

**(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**  
**4. September 2003 (04.09.2003)**

**PCT**

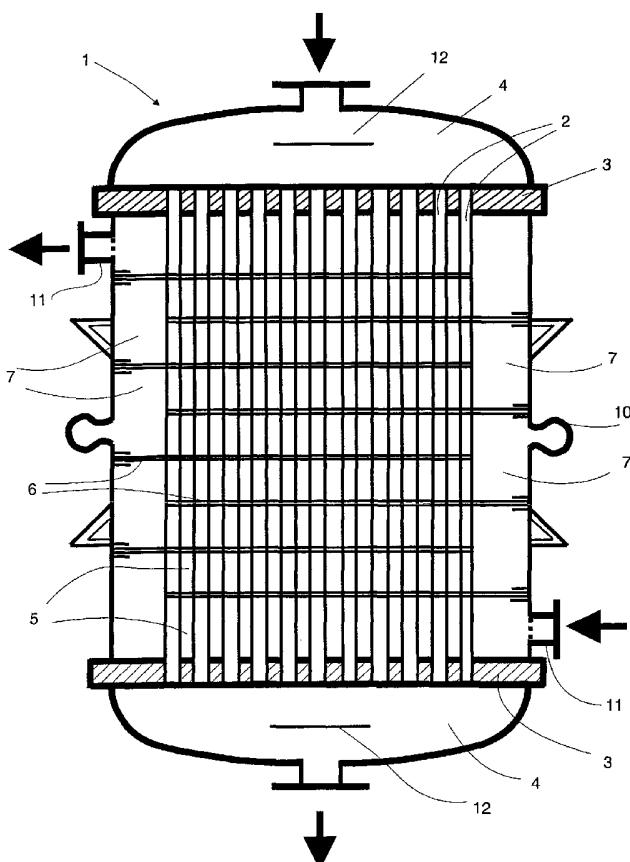
**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer**  
**WO 03/072237 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:** **B01J 8/00**, 8/06, 19/00, 12/00, C01B 31/28
- (21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP03/01372
- (22) Internationales Anmeldedatum:** 12. Februar 2003 (12.02.2003)
- (25) Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:**  
102 08 398.3 27. Februar 2002 (27.02.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und**  
**(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):** **OLBERT, Gerhard** [DE/DE]; Frankenweg 11, 69221 Dossenheim (DE). **MATTKE, Torsten** [DE/DE]; Talweide 12, 67251 Freinsheim (DE). **VANDERWAEREN, Luc** [BE/BE]; Molenwijk 49, B-2260 Westerlo (BE). **NEVEJANS, Filip** [BE/BE]; Aststraat 32, B-9170 St. Gillis-Waas (BE). **HAMMENECKER, Jan** [BE/BE]; Hoogstraat 37, B-2870 Puurs (BE).

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

**(54) Title:** REACTOR AND METHOD FOR PRODUCING PHOSGENE

**(54) Bezeichnung:** REAKTOR UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PHOSGEN



(4) an beiden Enden des Reaktors (1), sowie mit senkrecht zur Reaktorlängsrichtung im Zwischenraum

**(57) Abstract:** The invention relates to a reactor (1) for producing phosgene involving the gas-phase reaction of carbon monoxide and chlorine in the presence of a fixed-bed catalyst. The inventive reactor comprises a bundle of parallel contact tubes (2), which extend in the longitudinal direction of the reactor and whose ends are fixed in tube bases (3), and the reactor (1) has a cap (4) at both ends thereof. The reactor also comprises baffle plates (6), which are placed in the space between the contact tubes (2) while extending perpendicular to the longitudinal direction of the reactor and which do not obstruct passage openings (7) on the reactor inner wall, said passage openings being located opposite one another in an alternating manner. The contact tubes (2) are filled with the fixed-bed catalyst, the gaseous reaction mixture is guided from one reactor end while passing through a cap (4) and the contact tubes (2), and is withdrawn from the opposite reactor end while passing through the second cap (4). A liquid heat exchange medium is guided through the space (5) between the contact tubes (2), and the reactor (1) is free from tubes in the area of the passage openings (7).

**(57) Zusammenfassung:** Es wird ein Reaktor (1) zur Herstellung von Phosgen durch Gasphasenreaktion von Kohlenmonoxid und Chlor in Gegenwart eines Feststoffkatalysators vorgeschlagen, mit einem Bündel von parallel zueinander, in Reaktorlängsrichtung angeordneten Kontaktrohren (2), die an ihren Enden in Rohrböden (3) befestigt sind, mit je einer Haube (4) an beiden Enden des Reaktors (1), sowie mit senkrecht zur Reaktorlängsrichtung im Zwischenraum

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

**WO 03/072237 A1**



(74) **Anwalt:** ISENBRUCK, Günter; Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

---

(5) zwischen den Kontaktrohren (2) angeordneten Umlenkblechen (6), die alternierend einander gegenüberliegende Durchtrittsöffnungen (7) an der Reaktorinnenwand freilassen, wobei die Kontaktrohre (2) mit dem Feststoffkatalysator gefüllt sind, das gasförmige Reaktionsgemisch von einem Reaktorende über eine Haube (4) durch die Kontaktrohre (2) geleitet und vom entgegengesetzten Reaktorende über die zweite Haube (4) abgezogen und durch den Zwischenraum (5) zwischen den Kontaktrohren (2) ein flüssiges Wärmetauschmittel geleitet wird, und wobei der Reaktor (1) im Bereich der Durchtrittsöffnungen (7) unberohrt ist.

---

## Reaktor und Verfahren zur Herstellung von Phosgen

---

5

Die Erfindung betrifft einen Reaktor zur Herstellung von Phosgen durch Gasphasenreaktion von Kohlenmonoxid und Chlor in Gegenwart eines Feststoffkatalysators eine Vorrichtung, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Phosgen unter Verwendung des Reaktors oder der Vorrichtung.

10

Phosgen wird großtechnisch in einer katalytischen Gasphasenreaktion von Kohlenmonoxid und Chlor in Gegenwart eines Feststoffkatalysators, bevorzugt Aktivkohle hergestellt. Die Reaktion ist stark exotherm, die Bildungsenthalpie beträgt -107,6 kJ/mol. Die Reaktion wird in der Regel in einem Rohrbündelreaktor nach dem in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Vol. A 19, Seite 413 bis 414 beschriebenen Verfahren, hergestellt. Danach wird der körnige Katalysator, mit einer Korngröße im Bereich von 3 bis 5 mm, in Rohren mit einem Innendurchmesser zwischen 50 und 70 mm eingesetzt. Bei 40 bis 50°C springt die Reaktion an, die Temperatur steigt in den Rohren bis auf etwa 580°C und fällt dann wieder ab. Kohlenmonoxid wird in geringem Überschuss eingesetzt, um zu gewährleisten, dass das gesamte Chlor umgesetzt wird und um chlorfreies Phosgen zu erhalten. Die Reaktion kann drucklos oder unter Druck durchgeführt werden, häufig bei 2 bis 5 bar, um das Phosgen bereits mit Kühlwasser kondensieren zu können.

15

Phosgen ist ein wichtiger Hilfsstoff bei der Herstellung von Zwischen- und Endprodukten in nahezu allen Zweigen der Chemie. Das mengenmäßig größte Verwendungsgebiet ist die Herstellung von Diisocyanaten für die Polyurethanchemie, insbesondere von Toluylendiisocyanat und von 4,4-Diisocyanat-diphenylmethan.

20

Zur besseren Abführung der Reaktionswärme über das zwischen den Kontaktrohren zirkulierende Wärmetauschmittel werden Umlenkbleche zwischen den Kontaktrohren eingebaut, die eine Queranströmung der Kontaktrohre durch das Wärmetauschmittel bewirken.

