

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Januar 2009 (22.01.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/010181 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 8/04 (2006.01) **C01B 7/04** (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/005352
- (22) Internationales Anmeldedatum:
1. Juli 2008 (01.07.2008)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2007 033 106.3 13. Juli 2007 (13.07.2007) DE
10 2007 033 113.6 13. Juli 2007 (13.07.2007) DE
10 2007 033 114.4 13. Juli 2007 (13.07.2007) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHELLEN, Ralph** [DE/DE]; Hardenbergstr. 9, 41539 Dormagen (DE).

MLECZKO, Leslaw [PL/DE]; Quittenweg 1, 41542 Dormagen (DE). **SCHUBERT, Stephan** [DE/DE]; Von-Diergardt-Str. 29, 51375 Leverkusen (DE). **SCHLÜTER, Oliver, Felix, Karl** [DE/DE]; Hohe Str. 10, 51371 Leverkusen (DE). **WOLF, Aurel** [DE/DE]; Veilchenweg 18, 42489 Wülfrath (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter: BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING CHLORINE BY GAS PHASE OXIDATION

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CHLOR DURCH GASPHASENOXIDATION

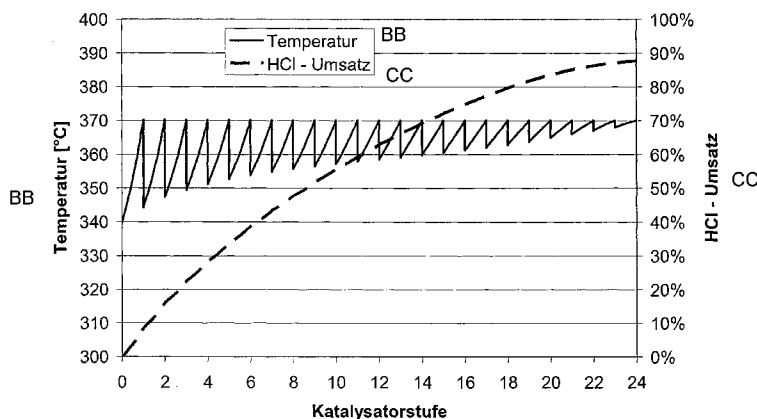


FIG. 1

AA Catalyst stage
BB Temperature
CC HCl conversion

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing chlorine by catalytic gas phase oxidation of hydrogen chloride with oxygen, wherein the process gas mixture is reacted on catalyst beds under adiabatic conditions in a reactor in at least two separate reaction zones and the process gas mixture exiting at least one reaction zone is passed through a heat exchanger downstream of the reaction zone. The invention further relates to a reactor system for producing chlorine by catalytic gas phase oxidation of hydrogen chloride with oxygen, by means of the inventive method. The heat exchanger is made up of plates stacked on top of each other and connected to each other.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2009/010181 A1



(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch katalytische Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff, wobei in einem Reaktor das Prozessgasgemisch in mindestens zwei voneinander getrennten Reaktionszonen unter adiabatischen Bedingungen an Katalysatorbette reagiert und wobei das aus mindestens einer Reaktionszone austretende Prozessgasgemisch anschliessend durch einen der jeweiligen Reaktionszone nachgeschalteten Wärmetauscher geleitet wird. Sie betrifft weiterhin ein Reaktorsystem zur Herstellung von Chlor durch katalytische Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff mittels des erfindungsgemässen Verfahrens. Der Wärmetauscher umfasst aufeinander geschichtete und miteinander verbundene Platten.

Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Gasphasenoxidation

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch katalytische Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff, wobei in einem Reaktor das Prozessgasgemisch in mindestens zwei voneinander getrennten Reaktionszonen unter adiabatischen Bedingungen an Katalysatorbetten reagiert und wobei das aus mindestens einer Reaktionszone austretende Prozessgasgemisch anschließend durch einen der jeweiligen Reaktionszone nachgeschalteten Wärmetauscher geleitet wird. Sie betrifft weiterhin ein Reaktorsystem zur Herstellung von Chlor durch katalytische Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Das von Deacon 1868 entwickelte Verfahren der katalytischen Chlorwasserstoffoxidation mit Sauerstoff in einer exothermen Gleichgewichtsreaktion stand am Anfang der technischen Chlorchemie:



Durch die Chloralkalielektrolyse wurde die technische Anwendung des Deacon-Verfahrens jedoch stark in den Hintergrund gedrängt. Nahezu die gesamte Produktion von Chlor erfolgte durch Elektrolyse wässriger Kochsalzlösungen. Die Attraktivität des Deacon-Verfahrens nimmt jedoch in jüngster Zeit wieder zu, da der weltweite Chlorbedarf stärker wächst als die Nachfrage nach Natronlauge, ein Koppelprodukt der NaCl-Elektrolyse. Dieser Entwicklung kommt das Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Oxidation von Chlorwasserstoff entgegen, das von der Natronlaugeherstellung entkoppelt ist. Darüber hinaus ist das Vorprodukt Chlorwasserstoff einfach zugänglich; es fällt in großen Mengen beispielsweise bei Phosgenierungsreaktionen, etwa bei der Isocyanat-Herstellung, als Koppelprodukt an.

Die Abführung und Verwendung der Reaktionswärme ist ein wichtiger Punkt bei der Durchführung des Deacon-Verfahrens. Ein unkontrollierter Temperaturanstieg, der vom Anfang bis Abschluss der Deacon-Reaktion 600 °C bis 900 °C betragen könnte, würde zu einer dauerhaften Schädigung des Katalysators führen, zum anderen kommt es bei hohen Temperaturen zu einer ungünstigen Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts in Richtung der Edukte mit einer entsprechenden Verschlechterung der Ausbeute. Es ist daher

erwünscht, die Temperatur der Katalysatorschüttung im Laufe des Verfahrens in einem Bereich von 150 bis 600 °C zu halten.

Die zunächst für das Deacon-Verfahren eingesetzten Katalysatoren, etwa geträgerte
5 Katalysatoren mit der Aktivmasse CuCl_2 , wiesen nur eine geringe Aktivität auf. Durch eine
Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte zwar die Aktivität gesteigert werden, nachteilig
war jedoch, dass die Flüchtigkeit der Aktivkomponenten bei höherer Temperatur zu einer
schnellen Deaktivierung des Katalysators führte. Ähnliche Probleme mit der Flüchtigkeit der
Katalysatorkomponenten treten auch bei der Verwendung von aktiverem
10 Rutheniumchlorid/oxid auf. Die Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor ist zudem eine
Gleichgewichtsreaktion. Die Lage des Gleichgewichts verschiebt sich mit zunehmender
Temperatur zu Ungunsten des gewünschten Endproduktes.

In etablierten Verfahren wird daher der Katalysator in Form eines fluidisierten,
thermostabilisierten Bettes verwendet. Nach der EP 0 251 731 A2 wird das Katalysator-Bett
15 dabei über die Außenwand temperiert, gemäß der DE 10 2004 006 610 A1 wird das
fluidisierte Bett über einen im Bett angeordneten Wärmeüberträger temperiert. Der effektiven
Wärmeabfuhr dieses Verfahrens stehen Probleme durch eine uneinheitliche
Verweilzeitverteilung und Katalysatorabrieb gegenüber, die beide zu Umsatzeinbuße führen.

In den Offenlegungsschriften WO 2004/037718 und WO 2004/014845 wird zwar in
20 allgemeiner Form die Möglichkeit einer adiabatischen katalytischen Chlorwasserstoff-
Oxidation neben den bevorzugten isothermen Verfahren erwähnt. Konkrete
Ausführungsformen einer adiabatisch geführten Chlorwasserstoff-Oxidation werden jedoch
nicht beschrieben. Es bleibt somit völlig unklar, wie bei einer vollständig adiabatischen
Fahrweise des Gesamtverfahrens die Reaktionswärme der exothermen Reaktion abgeführt und
25 eine Beschädigung des Katalysators vermieden werden kann. Tatsächlich erfolgt die
Chlorwasserstoff-Oxidation gemäß dieser Schriften jedoch isotherm als Festbettverfahren in
Rohrbündelreaktoren, welche eine aufwändig zu steuernde Kühlung erfordern. Grundsätzlich
sind auch alle beschriebenen Rohrbündelreaktoren sehr komplex und verursachen hohe
Investitionskosten. Mit der Baugröße rasch ansteigende Probleme bezüglich mechanischer
30 Festigkeit und gleichmäßiger Thermostatisierung der Katalysatorschüttung machen große
Aggregate solchen Typs unwirtschaftlich.

