

(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 2009/010168 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 8/04 (2006.01) **C01B 7/04** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/005184

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Juni 2008 (26.06.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 033 107.1 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]; Hardenbergstrasse 9, 41539 Dormagen (DE).
SCHUBERT, Stephan [DE/DE]; Von-Diergardt-Strasse
29, 51375 Leverkusen (DE). **MLECZKO, Leslaw**
[PL/DE]; Quittenweg 1, 41542 Dormagen (DE). **WOLF,**
Aurel [DE/DE]; Veilchenweg 18, 42489 Wülfrath (DE).
SCHLÜTER, Oliver, Felix-Karl [DE/DE]; Hohe-Strasse
10, 51371 Leverkusen (DE).

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

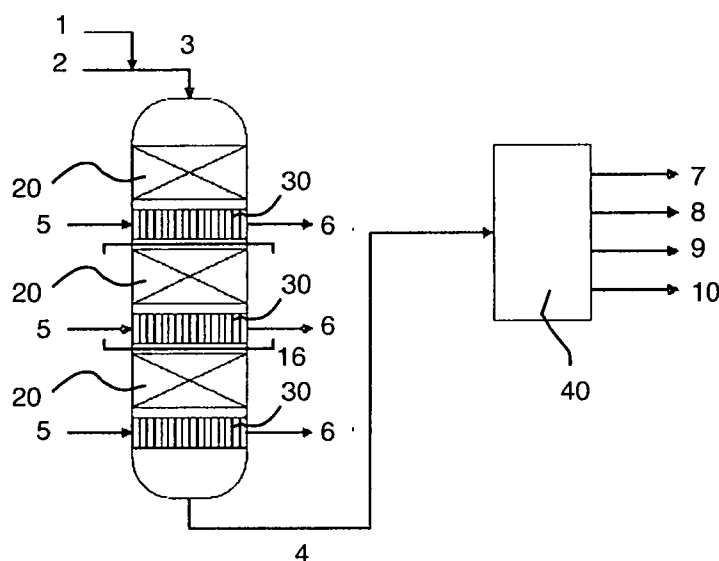
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CHLORINE BY MULTI STEP ADIABATIC GAS PHASE OXIDATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CHLOR DURCH VIELSTUFIGE ADIABATISCHE GASPHA-
SENOXIDATION

FIG. 2



(57) Abstract: The invention relates to the production of chlorine, by catalytic gas phase oxidation of hydrogen chloride with oxygen, wherein the reaction is carried out in 18 to 60 serially arranged catalyst beds under adiabatic conditions and a reactor system for carrying out said method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch katalytische Gasphasenoxi-
dation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff, worin die Umsetzung an 18 bis 60 hintereinander geschalteten Katalysatorbetten
unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt wird, sowie ein Reaktorsystem zur Durchführung des Verfahrens.

WO 2009/010168 A1



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.

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).

(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,

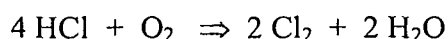
Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

Verfahren zur Herstellung von Chlor durch vielstufige adiabatische Gasphasenoxidation

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch
5 katalytische Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff, worin die Umsetzung an 18 bis 60 hintereinander geschalteten Katalysatorbetten unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt wird, sowie ein Reaktorsystem zur Durchführung des Verfahrens.

Das von Deacon 1868 entwickelte Verfahren der katalytischen Chlorwasserstoffoxidation
10 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
15 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
20 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
25 Anfang bis Abschluss der Deacon-Reaktion 600 bis 900 °C betragen könnte, würde zum einen 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 vorteilhaft die Temperatur der Katalysatorschüttung im Laufe des Verfahrens in einem
30 Bereich von 150 bis 600 °C zu halten.

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 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.

Eine enge Verweilzeitverteilung und geringer Katalysatorabrieb sind in Reaktoren mit stationären Katalysatorschüttungen möglich. Jedoch ergeben sich in solchen Reaktoren Probleme mit der Thermostatisierung der Katalysatorbetten. Im Allgemeinen werden daher thermostatisierte Rohrbündelreaktoren verwendet, welche, besonders bei großen Reaktoren, einen sehr aufwendigen Kühlkreislauf besitzen (WO 2004/052776 A1).

Um die Wärmeabfuhr aus der Katalysatorschüttung zu verbessern, wird im R&D-Report, „Sumitomo Kagaku“, vol. 2004-I die Verwendung eines Festbettkatalysators aus Rutheniumoxid auf Titanoxid als Träger vorgeschlagen. Neben der hohen Katalysatoraktivität wird die gute Wärmeleitfähigkeit des Katalysatorsystems als Vorteil genannt. Da auch bei einer hohen Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Katalysatorpellets die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung gering bleibt, wird die Wärmeabfuhr durch diese Maßnahme jedoch nicht wesentlich verbessert.

In EP 1 170 250 A1 wurde vorgeschlagen, Katalysatorfüllungen in Rohrbündelreaktoren einzusetzen, die in unterschiedlichen Bereichen der gekühlten Kontaktrohre jeweils unterschiedliche Aktivitäten aufweisen. Dadurch wird der Reaktionsfortschritt soweit verlangsamt, dass die entstehende Reaktionswärme leichter über die Wand der Kontaktrohre abgeführt werden kann. Ein ähnliches Ergebnis soll durch die gezielte Verdünnung der Katalysatorschüttung mit inertem Material erreicht werden. Nachteilig an diesen Lösungen ist, dass zwei oder mehrere Katalysatorsysteme entwickelt und in den Kontaktrohren eingesetzt werden müssen bzw. dass durch Einsatz von inertem Material die Reaktorkapazität beeinträchtigt wird.