25

Bekannte Rohrbündelreaktoren für die Herstellung von Phosgen sind zwecks maximaler Raumausnutzung im Reaktorinnenraum vollständig berohrt. Sie weisen Umlenkbleche zwischen den Kontaktrohren auf, die relativ kurz gehalten sind, d.h. sie reichen im Um-

lenkbereich nicht bis zur Reaktorinnenwand, sondern lassen jeweils einen Anteil von etwa 25 bis 30 % des gesamten Reaktorquerschnitts frei, um den Druckabfall des Wärmetauschmittels und somit die Betriebskosten für die Umwälzpumpe des Wärmetauschmittels zu begrenzen. Im Umlenkbereich ändert sich das Strömungsprofil des Wärmetauschmittels 5 um die Kontaktrohre von Queranströmung auf Längsanströmung. Die Kontaktrohre werden schlechter gekühlt, und in der Folge treten an den Kontaktrohren im Umlenkbereich Korrosionsprobleme auf.

Demgegenüber war es Aufgabe der Erfindung, die Korrosionsprobleme an den Kontaktrohren im Umlenkbereich zu vermeiden und einen Reaktor zur Herstellung von Phosgen 10 zur Verfügung zu stellen, der eine erhöhte spezifische Querschnittsbelastung ermöglicht und somit eine höhere Kapazität aufweist.

Die Lösung geht aus von einem Reaktor zur Herstellung von Phosgen durch Gasphasenreaktion 15 von Kohlenmonoxid und Chlor in Gegenwart eines Feststoffkatalysators, mit einem Bündel von parallel zueinander, in Reaktorlängsrichtung angeordneten Kontaktrohren, die an ihren Enden in Rohrböden befestigt sind, mit je einer Haube an beiden Enden des Reaktors, sowie mit senkrecht zur Reaktorlängsrichtung im Zwischenraum zwischen den Kontaktrohren angeordneten Umlenkleichen, die alternierend einander gegenüberliegende Durchtrittsöffnungen 20 an der Reaktorinnenwand freilassen, wobei die Kontaktrohre mit dem Feststoffkatalysator befüllt sind, das gasförmige Reaktionsgemisch von einem Reaktorende über eine Haube durch die Kontaktrohre geleitet und vom entgegengesetzten Reaktorende über die zweite Haube abgezogen und durch den Zwischenraum um die Kontaktrohre ein flüssiges Wärmetauschmittel geleitet wird.

25 Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor im Bereich der Durchtrittsöffnungen unberohrt ist.

Der Begriff Durchtrittsöffnung bezeichnet vorliegend den Bereich zwischen dem freien 30 Ende eines Umlenkleches und der Reaktorinnenwand.

Es wurde gefunden, dass durch die erfindungsgemäße Freilassung des Reaktorinnenraums im Bereich der Durchtrittsöffnungen die Kapazität eines Reaktors zur Herstellung von Phosgen bei unverändertem Volumen des Innenraums und erhöhter Kühlmittelmenge um 35 den Faktor 1,5 bis 2,0 gegenüber einem vollberohnten Reaktor erhöht werden kann, obwohl eine niedrigere Gesamtzahl von Kontaktrohren im Reaktor untergebracht ist.

- Es wurde darüber hinaus gefunden, dass der erfindungsgemäße Reaktor zur Herstellung von Phosgen durch Gasphasenreaktion von Kohlenmonoxid und Chlor in Gegenwart eines Feststoffkatalysators auch ohne Kompensatoren zum Ausgleich von thermischen Spannungen im Reaktormantel gebaut werden kann: es wurde gefunden, dass die durch die exotherme Reaktion bedingte Temperaturerhöhung der Kontaktrohrwände nur in Teilbereichen derselben auftritt, daher über die Länge der Kontaktrohre weitgehend aufgefangen werden kann und nur noch geringe Spannungen in den Schweißnähten der Kontaktrohreinschweißungen an den Rohrböden bewirkt. Dieser Effekt nimmt mit zunehmender Länge der Kontaktrohre zu, insbesondere ab einer Länge der Kontaktrohre größer als 2,5 m. In dem auf Kompensatoren am Reaktormantel verzichtet wird, wird der Reaktor insgesamt steifer, und daher können die Rohrböden mit geringerer Dicke ausgelegt werden. Dies führt in vorteilhafter Weise zu leichteren Apparaten und darüber hinaus wird bei unveränderter Gesamtlänge des Apparates die für die Unterbringung der Katalysatorfüllung nutzbare Länge der Kontaktrohre größer, mit entsprechender Laufzeitverlängerung des Reaktors. So ist beispielsweise eine Verlängerung der Katalysatorfüllung um etwa 40 cm realisierbar, mit der Folge einer Laufzeitverlängerung des Reaktors in der Größenordnung von einem Jahr. Darüber hinaus wird der Reaktor ohne Kompensator preiswerter.
- Der erfindungsgemäße Reaktor ist bezüglich seiner Geometrie grundsätzlich nicht eingeschränkt. Bevorzugt ist er zylinderförmig ausgebildet, möglich sind jedoch auch Formen mit beispielsweise quadratischem oder rechteckigem Querschnitt.
- Im Reaktor ist ein Bündel, das heißt eine Vielzahl von Kontaktrohren parallel zueinander in Reaktorlängsrichtung angeordnet. Die Anzahl der Kontaktrohre liegt bevorzugt im Bereich von 100 bis 10000, insbesondere von 1000 bis 3500.
- Die Kontaktrohre sind aus einem korrosionsfesten Material, beispielsweise Edelstahl, bevorzugt Duplexstahl 1.4462, Edelstahl 1.4571 oder Edelstahl 1.4541 gebildet. Bevorzugt ist der gesamte Reaktor aus den vorerwähnten Werkstoffen, insbesondere aus Duplex- oder Edelstahl gebildet.
- Jedes Kontaktrohr weist bevorzugt eine Wandstärke im Bereich von 2,0 bis 4,0 mm, insbesondere von 2,5 bis 3,0 mm, und einen Rohrinnendurchmesser im Bereich von 20 bis 90 mm, bevorzugt im Bereich von 30 bis 35 mm auf.

Die Kontaktrohre weisen bevorzugt eine Länge im Bereich von 1,5 bis 6,0 m, insbesondere im Bereich von 2,0 bis 3,5 m, auf.

Die Kontaktrohre sind bevorzugt derart im Reaktorinnenraum angeordnet, dass das Verhältnis zwischen dem Abstand der Mittelpunkte unmittelbar benachbarter Kontaktrohre und dem Außendurchmesser der Kontaktrohre im Bereich von 1,15 bis 1,4, bevorzugt im Bereich von 1,2 bis 1,3 liegt und dass die Kontaktrohre in Dreiecksteilung im Reaktor angeordnet sind.

- 10 Die Kontaktrohre sind an beiden Enden in Rohrböden flüssigkeitsdicht befestigt, bevorzugt verschweißt. Die Rohrböden bestehen ebenfalls aus einem korrosionsfesten Material, bevorzugt Edelstahl, insbesondere Duplexstahl, besonders bevorzugt aus dem selben Material wie die Kontaktrohre.
- 15 Der Innendurchmesser des Reaktors beträgt, sofern es sich um einen zylinderförmigen Apparat handelt, 0,5 bis 6,0 m, bevorzugt 1,0 bis 3,0 m.

Beide Reaktorenden sind nach außen durch Hauben begrenzt. Durch eine Haube erfolgt die Zuführung des Reaktionsgemisches zu den Kontaktrohren, durch die Haube am anderen Ende des Reaktors wird der Produktstrom abgezogen.

In den Hauben sind bevorzugt Gasverteiler zur Vergleichmäßigung des Gasstromes angeordnet, beispielsweise in Form einer Platte, insbesondere einer perforierten Platte.

- 25 Im Zwischenraum zwischen den Kontaktrohren sind senkrecht zur Reaktorlängsrichtung Umlenkbleche angeordnet, die alternierend einander gegenüberliegende Durchtrittsöffnungen an der Reaktorinnenwand freilassen. Die Umlenkbleche bewirken eine Umlenkung des im Reaktorinnenraum, im Zwischenraum zwischen den Kontaktrohren zirkulierenden Wärmetauschmittels, dergestalt, dass die Kontaktrohre vom Wärmetauschmittel quer angeströmt werden, wodurch die Wärmeabführung verbessert wird. Um diese vorteilhafte Queranströmung der Kontaktrohre zu erreichen, müssen die Umlenkbleche alternierend an die einander gegenüberliegenden Seiten der Reaktorinnenwand Durchtrittsöffnungen für das Wärmetauschmittel freilassen.
- 35 Die Anzahl der Umlenkbleche beträgt bevorzugt etwa 6 bis 21. Vorzugsweise sind sie äquidistant zu einander angeordnet, besonders bevorzugt ist jedoch die unterste und die

oberste Umlenkscheibe jeweils vom Rohrboden weiter entfernt als der Abstand zweier aufeinanderfolgende Umlenkscheiben zueinander, bevorzugt um etwa das 1,5-fache.