Plattenförmige, mit Kanälen versehene Wärmetauscher als Bestandteile eines chemischen Reaktors werden in WO 2001/54806 offenbart. Diese Anmeldung betrifft jedoch nicht das Deacon-Verfahren.

- 5 Es besteht folglich weiterhin der Bedarf an einem Verfahren zur Herstellung von Chlor durch adiabatische katalytische Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff, bei dem die Temperatur des Reaktionsgemisches und auch des Katalysators besser gesteuert werden kann. Insbesondere soll die maximale Temperatur begrenzt werden können, um eine Schädigung des Katalysators zu vermeiden und die minimale Temperatur nicht zu gering sein,
10 um eine genügend hohe Raum-Zeit-Ausbeute zu erhalten.

Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein solches Verfahren bereitzustellen. Insbesondere hat sie sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch katalytische Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff
15 bereitzustellen, wobei in einem Reaktor das Prozessgasgemisch in mindestens zwei voneinander getrennten Reaktionszonen unter adiabatischen Bedingungen an Katalysatorbetten reagiert und wobei das aus mindestens einer Reaktionszone austretende Prozessgasgemisch anschließend durch einen der jeweiligen Reaktionszone nachgeschalteten Wärmetauscher geleitet wird.

20 Erfindungsgemäß gelöst wird die Aufgabe dadurch, dass der Wärmetauscher aufeinander geschichtete und miteinander verbundene Platten umfasst, wobei die einzelnen Platten gemäß einem vorherbestimmten Muster mindestens zwei voneinander getrennte Fluidströmungskanäle aufweisen und die mit Fluidströmungskanälen versehenen Platten so
25 angeordnet sind, dass das Prozessgasgemisch in einer ersten Strömungswegrichtung und das im Wärmetauscher verwendete Wärmeaustauschmedium in einer zweiten Strömungswegrichtung den Wärmetauscher durchströmen.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Reaktor als die Gesamtanlage zu verstehen, in die
30 die Edukte Chlorwasserstoff und Sauerstoff eingeleitet werden, miteinander reagieren und die Reaktionsprodukte ausgetragen werden. Das Edukt Chlorwasserstoff kann beispielsweise aus der Umsetzung von Aminen mit Phosgen zur Synthese von Isocyanaten stammen. Der

Reaktor umfasst Reaktionszonen, welche räumlich voneinander abgetrennte Bereiche darstellen, in denen die gewünschte Reaktion abläuft. Bedingt durch die korrosiven Reaktionsgase wird der Reaktor vorzugsweise aus nicht rostendem Stahl, wie 1.4571 oder 1.4828 oder Nickel 2.4068 oder Nickelbasislegierungen wie 2.4610, 2.4856 oder 2.4617, Inconel oder Hastelloy aufgebaut.

In den Reaktionszonen befinden sich Katalysatorbetten. Unter Katalysatorbett wird hier eine Anordnung des Katalysators in allen an sich bekannten Erscheinungsformen, beispielsweise Festbett, Fließbett oder Wirbelbett verstanden. Bevorzugt ist eine Festbettanordnung. Diese umfasst eine Katalysatorschüttung im eigentlichen Sinn, also losen, geträgerten oder ungeträgerten Katalysator in beliebiger Form sowie in Form von geeigneten Packungen.

Der Begriff der Katalysatorschüttung, wie er hier verwendet wird, umfasst auch zusammenhängende Bereiche geeigneter Packungen auf einem Trägermaterial oder strukturierte Katalysatorträger. Dies wären zum Beispiel zu beschichtende keramische Wabenträger mit vergleichsweise hohen geometrischen Oberflächen oder gewellte Schichten aus Metallehtgewebe, auf denen beispielsweise Katalysatorgranulat immobilisiert ist.

Der Wärmetauscher ist so aufgebaut, dass er als eine Abfolge von aufeinander geschichteten und miteinander verbundenen Platten beschrieben werden kann. Die Platten können formschlüssig oder stoffschlüssig miteinander verbunden sein. Ein Beispiel für eine stoffschlüssige Verbindung ist das Schweißen oder das Diffusionsschweißen.

In den Platten sind Fluidströmungskanäle eingearbeitet, durch die ein Fluid von einer Seite einer Platte zur anderen Seite, beispielsweise zur gegenüberliegenden Seite, strömen kann. Die Kanäle können linear sein, also den kürzestmöglichen Weg ausbilden. Sie können aber auch einen längeren Weg ausbilden, indem sie gemäß einem wellenförmigen, mäanderförmigen oder zickzackförmigen Muster angelegt sind. Das Querschnittsprofil der Kanäle kann beispielsweise halbkreisförmig, elliptisch, quadratisch, rechteckig, trapezförmig oder dreieckig sein. Dass pro Platte mindestens zwei voneinander getrennte Fluidströmungskanäle vorhanden sind bedeutet, dass diese Kanäle über die Platte verlaufen und das darin strömende Fluid nicht zwischen den Kanälen wechseln kann.

Die Strömungswegrichtung kann durch den Vektor zwischen der Ebene, in der die Anfangspunkte der Fluidströmungskanäle liegen und der Ebene, in der die Endpunkte der Fluidströmungskanäle einer Platte oder eines Plattenstapels liegen definiert werden. Sie gibt also die allgemeine Richtung der Strömung des Fluids durch den Wärmetauscher an. So bezeichnet eine erste Strömungswegrichtung die Richtung, in der das Prozessgasgemisch durch den Wärmetauscher oder, in Fortführung, durch die Reaktionszone strömt. Eine zweite Strömungswegrichtung bezeichnet den Weg des Wärmeaustauschmediums. Dieses kann beispielsweise im Gleichstrom, Gegenstrom oder Kreuzstrom zum Prozessgasgemisch strömen.

10

Insgesamt arbeitet der Wärmetauscher so effektiv, dass die Temperatur des Prozessgasgemisches beim Eintritt in das Katalysatorbett der nächsten Reaktionszone auch bei einsetzender Reaktion nicht dazu führt, dass eine lokale Überhitzung des Katalysators eintritt.

15

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens kann eine Flussrate, ausgedrückt in Jahrestonnen produzierten Chlorgases, von ≥ 100 bis ≤ 400000 , von ≥ 1000 bis ≤ 300000 oder von ≥ 10000 bis ≤ 200000 erreicht werden.

20 Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens lässt sich ein Umsatz an HCl von $\geq 10\%$ bis $\leq 99\%$, von $\geq 50\%$ bis $\leq 95\%$ oder von $\geq 80\%$ bis $\leq 90\%$ erreichen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine effektive Temperaturkontrolle des Deacon-Verfahrens erreicht, so dass die Bildung unkontrollierter Zonen mit erhöhter Temperatur, der sogenannten hot spots, insbesondere im Eingangsbereich des Katalysatorbetts vermieden werden kann. So werden Standzeiten des Katalysators ermöglicht, die, ausgedrückt in Jahren, von ≥ 1 bis ≤ 10 , von ≥ 2 bis ≤ 6 oder von ≥ 3 bis ≤ 4 betragen können.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Katalysatorbett als strukturierte Packung ausgebildet. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt der Katalysator im Katalysatorbett als monolithischer Katalysator vor. Der Einsatz von strukturierten Katalysatoren wie Monolithen, strukturierten Packungen, aber auch

30

Schalenkatalysatoren hat vornehmlich eine Absenkung des Druckverlusts zum Vorteil. Neben den Vorteilen für das Gesamtverfahren kann bei einem geringeren spezifischen Druckverlust das in die Konstruktion des Reaktors einzubringende Volumen für den Katalysator und die Wärmetauscherfläche durch einen geringeren Strömungsquerschnitt bei längeren Reaktions- und Wärmetauscherstufen realisiert werden. Ein weiterer Vorteil des Einsatzes von strukturierten Katalysatoren ist, dass in den dünneren Katalysatorschichten kürzere Diffusionswege der Reaktanden nötig sind, welches mit einer Steigerung der Katalysatorselektivität einhergehen kann.

