, se llevó a cabo la filtración de nuevo. Esta operación se repitió cinco veces para obtener un sólido extrudido de color blanco parduzco. A continuación, se añadieron 100 g de una disolución acuosa de KCl ajustada a 0,5 mol/l al sólido extrudido resultante y, después de dejar estar durante 30 minutos, se llevó a cabo la filtración a presión reducida. La misma operación se repitió tres veces.

El sólido extrudido resultante se secó en aire a 60°C durante 4 horas, se calentó a 350°C en aire a lo largo de 1 hora, y a continuación se calcinó a la misma temperatura durante 3 horas.
Se añadieron 0,5 litros de agua pura al producto calcinado y la mezcla se agitó. Después de dejar estar durante 30 minutos, se llevó a cabo más filtración adicional por medio de la utilización de un filtro de vidrio. Esta operación se repitió cinco veces a lo largo de 5 horas para eliminar el cloruro de potasio hasta que no se produjo turbidez cuando se añadían 0,2 mol/l de una disolución acuosa de nitrato de plata al producto filtrado. A continuación, el producto resultante se secó en aire a 60°C durante 4 horas para obtener 50 g de un catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio-α-alúmina de color gris azulado.

La misma operación se repitió cuatro veces para obtener 200 g de un catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio-α-alúmina.

La reacción se llevó a cabo de acuerdo con el mismo modo de reacción que se ha descrito en Ejemplo de Producción 1 excepto que se diluyeron 2,50 g del catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio-α-alúmina obtenido de este modo con 10 g de un portador de alúmina esférico (2 mm de tamaño) asequible comercialmente (SSA995, fabricado por Nikkato Co.) y a continuación se cargó en un tubo de reacción de cuarzo (diámetro interno: 12 mm) y que el gas oxígeno (192 ml/min.) se hizo pasar a través del tubo de reacción. Dos horas después del comienzo de la reacción, la actividad de formación de cloro por peso unitario del catalizador fue de 4,62 $\times 10^{-4}$ mol/min.g-catalizador.

A continuación, se evaluó la capacidad de control de la temperatura de reacción del catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio-α-alúmina.

Esto es, se cargaron 40,6 g del catalizador resultante de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio-α-alúmina en un tubo de reacción de níquel (diámetro externo: 29 mm φ, diámetro interno: 25 mm φ, diámetro externo del tubo blindado para el termopar: 6 mm φ). La longitud del lecho catalizador fue de 9,2 cm y el volumen de catalizador fue de 42,5 ml.

Incidentemente, el valor calculado del contenido de óxido de rutenio como componente activo (A) del catalizador fue el siguiente.

RuO_2/(RuO_2 + TiO_2 (cristal rutilo) + α-Al_2O_3 +

TiO_2 (aglutinante)) x 100 = 2,0% en peso

El óxido de titanio rutilo muestra que la conductividad térmica de la fase sólida es de 7,5 W/m·°C medida a 200°C. El valor calculado del contenido de rutilo óxido de titanio como componente (B) fue el siguiente.

TiO_2 (cristal rutilo)/ (RuO_2 + TiO_2 (cristal rutilo) +

α-Al_2O_3 + TiO_2 (aglutinante)) x 100 = 47% en peso

La α-Al_2O_3 muestra que la conductividad térmica de la fase sólida es de 23 W/m·°C medida a 200°C. El valor calculado del contenido de α-alúmina como componente (B) fue el siguiente.

α-Al_2O_3/(RuO_2 + TiO_2 (cristal rutilo) + α-Al_2O_3 +

TiO_2 (aglutinante)) x 100 = 47% en peso

El valor calculado de TiO_2 (aglutinante) utilizado para formar este catalizador fue de 4,7% en peso.

A continuación, el tubo de reacción de níquel se calentó en un baño de sal de nitrito de sodio y nitrato de potasio y se suministraron el gas cloruro de hidrógeno (0,88 Nl/min.) y el gas oxígeno (0,53 Nl/min.). Al cabo de 3,7 horas del comienzo de la reacción, cuando la temperatura del baño de sal es 260°C, la temperatura máxima del lecho catalizador se exhibe en el punto que está a 3 cm de la entrada del lecho catalizador y la temperatura interna (punto caliente) se vuelve estable a 301°C. Se tomaron muestras del gas a la salida de la reacción haciéndolo pasar a través de una disolución acuosa de yoduro de potasio al 30%, y a continuación se determinaron respectivamente la cantidad de cloro formado y la cantidad de cloruro de hidrógeno que no había reaccionado mediante titulación yodométrica y titulación mediante neutralización. Como resultado, la conversión de cloruro de hidrógeno fue de 50,4%.

Además, la temperatura del baño se aumentó 11°C en total a lo largo de 5 horas y 50 minutos para hacerla constante a 271°C. Como resultado, la temperatura interna se volvió constante a 331,4°C. Incluso después de 10

minutos, la temperatura del baño fue constante a 271°C y la temperatura interna fue estable a 331,5°C, y la temperatura se controló satisfactoriamente.

Además, la temperatura del baño se aumentó 8°C en total a lo largo de 1 hora y 15 minutos para hacerla constante a 279°C. Como resultado, la temperatura interna se volvió constante a 351,9°C. Incluso después de 10 minutos, la temperatura del baño fue constante a 279°C y la temperatura interna fue estable a 351,9°C, y la temperatura se controló satisfactoriamente.

Ejemplo de Producción 3

Se preparó un catalizador por medio del siguiente procedimiento. Esto es, se amasaron 30,0 g de un polvo de óxido de titanio (No. 1, cristal anatasa, fabricado por Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.) con 9,0 g de una celulosa cristalina(fabricada por MERCK Co.), 24.4 g de un sol de óxido de titanio (CSB, contenido de TiO_2: 38% en peso, fabricado por Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) y 25,4 g de agua. El producto amasado se secó a 60°C y el producto resultante se moldeó en un sólido en forma de varilla. Este sólido en forma de varilla se secó a 60°C durante 4 horas para obtener 48,8 g de un sólido de color blanco. El sólido resultante se calentó a 500°C en aire a lo largo de 3 horas y se calcinó a la misma temperatura durante 5 horas para obtener 37,1 g de un portador de óxido de titanio con forma de varilla de color blanco. A continuación, el sólido resultante se trituró para obtener 27,0 g de un sólido que tenía un tamaño de partícula de malla 8,6-16.

A continuación, se recogieron 15,0 g del portador de óxido de titanio obtenido de este modo y se impregnó con una disolución preparada disolviendo 2,05 g de hidrato de cloruro de rutenio asequible comercialmente ($RuCl_3 \cdot nH_2O$, contenido de Ru: 37,3% en peso) en 9,0 g de agua pura, y se secó a 60°C durante 4 horas, para soportar de este modo el cloruro de rutenio. Se recogieron 5,5 g de cloruro de rutenio soportado sobre el óxido de titanio. A continuación, se preparó una disolución de 1,11 g de borohidruro de sodio ($NaBH_4$), 4,0 g de agua y 42,1 g de etanol. Después de enfriar suficientemente la disolución en un baño de hielo, se añadieron 5,5 g del cloruro de rutenio soportado sobre óxido de titanio y el cloruro de rutenio se redujo. En este momento, se observó burbujeo en la disolución. Una vez terminó el burbujeo, el sólido reducido se separó por medio de filtración. Después de lavar de nuevo con 500 ml de agua pura durante 30 minutos, el sólido se separó por medio de filtración. Esta operación se repitió cinco veces. A continuación, este sólido se secó a 60°C durante 4 horas para obtener 5,0 g de un sólido de color negro azulado. A continuación, este sólido se impregnó con una disolución preparada disolviendo 0,60 g de cloruro de potasio en 2,9 g de agua pura, y se secó a 60°C durante 4 horas. El producto secado se calentó a 350°C en aire a lo largo de 1 hora y se calcinó a la misma temperatura durante 3 horas. A continuación, el sólido calcinado se lavó con 500 ml de agua pura y a continuación se separó por medio de filtración. Esta operación se repitió cinco veces. Después de añadir gota a gota una disolución acuosa de nitrato de plata al producto filtrado, se confirmó que no quedaba cloruro de potasio. Después del lavado, el sólido se secó 60°C durante 4 horas para obtener 5,1 g de catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio de color negro azulado que tenía un tamaño de partícula de malla 8,6-16. El radio de poro del catalizador resultante estuvo dentro de un intervalo de 0,04 a 0,4 micrómetros. La curva de distribución de poro de este catalizador medida por medio de un porosímetro de mercurio se muestra en la figura 4.