Die Form der freigelassenen Durchtrittsöffnungen ist grundsätzlich beliebig. Für den Fall eines zylindrischen Reaktors sind sie bevorzugt kreissegmentförmig.

Bevorzugt lassen alle Umlenkbleche jeweils gleiche Durchtrittsöffnungen frei.

Die Fläche jeder Durchtrittsöffnung beträgt bevorzugt 5 bis 20 %, insbesondere 8 bis 14 % des Reaktorquerschnitts.

Bevorzugt sind die Umlenkbleche nicht dichtend um die Kontaktrohre angeordnet, und lassen eine Leckageströmung von bis zu 40 Vol.-% des Gesamtstroms des Wärmetauschmittels zu. Hierzu sind zwischen den Kontaktrohren und Umlenkblechen Spalte im Bereich von 0,1 bis 0,6 mm, bevorzugt von 0,2 bis 0,3 mm vorgesehen.

Es ist vorteilhaft, die Umlenkbleche mit Ausnahme der Bereiche der Durchtrittsöffnungen zur Reaktorinnenwand hin flüssigkeitsdicht zu gestalten, so dass dort kein zusätzlicher Leckagestrom auftritt.

Die Umlenkbleche werden aus einem korrosionsfesten Material, bevorzugt Edelstahl, insbesondere Duplexstahl, bevorzugt in einer Dicke von 8 bis 30 mm, bevorzugt von 10 bis 20 mm, gebildet.

Die Kontaktrohre sind mit einem Feststoffkatalysator, bevorzugt Aktivkohle, gefüllt. Die Katalysatorschüttung in den Kontaktrohren weist bevorzugt ein Lückenvolumen von 0,33 bis 0,5, insbesondere von 0,33 bis 0,40, auf.

Bevorzugt sind in beiden Rohrböden Entlüftungs- und/oder Ablaufbohrungen vorgesehen, insbesondere an mehreren, bevorzugt an 2 bis 4, symmetrisch über den Reaktorquerschnitt verteilten Stellen, deren Öffnungen nach außen bevorzugt in auf der Reaktoraußenwand aufgeschweißten Halbschalen münden.

Zum Ausgleich von thermischen Ausdehnungen ist im Reaktormantel vorteilhaft ein Komensator vorgesehen.

Die Zu- und Abführung des Wärmetauschmittels in bzw. aus dem Zwischenraum zwischen den Kontaktrohren erfolgt bevorzugt über Stutzen oder Teilringkanäle am Reaktormantel, die Öffnungen zum Reaktorinnenraum aufweisen, bevorzugt mit kreisförmigem oder rechteckigem Querschnitt und mit einem Öffnungsverhältnis im Bereich von 5 bis 50 %, 5 bevorzugt von 15 bis 30 %.

Es ist bevorzugt, den Reaktor in Bezug auf eine Querschnittsebene in der Reaktormitte symmetrisch auszubilden. Gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform weist somit ein aufrechtstehender Reaktor jeweils einen identischen unteren und oberen Teil auf. Darunter 10 wird auch verstanden, dass alle Anschlüsse sowie die Reaktorpratzen, die der Reaktorabstützung dienen, symmetrisch ausgebildet sind. Der Katalysator wird, je nach Reaktionsfortschritt, als Folge der Wanderung der Hot-Spot-Zone unterschiedlich verbraucht. Analog werden die Kontaktrohre in unterschiedlichen Bereichen verschieden beansprucht, mit stärkster Beanspruchung im Bereich der Hot-Spot-Zone. In dieser Hot-Spot-Zone kommt 15 es zuerst zum Abtrag der Innenwand der Kontaktrohre und zur Gefahr, dass die Kontaktrohre undicht werden. Bei Undichte muss der gesamte Reaktor von Katalysatorfüllung und Wärmetauschmittel entleert und die entleerte Katalysatorfüllung mehrere Tage lang mit Stickstoff gespült werden. Das oder die undichten Rohre müssen ausgewechselt und neu 20 mit Katalysator befüllt werden. Dieser Gefahr kann durch die oben beschriebene symmetrische Ausführungsform vorgebeugt werden, bei der es möglich ist, den Reaktor rechtzeitig vor dem Erreichen eines bestimmten kritischen Abtrages zu drehen, wobei dann der Hot-Spot-Bereich auf einen zuvor weniger beanspruchten Teil der Kontaktrohre trifft. Dadurch lässt sich die Betriebszeit des Reaktors beträchtlich steigern, häufig verdoppeln.

25 In einer vorteilhaften Ausführungsform ist der erfindungsgemäße Reaktor mehrzonig, insbesondere zwei- oder dreizonig, mit unterschiedlicher Temperierung der Zonen, ausgebildet. Besonders bevorzugt ist die Ausbildung als Zweizonen-Reaktor. Diese Ausführungsform kann besonders vorteilhaft eingesetzt werden, wenn für die Reaktion zu Phosgen von weitgehend von Brom befreitem Chlor ausgegangen wird. Dabei wurde beobachtet, dass 30 die Bildungsreaktion des Phosgens langsamer verläuft, als beim Einsatz von mit Brom verunreinigtem Chlor. Ursache hierfür könnte eine Radikalbildung von Brom mit Aktivkohle sein, die die Reaktion mit Chlor beschleunigt. Verläuft die Bildungsreaktion von Phosgen langsamer, beispielsweise wegen des Einsatzes von weitgehend von Brom gereinigtem Chlor, so wäre es grundsätzlich möglich, durch Anhebung der Wärmetauschmittel-eintrittstemperatur den Gesamtumsatz zu Phosgen zu erhöhen. Dies ist jedoch nur begrenzt 35 möglich, da das flüssige Wärmetauschmittel an der Außenwand der Kontaktrohre sieden

kann und somit kein eindeutiger Wärmeübergang und keine eindeutige Reaktionsführung gewährleistet ist.

Daher wird eine vorteilhafte Ausführungsform als Zweizonen-Reaktor zur Verfügung gestellt, mit unterschiedlicher Temperierung der beiden Zonen und zwar mit einer stärkeren Kühlung in der ersten Zone in Strömungsrichtung des Reaktionsgemisches, dem Hauptreaktionsbereich und mit einer schwächeren Kühlung in der zweiten Zone, im Nachreaktionsbereich bzw. im Bereich, in dem der Restumsatz erfolgt. In der ersten Zone wird vorzugsweise mit kälterem Wärmetauschermittel temperiert gegenüber der zweiten Zone.

10

Die beiden Zonen sind im Zwischenraum zwischen den Kontaktrohren durch ein Trennblech voneinander flüssigkeitsdicht getrennt, dergestalt, dass das Wärmetauschermittel innerhalb des Reaktors nicht aus einer Zone in die andere strömen kann. Die Kontaktrohre sind in den Trennblechen dichtend eingewalzt oder hydraulisch aufgeweitet. Das Trennblech wird vorteilhaft mit einer Dicke im Bereich von 15 bis 60 mm, bevorzugt von 30 bis 50 mm ausgebildet.

Für die Ausbildung von Drei- oder Mehrzonen-Reaktoren sind entsprechend zwei oder mehrere Trennbleche zur Abtrennung der einzelnen Zonen voneinander vorzusehen.

20

Zum Ausgleich von thermischen Spannungen ist vorteilhaft in jeder Reaktionszone am Reaktormantel jeweils ein Kompensator vorzusehen.