- 5
10
15
- Im strukturierten Katalysatorbett können Fluidströmungskanäle eingearbeitet sein, wobei der hydraulische Durchmesser der Fluidströmungskanäle $\geq 0,1$ mm bis ≤ 10 mm, vorzugsweise $\geq 0,3$ mm bis ≤ 5 mm, mehr bevorzugt $\geq 0,5$ mm bis ≤ 2 mm beträgt. Die spezifische Oberfläche des Katalysators wächst, wenn der hydraulische Durchmesser sinkt. Wird der Durchmesser zu klein, tritt ein zu großer Druckverlust auf. Weiterhin kann bei einer Tränkung mit einer Katalysatorsuspension auch ein Kanal verstopfen.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der hydraulische Durchmesser der Fluidströmungskanäle im Wärmetauscher ≥ 10 μ m bis ≤ 10 mm, vorzugsweise ≥ 100 μ m bis ≤ 5 mm, mehr bevorzugt ≥ 1 mm bis ≤ 2 mm. Bei diesen Durchmessern ist ein effektiver Wärmeaustausch besonders gewährleistet.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das Verfahren ≥ 6 bis ≤ 50 , vorzugsweise ≥ 10 bis ≤ 40 , mehr bevorzugt ≥ 20 bis ≤ 30 Reaktionszonen. Bei einer solchen Anzahl von Reaktionszonen lässt sich der Materialeinsatz in Hinblick auf die Umsetzung von HCl-Gas optimieren. Eine geringere Anzahl von Reaktionszonen würde eine ungünstige Temperaturführung zur Folge haben. Die Eintrittstemperatur müsste niedriger gewählt werden, wodurch der Katalysator weniger aktiv würde. Weiterhin sinkt dann auch die Durchschnittstemperatur der Umsetzung. Eine höhere Anzahl würde den Kosten- und Materialaufwand wegen der geringen Umsatzsteigerung nicht rechtfertigen. Gerade der Umgang mit den höchst korrosiven Gasen HCl, O₂ und Cl₂ bedingt widerstandsfähige und entsprechend teure Materialien für den Reaktor.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Chlorwasserstoff und Sauerstoff gleichzeitig in den Reaktor eingespeist. Dieses kann ein Mischen in einer Vorkammer ohne Katalysatorbett bedeuten oder das gleichzeitige Einleiten der Gase in die erste Reaktionszone. Dieses hat den Vorteil, dass der gesamte Einsatz-Gasstrom für die Aufnahme und Abfuhr der Reaktionswärme in allen Katalysatorbetten genutzt werden kann. Weiterhin ist es möglich, die Gase in einen vorgeschalteten Wärmetauscher zu leiten, um sie aufzuheizen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird auch eine apparative Vereinfachung des Reaktors möglich. Der Verzicht auf zusätzliche Rohrleitungen ermöglicht eine bessere Temperaturkontrolle. Generell ist es auch möglich, dass die Abwärme der vorherigen Reaktionsstufen zum Aufheizen des Prozessgasgemisches vor der nächsten Reaktionszone verwendet wird.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Länge mindestens einer Reaktionszone $\geq 0,01$ m bis ≤ 5 m, vorzugsweise $\geq 0,03$ m bis ≤ 1 m, mehr bevorzugt $\geq 0,05$ m bis $\leq 0,5$ m. Als Länge ist hierbei die Länge der Reaktionszonen in der Strömungsrichtung des Prozessgasgemisches zu verstehen. Die Reaktionszonen können alle die gleiche Länge aufweisen oder unterschiedlich lang sein. So können beispielsweise die frühen Reaktionszonen kurz sein, da genügend Edukte zur Verfügung stehen und eine übermäßige Erwärmung der Reaktionszone vermieden werden soll. Die späten Reaktionszonen können dann lang sein, um den Gesamtumsatz des Verfahrens zu erhöhen, wobei eine übermäßige Erwärmung der Reaktionszone weniger zu befürchten ist. Die angegebenen Längen selbst haben sich als vorteilhaft erwiesen, da bei kürzeren Längen die Reaktion nicht mit dem gewünschten Umsatz ablaufen kann und bei größeren Längen der Strömungswiderstand gegenüber dem Prozessgasgemisch zu stark ansteigt. Weiterhin ist bei größeren Längen der Katalysatorausaustausch schwerer durchzuführen.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst der Katalysator einen Träger und einen katalytisch aktiven Bestandteil/Komponente.

Als katalytisch aktiven Bestandteil/Komponente umfasst der Katalysator in den Reaktionszonen unabhängig voneinander Substanzen, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Kupfer, Kalium, Natrium, Chrom, Cer, Gold, Bismut, Eisen, Ruthenium, Osmium, Uran, Kobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium und/oder Platin sowie Oxide, Chloride

und/oder Oxychloride der vorgenannten Elemente. Besonders bevorzugte Verbindungen umfassen hierbei: Kupfer(I)chlorid, Kupfer(II)chlorid, Kupfer(I)oxid, Kupfer(II)oxid, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Chrom(III)oxid, Chrom(IV)oxid, Chrom(VI)oxid, Bismutoxid, Rutheniumoxid, Rutheniumchlorid, Rutheniumoxychlorid, Rhodiumoxid, Uranoxide, Uranchloride und/oder Uranoxychloride.

Ganz besonders bevorzugt werden Katalysatoren mit katalytisch aktiven Bestandteilen umfassend Uranoxide wie beispielsweise UO_3 , UO_2 , UO bzw. die aus Gemischen dieser Spezies resultierenden nichtstöchiometrischen Phasen wie bspw. U_3O_5 , U_2O_5 , U_3O_7 , U_3O_8 , U_4O_9 .

Der Katalysator kann auf einem Träger aufgebracht sein. Der Trägeranteil kann umfassen: Titanoxid, Zinnoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Vanadiumoxid, Chromoxid, Uranoxid, Siliziumoxid, Kieselerde, Kohlenstoffnanoröhren, Cerdioxid oder eine Mischung oder Verbindung der genannten Stoffe, wie insbesondere Mischoxide, wie Silizium-Aluminium-Oxiden. Weiterhin besonders bevorzugte Trägermaterialien sind Zinnoxid, Kohlenstoffnanoröhren, Uranoxide wie beispielsweise UO_3 , UO_2 , UO bzw. die aus Gemischen dieser Spezies resultierenden nichtstöchiometrischen Phasen wie bspw. U_3O_5 , U_2O_5 , U_3O_7 , U_3O_8 , U_4O_9 .

Die Rutheniumträgerkatalysatoren können beispielsweise durch Tränkung des Trägermaterials mit wässrigen Lösungen von RuCl_3 und gegebenenfalls eines Promotors zur Dotierung erhalten werden. Die Formgebung des Katalysators kann nach oder bevorzugt vor der Tränkung des Trägermaterials erfolgen.

Zur Dotierung der Katalysatoren eignen sich als Promotoren Alkalimetalle wie Lithium, Natrium, Rubidium, Cäsium und besonders Kalium, Erdalkalimetalle wie Calcium, Strontium, Barium und besonders Magnesium, Seltenerdmetalle wie Scandium, Yttrium, Praseodym, Neodym und besonders Lanthan und Cer, weiterhin Kobalt und Mangan sowie Gemische der vorgenannten Promotoren.