Incidentemente, el valor calculado del contenido de óxido de rutenio fue el siguiente.

$$\mathbf{RuO_2/(RuO_2 + TiO_2) \times 100 = 6,3\%\ en\ peso}$$

El valor calculado del contenido de rutenio fue el siguiente.

$$\mathbf{Ru/(RuO_2 + TiO_2) \times 100 = 4,8\%\ en\ peso}$$

La reacción se llevó a cabo de acuerdo con el mismo modo de reacción que se ha descrito en Ejemplo de Producción 1 excepto que se cargaron 2,5 g del catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio obtenido de este modo en un tubo de reacción de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1 y que el gas cloruro de hidrógeno (187 ml/min.) y el gas oxígeno (199 ml/min.) se hicieron pasar a través del tubo de reacción y la temperatura interna se ajustó a 301°C. Dos horas después del comienzo de la reacción, la actividad de formación de cloro por peso unitario del catalizador fue de $4,87 \times 10^{-4}$ mol/min.g-catalizador.

Ejemplo 1

Se preparó un catalizador por medio del siguiente procedimiento. Esto es, se impregnaron 6,02 g de un catalizador de rutenio metálico soportado sobre óxido de titanio al 5% en peso esférico (1-2 mm de tamaño) (fabricado por N.E. Chemcat Co., Ltd. el óxido de titanio es cristal anatasa) con una disolución acuosa de cloruro de potasio ajustada a 0,5 mol/l hasta que el agua dejó de rezumar sobre la superficie del catalizador, y a continuación se secó en aire a 60°C, durante 10 a 60 minutos. Esta operación se repitió dos veces. La cantidad de la disolución de cloruro de potasio añadida fue de 3,04 g en el primer momento, 2,89 g en el segundo momento respectivamente. La cantidad

total fue de 5,83 g. El valor calculado de la razón molar de la cantidad de cloruro de potasio añadido a un átomo de Ru en el catalizador se volvió 1:1. Este sólido se secó en aire a 60°C durante 4 horas, y se calentó de la temperatura ambiente a 350°C en aire a lo largo de alrededor de 1 hora, y a continuación se calcinó a la misma temperatura durante 3 horas para obtener un sólido esférico. Se añadieron 0,5 litros de agua pura al sólido resultante y el sólido se siguió agitando a temperatura ambiente durante 1 minuto. A continuación, el sólido se filtró. Esta operación se repitió cuatro veces hasta que no se produjo turbidez cuando se añadieron 0,2 mol/l de una disolución acuosa de nitrato de plata al producto filtrado.

A continuación, el sólido resultante se secó en aire a 60°C durante 4 horas para obtener 5,89 g de un catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio al 6,6% en peso de color negro azulado.

La reacción se llevó a cabo de acuerdo con el mismo modo de reacción que se ha descrito en el Ejemplo de Producción 1 excepto que se cargaron 2,5 g del catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio al 6,6% en peso esférico obtenido en un tubo de reacción de cuarzo y que el gas cloruro de hidrógeno (187 ml/min.) y el gas oxígeno (199 ml/min.) se hicieron pasar a través del tubo de reacción, la reacción se llevó a cabo. Dos horas después del comienzo de la reacción, la actividad de formación de cloro por peso unitario del catalizador fue de 4,07 $\times 10^{-4}$ mol/min.g-catalizador.

A continuación, se prepararon 10 g del catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio al 6,6% en peso esférico por medio del mismo procedimiento que se ha descrito antes.

A continuación, se evaluó el sistema catalizador mixto que comprende el molde del catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio y el molde de α-alúmina para comprobar si sistema catalizador puede lograr suficiente conversión de reacción manteniendo el lecho catalizador completo a una temperatura suficiente para una tasa de reacción deseable en la oxidación del cloruro de hidrógeno. Esto es, se mezclaron suficientemente 9,84 g (10 ml) del molde del catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio al 6,6% en peso resultante con 65,3 g (30 ml) de α-alúmina (SSA995, esfera de 2 mm de tamaño, fabricado por Nikkato Co., Ltd.) y se cargó en un tubo de reacción de cuarzo (diámetro externo: 25 mm φ, diámetro externo del tubo blindado para el termopar: 4 mm φ). La longitud de lecho catalizador fue de 11 cm.

Incidentemente, el valor calculado del contenido de óxido de rutenio como componente activo (A) del catalizador fue el siguiente.

RuO_2/(RuO_2 + TiO_2 (componente portador del catalizador) + α-Al_2O_3) x 100 = 0,86% en peso

La α-Al_2O_3 muestra que la conductividad térmica de la fase sólida es de 23 W/m·°C medida a 200°C. El valor calculado del contenido de α-alúmina como componente (B) del un sistema catalizador fue el siguiente.

α-Al_2O_3/(RuO_2 + TiO_2 (componente portador del catalizador) + α-Al_2O_3) x 100 = 86,9% en peso

A continuación, el tubo de reacción de cuarzo se calentó en un horno eléctrico y se suministraron el gas cloruro de hidrógeno (593 ml/min.) y el gas oxígeno (300 ml/min.). Una hora y 15 minutos después del comienzo del suministro de cloruro de hidrógeno y oxígeno, cuando la temperatura del horno eléctrico fue de 306°C, la temperatura máxima (punto caliente) del lecho catalizador se exhibió en el punto a 4,5 cm de la entrada del lecho catalizador y la temperatura interna se volvió constante a 391°C. La distribución de temperatura del lecho catalizador fue la mostrada en la Fig. 8. Se tomaron muestras del gas a la salida de la reacción haciéndolo pasar a través de una disolución acuosa de yoduro de potasio al 30%, y a continuación se determinaron respectivamente la cantidad de cloro formado y cantidad de cloruro de hidrógeno que no había reaccionado mediante titulación yodométrica y titulación mediante neutralización. Como resultado, la conversión de cloruro de hidrógeno fue de 74,9% y la actividad de formación de cloro por peso unitario del catalizador fue de 14,9 moles de cloro/l-sistema catalizador.h.

Ejemplo 2

Se evaluó la capacidad de control de la temperatura de reacción del sistema catalizador mixto que comprende el molde de catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio y el molde de α-alúmina. Esto es, se mezclaron suficientemente 80,1 g del catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio(cristal anatasa) al 6,6% en peso resultante obtenido mediante el mismo procedimiento de producción del ejemplo 1 con 88,3 g de α-alúmina (SSA995, esfera de 2 mm de tamaño, fabricado por Nikkato Co., Ltd.) y se cargó en un tubo de reacción de níquel (diámetro interno: 18 mm φ, diámetro externo del tubo blindado para el termopar e: 5 mm φ). La longitud del lecho del sistema catalizador fue de 54 cm.

Incidentemente, el valor calculado del contenido de óxido de rutenio como componente activo (A) del catalizador fue el siguiente.