25

Die Aufteilung von Zone 1 zu Zone 2 kann, für den Fall des Zweizonen-Reaktors, in einem Verhältnis im Bereich von 1 : 1 bis 3 : 1, vorteilhaft im Verhältnis 2 : 1 erfolgen.

Die Gesamtlänge der Kontaktrohre eines Zweizonen-Reaktors liegt häufig im Bereich zwischen 2,5 und 6,0 m, bevorzugt im Bereich zwischen 3,0 und 4,0 m.

30

Der Reaktionsfortschritt lässt sich an der Austrittstemperatur des Wärmetauschermittels aus der zweiten Zone erkennen. Steigt die Temperatur dort merklich an, ist dies ein Zeichen, dass die Reaktionsfront in den unteren Bereich des Reaktors wandert.

35

Für die zweite Zone ist ein geringerer Volumenstrom an Wärmetauschermittel gegenüber der ersten Zone erforderlich. Der aus der zweiten Zone austretende Wärmetauschermittelstrom kann mit dem in die erste Zone eintretenden Wärmetauschermittelstrom zusammengeführt

werden, so dass durch die erste Zone ein größerer Gesamtstrom an Wärmetauschmittel fließt.

Die Umlenkbereiche für das Wärmetauschmittel sind vorzugsweise in allen Zonen des

5 Zwei-, Drei- oder Mehrzonen-Reaktors unberohrt.

Bevorzugt ist in mindestens einem der Kontaktrohre eine Hülse zur Aufnahme eines Multi-

Thermoelementes mit zwei oder mehreren Temperaturmesspunkten angeordnet, die unterhalb des Reaktors mündet. Die Hülse wird über einen Stutzen durch die untere Haube des

10 Reaktors geführt. Die Anordnung im unteren Kontaktrohrbereich ist aufgrund der niedrigeren Reaktionstemperatur in diesem Bereich vorteilhaft. In der Regel ist die Temperatur im oberen Kontaktrohrbereich eines Phosgenreaktors höher, mit entsprechend stärkerer Belastung der Werkstoffe durch das aggressive, Phosgen und Chlor umfassende Reaktionsgemisch.

Wird die Hülse dagegen, wie vorgeschlagen, im unteren Kontaktrohrbereich angeordnet, so ist die Belastung für den Werkstoff der Hülse, aufgrund der dort niedrigeren Temperaturen, geringer. Das Multi-Thermoelement ist bevorzugt fest verdrahtet und weist

zwei oder mehrere, bevorzugt bis zu 10, vorzugsweise regelmäßig beabstandete Temperaturmesspunkte auf. Durch die Temperaturmessung kann der Reaktionsfortschritt überwacht

werden und Messwerte gewonnen werden, die Rückschlüsse auf die Katalysatoraktivität und den geeigneten Zeitpunkt zum Auswechseln desselben erlauben.

20

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur Herstellung von Phosgen durch

Gasphasenreaktion von Kohlenmonoxid und Chlor in Gegenwart eines Feststoffkatalysators, gebildet aus zwei oder mehreren wie vorstehend beschriebenen Reaktoren, die hintereinander geschaltet sind und wobei bevorzugt im Verbindungsteil zwischen der unteren

25 Haube des oberen Reaktors und der oberen Haube des unteren Reaktors eine Konzentrationsmessstelle für den Restchlor-Gehalt und/oder eine Temperaturmessstelle vorgesehen ist.

30 Vorzugsweise sind zwei Reaktoren hintereinander geschaltet und der zweite Reaktor weist

Kontaktrohre mit größerem Rohrinnendurchmesser gegenüber dem ersten Reaktor auf, insbesondere mit einem Rohrinnendurchmesser im Bereich von 20 bis 110 mm, vorzugsweise im Bereich von 60 bis 90 mm.

35 In einer weiteren Ausführungsform ist es möglich, zwei oder mehrere Reaktoren unmittelbar hintereinander zu schalten, unter Verzicht auf dazwischen angeordnete Hauben. Bevor-

zugt werden zwei Reaktoren unmittelbar hintereinander geschaltet. Die aneinander angrenzenden Rohrböden, das heißt der untere Rohrboden des ersten Reaktors und der obere Rohrboden des zweiten Reaktors sind vorteilhaft mittels Distanzhaltern beabstandet miteinander verbunden, um eine Quervermischung des aus den Kontaktrohren des ersten Reaktors austretenden Reaktionsgemisches vor Eintritt desselben in den zweiten Reaktor zu ermöglichen.

Vorteilhaft kann ein wie vorstehend beschriebener Reaktor oder eine Vorrichtung von einer Sicherheitskammer umschlossen sein. Dabei ist es bevorzugt, den zweiten und/oder die weiteren Reaktoren gegenüber dem davor angeordneten Reaktor mit kleinerem Außenmaß auszubilden, wodurch dieselben leichter ausgetauscht werden können.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Phosgen durch Gasphasenreaktion von Kohlenmonoxid und Chlor in Gegenwart eines Feststoffkatalysators in einem wie vorstehend beschriebenen Reaktor.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird bevorzugt als flüssiges Wärmetauschmittel Wasser, wässrige Natriumhydroxidlösung, oder ein oder mehrere, bevorzugt chlorierte, Kohlenwasserstoffe, insbesondere Monochlorbenzol, eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist bezüglich der Stromführung von gasförmigem Reaktionsgemisch und Wärmetauschmittel nicht eingeschränkt; es ist gleichermaßen möglich, das gasförmige Reaktionsgemisch und das flüssige Wärmetauschmittel im Kreuzgegenstrom oder im Kreuzgleichstrom durch den Reaktor zu führen. Hierbei kann das gasförmige Reaktionsgemisch gleichermaßen von oben wie auch von unten über die Hauben durch die Kontaktrohre des Reaktors geleitet werden.

Der in die Kontaktrohre eingebrachte Katalysator ist bevorzugt Aktivkohle, insbesondere in Form von Kugeln, Kegeln, Zylindern, Stränglingen, Ringen oder Tabletten. Besonders bevorzugt ist der der Zuführung des gasförmigen Reaktionsgemisches zugewandte Bereich der Kontaktrohre auf eine Länge von 5 bis 20 %, bevorzugt auf eine Länge von 3 bis 10 %, der Gesamtrohrlänge der Kontaktrohre mit einem Inertmaterial gefüllt.

Bevorzugt kann in die Kontaktrohre ein zumindest teilweise offenporiger Kohlenstoffschaum als Katalysator eingebracht werden. Derartige Katalysatoren sind besonders vorteilhaft aufgrund der sehr großen inneren Oberfläche.

Die Kontaktrohre werden bevorzugt, insbesondere durch ihre Anordnung im Reaktorinnenraum, dergestalt ausgelegt, dass ihr wärmetauschmittelseitiger Wärmeübergangskoeffizient im Bereich von 500 bis 2000 W/m<sup>2</sup>/K, insbesondere im Bereich von 1000 bis  
5 1500 W/m<sup>2</sup>/K, liegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in der Weise durchgeführt, dass man Kohlenmonoxid und Chlor in einem Molverhältnis im Bereich von 1,01 bis 1,10, insbesondere in einem Bereich von 1,03 bis 1,06 von oben oder von unten durch die Kontaktrohre leitet, wobei die Längsachse des Reaktors vertikal ausgerichtet ist.  
10

Im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt der Druck im Reaktor bevorzugt 2 bis 10 bar absolut, insbesondere 3 bis 5 bar absolut.