In den Offenlegungsschriften WO 2004/037718 und WO 2004/014845 wird zwar in allgemeiner Form die Möglichkeit einer adiabatischen katalytischen Chlorwasserstoff-Oxidation neben den bevorzugten isothermen Verfahren erwähnt. Konkrete Ausführ-

rungsformen 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 eine Beschädigung des Katalysators vermieden werden kann. Tatsächlich erfolgt die

5 Chlorwasserstoff-Oxidation gemäß dieser Schriften jedoch isotherm als Festbettverfahren in Rohrbündelreaktoren, welche wie bereits erwähnt eine äußerst 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 Festigkeit und gleichmäßiger Thermostatisierung der

10 Katalysatorschüttung machen große Aggregate solchen Typs unwirtschaftlich.

Es wäre daher vorteilhaft, ein einfaches Verfahren bereitzustellen, das in einem einfachen Reaktor ohne aufwändiges System zur Wärmehaushaltung im Reaktor durchgeführt werden kann. Solche Reaktoren wären leicht in einen technischen Maßstab zu übertragen und sind in allen Größen preiswert und robust. Die Reaktionsenthalpie spiegelt sich bei diesem

15 Reaktortyp in der Temperaturdifferenz zwischen Edukt- und Produktgasstrom quantitativ wieder.

Für die exotherme Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit einem Sauerstoff enthaltenen Gasstrom wird bisher weder die Verwendung solcher Reaktoren beschrieben, noch werden geeignete Katalysatoren und geeignete Verfahren aufgezeigt.

20 Die zunächst für das Deacon-Verfahren eingesetzten Katalysatoren, etwa geträgerte 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. Die Oxidation von Chlorwasserstoff zu

25 Chlor ist zudem eine Gleichgewichtsreaktion. Die Lage des Gleichgewichts verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu Ungunsten des gewünschten Endproduktes.

Üblicherweise werden daher Katalysatoren mit möglichst hoher Aktivität eingesetzt, die die Reaktion bei niedriger Temperatur ablaufen lassen. Bekannte hochaktive Katalysatoren basieren auf Ruthenium. In DE-A 197 48 299 werden geträgerte Katalysatoren mit der

30 Aktivmasse Rutheniumoxid oder Rutheniummischoxid beschrieben. Dabei beträgt der Gehalt an Rutheniumoxid 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-% und der mittlere

Teilchendurchmesser von Rutheniumoxid 1,0 nm bis 10,0 nm. Die Reaktion wird bei einer Temperatur zwischen 90°C und 150°C durchgeführt. Weitere geträgerte Katalysatoren auf Basis von Ruthenium sind aus DE-A 197 34 412 bekannt: Rutheniumchloridkatalysatoren, die mindestens eine Verbindung aus Titanoxid oder Zirkoniumoxid enthalten, Ruthenium-Carbonyl-Komplexe, Rutheniumsalze anorganischer Säuren, Ruthenium-Nitosyl-Komplexe, Ruthenium-Amin-Komplexe, Rutheniumkomplexe organischer Amine oder Ruthenium-Acetylacetonat-Komplexe. Die Reaktion wird bei einer Temperatur zwischen 100°C und 500°C, bevorzugt 200°C und 380°C durchgeführt. In den beiden Anmeldungen DE-A 197 48 299 und DE-A 197 34 412 wird der Katalysator in einem Festbett oder in einem Fließbett verwendet. Als Sauerstoffausgangssubstanz wird Luft oder reiner Sauerstoff verwendet. Die Deacon-Reaktion bleibt aber eine exotherme Reaktion und eine Temperaturkontrolle ist auch bei der Anwendung solcher hochaktiven Katalysatoren erforderlich.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor bereitzustellen, das in einem einfachen Reaktor ohne ein komplexes System zur Wärmehaushaltung im Reaktor durchführbar ist.

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung fanden überraschend, dass es möglich ist, die vorstehend beschriebenen Aufgaben zu lösen, indem man die Umsetzung an 18 bis 60 hintereinander geschalteten Katalysatorbetten unter adiabatischen Bedingungen durchführt.

Das Prozessgas kann neben Sauerstoff und Chlorwasserstoff noch Nebenbestandteile aufweisen, z. B. Stickstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid oder Wasser. Der Chlorwasserstoff kann vorgeschalteten Produktionsverfahren, z. B. zur Herstellung von Polyisocyanaten, entstammen und weitere Verunreinigungen, z. B. Phosgen, enthalten.

Erfindungsgemäß bedeutet die Durchführung des Verfahrens unter adiabatischen Bedingungen an den Katalysatorbetten, dass dem Katalysator in den jeweiligen Katalysatorbetten von außen im wesentlichen weder Wärme zugeführt noch Wärme entzogen wird (mit Ausnahme der Wärme die durch eintretendes bzw. austretendes Reaktionsgas zu- bzw. abgeführt wird). Technisch gelingt dies durch Isolation der Katalysatorbetten in an sich bekannter Weise. Die einzelnen Katalysatorbetten werden adiabatisch betrieben, es sind in ihnen also insbesondere keine Mittel der Wärmeabfuhr

vorgesehen sind. Betrachtet man das Verfahren als Ganzes, so ist erfindungsgemäß auch der Fall eingeschlossen, bei dem die Reaktionswärme beispielsweise mittels zwischen den einzelnen Katalysatorbetten geschalteten Wärmetauschern abgeführt wird.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen adiabatischen Fahrweise der 18 bis 60 hintereinander geschalteten Katalysatorbetten gegenüber der konventionellen isothermen Fahrweise bestehen vor allem, darin, dass in den Katalysatorbetten keine Mittel zur Wärmeabfuhr bereitgestellt werden müssen, was eine erhebliche Vereinfachung der Konstruktion mit sich bringt. Dadurch ergeben sich insbesondere Vereinfachungen bei der Fertigung des Reaktors sowie bei der Skalierbarkeit des Verfahrens und eine Steigerung der Reaktionsumsätze.

10 Unter Katalysatorbett wird hier eine Anordnung des Katalysators in allen an sich bekannten Erscheinungsformen, z.B. Festbett, Fließbett oder Wirbelbett verstanden. Bevorzugt ist eine Festbettanordnung. Diese umfasst eine Katalysatorschüttung im eigentlichen Sinn, d. h. losen, geträgerten oder ungeträgerten Katalysator in beliebiger Form sowie in Form von geeigneten Packungen:

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

20 In dem neuen Verfahren werden bevorzugt stationäre Katalysatorbetten verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Umsetzung an 20 bis 40, vorzugsweise 22 bis 30 hintereinander geschalteten Katalysatorbetten.