RuO_2/(RuO_2 + TiO_2 (componente portador del catalizador) + α-Al_2O_3) x 100 = 3,2% en peso

La α-Al_2O_3 muestra que la conductividad térmica de la fase sólida es de 23 W/m·°C medida a 200°C. El valor calculado del contenido de α-alúmina como componente (B) del un sistema catalizador fue el siguiente.

α-Al_2O_3/(RuO_2 + TiO_2 (componente portador del catalizador) + α-Al_2O_3) x 100 = 52,4% en peso

A continuación, el tubo de reacción de níquel se calentó en un baño de sal de nitrito de sodio y nitrato de potasio y se suministraron el gas cloruro de hidrógeno (6,1 l/min.) y el gas oxígeno (3,05 1/min.). Al cabo de 1,6 horas del comienzo de la reacción, cuando la temperatura del baño de sal es de 280°C, la temperatura máxima del lecho catalizador se exhibe en el punto que está a 10 cm de la entrada del lecho catalizador y la temperatura interna (punto caliente) se volvió constante a 291°C. Además, la temperatura del baño se aumentó 21°C a lo largo de 43 minutos para hacerla constante a 301°C. Como resultado, la temperatura interna se volvió constante a 322°C. Además, la temperatura del baño se aumentó 14°C a lo largo de 1 hora y 40 minutos para hacerla constante a 315°C. Como resultado, la temperatura interna se volvió constante a 355°C. Incluso después de 15 minutos, la temperatura del baño fue constante a 315°C y la temperatura interna fue estable a 355°C, y la temperatura se controló satisfactoriamente.

Ejemplo Comparativo 1

Se preparó un catalizador por medio del siguiente procedimiento. Esto es, se disolvieron 0,70 g de un hidrato de cloruro de rutenio asequible comercialmente ($RuCl_3 \cdot 3H_2O$, contenido de Ru: 35,5%) en 4,0 g de agua. Después de agitar suficientemente la disolución acuosa, se impregnaron 5,0 g de sílice (Cariact G-10, fabricada por Fuji Silysia Chemical Co., Ltd.) obtenida ajustando el tamaño de partícula a una malla de 12 a 18,5 y secando en aire a 500°C durante 1 hora, con la disolución de cloruro de rutenio gota a gota, para soportar de este modo cloruro de rutenio mediante impregnación. El producto soportado se calentó de la temperatura ambiente a 100°C en un flujo de nitrógeno (100 ml/min.) a lo largo de 30 minutos, se secó a la misma temperatura durante 2 horas, y a continuación se refrigeró con aire a temperatura ambiente para obtener un sólido de color negro. El sólido resultante se calentó de la temperatura ambiente a 250°C a lo largo de 1 hora y 30 minutos con un flujo de aire de 100 ml/min., se secó a la misma temperatura durante 3 horas y a continuación se refrigeró con aire a temperatura ambiente para obtener 5,37 g de un catalizador de cloruro de rutenio soportado sobre sílice de color negro. Incidentemente, el valor calculado del contenido de rutenio fue el siguiente.

Ru/($RuCl_3 \cdot 3H_2O$ + SiO_2) x 100 = 4,5% en peso

De la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo de Producción 1 excepto que se cargaron 2,5 g del catalizador de cloruro de rutenio soportado sobre sílice obtenido de este modo en un tubo de reacción sin diluirlo con una portador de óxido de titanio de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1 y que el gas cloruro de hidrógeno (202 ml/min.) y el gas oxígeno (213 ml/min.) se hicieron pasar a través del tubo de reacción y la temperatura interna se ajustó a 300°, se llevó a cabo la reacción. Al cabo de 1,7 después del comienzo de la reacción, la actividad de formación de cloro por peso unitario del catalizador fue de $0,49 \times 10^{-4}$ mol/min.g-catalizador.

Ejemplo Comparativo 2

Se preparó un catalizador por medio del siguiente procedimiento. Esto es, se mezclaron suficientemente 8,0 g de un polvo obtenido mediante trituración de un óxido de titanio esférico (CS-300, fabricado por Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) en un mortero con 0,53 g de un polvo de dióxido de rutenio (fabricado por NE Chemcat Co., Ltd.) mediante trituración en un mortero, y a continuación se moldeó para ajustar el tamaño de partícula a una malla 12-18,5, para obtener de ese modo un catalizador mixto de óxido de rutenio-óxido de titanio. Incidentemente, el valor calculado del contenido de óxido de rutenio fue de 6,2% en peso. El valor calculado del contenido de rutenio fue de 4,7% en peso.

De la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo de Producción 1 excepto que se cargaron 2,5 g del catalizador mixto de óxido de rutenio- óxido de titanio obtenido de este modo en el tubo de reacción de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1 y que el gas cloruro de hidrógeno (199 ml/min.) y el gas oxígeno (194 ml/min.) se hicieron pasar a través del tubo de reacción y la temperatura interna se ajustó a 299°C, se llevó a cabo la reacción. Al cabo de 2,3 horas del comienzo de la reacción, la actividad de formación de cloro por peso unitario del catalizador fue de $0,83 \times 10^{-4}$ mol/min.g-catalizador.

Ejemplo Comparativo 3

Se preparó un catalizador por medio del siguiente procedimiento. Esto es, se disolvieron 41,7 g de ortosilicato de tetraetilo asequible comercialmente en 186 ml de etanol y se vertieron 56,8 g de tetraisopropóxido de titanio en la disolución. Después de la agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos, se añadió gota a gota una disolución acuosa que se obtiene mezclando suficientemente una disolución acuosa de 0,01 mol/l de ácido acético, preparada disolviendo 0,14 g de ácido acético en 233 ml de agua pura, con 93 ml de etanol. A medida que se añadió gota a gota la disolución, se produjo un precipitado de color blanco. Una vez completada la adición gota a gota, la disolución se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora, se calentó con agitación y a continuación se sometió a reflujo en un baño de aceite a 102°C durante 1 hora. La temperatura de la disolución en este momento fue de 80°C. Esta disolución se enfrió con aire, se filtró con un filtro de vidrio, se lavó con 500 ml de agua pura y a continuación se filtró de nuevo. Después de repetir dos veces esta operación, el producto resultante se secó en aire a 60°C durante 4 horas, se calentó de la temperatura ambiente a 550°C; durante 1,5 horas y a continuación se calcinó a la misma temperatura durante 3 horas para obtener 27,4 g de un sólido de color blanco. El sólido resultante se trituró para obtener un polvo de titania-sílice.

El polvo de titania-sílice resultante (8,0 g) se impregnó con una disolución preparada disolviendo 1,13 g de un hidrato de cloruro de rutenio asequible comercialmente ($RuCl_3 \cdot nH_2O$, contenido de Ru: 35,5%) en 8,2 g de agua, seguido de secado en aire a 60°C durante 1 hora para soportar el cloruro de rutenio. El producto soportado se calentó de la temperatura ambiente a 300°C en un flujo mixto de hidrógeno (50 ml/min.) y nitrógeno (100 ml/min.) a lo largo de 1,5 horas, se redujo a la misma temperatura durante 1 hora y a continuación se refrigeró con aire a temperatura ambiente para obtener 8,4 g de un rutenio metálico de color pardo grisáceo soportado sobre polvo de titania-sílice.

El rutenio metálico soportado sobre polvo de titania-sílice (8,4 g) se calentó de la temperatura ambiente a 600°C en un flujo de aire a lo largo de 3 horas y 20 minutos y a continuación se calcinó a la misma temperatura durante 3 horas para obtener 8,5 g de un polvo de color gris. El polvo resultante se moldeó para ajustar el tamaño de partícula a una malla 12 a 18,5, para obtener de ese modo un catalizador de óxido de rutenio soportado sobre titania-sílice.