- 15 Die Querschnittsbelastung des Reaktors beträgt bevorzugt 0,5 bis 4 kg Phosgen pro sec. und pro m<sup>2</sup> angeströmte Reaktionsrohrquerschnittsfläche, insbesondere 1,5 bis 3 kg Phosgen pro sec. und m<sup>2</sup> angeströmte Reaktionsrohrquerschnittsfläche. Die Querschnittsbelastung ist somit gegenüber herkömmlichen Phosgenreaktoren erhöht.
- 20 Die Erfindung wird im Folgenden anhand einer Zeichnung sowie von Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Es zeigen im Einzelnen:

- 25 Figur 1 eine erste bevorzugte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Reaktors im Längsschnitt mit Kreuzgegenstromführung von Reaktionsgemisch und Wärmetauschmittel,
- 30 Figur 2 eine weitere bevorzugte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Reaktors im Längsschnitt, wobei Reaktionsgemisch und Wärmetauschmittel im Kreuzgleichstrom geführt werden und die Kontaktrohre im Eintrittsbereich des Reaktionsgemisches mit einem Inertmaterial befüllt sind,
- 35 Figur 3 einen Querschnitt in der Ebene A-A durch einen in Fig. 1 oder Fig. 2 dargestellten erfindungsgemäßen Reaktor,

- Figur 4 einen Teilbereich des Querschnitts aus Fig. 3,
- Fig. 5 bis 7 jeweils Teilbereiche der Längsschnittdarstellungen in Fig. 1 oder Fig. 2,
- 5 Fig. 8 eine bevorzugte Ausführungsform eines Zweizonen-Reaktors,
- Fig. 9 eine Detaildarstellung des Reaktors aus Fig. 8,
- Fig. 10 eine bevorzugte Ausführungsform eines Dreizonen-Reaktors,
- 10 Fig. 11 eine bevorzugte Ausführungsform von zwei unmittelbar übereinander angeordneten Reaktoren, wobei beide Reaktoren im Umlenkbereich des Wärmetauschmittels unberohrt sind,
- 15 Fig. 12 eine weitere bevorzugte Ausführungsform von zwei unmittelbar übereinander angeordneten Reaktoren, wobei der zweite Reaktor voll berohrt ist,
- Figur 13 eine Vorrichtung mit zwei hintereinander geschalteten Reaktoren und
- 20 Figur 14 einen Ausschnitt aus Figur 13 mit einer Hülse zur Aufnahme eines Thermoelementes.

In den Figuren bezeichnen gleiche Bezugsziffern gleiche oder entsprechende Merkmale.

25 Figur 1 stellt eine bevorzugte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Reaktors 1 im Längsschnitt dar, mit einem Bündel von Kontaktrohren 2, die parallel zueinander in Längsrichtung des Reaktors 1 in Rohrböden 3 abdichtend befestigt sind, mit Hauben 4 an beiden Enden des Reaktors 1, und mit bevorzugt darin angeordneten Gasverteilern 12. Im Zwischenraum 5 zwischen den Kontaktrohren 2, der vom flüssigen Wärmetauschittel durchströmt wird, sind Umlenkleche 6 senkrecht zur Reaktorlängsrichtung angeordnet, die alternierend einander gegenüberliegende Durchtrittsöffnungen 7 an der Reaktorinnenwand freilassen.

35 Für die Zu- und Abführung des Wärmetauschmittels sind Stutzen oder Teilringkanäle 11 vorgesehen. Zum Ausgleich von thermischen Spannungen ist ein Kompensator 10 am Reaktormantel vorgesehen.

Die in Fig. 2 dargestellte weitere bevorzugte Ausführungsform unterscheidet sich von der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform durch die Stromführung von Reaktionsgemisch und Wärmetauschermittel (Kreuzgleichstrom).

5

Bevorzugt sind, wie in Fig. 2 dargestellt, die Kontaktrohre 2 im Eintrittsbereich des gasförmigen Reaktionsgemisches mit einem Inertmaterial gefüllt.

10  
10

Die Querschnittsdarstellung in Fig. 3 verdeutlicht die bevorzugt kreissegmentförmige Ausbildung der von den Umlenkblechen 6 freigelassenen Durchtrittsöffnungen 7 im Bereich der Reaktorinnenwand.

15

Fig. 4 verdeutlicht die bevorzugte Anordnung der Kontaktrohre 2 in Dreiecksteilung, das heißt mit jeweils gleichem Abstand  $t$  der Mittelpunkte unmittelbar benachbarter Kontaktrohre zueinander.

Der Ausschnitt in Fig. 5 verdeutlicht die bevorzugte Ausbildung von Spalten 8 zwischen Kontaktrohren 2 und Umlenkblechen 6.

20

Fig. 6 zeigt die bevorzugte Anordnung von Entlüftungs- und/oder Ablaufbohrungen 9 im Rohrboden 3 nach außen. Die Mündung der Entlüftungs- und/oder Ablaufbohrungen nach außen ist bevorzugt, wie in Fig. 6 dargestellt, mit einer aufgeschweißten Halbschale als Sammler bedeckt.

25

Der Ausschnitt in Fig. 7 verdeutlicht eine andere Art der Entlüftung, mittels Entlüftungsstutzen 13. Dazu wird in dem Reaktormantel ein Loch gebohrt und ein Stutzen angegeschweißt, bevorzugt ca. 20 mm unterhalb des Rohrbodens.

30

Der in Fig. 8 im Längsschnitt dargestellte Reaktor weist ein Trennblech 14 auf, durch das der Zwischenraum 5 zwischen den Kontaktrohren 2 in eine erste, obere Zone und eine zweite, untere Zone flüssigkeitsdicht getrennt wird. Aus der Fig. ist zu erkennen, dass, in einer bevorzugten Verfahrensführung, ein Teilstrom des aus der zweiten Zone austretenden Wärmetauschermittels dem der ersten Zone zugeführten Wärmetauschermittelstrom zugeschmiert werden kann.

35

Fig. 9 zeigt ein Detail des in Fig. 8 dargestellten Reaktors, und zwar die flüssigkeitsdichte Einwalzung oder hydraulische Rohraufweitung des Kontaktrohrs 2 in das Trennblech 14, wodurch der Spalt 15 zwischen Kontaktrohr 2 und Trennblech 14 verschlossen wird.

5 Fig. 10 zeigt eine weitere bevorzugte Ausführungsform eines Reaktors 1 mit drei durch Trennbleche 14 flüssigkeitsdicht voneinander getrennten Zonen.

10 Fig. 11 zeigt eine Anordnung von zwei unmittelbar hintereinandergeschalteten Reaktoren, wobei auf die untere Haube des oberen Reaktors und auf die obere Haube des unteren Reaktors verzichtet wurde. Zwischen dem unteren Rohrboden des oberen Reaktors und dem oberen Rohrboden des unteren Reaktors ist ein Distanzhalter 16 vorgesehen. Beide Reaktoren sind jeweils im Umlenkbereich für das Wärmetauschermittel unberohrt.

15 Die in Fig. 12 dargestellte Ausführungsform unterscheidet sich von der vorhergehenden dadurch, dass der zweite Reaktor voll berohrt ist, das heißt auch im Umlenkbereich für das Wärmetauschermittel mit Kontaktrohren ausgestattet ist.

20 Figur 13 zeigt eine Vorrichtung mit zwei hintereinander geschalteten Reaktoren 1 mit einer Hülse 17, die über die untere Haube 4 des ersten Reaktors 1 nach außen mündet und die der Aufnahme eines Multi-Thermoelementes 18 dient. Im Verbindungsteil zwischen den beiden Reaktoren 1 ist eine Konzentrationsmessstelle 19 für den Rest-Chlorgehalt sowie eine Temperaturmessstelle 20 vorgesehen.

25 Der Ausschnitt in Figur 14 verdeutlicht die Anordnung des Multi-Thermoelementes 18 mit mehreren Temperaturmesspunkten in der Hülse 17, die über den Stutzen 22 in der unteren Haube 4 des Reaktors 1 nach außen mündet. Die Detaildarstellung in Figur 14 verdeutlicht darüber hinaus die Auflage 21 für den Katalysator im Kontaktrohr 2.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert:

30

Durch die Kontaktrohre eines zylindrischen Rohrbündelreaktors mit 1256 Kontaktrohren, mit jeweils einer Rohrlänge von 3000 mm, einem Rohrinnendurchmesser von 39,3 mm und einer Wandstärke von 2,6 mm, die im Bereich der Zuführung des Reaktionsgemisches auf einer Länge von 200 mm mit einem inerten keramischen Material und anschließend auf 35 eine Länge von 2700 mm mit einer Schüttung aus einem zylindrischen Katalysator aus Aktivkohle mit dem Durchmesser der zylindrischen Katalysatorteilchen von 4 mm und

einer Länge von 5 mm und einer Porosität von 0,404 gefüllt waren, wurde ein Chlor-Massenstrom von 7087 kg/h und ein Kohlenmonoxid-Massenstrom von 2913 kg/h bei einem Vordruck des Reaktionsgases, das heißt einem Druck des Reaktionsgases vor dem Reaktor von 4 bar absolut unter Erhalt eines Produktstroms von ca. 10000 kg/h Phosgen durchgeleitet.