25 Eine bevorzugte weitere Ausführung des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass das aus mindestens einem Katalysatorbett austretende Prozessgasgemisch anschließend über wenigstens einen dem Katalysatorbett nachgeschalteten Wärmetauscher geleitet wird.

In einer besonders bevorzugten weiteren Ausführung des Verfahrens befindet sich nach jedem Katalysatorbett wenigstens ein, bevorzugt ein Wärmetauscher, über den das austretende Prozessgasgemisch geleitet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform befindet sich wenigstens hinter einem Katalysatorbett wenigstens ein Wärmetauscher. Besonders bevorzugt befindet sich hinter jedem der Katalysatorbetten mindestens ein, noch bevorzugter jeweils genau ein Wärmetauscher, über den das aus dem Katalysatorbett austretende Gasgemisch geleitet wird.

Die Katalysatorbetten können dabei entweder in einem Reaktor angeordnet oder in mehreren Reaktoren aufgeteilt angeordnet werden. Die Anordnung der Katalysatorbetten in einem Reaktor führt zu einer Verringerung der Anzahl der verwendeten Apparaturen.

Zusätzlich können einzelne der in Reihe geschalteten Katalysatorbetten unabhängig voneinander auch durch eine oder mehrere parallel geschaltete Katalysatorbetten ersetzt oder ergänzt werden. Die Verwendung von parallel geschalteten Katalysatorbetten erlaubt insbesondere deren Austausch bzw. Ergänzung bei laufendem kontinuierlichen Gesamtbetrieb des Verfahrens.

Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Verfahren aber 18 bis 60 hintereinander geschaltete Katalysatorbetten auf. Parallele und hintereinander geschaltete Katalysatorbetten können insbesondere auch miteinander kombiniert sein. Besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäße Verfahren aber ausschließlich hintereinander geschaltete Katalysatorbetten auf.

Werden parallel geschaltete Katalysatorbetten verwendet, so werden insbesondere maximal 5, bevorzugt 3, besonders bevorzugt maximal 2 aus hintereinander geschalteten Katalysatorbetten bestehenden Verfahrensstränge parallel geschaltet.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt verwendeten Reaktoren können aus einfachen Behältern mit einer oder mehreren thermisch isolierten Katalysatorbetten bestehen, wie sie z.B. in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (Fifth, Completely Revised Edition, Vol B4, Seite 95-104, Seite 210-216) beschrieben werden. D.h. es können z.B. einfache oder mehrstufige Festbettreaktoren, Radial-Flow-Reaktoren oder auch Flachbettreaktoren („Shallow-bed reactors“) sein. Rohrbündelreaktoren werden wegen der vorstehend beschriebenen Nachteile jedoch bevorzugt nicht verwendet. Da eine Abfuhr der Wärme erfindungsgemäß aus den Katalysatorbetten nicht erfolgt, sind derartige Reaktortypen für die Aufnahme der Katalysatorbetten auch entbehrlich.

Die Katalysatoren bzw. die Katalysatorbetten daraus werden in an sich bekannter Weise auf oder zwischen gasdurchlässigen Wandungen des Reaktors angebracht. Insbesondere bei dünnen Katalysatorbetten werden oberhalb, unterhalb oder oberhalb und unterhalb der Katalysatorbetten technische Vorrichtungen zur gleichmäßigen Gasverteilung angebracht.

- 5 Dies können Lochplatten, Glockenböden, Ventilböden oder andere Einbauten sein, die durch Erzeugung eines geringen, aber gleichmäßigen Druckverlusts einen gleichförmigen Eintritt des Gases in das Katalysatorbett bewirken.

Die Leerrohrgeschwindigkeit des Gases im Katalysatorbett beträgt im Falle der Ausführungsform unter Verwendung eines Festbettes vorzugsweise von 0,1 bis 10 m/s.

- 10 Bei einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise ein molares Verhältnis von zwischen 0,25 bis 10 Äquivalenten Sauerstoff pro Äquivalent Chlorwasserstoff vor Eintritt in das Katalysatorbett verwendet. Durch eine Erhöhung des Verhältnisses von Äquivalenten Sauerstoff pro Äquivalent Chlorwasserstoff kann zum einen die Reaktion beschleunigt und somit die Raumzeitausbeute (Produzierte
- 15 Chlormenge pro Reaktorvolumen) gesteigert werden, zum anderen wird das Gleichgewicht der Reaktion positiv in Richtung der Produkte verschoben.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführung des Verfahrens beträgt die Eingangstemperatur des in ein erstes Katalysatorbett eintretenden Gasgemisches von 150 bis 630°C, bevorzugt von 200 bis 480°C.

- 20 Der Chlorwasserstoff und Sauerstoff enthaltende Einsatz-Gasstrom kann auch bevorzugt nur vor dem ersten Katalysatorbett zugeführt werden. Dies hat den Vorteil, dass der gesamte Einsatz-Gasstrom für die Aufnahme und Abfuhr der Reaktionswärme in allen Katalysatorbetten genutzt werden kann. Es ist aber auch möglich vor einer oder mehreren der nach dem ersten Katalysatorbett folgenden Katalysatorbetten nach Bedarf
- 25 Chlorwasserstoff und/oder Sauerstoff in den Gasstrom einzudosieren. Über die Zufuhr von Gas zwischen den eingesetzten Katalysatorbetten kann zusätzlich die Temperatur der Umsetzung gesteuert werden.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Reaktionsgas nach mindestens einem der verwendeten Katalysatorbetten, besonders
- 30 bevorzugt nach jedem der verwendeten Katalysatorbetten abgekühlt. Dazu leitet man das Reaktionsgas durch einen oder mehrere Wärmetauscher, die sich hinter den jeweiligen