Incidentemente, el valor calculado del contenido de óxido de rutenio fue el siguiente.

$$\mathbf{RuO_2/(RuO_2 + TiO_2 + SiO_2) \times 100 = 6{,}2\%\ en\ peso}$$

El valor calculado del contenido de rutenio fue el siguiente.

$$\mathbf{Ru/(RuO_2 + TiO_2 + SiO_2) \times 100 = 4{,}7\%\ en\ peso}$$

De acuerdo con el mismo modo de reacción que se ha descrito en Ejemplo de Producción 1 excepto que el catalizador de óxido de rutenio soportado sobre titania-sílice (2,5 g) obtenido de este modo se cargó en un tubo de reacción sin diluirlo con el portador de óxido de titanio de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo de Producción 1 y que el gas cloruro de hidrógeno (180 ml/min.) y el gas oxígeno (180 ml/min.) se hicieron pasar a través del tubo de reacción, se llevó a cabo la reacción. Al cabo de 1,8 horas del comienzo de la reacción, la actividad de formación de cloro por peso unitario del catalizador fue de $0{,}46 \times 10^{-4}$ mol/min.g-catalizador.

Ejemplo Comparativo 4

Se preparó un catalizador por medio del siguiente procedimiento. Esto es, se disolvieron 60,3 g de nitrato de cromo eneahidrato en 600 ml de agua y la disolución se calentó a 45 °C. A continuación, se añadieron gota a gota 64,9 g de agua amoniacal al 25% en peso a lo largo de 1,5 horas agitando, seguido de agitación a la misma temperatura durante 30 minutos adicionales. Se añadieron 3,3 litros de agua al precipitado formado y, después de dejar estar durante la noche para ocasionar la sedimentación, el sobrenadante se eliminó por medio de decantación. A continuación, se añadieron 2,7 litros de agua, agitando suficientemente a continuación durante 30 minutos. El precipitado se lavó repitiendo esta operación cinco veces. Después de lavar el precipitado, el sobrenadante se eliminó por medio de decantación. A continuación, se añadieron 49 g de sol de sílice al 20% en peso y, después de agitar, la mezcla se evaporó hasta sequedad a 60°C utilizando un evaporador rotatorio. El producto resultante se secó a 60°C durante 8 horas y a continuación se secó a 120°C durante 6 horas para obtener un sólido de color verde. A continuación, este sólido se calcinó en aire a 600°C durante 3 horas y a continuación se moldeó para obtener un catalizador de Cr_2O)-SiO_2 de malla 12,5 a 18.

De acuerdo con el mismo modo de reacción que se ha descrito en Ejemplo de Producción 1 excepto que se cargaron 2,5 g del catalizador de Cr_2O_3-SiO_2 obtenido de este modo en el tubo de reacción sin diluirlo con un portador de óxido de titanio de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo de Producción 1 y que el gas oxígeno (200 ml/min.) se hizo pasar a través del tubo de reacción y la temperatura interna se ajustó a 301°C, se

llevó a cabo la reacción. Al cabo de 3,7 horas del comienzo de la reacción, la actividad de formación de cloro por peso unitario del catalizador fue de 0,19 × 10^{-4} mol/min.g-catalizador.

Ejemplo Comparativo 5

Se preparó un catalizador por medio del siguiente procedimiento. Esto es, se impregnaron 10,1 g de un portador de óxido de titanio esférico (1-2 mm de tamaño) (CS-300S-12, fabricado por Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) con una disolución preparada previamente disolviendo 1,34 g de cloruro de rutenio asequible comercialmente ($RuCl_3 \cdot nH_2O$, contenido de Ru: 37,3% en peso) en 3,7 g de agua pura, y a continuación se secó a 60°C durante 4 horas. Como resultado, se obtuvo un sólido de color pardo negruzco. Para reducir este sólido con hidrógeno, el sólido se calentó de la temperatura ambiente a 250°C en un flujo de gas mixto de hidrógeno (20 ml/min.) y nitrógeno (200 ml/min.) a lo largo de 2 horas, y a continuación se redujo a la misma temperatura durante 8 horas. Después de la reducción, se obtuvieron 10,3 g de un sólido de color negro. A continuación, el sólido resultante se calentó a 350°C en aire a lo largo de 1 hora, y a continuación se calcinó a la misma temperatura durante 3 horas. Como resultado, se obtuvieron 10,6 g de un catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio de color negro. Incidentemente, el valor calculado del contenido de óxido de rutenio fue el siguiente.

$RuO_2/(RuO_2 + TiO_2)$ x 100 = 6,1% en peso

El valor calculado del contenido de rutenio fue el siguiente.

$Ru/(RuO_2 + TiO_2)$ x 100 = 4,7% en peso

El análisis de difracción de rayos X del óxido de titanio utilizado se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Como resultado, el contenido de cristal rutilo fue de 0%.

De acuerdo con el mismo modo de reacción que se ha descrito en Ejemplo de Producción 1 excepto que se cargaron 2,5 g del catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio obtenido de este modo en un tubo de reacción de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo de Producción 1 y que el cloruro de hidrógeno (187 ml/min.) y el gas oxígeno (199 ml/min.) se hicieron pasar a través del tubo de reacción, se llevó a cabo la reacción. Dos horas después del comienzo de la reacción, la actividad de formación de cloro por peso unitario del catalizador fue de 2,89 × 10^{-4} mol/min.g-catalizador.

Ejemplo Comparativo 6

Se preparó un catalizador por medio del siguiente procedimiento. Esto es, se impregnaron 10,0 g de un catalizador de rutenio metálico soportado sobre óxido de titanio al 5% en peso esférico (1-2 mm de tamaño) (fabricado por N.E. Chemcat Co., Ltd.) con una disolución acuosa de 0,5 mol/l de cloruro de potasio hasta que el agua dejó de rezumar sobre la superficie del catalizador, y a continuación se secó a 60°C durante 1 hora. Esta operación se repitió dos veces. La cantidad de impregnación de la disolución acuosa de cloruro de potasio fue de 3,31 g en el primer momento, y de 3,24 g en el segundo momento. La cantidad total fue de 6,55 g. El valor calculado de la razón molar del cloruro de potasio con respecto al rutenio fue de 0,66. A continuación, el sólido resultante se secó. El producto secado se calentó a 350°C en aire a lo largo de 1 hora, y a continuación se calcinó a la misma temperatura durante 3 horas. A continuación, el sólido resultante se lavó con 500 ml de agua pura durante 30 minutos y se separó mediante filtración. Esta operación se repitió cinco veces. Se añadió gota a gota una disolución acuosa de nitrato de plata al producto filtrado y se confirmó que no quedaba cloruro de potasio. Después del lavado, el sólido se secó a 60°C durante 4 horas para obtener 9,9 g de catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio esférico de color negro. Incidentemente, el valor calculado del contenido de óxido de rutenio fue el siguiente.

$RuO_2/(RuO_2 + TiO_2)$ x 100 = 4,7% en peso

El valor calculado del contenido de rutenio fue el siguiente.

$Ru/(RuO_2 + TiO_2)$ x 100 = 5,0% en peso

La reacción se llevó a cabo de acuerdo con el mismo modo de reacción que se ha descrito en Ejemplo de Producción 1 excepto que el catalizador se diluyó mezclando suficientemente 2,5 g del catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio obtenido de este modo con el portador de óxido de titanio y a continuación se cargó en un tubo de reacción de cuarzo (diámetro interno: 12 mm) y que el cloruro de hidrógeno (187 ml/min.) y el gas oxígeno (199 ml/min.) se hicieron pasar a través del tubo de reacción. Dos horas después del comienzo de la reacción, la actividad de formación de cloro por peso unitario del catalizador fue de 4,03 × 10^{-4} mol/min.g-catalizador.