Die Formkörper können anschließend bei einer Temperatur von ≥ 100 °C bis ≤ 400 °C unter einer Stickstoff-, Argon- oder Luftatmosphäre getrocknet und gegebenenfalls calciniert

werden. Bevorzugt werden die Formkörper zunächst bei $\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $\leq 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet und anschließend bei $\geq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $\leq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ calciniert.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Partikelgröße des Katalysators unabhängig voneinander $\geq 1\text{ mm}$ bis $\leq 10\text{ mm}$, vorzugsweise $\geq 1,5\text{ mm}$ bis $\leq 8\text{ mm}$, mehr bevorzugt $\geq 2\text{ mm}$ bis $\leq 5\text{ mm}$. Die Partikelgröße kann bei annähernd kugelförmigen Katalysatorpartikeln dem Durchmesser entsprechen oder bei annähernd zylindrischen Katalysatorpartikeln der Ausdehnung in der Längsrichtung. Die genannten Partikelgrößenbereiche haben sich als vorteilhaft herausgestellt, da bei kleineren Partikelgrößen ein hoher Druckverlust auftritt und bei größeren Partikeln die nutzbare Partikeloberfläche im Verhältnis zum Partikelvolumen sinkt und somit die erreichbare Raum-Zeit-Ausbeute geringer wird.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist in verschiedenen Reaktionszonen der Katalysator eine unterschiedliche Aktivität auf, wobei vorzugsweise die Aktivität des Katalysators in den Reaktionszonen, entlang der Stromrichtung der Prozessgase gesehen, zunimmt. Wenn die Konzentration der Edukte in den frühen Reaktionsstufen hoch ist, wird als Folge davon deren Reaktion auch die Temperatur des Prozessgasgemisches stark ansteigen. Um keine unerwünschte Temperatursteigerung in den frühen Reaktionszonen zu erfahren, kann daher ein Katalysator mit einer niedrigeren Aktivität ausgewählt werden. Ein Effekt davon ist auch, dass kostengünstigere Katalysatoren verwendet werden können. Um eine möglichst hohe Umsetzung der noch verbliebenen Edukte in späten Reaktionszonen zu erreichen, können dort aktivere Katalysatoren verwendet werden. Insgesamt wird es also durch die unterschiedliche Aktivität der Katalysatoren in den einzelnen Reaktionszonen möglich, die Temperatur der Umsetzung in einem schmaleren und damit auch günstigeren Temperaturbereich zu halten.

Ein Beispiel für eine Änderung der Katalysatoraktivität wäre, wenn die Aktivität in der ersten Reaktionszone 30% der maximalen Aktivität beträgt und pro Reaktionszone in Schritten von 5%, 10%, 15% oder 20% ansteigt, bis die Aktivität in der letzten Reaktionszone 100% beträgt.

Die Aktivität des Katalysators lässt sich beispielsweise dadurch einstellen, dass bei gleichem Grundmaterial des Trägers, gleichem Promoter und gleicher katalytisch aktiver Verbindung die mengenmäßigen Anteile der katalytisch aktiven Verbindung verschieden sind. Weiterhin können im Sinne einer makroskopischen Verdünnung auch Teilchen ohne Aktivität
5 beigemischt werden.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein kontinuierlicher Austausch eines Festbettkatalysators durchgeführt.

10 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der absolute Eingangsdruck der Prozessgase vor der ersten Reaktionszone ≥ 1 bar bis ≤ 60 bar, vorzugsweise ≥ 2 bar bis ≤ 20 bar, mehr bevorzugt ≥ 3 bar bis ≤ 8 bar. Der absolute Eingangsdruck bestimmt die Stoffmenge an Edukten sowie die Reaktionskinetik im Prozessgasgemisch. Die angegebenen Bereiche haben sich als günstig erwiesen, da geringere
15 Drücke wirtschaftlich geringe, nicht attraktive Umsätze der Edukte bewirken und bei höheren Drücken der die benötigte Verdichterleistung groß wird, welches Kostennachteile mit sich bringt.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Eintrittstemperatur
20 der Prozessgase vor einer Reaktionszone ≥ 250 °C bis ≤ 630 °C, vorzugsweise ≥ 310 °C bis ≤ 480 °C, mehr bevorzugt ≥ 330 °C bis ≤ 400 °C. Die Eintrittstemperatur kann für alle Zonen gleich sein oder individuell verschieden. Sie ist mit dafür verantwortlich, wie schnell und wie hoch die Temperatur im Prozessgasgemisch steigt. Die gewählten Eintrittstemperaturen lassen einen möglichst hohen Umsatz in der Reaktionszone zu, ohne dass die Temperatur innerhalb
25 der Zone auf unerwünschte Werte ansteigt.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die maximale Temperatur in einer Reaktionszone ≥ 340 °C bis ≤ 650 °C, vorzugsweise ≥ 350 °C bis ≤ 500 °C, mehr bevorzugt ≥ 365 °C bis ≤ 420 °C. Die maximal in einer Reaktionszone herrschende
30 Temperatur kann für alle Zonen gleich sein oder individuell verschieden. Sie kann durch Verfahrensparameter wie Druck oder Zusammensetzung des Prozessgasgemisches, Aktivität des Katalysators und Länge der Reaktionszone eingestellt werden. Die maximale Temperatur

bestimmt sowohl den Reaktionsumsatz als auch das Ausmaß des Austrags oder der Desaktivierung des Katalysators. Die gewählten Temperaturen lassen einen möglichst hohen Umsatz in der Reaktionszone zu, ohne dass der Katalysator signifikant ausgetragen oder desaktiviert wird.

5

Allgemein kann die Steuerung der Temperatur in den Katalysatorbetten bevorzugt durch mindestens eine der folgenden Maßnahmen erfolgen:

- Dimensionierung der Katalysatorbetten,
- Steuerung der Wärmeabfuhr zwischen den Katalysatorbetten,
- 10 - Zusatz von Einsatzgasen zwischen den Katalysatorbetten,
- Molares Verhältnis der Edukte,
- Konzentrationen der Edukte
- Zusatz von Inertgasen, insbesondere Stickstoff, Kohlendioxid, vor und/oder zwischen den Katalysatorbetten

15 Prinzipiell können die Katalysatoren beziehungsweise die geträgerten Katalysatoren jede beliebige Form aufweisen, z. B. Kugeln, Stäbchen, Raschigringe oder Granulat oder Tabletten.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die nacheinander geschalteten Reaktionszonen bei einer sich ändernden Durchschnittstemperatur betrieben.

Dieses kann beispielsweise über die Steuerung der zwischen die Katalysatorbetten geschalteten Wärmetauscher eingestellt werden. Es bedeutet, dass man innerhalb einer Folge
20 von Katalysatorbetten die Temperatur von Katalysatorbett zu Katalysatorbett sowohl ansteigen als auch absinken lassen kann. So kann es besonders vorteilhaft sein, die Durchschnittstemperatur zunächst von Katalysatorbett zu Katalysatorbett zur Erhöhung der Katalysatoraktivität ansteigen zu lassen und anschließend zur Verschiebung des
25 Gleichgewichts die Durchschnittstemperatur in den folgenden letzten Katalysatorbetten wieder absinken zu lassen. Andererseits kann es vorteilhaft sein, die nacheinander geschalteten Reaktionszonen bei einer steigenden Durchschnittstemperatur zu betreiben. Somit kann die Umsetzung der Reaktanden anfangs mit einem größeren Sicherheitsabstand

zur gewünschten Temperaturobergrenze durchgeführt werden. Im späteren Verlauf der Umsetzung, wenn weniger Edukte vorhanden sind, kann die Umsetzung durch Steigerung der Durchschnittstemperatur weiter vorangetrieben werden.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Verweilzeit der Prozessgase in dem Reaktor insgesamt $\geq 0,5$ s bis ≤ 60 s, vorzugsweise ≥ 1 s bis ≤ 30 s, mehr bevorzugt ≥ 2 s bis ≤ 10 s. Geringere Verweilzeiten und die damit verbundenen niedrigen Raum-Zeit-Ausbeute sind wirtschaftlich nicht attraktiv. Bei höheren Verweilzeiten tritt keine signifikante zusätzliche Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute ein, so dass eine solche
- 10 Verfahrensführung ebenfalls nicht wirtschaftlich attraktiv ist. Weiterhin steigt bei einer höheren Verweilzeit die Austrittstemperatur über die maximal gewünschte Temperatur.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden nicht umgesetzte Eduktgase wieder in den Beginn des Reaktors eingeführt. Folglich handelt es sich um einen