Katalysatorbetten befinden. Dies können die dem Fachmann bekannten Wärmetauscher, wie z.B. Rohrbündel-, Platten- Ringnut-, Spiral-, Rippenrohr-, Mikrowärmetauscher sein. In einer besonderen Ausführung des Verfahrens wird beim Abkühlen des Produktgases an den Wärmetauschern Dampf erzeugt.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden die nacheinander geschalteten Katalysatorbetten bei von Katalysatorbett zu Katalysatorbett steigender oder sinkender Durchschnittstemperatur betrieben. Dies bedeutet, dass man innerhalb einer Folge von Katalysatorbetten die Temperatur von Katalysatorbett zu Katalysatorbett sowohl ansteigen als auch absinken lassen kann. So kann es besonders vorteilhaft sein, die
- 10 Durchschnittstemperatur zunächst von Katalysatorbett zu Katalysatorbett zur Erhöhung der Katalysatoraktivität ansteigen zu lassen und anschließend zur Verschiebung des Gleichgewichts die Durchschnittstemperatur in den folgenden letzten Katalysatorbetten wieder absinken zu lassen. Dies kann beispielsweise über die Steuerung der zwischen die Katalysatorbetten geschalteten Wärmetauscher eingestellt werden. Weitere Möglichkeiten
- 15 der Einstellung der Durchschnittstemperatur werden weiter unten beschrieben.

In einem bevorzugten dem neuen Verfahren nachgeordneten Schritt wird das gebildete Chlor abgetrennt. Der Abtrennschritt umfasst üblicherweise mehrere Stufen, nämlich die Abtrennung und ggf. Rückführung von nicht umgesetztem Chlorwasserstoff aus dem Produktgasstrom der katalytischen Chlorwasserstoff-Oxidation, die Trocknung des

20 erhaltenen, im wesentlichen Chlor und Sauerstoff enthaltenden Stroms sowie die Abtrennung von Chlor aus dem getrockneten Strom.

Die Abtrennung von nicht umgesetztem Chlorwasserstoff und von gebildetem Wasserdampf kann durch Auskondensieren von wässriger Salzsäure aus dem Produktgasstrom der Chlorwasserstoffoxidation durch Abkühlung erfolgen.

25 Chlorwasserstoff kann auch in verdünnter Salzsäure oder Wasser absorbiert werden.

In einer bevorzugten Ausführung des Verfahrens werden nicht umgesetzter Chlorwasserstoff und/oder Sauerstoff nach Abtrennung von Chlor und Wasser aus dem Produktstrom und nach Abzweigen einer geringen Gasmenge zum Konstanthalten von gasförmigen Komponenten, die z. T. mit den Edukten eingeschleppt werden, der Reaktion

30 wieder zugeführt. Der zurückgeführte Chlorwasserstoff und/oder Sauerstoff werden vor einem oder mehreren der Katalysatorbetten zurückgeführt und vorher gegebenenfalls

mittels eines Wärmetauschers wieder auf Eingangstemperatur gebracht. Vorteilhaft verwirklicht man das Abkühlen des Produktgases und das Aufwärmen des zurückgeführten Chlorwasserstoff und/oder Sauerstoff, indem man die Gasströme im Gegenstrom durch Wärmeaustauscher aneinander vorbeiführt.

- 5 Das neue Verfahren wird bevorzugt bei einem Druck von 1 bis 30 bar, bevorzugt von 1 bis 20 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 15 bar betrieben.

Die Temperatur des Eduktgasgemisches beträgt bevorzugt vor jedem der Katalysatorbetten von 150 bis 630°C, bevorzugt von 200 bis 480°C, besonders bevorzugt von 250 bis 470°C. Das Gasgemisch ist bevorzugt vor Eintritt in das einzelne Katalysatorbett homogenisiert.

- 10 Die Dicke der durchströmten Katalysatorbetten kann gleich oder verschieden gewählt werden, und beträgt zweckmäßig 1 cm bis 8 m, bevorzugt 5 cm bis 5 m, besonders bevorzugt 30 cm bis 2,5 m.

- Der Katalysator wird bevorzugt auf einem Träger immobilisiert verwendet. Der Katalysator enthält bevorzugt mindestens eines der folgenden Elemente: Kupfer, Kalium, Natrium, 15 Chrom, Cer, Gold, Bismut, Uran, Ruthenium, Rhodium, Platin, sowie die Elemente der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente. Diese werden bevorzugt als Oxide, Halogenide, oder gemischte Oxide/Halogenide, insbesondere Chloride bzw. Oxide/Chloride verwendet. Diese Elemente bzw. Verbindungen daraus können allein oder in beliebiger Kombination verwendet werden.

- 20 Bevorzugte Verbindungen dieser Elemente schließen ein: Kupferchlorid, Kupferoxid, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Chromoxid, Bismutoxid, Uranoxid, Rutheniumoxid, Rutheniumchlorid, Rutheniumoxychlorid, Rhodiumoxid.

- Besonders bevorzugt besteht der Katalysatoranteil vollständig oder teilweise aus Ruthenium und/oder Uran bzw. Verbindungen daraus, besonders bevorzugt besteht der 25 Katalysator aus Halogenid und/oder Sauerstoff-enthaltenden Uran und/oder Ruthenium-Verbindungen.

Ganz besonders bevorzugt besteht der Katalysatoranteil vollständig oder teilweise aus Uranoxiden 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 Trägeranteil kann vollständig oder teilweise bestehen aus: Titanoxid, Zinnoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Uranoxid, Vanadiumoxid, Cerdioxid, Chromoxid, Uranoxid, Siliziumoxid, Kieselerde, Kohlenstoffnanoröhren oder einer Mischung oder Verbindung der genannten Stoffe, wie insbesondere Mischoxiden, wie Silizium-
5 Aluminium-Oxiden. 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
10 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, Kalium, Rubidium und Cäsium, bevorzugt Lithium, Natrium und Kalium,
15 besonders bevorzugt Kalium, Erdalkalimetalle wie Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, bevorzugt Magnesium und Calcium, besonders bevorzugt Magnesium, Seltenerdmetalle wie Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, bevorzugt Scandium, Yttrium, Lanthan und Cer, besonders bevorzugt Lanthan und Cer, oder deren Gemische.

20 Die Formkörper können anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 400°C, bevorzugt 100 bis 300°C beispielsweise unter einer Stickstoff-, Argon- oder Luftatmosphäre getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Bevorzugt werden die Formkörper zunächst bei 100 bis 150°C getrocknet und anschließend bei 200 bis 400°C calciniert.