Ejemplo Comparativo 7

Se cargaron 40,1 g de catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio al 6,6% en peso (cristal anatasa) obtenido de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 en el mismo tubo de reacción que en el Ejemplo de Producción 2, y a continuación se calentó en el mismo baño de sal. La longitud del lecho catalizador fue de 9,2 cm.

Incidentemente, el valor calculado del contenido de óxido de rutenio como componente activo (A) del catalizador fue de 6,6% en peso.

De acuerdo con el método para la evaluación de la capacidad de control de la temperatura de reacción del Ejemplo de Producción 2, se llevó a cabo la reacción. Se suministraron el gas cloruro de hidrógeno (0,88 l/min.) y el gas oxígeno (0,53 l/min.). Al cabo de 5,5 horas después del comienzo de la reacción, la temperatura del baño pasó a ser constante a 276°C y la temperatura interna (punto caliente) se volvió constante a 301,5°C. La conversión de cloruro de hidrógeno en este momento fue de 37%. Incluso después de 50 minutos, la temperatura del baño fue constante a 277°C y la temperatura interna fue estable a 302,3°C. A continuación, la temperatura del baño se aumentó 4°C en total a lo largo de 55 minutos para hacerla constante a 281°C. Como resultado, la temperatura interna aumentó a 348°C y se volvió difícil controlar la temperatura de reacción. En el momento en el que la temperatura interna aumentó a 348°C, se detuvo el suministro del gas de reacción y finalizó la operación de reacción.

Ejemplo Comparativo 8

De la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 excepto porque se utilizaron 65,3 g (51 ml) de una bola de cuarzo de alta pureza (esfera de vidrio de cuarzo (la conductividad térmica de una fase sólida a 227°C es de 1,6 W/m.°C) de 2 mm de tamaño, fabricada por Nikkato Co.) donde la pureza del SiO_2 es de no menos de 99,99% en lugar de la α-alúmina, se obtuvo un sistema catalizador. La longitud del lecho catalizador en el mismo tubo de reacción que en el Ejemplo 1 fue de 16,5 cm.

Incidentemente, el valor calculado del contenido de óxido de rutenio como componente activo (A) del catalizador fue el siguiente.

RuO_2/(RuO_2 + TiO_2 (componente portador del catalizador) + SiO_2)

x 100 = 0,86% en peso

El vidrio de cuarzo utilizado no es componente (B) debido a que la conductividad térmica de una fase sólida at 227°C es de 1,6 W/m.°C

De la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo de Producción 3 excepto que se controló la temperatura del horno eléctrico de manera que la temperatura máxima (punto caliente) del lecho catalizador pasara a ser la misma temperatura que en el Ejemplo de Producción 3, se llevó a cabo la reacción.

Una hora y 15 minutos después del comienzo del suministro de cloruro de hidrógeno y de oxígeno, la temperatura del horno eléctrico pasó a ser constante a 297°C y la temperatura máxima (punto caliente) del lecho catalizador se volvió constante a 390°C en el punto que se encuentra a 4 cm de la entrada del lecho catalizador y, además, la distribución de temperatura del lecho catalizador fue la mostrada en la Fig. 9. De la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, se midieron la cantidad de formación de cloro y la cantidad de cloruro de hidrógeno que no había reaccionado. Como resultado, la conversión de cloruro de hidrógeno fue de 62,3% y la eficacia de formación de cloro fue de 8,1 moles de cloro/sistema catalizador 1.h. (Los resultados se resumen en la Tabla.)

Tabla.

	Temperatura del lecho catalizador (°C) (punto caliente)	conversión de cloruro de hidrógeno[1)] (%)	Eficacia de formación cloro[2)] (moles de cloro/sistema catalizador.h)
Ejemplo 1	391	74,9	14,9
Ejemplo comparativo 8	390	62,3	8,1

1): conversión de cloruro de hidrógeno = ((moles de cloro formados por unidad de tiempo × 2)/(moles de cloro suministrados por unidad de tiempo))×100
2): Eficacia de formación de cloro = (moles de cloro formados por unidad de tiempo)/(volumen de sistema catalizador cargado)

Ejemplo Comparativo 9

Se cargaron 121 g de catalizador de óxido de rutenio soportado sobre óxido de titanio al 6,6% en peso obtenido de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 en el mismo tubo de reacción que en el Ejemplo 2, y a continuación se calentó en el mismo baño de sal. La longitud del lecho catalizador fue de 54 cm. Incidentemente, el valor calculado del contenido de óxido de rutenio como componente activo (A) del catalizador fue de 6,6% en peso. De acuerdo con el mismo método para la evaluación de la capacidad de control de la temperatura de reacción del Ejemplo 2, se llevó a cabo la reacción. Se suministraron el gas cloruro de hidrógeno (6,1 l/min.) y el gas oxígeno (3,05 1/min.). Al cabo de 8,4 horas del comienzo de la reacción, la temperatura del baño pasó a ser constante a 295,5°C y la temperatura interna (punto caliente) se volvió constante a 330°C. A continuación, la temperatura del baño se aumentó 5,5°C en total a lo largo de 23 minutos para hacerla constante a 301°C. Como resultado, la temperatura interna aumentó a 350°C y se volvió difícil controlar la temperatura de reacción. En el momento en el que la temperatura interna aumentó a 350°C, se detuvo el suministro del gas de reacción y finalizó la operación de reacción.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir cloro que comprende la oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno, donde dicho procedimiento utiliza un sistema catalizador que contiene los siguientes componentes (A), y no menos de 10% en peso de componente (B):

(A) un componente activo del catalizador;
(B) una α-alúmina que tiene una conductividad térmica como fase sólida medida al menos en un punto dentro de un intervalo de 200 a 500°C de no menos de 4 W/m.°C; y

(i) donde el sistema catalizador es un catalizador elaborado moldeando íntegramente un componente (A) y un componente (B) y opcionalmente un componente portador del catalizador para proporcionar un molde; o
(ii) donde el sistema catalizador comprende tanto un primer molde elaborado moldeando íntegramente el componente (A) con un componente portador del catalizador y un segundo molde que contiene un componente (B).

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde el sistema catalizador contiene al menos un componente (A), un componente (B) y un componente portador del catalizador.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde el catalizador se elabora de un molde que contiene el componente (A) soportado sobre el componente (B); o se elabora de un molde que contiene tanto el componente (A) soportado sobre el componente portador del catalizador como el componente (B); o se elabora de un molde que contiene el componente (A) soportado sobre una mezcla del componente portador del catalizador con el componente (B).

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde el sistema catalizador contiene tanto un primer molde que contiene el componente (A) y el componente (B) obtenido mediante moldeo integral, como un segundo molde que contiene el componente (B).

5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el componente (A) es un componente que contiene rutenio.

6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, donde el componente (A) es un componente que contiene óxido de rutenio.

7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el componente portador del catalizador es un componente que c ontiene óxido de titanio.