Im Reaktor waren zehn Umlenkbleche eingebaut, die alternierend im Bereich zwischen dem freien Ende jedes Umlenkbleches und der Reaktorinnenwand kreissegmentförmige Durchtrittsöffnungen freiließen, von jeweils etwa 15 % des gesamten Reaktorquerschnitts.

10

Die Kontaktrohre waren aus Duplexstahl 1.4462 gebildet.

15

Durch die Kontaktrohre wurde ein Reaktionsgemisch aus Kohlenmonoxid und Chlor in einem Mol-Verhältnis von 1,04226 von oben nach unten durchgeleitet. Das flüssige Kühlmittel, Monochlorbenzol, wurde im Bereich zwischen den Kontaktrohren von unten nach oben durch den Reaktor geleitet.

20

Die Eintrittstemperatur des Reaktionsgemisches betrug 50°C. Die Eintrittstemperatur des flüssigen Kühlmittels, Monochlorbenzol, betrug 60°C.

25

Die oben aufgeführten apparativen und verfahrenstechnischen Bedingungen wurden für einen Vergleichsversuch nach dem Stand der Technik sowie für einen Versuch nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unverändert belassen. Der einzige Unterschied bestand darin, dass der Reaktor nach dem Stand der Technik im Bereich der Durchtrittsöffnungen für das Wärmetauschmittel vollständig berohrt war, das heißt eine Anzahl von ca. 200 Rohren befanden sich im Bereich der Durchtrittsöffnungen der Umlenkbleche.

30

Demgegenüber wurde der erfindungsgemäße Reaktor im Umlenkbereich für das Wärmetauschmittel, das heißt im Bereich der Durchtrittsöffnungen der Umlenkbleche, rohrfrei belassen.

35

Für den Reaktor nach dem Stand der Technik wurden die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten signifikanten Unterschiede zwischen Kontaktrohren im Ulenkbereich für das Wärmetauschmittel und vom Wärmetauschmittel quer angeströmten Kontaktrohren, das heißt Kontaktrohren außerhalb des Ulenkbereichs für das Wärmetauschmittel aufgezeigt:

	Kontaktrohre im Umlenkbereich	quer ange- strömte Kontaktrohre
Wärmeübergangskoeffizient Kühlmittel zur Rohrwand	200 W/m <sup>2</sup> /K	800 W/m <sup>2</sup> /K
Rohrwandtemperaturen Innenseite	295,9°C	151,8°C
mittlere maximale Reaktionstemperatur in der Katalysator-Schüttung	568,5°C	545,5°C

Für die Kontaktrohre im Umlenkbereich war der Wärmeübergangskoeffizient mit 5 200 W/m<sup>2</sup>/K des Kühlmittels zur Rohrwand signifikant niedriger gegenüber dem Wärmeübergangskoeffizienten der quereingeströmten Kontaktrohre, mit 800 W/m<sup>2</sup>/K.

Dieses Ergebnis erklärt sich dadurch, dass im Reaktor nach dem Stand der Technik in den vollberührten Umlenkbereichen an der Reaktorinnenwand überwiegend eine Längsströmung des Wärmetauschmittels, jedoch kaum Querströmung auftrat. Demgemäß stieg die Temperatur der Rohre auf den das Material schädigenden Wert von 295,9°C. Das Wärmetauschittel fing sogar an, lokal zu sieden. Durch größere Gasblasen wurde die Kühlung noch schlechter. Durch Zersetzung des Wärmetauschmittels bildeten sich Ablagerungen auf der Außenseite der Kontaktrohre, die isolierend wirkten.

Entsprechend wurde in einem Langzeitversuch mit einem Reaktor nach dem Stand der Technik ein starker Materialabtrag, von etwa 0,8 mm pro Jahr, an den Kontaktrohren im Umlenkbereich sowie teilweise Verkokungen des Wärmetauschmittels Monochlorbenzol auf der Kühlmittelseite der Kontaktrohre gefunden.

Demgegenüber war in den Bereichen mit Queranströmung der Wärmeübergangskoeffizient des Wärmetauschmittels zur Rohrwand auf den vierfachen Wert erhöht. In der Folge wurden für die Wandtemperatur auf der Innenseite der Kontaktrohre für das Rohrmaterial unschädliche 151,8°C erreicht, die bei den Druckverhältnissen im Wärmetauschittel um die Kontaktrohre, von 2,5 bar absolut, noch unterhalb der Siedetemperatur des Wärmetauschmittels Monochlorbenzol liegen. Im Ergebnis wurde auch keine Schädigung der Kontaktrohre im Querstrombereich gefunden.

Darüber hinaus war auch der maximale Anstieg der mittleren Reaktionstemperatur in der Katalysatorschüttung in quer angeströmten Kontaktrohren mit 545,5° gegenüber 568,5°C in den Kontaktrohren im Umlenkbereich deutlich niedriger.

5

Im erfindungsgemäßen Reaktor wurde demgegenüber auf die Kontaktrohre im Bereich der Durchtrittsöffnungen der Umlenkbleche, das heißt im Umlenkbereich für das Wärmetauschmittel, verzichtet. Dadurch waren im erfindungsgemäßen Reaktor ausschließlich Kontaktrohre mit Queranströmung durch das Wärmetauschmittel vorhanden, mit den oben 10 dargelegten signifikanten verfahrenstechnischen Vorteilen gegenüber den überwiegend längs angeströmten Kontaktrohren im Umlenkbereich für das Wärmetauschmittel.

15 Durch die erfindungsgemäße Verfahrensführung konnten beachtliche Wirtschaftlichkeitssteigerungen erreicht werden: ausgehend vom gleichen Reaktor, der jedoch gegenüber dem Stand der Technik in den Umlenkbereichen für das Wärmetauschmittel, wie im Beispiel dargestellt, unberohrt war, konnte die Gasbelastung mit dem Reaktionsgemisch bei gleichzeitiger Erhöhung der Kühlmittelmenge auf etwa das Doppelte gegenüber einem Reaktor nach dem Stand der Technik erhöht werden, mit der Folge einer entsprechenden Erhöhung der Kapazität und Verlängerung der Standzeit des Reaktors.

**Patentansprüche**

- 5     1. Reaktor (1) zur Herstellung von Phosgen durch Gasphasenreaktion von Kohlenmonoxid und Chlor in Gegenwart eines Feststoffkatalysators, mit einem Bündel von parallel zueinander, in Reaktorlängsrichtung angeordneten Kontaktrohren (2), die an ihren Enden in Rohrböden (3) befestigt sind, mit je einer Haube (4) an beiden Enden des Reaktors (1), sowie mit senkrecht zur Reaktorlängsrichtung im Zwischenraum (5) zwischen den Kontaktrohren (2) angeordneten Umlenkblechen (6), die alternierend einander gegenüberliegende Durchtrittsöffnungen (7) an der Reaktorinnenwand freilassen, wobei die Kontaktrohre (2) mit dem Feststoffkatalysator gefüllt sind, das gasförmige Reaktionsgemisch von einem Reaktorende über eine Haube (4) durch die Kontaktrohre (2) geleitet und vom entgegengesetzten Reaktorende über die zweite Haube (4) abgezogen und durch den Zwischenraum (5) um die Kontaktrohre (2) ein flüssiges Wärmetauschmittel geleitet wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) im Bereich der Durchtrittsöffnungen (7) unberohrt ist.
- 10    2. Reaktor (1) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er zylinderförmig ist und dass die Umlenkbleche (6) bevorzugt kreissegmentförmig ausgebildet sind.
- 15    3. Reaktor (1) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass alle Umlenkbleche (6) jeweils gleiche Durchtrittsöffnungen (7) freilassen.
- 20    4. Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Fläche jeder Durchtrittsöffnung (7) jeweils 5 bis 20 %, bevorzugt 8 bis 14 %, des Reaktorquerschnitts beträgt.
- 25    5. Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine Anzahl von 100 bis 10.000, bevorzugt von 1000 bis 3500 Kontaktrohren (2).
- 30    6. Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass jedes Kontaktrohr (2) eine Länge im Bereich von 1,5 bis 6,0 m, bevorzugt im Bereich von 2,0 bis 3,5 m, aufweist.

7. Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass jedes Kontaktrohr (2) eine Wandstärke im Bereich von 2,0 bis 4,0 mm, besonders von 2,5 bis 3,0 mm und einen Rohrinnendurchmesser im Bereich von 20 bis 90 mm, bevorzugt im Bereich von 30 bis 55 mm, aufweist.  
5
8. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Kontaktrohren (2) und den Umlenkblechen (6) Spalte (8) von 0,1 bis 0,6 mm, bevorzugt von 0,2 bis 0,3 mm, vorhanden sind.
- 10 9. Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Umlenkbleche (6) an der Reaktorinnenwand mit Ausnahme der Bereiche der Durchtrittsöffnungen (7) flüssigkeitsdicht befestigt sind.
- 15 10. Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch eine Dicke der Umlenkbleche im Bereich von 8 bis 30 mm, bevorzugt von 10 bis 20 mm.
11. Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in den Rohrböden (3) Entlüftungs- und/oder Ablaufbohrungen (9) vorgesehen sind.
- 20 12. Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 11, gekennzeichnet durch einen Kompen-sator (10) im Reaktormantel.
13. Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass für die Zu- und Abführung des Wärmetauschmittels am Reaktormantel Stutzen oder Teil-ringkanäle (11) vorgesehen sind, die Öffnungen zum Reaktorinnenraum bevorzugt mit kreisförmigem oder rechteckigem Querschnitt und mit einem Öffnungsverhältnis im Bereich von 5 bis 50 %, aufweisen.  
25
14. Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass er in Bezug auf eine Querschnittsebene in der Reaktormitte symmetrisch aufgebaut ist.  
30
15. Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) mehrzonig, insbesondere zwei- oder dreizonig, ausgebildet ist, wobei die einzelnen Zonen gegeneinander durch Trennbleche (14) flüssigkeitsdicht getrennt sind, dergestalt, dass das Wärmetauschmittel innerhalb des Reaktors (1) nicht aus einer Zone in die andere strömen kann.  
35

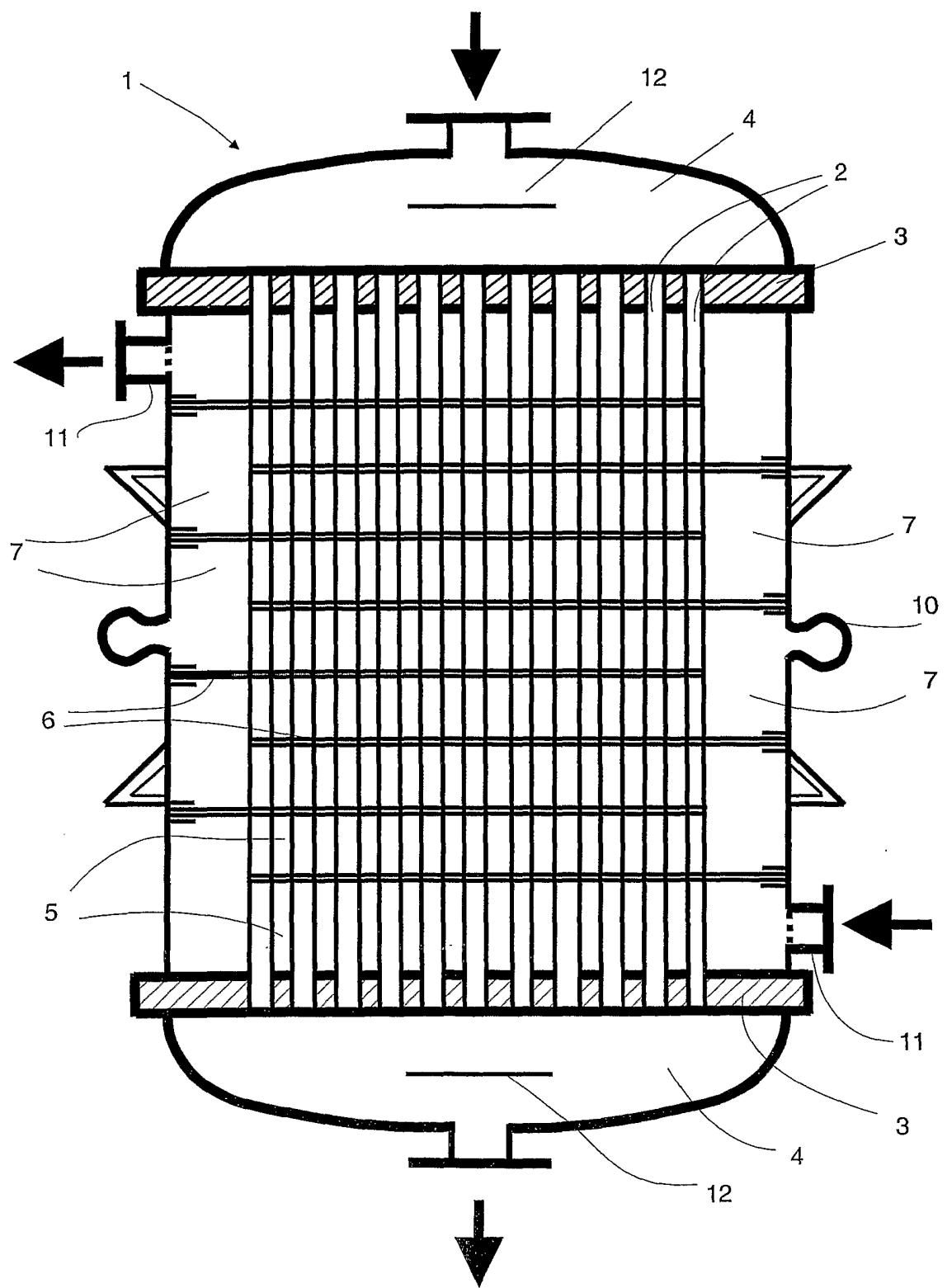
16. Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem der Kontaktrohre (2) eine Hülse (17) angeordnet ist zur Aufnahme eines Multi-Thermoelementes (18) mit zwei oder mehreren Temperaturmesspunkten, die unterhalb des Reaktors (1) mündet.  
5
17. Vorrichtung zur Herstellung von Phosgen durch Gasphasenreaktion von Kohlenmonoxid und Chlor in Gegenwart eines Feststoffkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass zwei oder mehrere Reaktoren (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 16 hintereinander geschaltet sind, wobei bevorzugt im Verbindungsteil zwischen der unteren Haube des oberen Reaktors und der oberen Haube des unteren Reaktors eine Konzentrationsmessstelle (19) für den Rest-Chlorgehalt und/oder eine Temperaturmessstelle (20) vorgesehen ist.  
10
18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass zwei Reaktoren (1) hintereinander geschaltet sind und dass der zweite Reaktor Kontaktrohre (2) mit größerem Rohrinnendurchmesser gegenüber dem ersten Reaktor (1) aufweist, insbesondere mit einem Rohrinnendurchmesser im Bereich von 20 bis 110 mm, bevorzugt im Bereich von 60 bis 90 mm.  
15
19. Vorrichtung nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, zwei oder mehrere Reaktoren (1) unter Verzicht auf dazwischen angeordnete Hauben (4) unmittelbar hintereinander geschaltet sind.  
20
20. Vorrichtung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Reaktoren (1) Distanzhalter (16) vorgesehen sind.  
25
21. Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 16 oder Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) oder die Vorrichtung von einer Sicherheitskammer umschlossen ist.  
30
22. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite und/oder die weiteren Reaktoren (1) gegenüber dem davor angeordneten Reaktor (1) ein kleineres Außenmaß aufweisen.