Die Temperatur des Katalysators in den Katalysatorbetten liegt zweckmäßig in einem
25 Bereich von 150 °C bis 800 °C, bevorzugt 200 °C bis 450 °C, besonders bevorzugt 250 °C bis 400 °C. Die Steuerung der Temperatur in den Katalysatorbetten erfolgt bevorzugt durch mindestens eine der folgenden Maßnahmen:

- Dimensionierung der Katalysatorbetten,
- Steuerung der Wärmeabfuhr zwischen den Katalysatorbetten,
- 30 - 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

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

Die Zusammensetzung der Katalysatoren in den erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorbetten kann gleich oder verschieden sein. In einer bevorzugten Ausführungsform werden in jedem Katalysatorbett die gleichen Katalysatoren verwendet.

10 Man kann aber auch vorteilhaft verschiedene Katalysatoren in den einzelnen Katalysatorbetten verwenden. So kann insbesondere in dem ersten Katalysatorbett, wenn die Konzentration der Umsetzungsprodukte noch hoch ist, ein weniger aktiver Katalysator verwendet werden und in den weiteren Katalysatorbetten die Aktivität des Katalysators von Katalysatorbett zu Katalysatorbett gesteigert werden. Die Steuerung der
15 Katalysatoraktivität kann auch durch Verdünnung mit Inertmaterialien bzw. Trägermaterial erfolgen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können pro 1 g Katalysators 0,1 g/h bis 10 g/h Chlor, bevorzugt 0,5 g/h bis 5 g/h Chlor hergestellt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich somit durch hohe Raumzeitausbeuten aus, verbunden mit einer
20 Verringerung der Apparategrößen sowie einer Vereinfachung der Apparaturen bzw. Reaktoren.

Das Edukt für das erfindungsgemäße Verfahren ist Chlorwasserstoff, das z.B. als Koppelprodukt aus der Phosgenierung von organischen Aminen, insbesondere Diaminen zu Isocyanaten, insbesondere Diisocyanaten oder der Gasphasenphosgenierung von Phenol
25 zu Diphenylcarbonat produziert und übernommen wird.

Sauerstoff kann als reiner Sauerstoff oder bevorzugt in Form eines sauerstoffenthaltenden Gases, insbesondere Luft, zugeführt werden.

Das produzierte Chlor kann z.B. zur Herstellung von Phosgen eingesetzt werden und ggf. in verbundene Produktionsprozesse rückgeführt werden.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden wird das Verfahren so geführt, dass ein kontinuierlicher Austausch eines Festbettkatalysators stattfindet.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden nicht umgesetzte Eduktgase wieder in das Verfahren zurückgeführt. Nicht umgesetzte Eduktgase sind insbesondere Chlorwasserstoff und Sauerstoff. Das Verfahren wird also als Kreisprozess betrieben.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Reaktorsystem zur Umsetzung eines Chlorwasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Gases, wenigstens enthaltend Zuleitungen für Chlorwasserstoff und Sauerstoff oder für ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Sauerstoff und 18 bis 60 hintereinander geschaltete thermisch isolierte Katalysatorbetten. Das Reaktorsystem kann auch 20 bis 40 oder 22 bis 30 Katalysatorbetten umfassen.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der Figuren 1 und 2 erläutert. Es zeigen:

FIG. 1 eine erfindungsgemäße Verfahrensdurchführung mit 18 Katalysatorbetten aufgeteilt auf separate Reaktoren

FIG. 2 eine erfindungsgemäße Verfahrensdurchführung mit 18 Katalysatorbetten in einem integrierten Reaktor

FIG. 1 zeigt eine erfindungsgemäße Verfahrensdurchführung mit 18 Katalysatorbetten aufgeteilt auf separate Reaktoren. Vor dem ersten der Reaktoren werden die Eduktgase (1, 2) gemischt zu Gasgemisch (3) und dem Reaktor zugeführt. Die Reaktoren umfassen jeweils eine Katalysatorschüttung (20). Die Produktgase der Reaktoren (4) werden durch Wärmetauscher (30) geleitet. Der Wärmetauscher (30) umfasst Zuführungen (5) und Abführungen (6) von Kühlmedium. In Fig. 1 wird symbolisiert, dass eine Wiederholungseinheit von Reaktor mit Katalysatorschüttung (20) und Wärmetauscher (30) insgesamt 16 Mal wiederholt, so dass insgesamt 18 Einheiten gezeigt sind. Das Produktgasgemisch wird zuletzt einer Stofftrennung (40) unterworfen und in Chlorwasserstoff (7), Sauerstoff (8), Chlor (9) und Wasser (10) getrennt werden. Es ist auch möglich, nicht reagiertes Chlorwasserstoffgas (7) und Sauerstoffgas (8) wieder in die Reaktoren zurückzuführen. Dieses ist aber hier nicht gezeigt.

FIG. 2 zeigt eine erfindungsgemäße Verfahrensdurchführung mit 18 Katalysatorbetten in einem integrierten Reaktor. Vor dem ersten der Reaktoren werden die Eduktgase (1, 2)

gemischt zu Gasgemisch (3) und dem Reaktor zugeführt. Die Reaktoren umfassen jeweils eine Katalysatorschüttung (20). Die Produktgase der Reaktoren (4) werden durch Wärmetauscher (30) geleitet. Der Wärmetauscher (30) umfasst Zuführungen (5) und Abführungen (6) von Kühlmedium. In Fig. 2 wird symbolisiert, dass eine
5 Wiederholungseinheit von Reaktor mit Katalysatorschüttung (20) und Wärmetauscher (30) insgesamt 16 Mal wiederholt, so dass insgesamt 18 Einheiten gezeigt sind. Das Produktgasgemisch wird zuletzt einer Stofftrennung (40) unterworfen und in Chlorwasserstoff (7), Sauerstoff (8), Chlor (9) und Wasser (10) getrennt werden. Es ist auch möglich, nicht reagiertes Chlorwasserstoffgas (7) und Sauerstoffgas (8) wieder in die
10 Reaktoren zurückzuführen. Dieses ist aber hier nicht gezeigt.