15 Kreisprozess. Nicht umgesetzte Eduktgase sind insbesondere Chlorwasserstoff und Sauerstoff.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Wärmeaustauschmedium, welches einen Wärmetauscher durchströmt, ausgewählt aus der

20 Gruppe umfassend Flüssigkeiten, siedende Flüssigkeiten, Gase, organische Wärmeträger, Salzschnmelzen und/oder ionische Flüssigkeiten, wobei vorzugsweise Wasser, teilweise verdampfendes Wasser und/oder Wasserdampf ausgewählt werden. Unter teilweise verdampfendem Wasser ist zu verstehen, dass in den einzelnen Fluidströmungskanälen des Wärmetauschers flüssiges Wasser und Wasserdampf nebeneinander vorliegen. Hierbei bieten

25 sich die Vorteile eines hohen Wärmeübergangskoeffizienten auf der Seite des Wärmeaustauschmediums, einer hohen spezifischen Wärmeaufnahme durch die Verdampfungsenthalpie des Wärmeaustauschmediums sowie einer konstanten Temperatur über den Kanal des Wärmeaustauschmediums. Insbesondere bei im Kreuzstrom zum Reaktandenstrom

30 geführten Wärmeaustauschmedium ist die konstante Verdampfungstemperatur von Vorteil, da sie eine gleichmäßige Wärmeabfuhr über alle Reaktionskanäle ermöglicht. Die Regelung der Reaktandentemperatur kann über die

Einstellung des Druckniveaus und damit der Temperatur für die Verdampfung des Wärmeaustauschmediums erfolgen.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz zwischen Wärmeaustauschmedium und dem Produktstrom ≥ 5 K bis ≤ 300 K, vorzugsweise ≥ 10 K bis ≤ 250 K, mehr bevorzugt ≥ 50 K bis ≤ 150 K. Bei geringeren logarithmischen Temperaturdifferenzen wird die benötigte Wärmeaustauscherfläche zu groß, was Kostennachteile mit sich bringt. Bei höheren logarithmischen Temperaturdifferenzen muss das Kühlmittel sehr kalt sein. Beispielsweise ist aber niederenergetischer Dampf auch in der wirtschaftlichen Gesamtbilanz einer Anlage weniger wertvoll.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Verfahren so geführt, dass die Raum-Zeit-Ausbeute, ausgedrückt in kg Cl₂ pro kg Katalysator, $\geq 0,1$ bis ≤ 10 , vorzugsweise $\geq 0,3$ bis ≤ 3 , mehr bevorzugt $\geq 0,5$ bis ≤ 2 beträgt.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die in den Wärmetauschern abgeführte Reaktionswärme zur Dampfgewinnung eingesetzt. Dieses macht das Gesamtverfahren wirtschaftlicher und ermöglicht es beispielsweise, das Verfahren nutzbringend in einer Verbundanlage oder einem Verbundstandort zu betreiben.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Chlorwasserstoff vor Eintritt in die erste Reaktionszone $\geq 0,25$ bis ≤ 10 , vorzugsweise $\geq 0,5$ bis ≤ 5 , mehr bevorzugt $\geq 0,5$ bis ≤ 2 . Durch eine Erhöhung des Verhältnisses von Äquivalenten Sauerstoff pro Äquivalent Chlorwasserstoff kann zum einen die Reaktion beschleunigt und somit die Raumzeitausbeute (Produzierte Chlormenge pro Reaktorvolumen) gesteigert werden, zum anderen wird das Gleichgewicht der Reaktion positiv in Richtung der Produkte verschoben.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfassen die Prozessgase ein Inertgas, vorzugsweise Stickstoff und/oder Kohlendioxid. Weiterhin weist das Inertgas einen Anteil an den Prozessgasen von ≥ 15 mol-% bis ≤ 30 mol-%, vorzugsweise ≥ 18 mol-% bis \leq

28 mol-%, mehr bevorzugt ≥ 20 mol-% bis ≤ 25 mol-%. Mittels Inertgasen lässt sich günstig Einfluss auf die Reaktionstemperatur und die Reaktionskinetik nehmen. Die angegebenen Anteile haben sich als günstig erwiesen, da bei zu kleinen Inertgasströmen mehr Reaktionsstufen benötigt werden und bei zu großen Inertgasströmen, insbesondere bei Führung des Prozesses im Kreisstrom, die Betriebskosten zu sehr steigen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Reaktorsystem zur Herstellung von Chlor durch katalytische Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff mittels des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Reaktorsystem, wobei der Wärmetauscher aufeinander geschichtete und miteinander verbundene Platten umfasst, wobei die einzelnen Platten gemäß einem vorherbestimmten Muster mindestens zwei voneinander getrennte Fluidströmungskanäle aufweisen und die mit Fluidströmungskanälen versehenen Platten so angeordnet sind, dass das Prozessgasgemisch in einer ersten Strömungswegrichtung und das im Wärmetauscher verwendete Wärmeaustauschmedium in einer zweiten Strömungswegrichtung den Wärmetauscher durchströmen. Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn das Reaktorsystem ≥ 6 bis ≤ 50 , vorzugsweise ≥ 10 bis ≤ 40 , mehr bevorzugt ≥ 20 bis ≤ 30 Reaktionszonen umfasst.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele 1 und 2 weiter erläutert. Diese Beispiele betreffen den Temperaturverlauf des Prozessgasgemisches, wenn dieses nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Reaktionszonen reagiert und in nachgeschalteten Wärmetauschern wieder gekühlt wird. Weiterhin betreffen die Beispiele den erzielten Umsatz an HCl.

Beispiel 1:

In diesem Beispiel strömte das Prozessgasgemisch über insgesamt 24 Katalysatorstufen, also durch 24 Reaktionszonen. Jeweils nach einer Katalysatorstufe befand sich ein Wärmetauscher, der das Prozessgasgemisch kühlte, bevor es in die nächste Katalysatorstufe eintrat. Das eingangs verwendete Prozessgas war eine Mischung aus HCl (38,5 mol-%), O₂ (38,5 mol-%) und Inertgasen (Ar, Cl₂, N₂, CO₂; insgesamt 23 mol-%). Der Eingangsdruck des Prozessgasgemisches betrug 5 bar. Die Länge der Katalysatorstufen, also der Reaktionszonen, betrug einheitlich jeweils 7,5 cm. Die Aktivität des Katalysators war so eingestellt, dass sie in

allen Katalysatorstufen gleich war. Das Verfahren wurde so durchgeführt, dass eine Belastung von 1,2 kg HCl pro kg Katalysator und Stunde erreicht wurde. Es erfolgte keine Nachdosierung von Prozessgasbestandteilen vor den einzelnen Katalysatorstufen. Die Verweilzeit in der Anlage insgesamt betrug 2,3 Sekunden.

5

Die Ergebnisse sind in Fig.1 gezeigt. Hierbei sind auf der x-Achse die einzelnen Katalysatorstufen aufgeführt, so dass ein räumlicher Verlauf der Entwicklungen im Verfahren sichtbar wird. Auf der linken y-Achse ist die Temperatur des Prozessgasgemisches angegeben. Der Temperaturverlauf über die einzelnen Katalysatorstufen hinweg ist als durchgezogene Linie dargestellt. Auf der rechten y-Achse ist der Gesamtumsatz an HCl angegeben. Der Verlauf des Umsatzes über die einzelnen Katalysatorstufen hinweg ist als gestrichelte Linie dargestellt.