Fig. 1

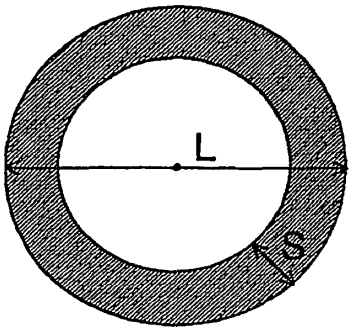
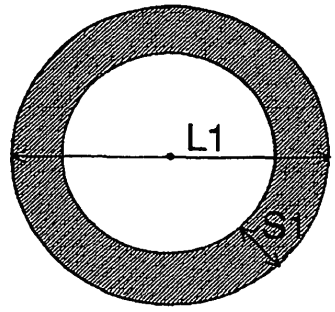
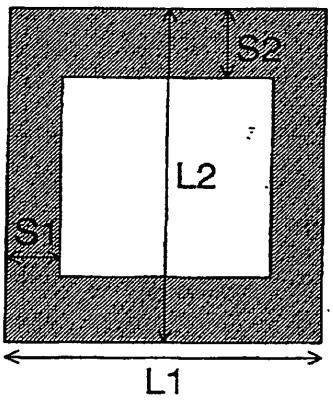


Fig. 2

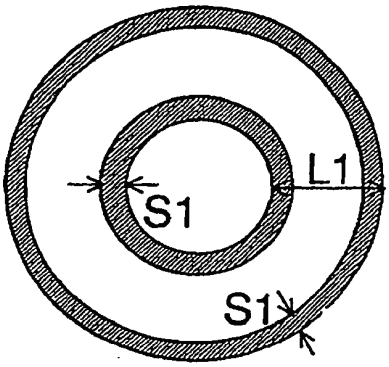


Plano de corte horizontal

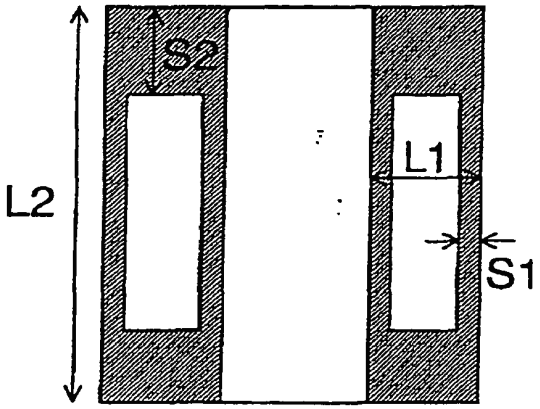


Plano de corte vertical

Fig. 3



Plano de corte horizontal



Plano de corte vertical

Fig. 4

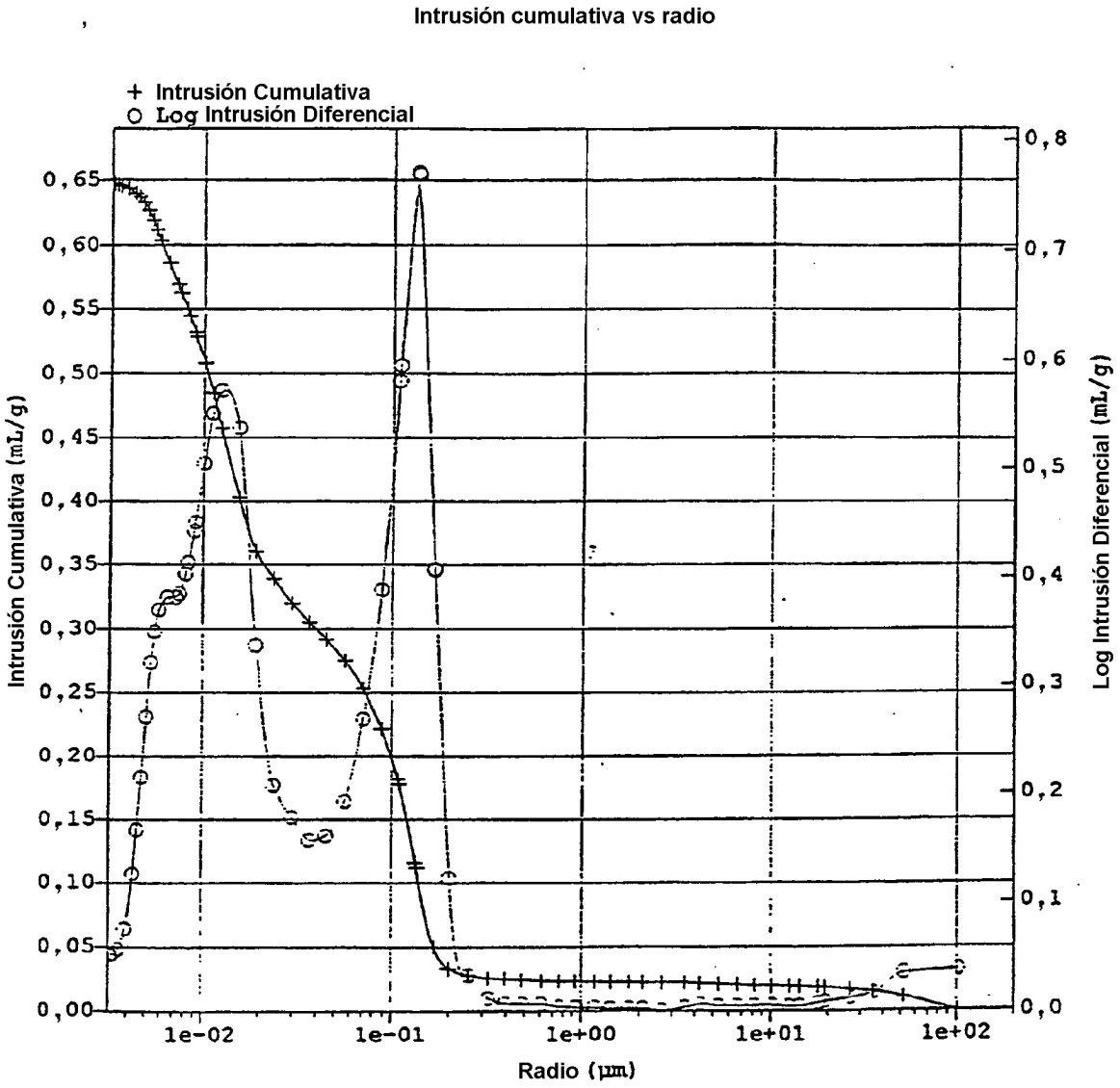

Intrusión cumulativa vs radio
+ Intrusión Cumulativa
○ Log Intrusión Diferencial
Intrusión Cumulativa (mL/g)
Log Intrusión Diferencial (mL/g)
Radio (µm)
0,65
0,60
0,55
0,50
0,45
0,40
0,35
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
1e-02
1e-01
1e+00
1e+01
1e+02