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

Beispiele

Beispiel 1:

In diesem Beispiel strömte das Prozessgasgemisch über insgesamt 24 Katalysatorstufen, also durch 24 Reaktionszonen. Jeweils nach einer Katalysatorstufe befand sich ein
5 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
10 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.

15 Die Ergebnisse sind in Fig.3 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
20 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
25 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
30 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.

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

5 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-%) 10 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:

15	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%
20	Stufen 11 und 12	80%
	Stufen 13 und 14	90%
	Stufen 15 und 16	100%
	Stufen 17 und 18	100%

Das Verfahren wurde so durchgeführt, dass eine Belastung von 1,12 kg HCl pro kg 25 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.

Die Ergebnisse sind in Fig. 4 gezeigt. Hierbei sind auf der x-Achse die einzelnen Katalysatorstufen aufgeführt, so dass ein räumlicher Verlauf der Entwicklungen im 30 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.

- 5 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 Eingangstemperatur vor der nächsten Katalysatorstufe beträgt wieder etwa 350 °C. Durch
 10 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 langsamer als im Falle des Beispiels 1. Insgesamt ist die Schwankungsbreite der Prozessgastemperaturen sogar niedriger. Die gewollte geringere Aktivität des
 15 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.

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

20 Bezugszeichenliste

- | | |
|-------|---|
| 1 | Chlorwasserstoff (Edukt) |
| 2 | Sauerstoff (Edukt) |
| 3 | Gemischter Eduktgasstrom |
| 4 | Produktgase der Reaktoren |
| 25 5 | Zuführung von Kühlmedium |
| 6 | Abführung von Kühlmedium |
| 7 | Chlorwasserstoff (aus Produktgas) |
| 8 | Sauerstoff (aus Produktgas) |
| 9 | Chlor |
| 30 10 | Wasser |
| 16 | stellt kein Bezugszeichen dar, sondern symbolisiert 16 Wiederholungseinheiten |

- 20 Reaktorschüttung
- 30 Wärmetauscher
- 40 Stofftrennung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Chlor durch katalytische Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff an 18 bis 60 hintereinander geschalteten Katalysatorbetten unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung an 20 bis 40, vorzugsweise 22 bis 30 hintereinander geschalteten Katalysatorbetten erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Katalysators in den Katalysatorbetten insbesondere während der Reaktion 150 °C bis 800 °C, bevorzugt 200 bis 450 °C, beträgt.
4. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das aus mindestens einem Katalysatorbett austretende Prozessgasgemisch anschließend über wenigstens einen dem Katalysatorbett nachgeschalteten Wärmetauscher geleitet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sich nach jedem Katalysatorbett wenigstens ein Wärmetauscher, bevorzugt ein einzelner Wärmetauscher befindet, über den das austretende Prozessgasgemisch geleitet wird und dass der Wärmetauscher vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Rohrbündel-, Platten-, Ringnut-, Spiral-, Rippenrohr- und/oder Mikrowärmetauscher.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Wärmetauschern abgeführte Reaktionswärme zur Dampfgewinnung eingesetzt wird.
7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einem Druck von 1 bis 30 bar durchgeführt wird.
8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Eingangstemperatur des in ein erstes Katalysatorbett eintretenden Gasgemisches von 150 bis 630°C, bevorzugt von 200 bis 480°C, beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, worin die Eingangstemperatur des in jedes der Katalysatorbetten eintretenden Gasgemisches von 150 bis 630°C, bevorzugt von 200 bis 480°C, besonders bevorzugt 250 bis 470°C, beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die
5 nacheinander geschalteten Katalysatorbetten bei von Katalysatorbett zu Katalysatorbett steigender oder sinkender Durchschnittstemperatur betrieben werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das
10 molare Verhältnis von Sauerstoff zu Chlorwasserstoff vor Eintritt in jedes Katalysatorbett 0,25 bis 10 Äquivalente Sauerstoff, bevorzugt 0,5 bis 5 Äquivalente Sauerstoff, pro Äquivalent Chlorwasserstoff beträgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere einzelne Katalysatorbetten unabhängig voneinander durch jeweils zwei oder mehrere parallel geschaltete Katalysatorbetten ersetzt sein können.
- 15 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Chlorwasserstoff und Sauerstoff enthaltende Einsatz-Gasstrom nur dem ersten Katalysatorbetten zugeführt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass vor
20 einem oder mehreren dem ersten Katalysatorbett nachgeordneten Katalysatorbetten frischer Chlorwasserstoff und/oder Sauerstoff in den Prozessgasstrom eindosiert werden.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator wenigstens ein Element aufweist, das aus der Gruppe ausgewählt ist,
25 die besteht aus: Kupfer, Kalium, Natrium, Chrom, Cer, Gold, Bismut, Uran, Ruthenium, Rhodium, Platin, sowie ein Element der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator auf Ruthenium und/oder Uran oder einer Ruthenium- und/oder Uranverbindung basiert.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivität der Katalysatoren in den einzelnen Katalysatorbetten verschieden und insbesondere von Katalysatorbett zu Katalysatorbett ansteigend ist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator der Katalysatorbetten auf einem inerten Träger aufgebracht ist.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorträger vollständig oder teilweise aus Titanoxid, Zinnoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Vanadiumoxid, Cerdioid, Chromoxid, Siliziumoxid, Uranoxid, Kieselerde, Kohlenstoffnanoröhren, oder einer Mischung oder Verbindung der genannten Stoffe besteht.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, wobei ein kontinuierlicher Austausch eines Festbettkatalysators stattfinden.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, wobei nicht umgesetzte Eduktgase wieder in das Verfahren zurückgeführt werden.
22. Reaktorsystem zur Umsetzung eines Chlorwasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Gases, wenigstens enthaltend Zuleitungen für Chlorwasserstoff und Sauerstoff oder für ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Sauerstoff und 18 bis 60 hintereinander geschaltete thermisch isolierte Katalysatorbetten.