Man erkennt, dass die Eingangstemperatur des Prozessgasgemisches vor der ersten Katalysatorstufe etwa 340 °C beträgt. Durch die exotherme Reaktion zu Chlorgas unter adiabatischen Bedingungen steigt die Temperatur auf etwa 370 °C, bevor das Prozessgasgemisch durch den nachgeschalteten Wärmetauscher wieder gekühlt wird. Die Eingangstemperatur vor der nächsten Katalysatorstufe beträgt etwa 344 °C. Durch exotherme adiabatische Reaktion steigt sie wieder auf etwa 370 °C. Die Abfolge aus Erwärmung und Kühlung setzt sich weiter fort. Die Eingangstemperaturen des Prozessgasgemisches vor den einzelnen Katalysatorstufen steigen mit zunehmender Stufenanzahl. Dieses ist möglich, da bei im Reaktionsverlauf späteren Stufen die Menge der zur Reaktion befähigten Edukte geringer ist und entsprechend die Gefahr eines durch exotherme Reaktion bedingten Verlassens des optimalen Temperaturbereichs des Verfahrens sinkt. Folglich kann die Temperatur des Prozessgasgemisches näher am für die jeweilige Zusammensetzung Optimalen gehalten werden.

25

Der Umsatz an HCl betrug nach der 24. Stufe insgesamt 88,1%

30 Beispiel 2:

In diesem Beispiel strömte das Prozessgasgemisch über insgesamt 18 Katalysatorstufen, also durch 18 Reaktionszonen. Jeweils nach einer Katalysatorstufe befand sich ein Wärmetauscher,

der das Prozessgasgemisch kühlte, bevor es in die nächste Katalysatorstufe eintrat. Das eingangs verwendete Prozessgas war eine Mischung aus HCl (38,5 mol-%), O₂ (38,5 mol-%) und Inertgasen (Ar, Cl₂, N₂, CO₂; insgesamt 23 mol-%) Der Eingangsdruck des Prozessgasgemisches betrug 5 bar. Die Länge der Katalysatorstufen, also der Reaktionszonen, betrug einheitlich jeweils 15 cm. Die Aktivität des Katalysators war so eingestellt, dass sie mit der Anzahl der Katalysatorstufen zunahm. Die relativen Katalysatoraktivitäten waren wie folgt:

10	Stufen 1 und 2	30%
	Stufen 3 und 4	40%
	Stufen 5 und 6	50%
	Stufen 7 und 8	60%
	Stufen 9 und 10	70%
15	Stufen 11 und 12	80%
	Stufen 13 und 14	90%
	Stufen 15 und 16	100%
	Stufen 17 und 18	100%

20 Das Verfahren wurde so durchgeführt, dass eine Belastung von 1,12 kg HCl pro kg Katalysator und Stunde erreicht wurde. Es erfolgte keine Nachdosierung von Prozessgasbestandteilen vor den einzelnen Katalysatorstufen. Die Verweilzeit in der Anlage insgesamt betrug 3,5 Sekunden.

25 Die Ergebnisse sind in Fig. 2 gezeigt. Hierbei sind auf der x-Achse die einzelnen Katalysatorstufen aufgeführt, so dass ein räumlicher Verlauf der Entwicklungen im Verfahren sichtbar wird. Auf der linken y-Achse ist die Temperatur des Prozessgasgemisches angegeben. Der Temperaturverlauf über die einzelnen Katalysatorstufen hinweg ist als durchgezogene Linie dargestellt. Auf der rechten y-Achse ist der Gesamtumsatz an HCl angegeben. Der Verlauf des Umsatzes über die einzelnen Katalysatorstufen hinweg ist als gestrichelte Linie dargestellt.

30

Man erkennt, dass die Eingangstemperatur des Prozessgasgemisches vor der ersten Katalysatorstufe etwa 350 °C beträgt. Durch die exotherme Reaktion zu Chlorgas unter adiabatischen Bedingungen steigt die Temperatur auf etwa 370 °C, bevor das Prozessgasgemisch durch den nachgeschalteten Wärmetauscher wieder gekühlt wird. Die

5 Eingangstemperatur vor der nächsten Katalysatorstufe beträgt wieder etwa 350 °C. Durch exotherme adiabatische Reaktion steigt sie wieder auf etwa 370 °C. Die Abfolge aus Erwärmung und Kühlung setzt sich weiter fort. Die Eingangstemperaturen des Prozessgasgemisches vor den einzelnen Katalysatorstufen steigen mit zunehmender

10 Stufenanzahl langsamer als im Falle des Beispiels 1. Insgesamt ist die Schwankungsbreite der Prozessgastemperaturen sogar niedriger. Die gewollte geringere Aktivität des Katalysators in den frühen Stufen ermöglicht es, das Prozessgasgemisch mit einer höheren Eingangstemperatur einzuführen, ohne dass eine ungewünschte Überhitzung befürchtet werden muss. Folglich kann die Temperatur des Prozessgasgemisches näher am für die jeweilige Zusammensetzung Optimalen gehalten werden.

15

Der Umsatz an HCl betrug nach der 18. Stufe insgesamt 88,1%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Chlor durch katalytische Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff,

5

wobei in einem Reaktor das Prozessgasgemisch in mindestens zwei voneinander getrennten Reaktionszonen unter adiabatischen Bedingungen an Katalysatorbetten reagiert und

10

wobei das aus mindestens einer Reaktionszone austretende Prozessgasgemisch anschließend durch einen der jeweiligen Reaktionszone nachgeschalteten Wärmetauscher geleitet wird, **dadurch gekennzeichnet, dass**

15

der Wärmetauscher aufeinander geschichtete und miteinander verbundene Platten umfasst,

wobei die einzelnen Platten gemäß einem vorherbestimmten Muster mindestens zwei voneinander getrennte Fluidströmungskanäle aufweisen und

20

die mit Fluidströmungskanälen versehenen Platten so angeordnet sind, dass das Prozessgasgemisch in einer ersten Strömungswegrichtung und das im Wärmetauscher verwendete Wärmeaustauschmedium in einer zweiten Strömungswegrichtung den Wärmetauscher durchströmen.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Katalysatorbett als strukturierte Packung ausgebildet ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Katalysator im Katalysatorbett als monolithischer Katalysator vorliegt.

30

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der hydraulische Durchmesser der Fluidströmungskanäle im Wärmetauscher $\geq 10 \mu\text{m}$ bis $\leq 10 \text{ mm}$, vorzugsweise $\geq 100 \mu\text{m}$ bis $\leq 5 \text{ mm}$, mehr bevorzugt $\geq 1 \text{ mm}$ bis $\leq 2 \text{ mm}$ beträgt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend ≥ 6 bis ≤ 50 , vorzugsweise ≥ 10 bis ≤ 40 , mehr bevorzugt ≥ 20 bis ≤ 30 Reaktionszonen.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Chlorwasserstoff und Sauerstoff gleichzeitig in den Reaktor eingespeist werden.
- 10 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Länge mindestens einer Reaktionszone $\geq 0,01 \text{ m}$ bis $\leq 5 \text{ m}$, vorzugsweise $\geq 0,03 \text{ m}$ bis $\leq 1 \text{ m}$, mehr bevorzugt $\geq 0,05 \text{ m}$ bis $\leq 0,5 \text{ m}$ beträgt.
- 15 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator mindestens einen Träger und eine katalytisch aktiven Bestandteil/Komponente umfasst.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der Katalysator als katalytisch aktiven Bestandteil/Komponente in den Reaktionszonen unabhängig voneinander Substanzen umfasst, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Kupfer, Kalium, Natrium, 20 Chrom, Cer, Gold, Bismut, Eisen, Ruthenium, Osmium, Uran, Kobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium und/oder Platin sowie Oxide, Chloride und/oder Oxychloride der vorgenannten Elemente.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, wobei der Träger Titanoxid, Zinnoxid, 25 Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Vanadiumoxid, Chromoxid, Uranoxid, Siliziumoxid, Kieselerde, Kohlenstoffnanoröhren, Cerdioxid oder eine Mischung oder Verbindung der genannten Stoffe, wie insbesondere Mischoxide umfasst.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Partikelgröße des Katalysators, unabhängig voneinander $\geq 1 \text{ mm}$ bis $\leq 10 \text{ mm}$, vorzugsweise $\geq 1,5 \text{ mm}$ bis $\leq 8 \text{ mm}$, mehr bevorzugt $\geq 2 \text{ mm}$ bis $\leq 5 \text{ mm}$ beträgt.
- 30