Fig. 5

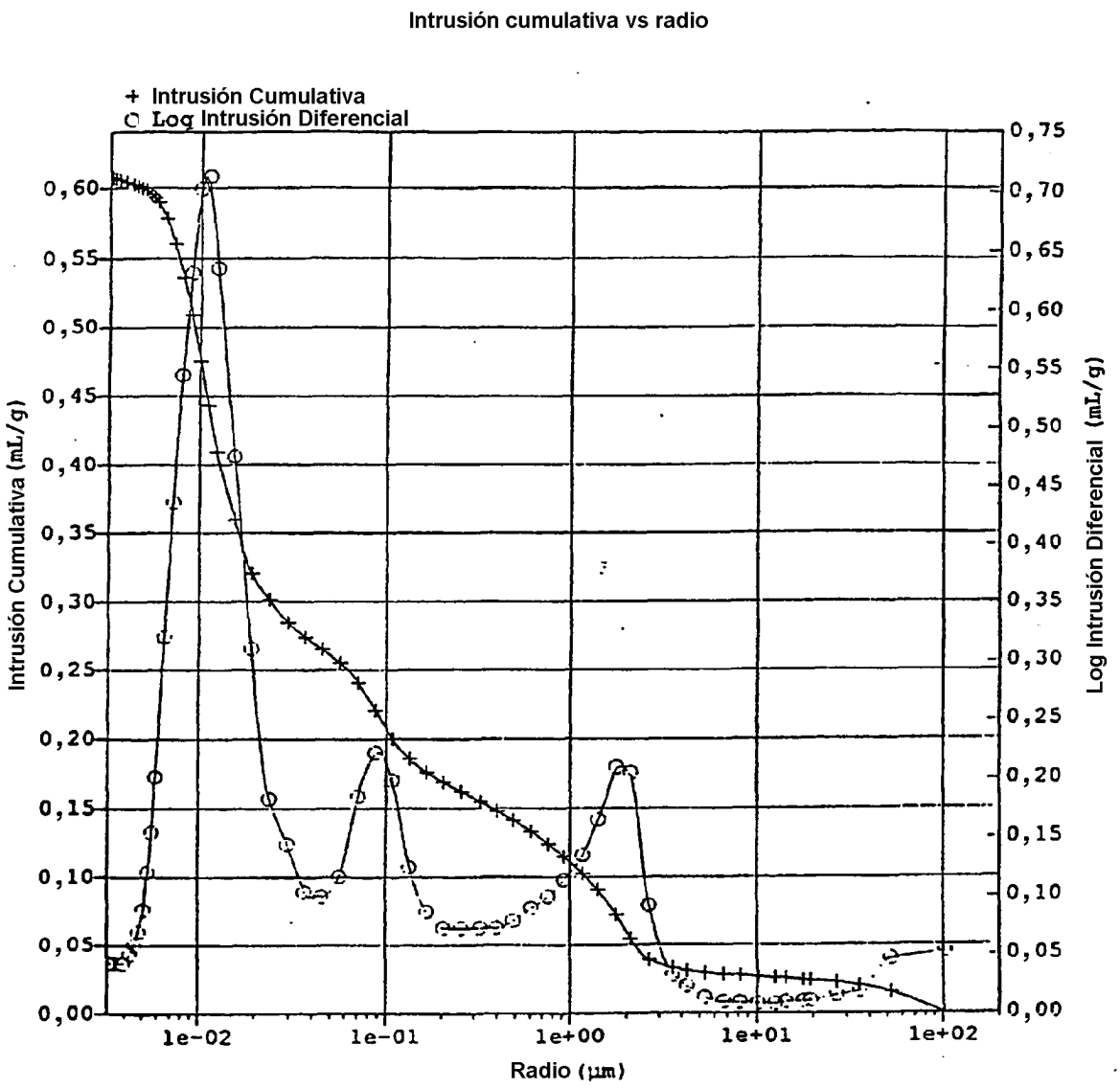

Intrusión cumulativa vs radio
+ Intrusión Cumulativa
○ Log Intrusión Diferencial
Intrusión Cumulativa (mL/g)
Log Intrusión Diferencial (mL/g)
Radio (µm)
0,00
0,05
0,10
0,15
0,20
0,25
0,30
0,35
0,40
0,45
0,50
0,55
0,60
0,65
0,70
0,75
1e-02
1e-01
1e+00
1e+01
1e+02

Fig. 6

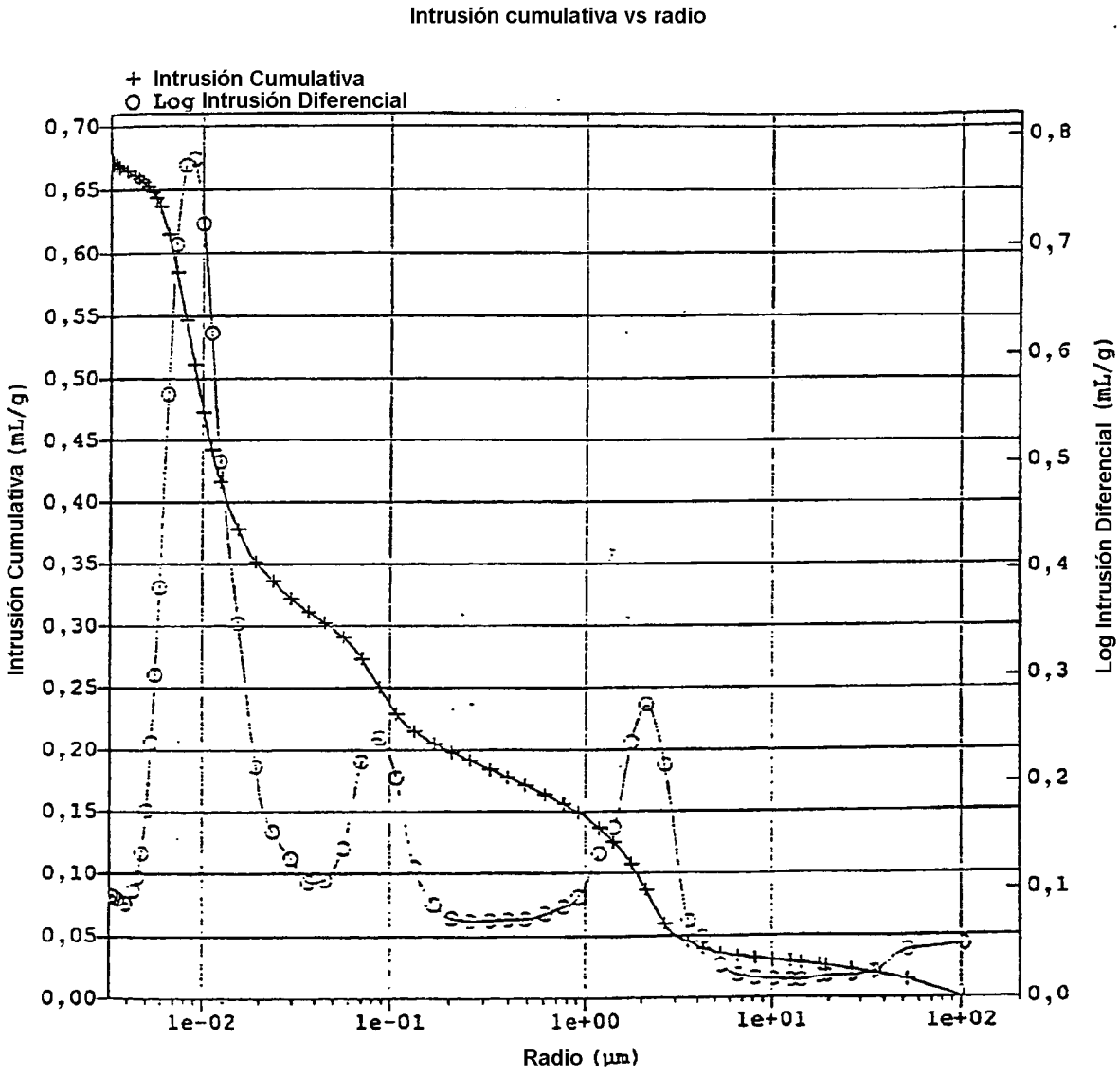

Intrusión cumulativa vs radio
+ Intrusión Cumulativa
O Log Intrusión Diferencial
Intrusión Cumulativa (mL/g)
Log Intrusión Diferencial (mL/g)
Radio (µm)
0,70
0,65
0,60
0,55
0,50
0,45
0,40
0,35
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
1e-02
1e-01
1e+00
1e+01
1e+02