Figuren

FIG. 1

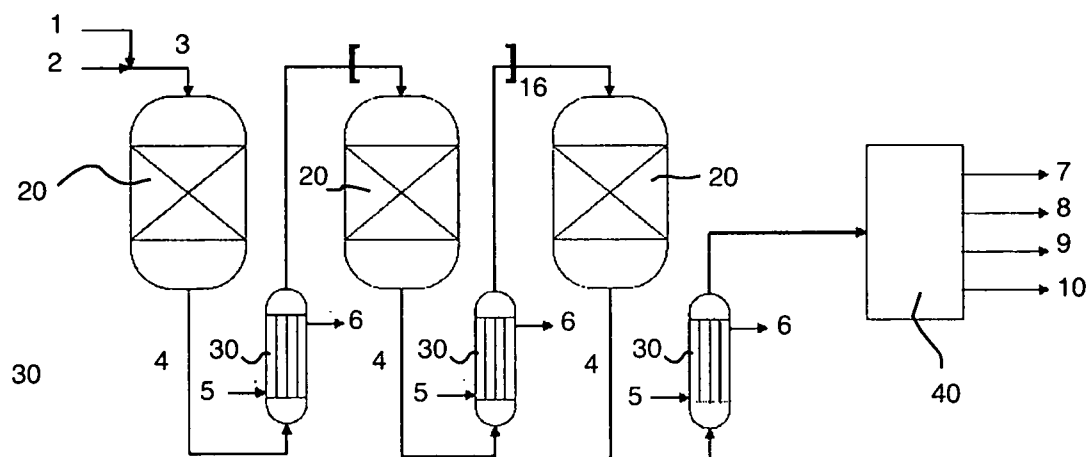


FIG. 2

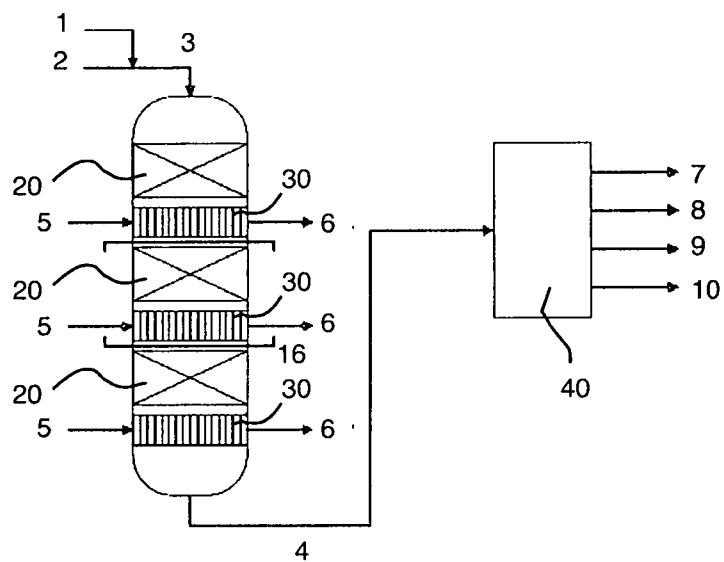


FIG. 3

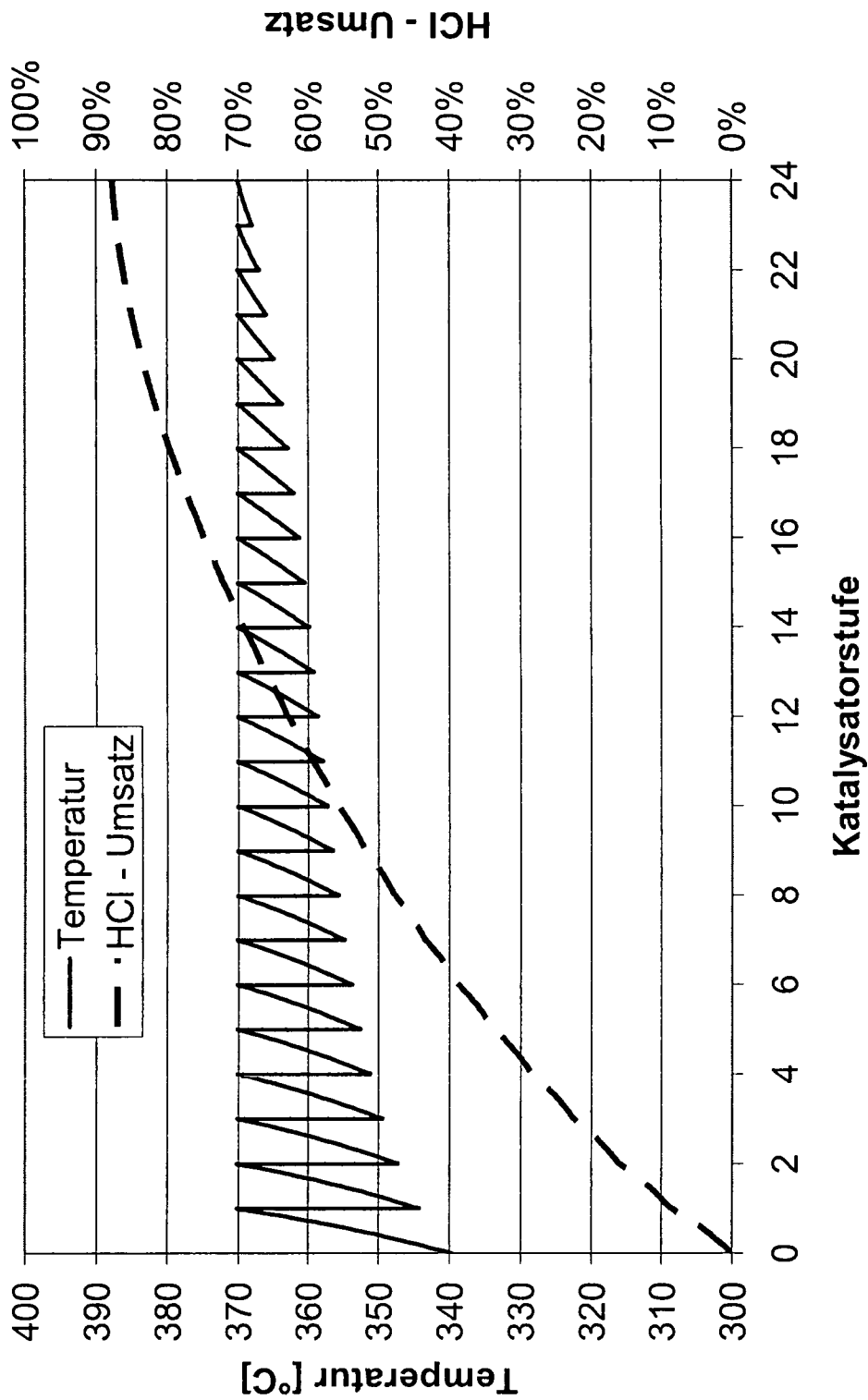
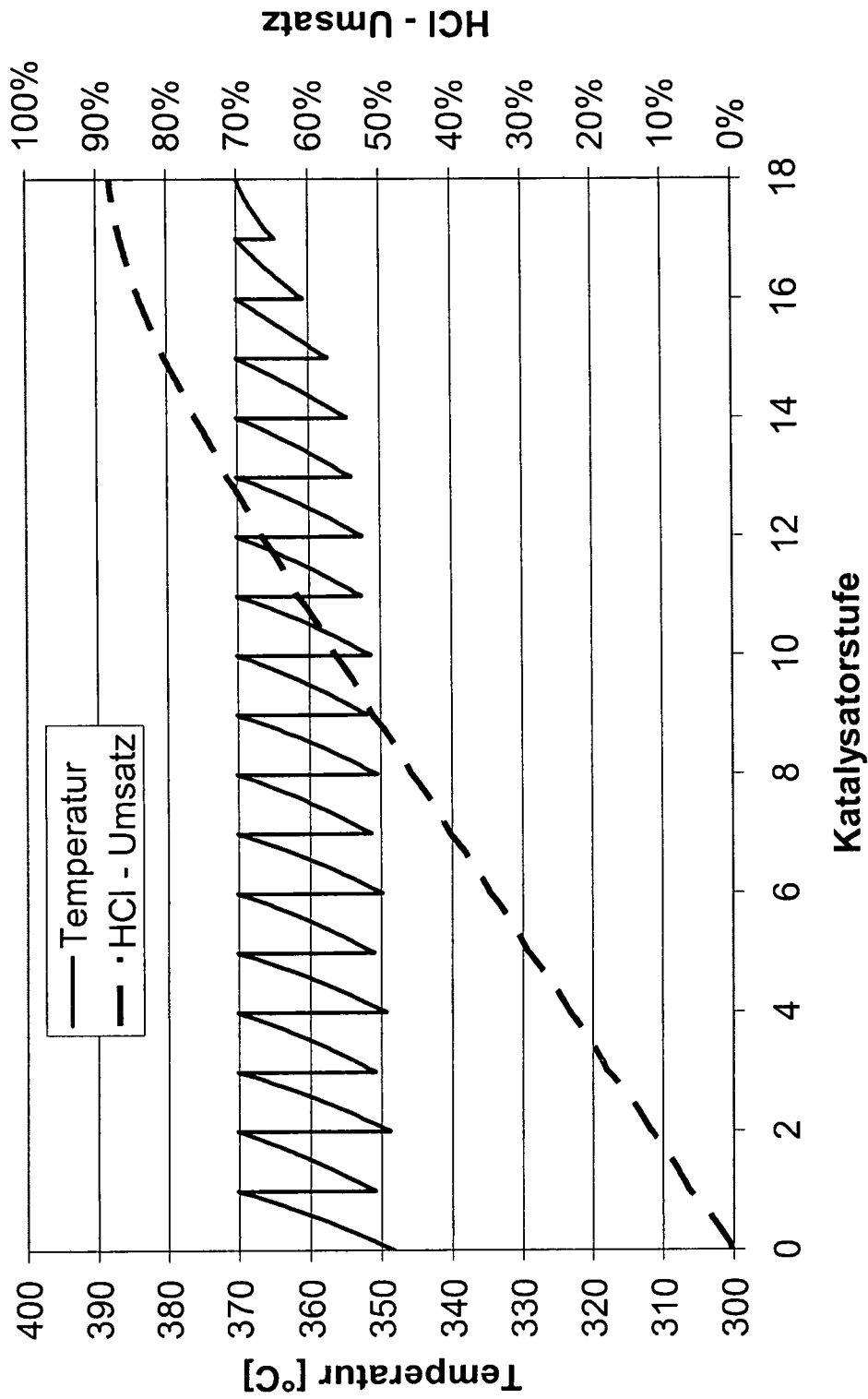


FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/005184

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	1-22
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	22
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) ----- -/--	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

14 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/EP2008/005184

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	<p>WO 2007/134771 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; WOLF AUREL [DE]; MLECZKO LESLAW [DE]; S) 29 November 2007 (2007-11-29) the whole document</p> <p>-----</p>	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/005184

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005063616 A	14-07-2005	CN 1898152 A DE 10361519 A1 EP 1699734 A1 JP 2007515372 T KR 20060126736 A US 2008233043 A1	17-01-2007 28-07-2005 13-09-2006 14-06-2007 08-12-2006 25-09-2008
WO 0154806 A	02-08-2001	AT 285842 T AU 2864201 A DE 60108071 D1 DE 60108071 T2 EP 1251951 A1 ES 2234848 T3 JP 2003520673 T	15-01-2005 07-08-2001 03-02-2005 02-06-2005 30-10-2002 01-07-2005 08-07-2003
WO 2007134771 A	29-11-2007	DE 102007020140 A1 US 2007274901 A1	29-11-2007 29-11-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/005184

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

Recherchierter 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 ----- --/--	1-22

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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

14. Oktober 2008

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

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/EP2008/005184

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	22
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)	1-21
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 -----	1-22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/005184

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
		JP 2003520673 T	08-07-2003
WO 2007134771 A	29-11-2007	DE 102007020140 A1	29-11-2007
		US 2007274901 A1	29-11-2007