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in verschiedenen Reaktionszonen der Katalysator eine unterschiedliche Aktivität aufweist, wobei vorzugsweise die Aktivität des Katalysators in den Reaktionszonen, entlang der Stromrichtung der Prozessgase gesehen, zunimmt.
- 5
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein kontinuierlicher Austausch eines Festbettkatalysators durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der absolute Eingangsdruk der Prozessgase vor der ersten Reaktionszone ≥ 1 bar bis ≤ 60 bar, vorzugsweise ≥ 2 bar bis ≤ 20 bar, mehr bevorzugt ≥ 3 bar bis ≤ 8 bar beträgt.
- 10
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Eintrittstemperatur der Prozessgase vor einer Reaktionszone ≥ 250 °C bis ≤ 630 °C, vorzugsweise ≥ 310 °C bis ≤ 480 °C, mehr bevorzugt ≥ 330 °C bis ≤ 400 °C beträgt.
- 15
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die maximale Temperatur in einer Reaktionszone ≥ 340 °C bis ≤ 650 °C, vorzugsweise ≥ 350 °C bis ≤ 500 °C, mehr bevorzugt ≥ 365 °C bis ≤ 420 °C beträgt.
- 20
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die nacheinander geschalteten Reaktionszonen bei sich ändernden Durchschnittstemperatur betrieben werden.
- 25
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Verweilzeit der Prozessgase in dem Reaktor insgesamt $\geq 0,5$ s bis ≤ 60 s, vorzugsweise ≥ 1 s bis ≤ 30 s, mehr bevorzugt ≥ 2 s bis ≤ 10 s beträgt.
- 30
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei nicht umgesetzte Eduktgase wieder in den Beginn des Reaktors eingeführt werden.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Wärmeaustauschmedium, welches einen Wärmetauscher durchströmt, ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Flüssigkeiten, siedende Flüssigkeiten, Gase, organische Wärmeträger, Salzschnmelzen und/oder ionische Flüssigkeiten, wobei vorzugsweise Wasser, teilweise verdampfendes Wasser und/oder Wasserdampf ausgewählt werden.
21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz zwischen Wärmeaustauschmedium und dem Produktstrom ≥ 5 K bis ≤ 300 K, vorzugsweise ≥ 10 K bis ≤ 250 K, mehr bevorzugt ≥ 50 K bis ≤ 150 K beträgt.
22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verfahren so geführt wird, dass die Raum-Zeit-Ausbeute, ausgedrückt in kg Cl₂ pro kg Katalysator, $\geq 0,1$ bis ≤ 10 , vorzugsweise $\geq 0,3$ bis ≤ 3 , mehr bevorzugt $\geq 0,5$ bis ≤ 2 beträgt.
23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die in den Wärmetauschern abgeführte Reaktionswärme zur Dampfgewinnung eingesetzt wird.
24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Chlorwasserstoff vor Eintritt in die erste Reaktionszone $\geq 0,25$ bis ≤ 10 , vorzugsweise $\geq 0,5$ bis ≤ 5 , mehr bevorzugt $\geq 0,5$ bis ≤ 2 beträgt.
25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Prozessgase ein Inertgas, vorzugsweise Stickstoff und/oder Kohlendioxid, umfassen und das Inertgas weiterhin einen Anteil an den Prozessgasen aufweist von ≥ 15 mol-% bis ≤ 30 mol-%, vorzugsweise ≥ 18 mol-% bis ≤ 28 mol-%, mehr bevorzugt ≥ 20 mol-% bis ≤ 25 mol-%.
26. Reaktorsystem zur Herstellung von Chlor durch katalytische Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff mittels des Verfahrens gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.