Fig. 7

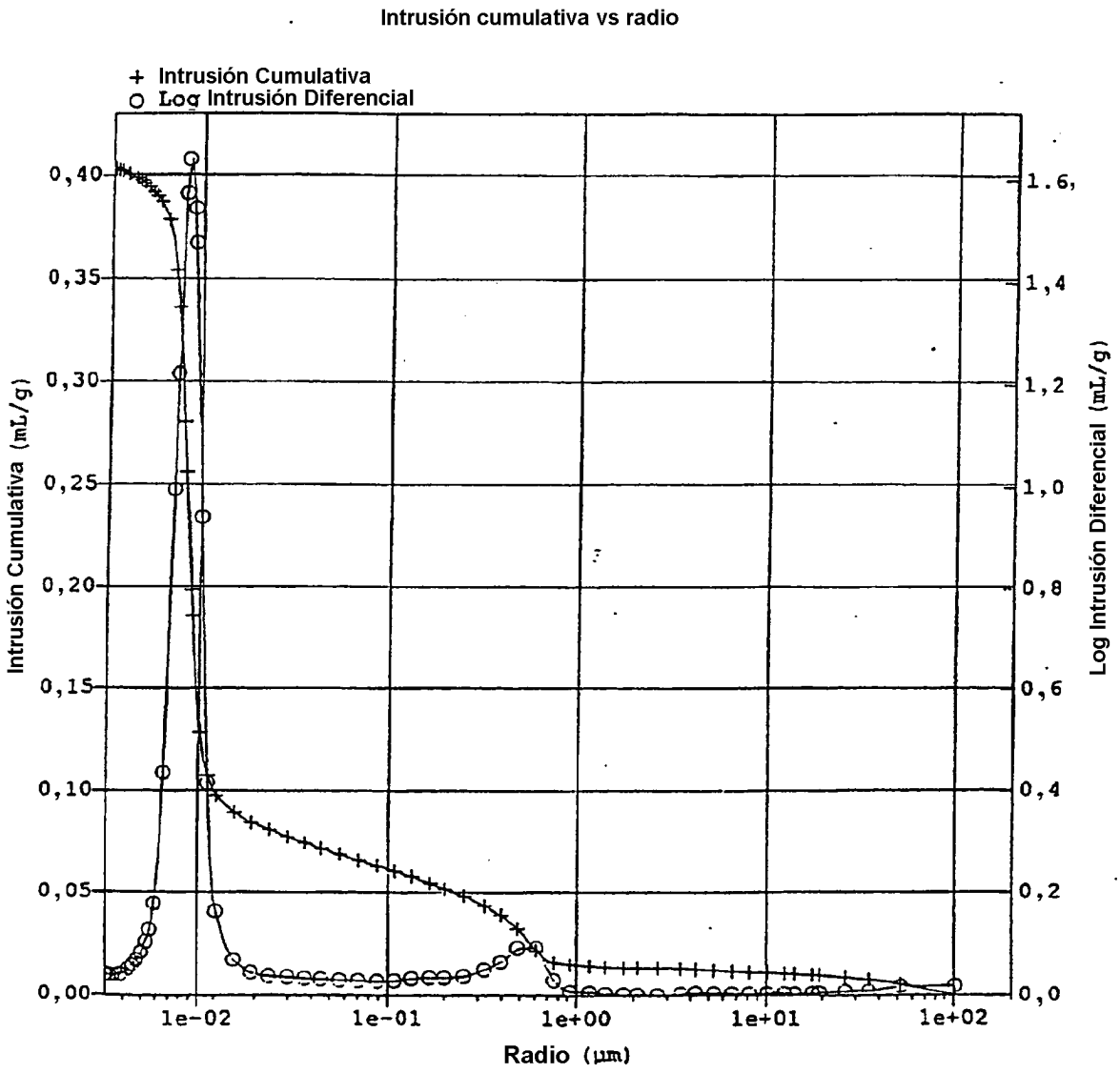

Intrusión cumulativa vs radio
+ Intrusión Cumulativa
○ Log Intrusión Diferencial
Intrusión Cumulativa (mL/g)
Log Intrusión Diferencial (mL/g)
0,40
0,35
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00
1.6,
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
1e-02
1e-01
1e+00
1e+01
1e+02
Radio (µm)

Fig. 8

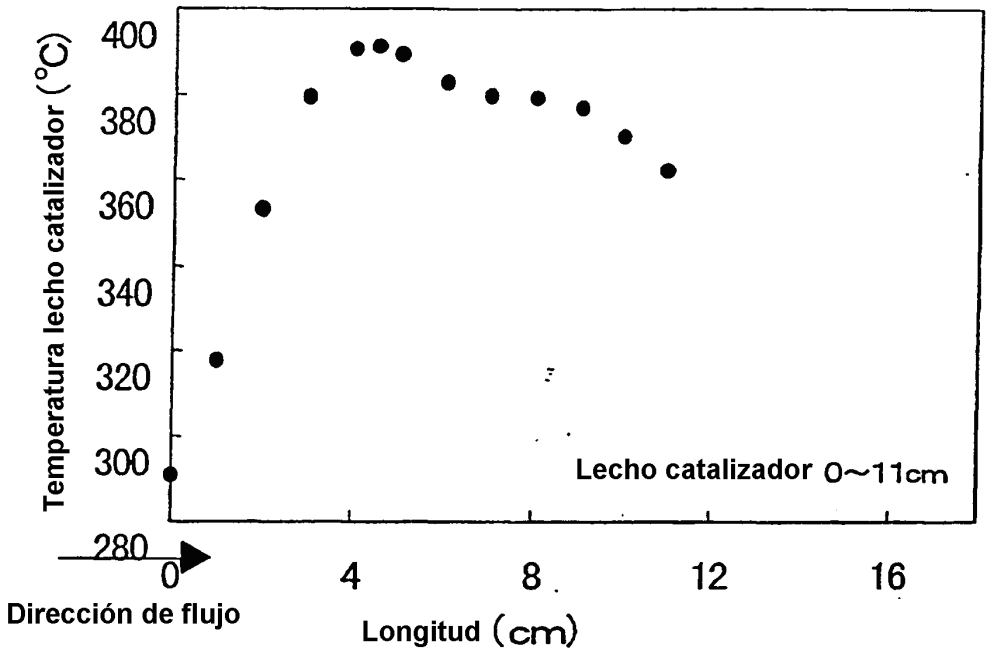
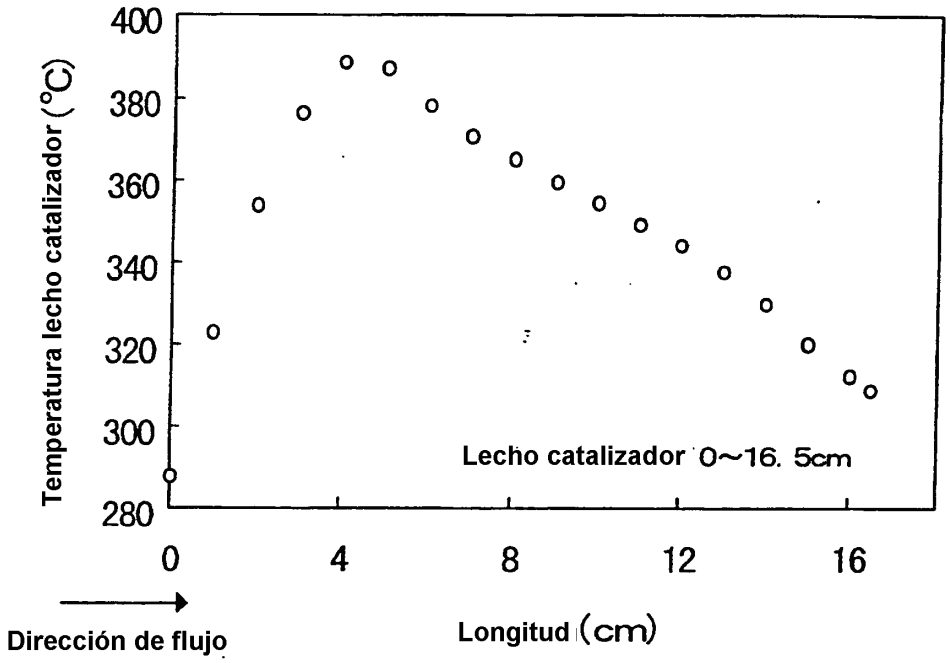

Temperatura lecho catalizador (°C)
400
380
360
340
320
300
280
0
4
8
12
16
Lecho catalizador 0~11cm
Dirección de flujo
Longitud (cm)

Fig. 9


400
380
360
340
320
300
280
Temperatura lecho catalizador (°C)
Lecho catalizador 0~16. 5cm
0
4
8
12
16
Longitud (cm)
Dirección de flujo