FIG. 1

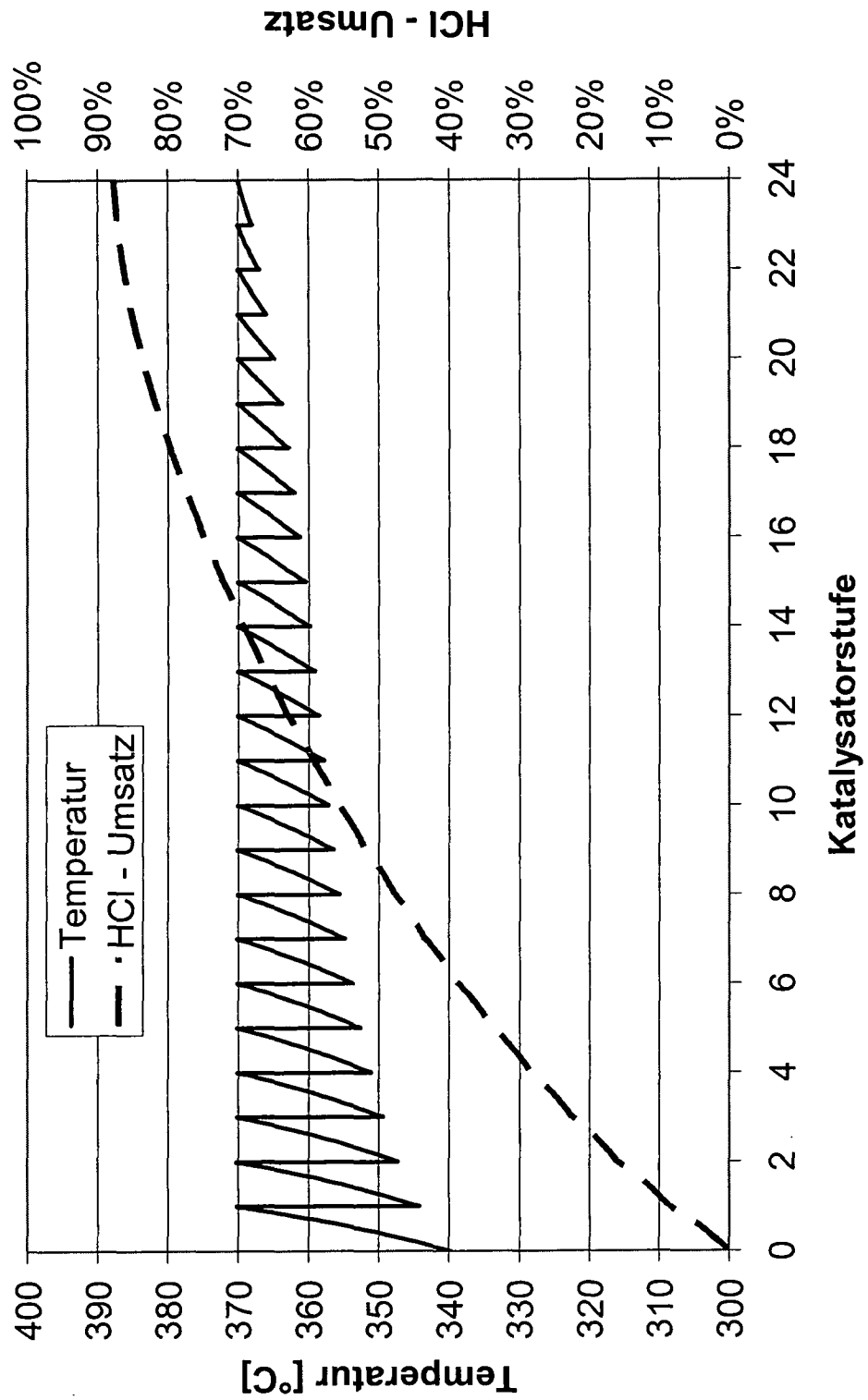
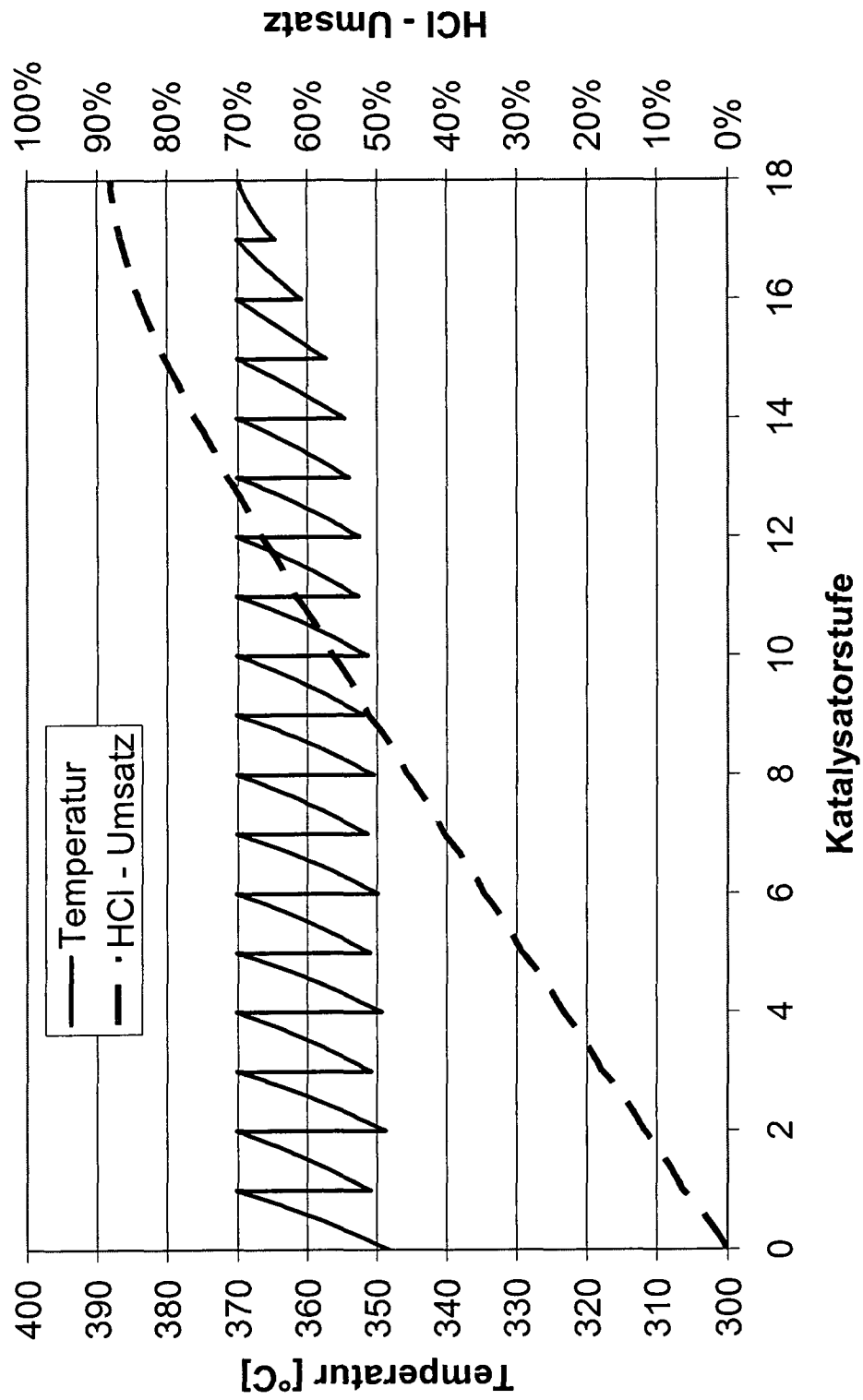


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/005352

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J8/04 C01B7/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/063616 A (BASF AG [DE]; OLBERT GERHARD [DE]; SCHUBERT OLGA [DE]; SESING MARTIN []) 14 July 2005 (2005-07-14) abstract page 1, line 14 - line 24 page 3, line 9 - line 14 page 13, line 14 - line 18; figure 1A page 13, line 39 - line 40; figure 2C	1-26
X	WO 01/54806 A (MEGGITT UK LTD [GB]; JOHNSTON ANTHONY [AU]; LEVY WILLIAM [FR]) 2 August 2001 (2001-08-02) cited in the application	26
A	abstract page 7, line 29 - page 8, line 6 page 15, line 8 - line 32; figure 1 page 17, line 12 - line 19; figure 4(a)	1-25
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 Oktober 2008		Date of mailing of the international search report 23/10/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Thomasson, Philippe

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/005352

G(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2007/134771 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; WOLF AUREL [DE]; MLECZKO LESLAW [DE]; S) 29 November 2007 (2007-11-29) the whole document -----	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/005352

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005063616	A	14-07-2005	CN 1898152 A	17-01-2007
			DE 10361519 A1	28-07-2005
			EP 1699734 A1	13-09-2006
			JP 2007515372 T	14-06-2007
			KR 20060126736 A	08-12-2006
			US 2008233043 A1	25-09-2008
WO 0154806	A	02-08-2001	AT 285842 T	15-01-2005
			AU 2864201 A	07-08-2001
			DE 60108071 D1	03-02-2005
			DE 60108071 T2	02-06-2005
			EP 1251951 A1	30-10-2002
			ES 2234848 T3	01-07-2005
WO 2007134771	A	29-11-2007	DE 102007020140 A1	29-11-2007
			US 2007274901 A1	29-11-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/005352

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J8/04 C01B7/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J C01B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2005/063616 A (BASF AG [DE]; OLBERT GERHARD [DE]; SCHUBERT OLGA [DE]; SESING MARTIN []) 14. Juli 2005 (2005-07-14) Zusammenfassung Seite 1, Zeile 14 - Zeile 24 Seite 3, Zeile 9 - Zeile 14 Seite 13, Zeile 14 - Zeile 18; Abbildung 1A Seite 13, Zeile 39 - Zeile 40; Abbildung 2C ----- -/--	1-26
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. Oktober 2008		23/10/2008
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B: 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Thomasson, Philippe

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/005352

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/54806 A (MEGGITT UK LTD [GB]; JOHNSTON ANTHONY [AU]; LEVY WILLIAM [FR]) 2. August 2001 (2001-08-02) in der Anmeldung erwähnt	26
A	Zusammenfassung Seite 7, Zeile 29 - Seite 8, Zeile 6 Seite 15, Zeile 8 - Zeile 32; Abbildung 1 Seite 17, Zeile 12 - Zeile 19; Abbildung 4(a)	1-25
P, X	----- WO 2007/134771 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; WOLF AUREL [DE]; MLECZKO LESLAW [DE]; S) 29. November 2007 (2007-11-29) das ganze Dokument -----	1-26

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/005352

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005063616 A	14-07-2005	CN 1898152 A	17-01-2007
		DE 10361519 A1	28-07-2005
		EP 1699734 A1	13-09-2006
		JP 2007515372 T	14-06-2007
		KR 20060126736 A	08-12-2006
		US 2008233043 A1	25-09-2008
WO 0154806 A	02-08-2001	AT 285842 T	15-01-2005
		AU 2864201 A	07-08-2001
		DE 60108071 D1	03-02-2005
		DE 60108071 T2	02-06-2005
		EP 1251951 A1	30-10-2002
		ES 2234848 T3	01-07-2005
WO 2007134771 A	29-11-2007	DE 102007020140 A1	29-11-2007
		US 2007274901 A1	29-11-2007