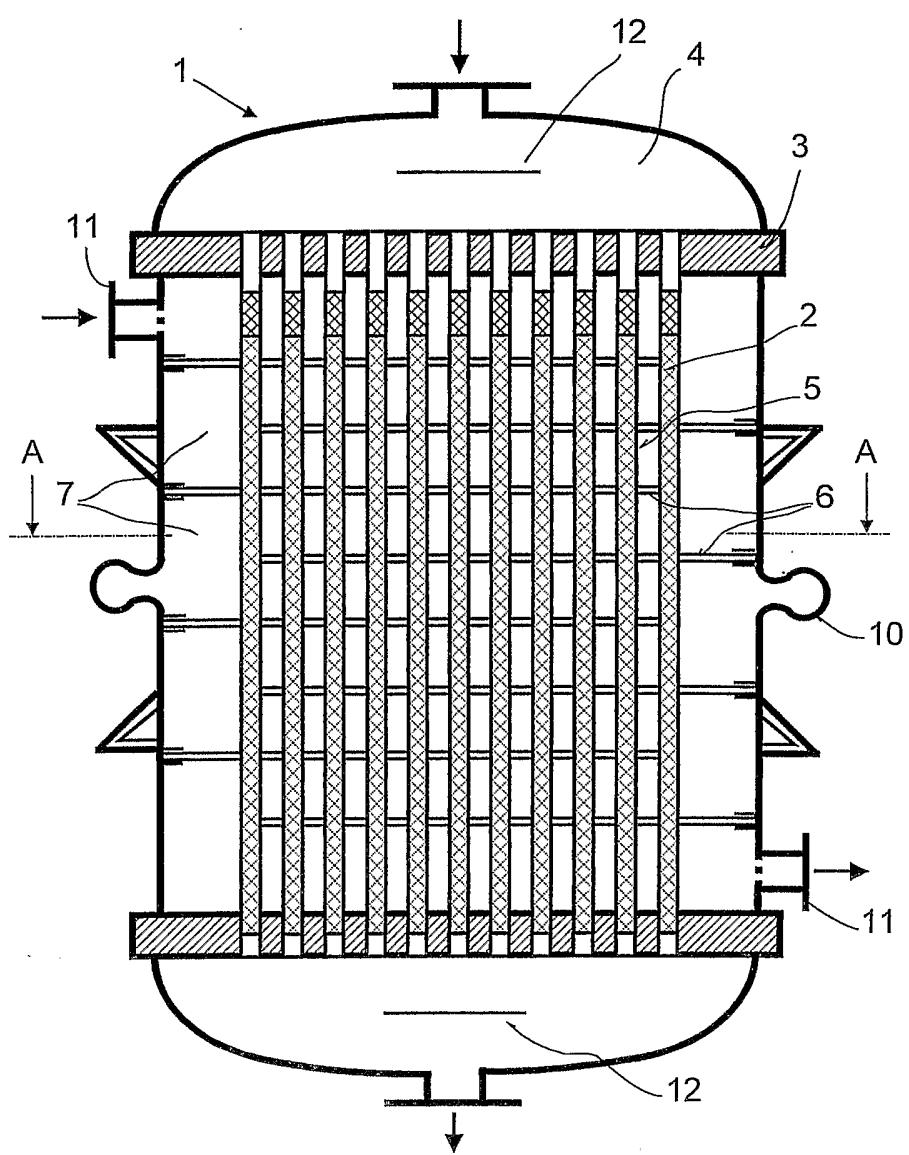
- 20 -

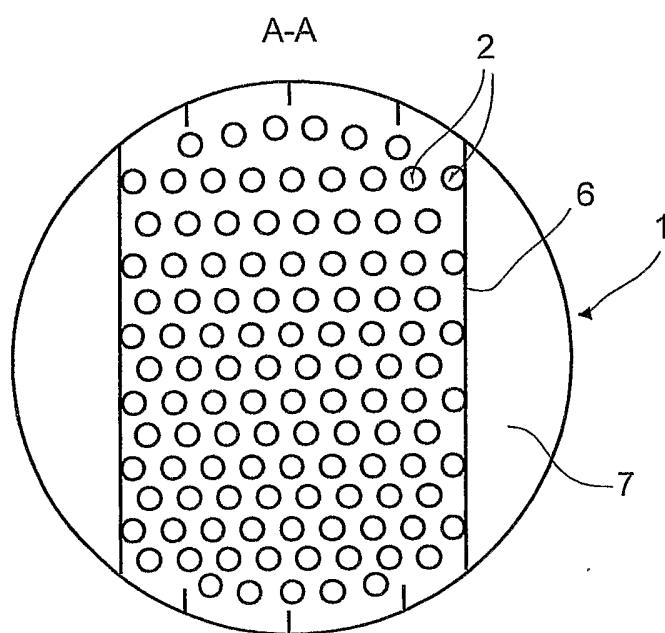
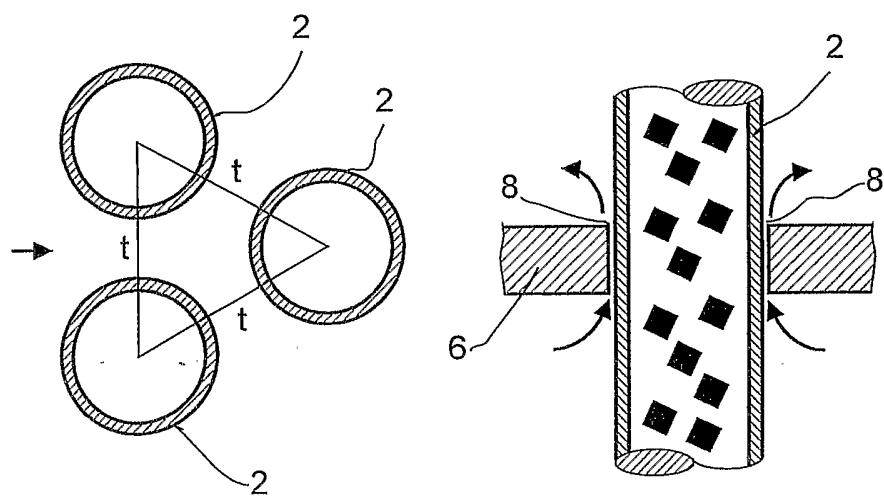
23. Verfahren zur Herstellung von Phosgen durch Gasphasenreaktion von Kohlenmonoxid und Chlor in Gegenwart eines Feststoffkatalysators in einem Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 16 oder in einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass als Wärmetauschmittel Wasser, wässrige Natriumhydroxidlösung, oder ein oder mehrere, bevorzugt chlorierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Monochlorbenzol, eingesetzt wird.  
5
24. Verfahren zur Herstellung von Phosgen durch Gasphasenreaktion von Kohlenmonoxid und Chlor in Gegenwart eines Feststoffkatalysators in einem Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 16, einer Vorrichtung nach Anspruch 17 bis 22 oder nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass man das gasförmige Reaktionsgemisch und das flüssige Wärmetauschmittel im Kreuzgegenstrom oder im Kreuzgleichstrom durch den Reaktor (1) leitet.  
10
25. Verfahren zur Herstellung von Phosgen durch Gasphasenreaktion von Kohlenmonoxid und Chlor in Gegenwart eines Feststoffkatalysators in einem Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 16, einer Vorrichtung nach Anspruch 17 bis 22 oder nach Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass man Kohlenmonoxid und Chlor in einem Molverhältnis im Bereich von 1,01 bis 1,10, bevorzugt im Bereich von 1,03 bis 1,06, von oben oder von unten durch die Kontaktrohre(2) leitet, wobei die Längsachse des Reaktors (1) vertikal ausgerichtet ist.  
15
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass der in die Kontaktrohre (2) eingebrachte Feststoffkatalysator Aktivkohle ist, bevorzugt in Form von Kugeln, Kegeln, Zylindern, Stränglingen, Ringen oder Tabletten, und dass bevorzugt der der Zuführung des gasförmigen Reaktionsgemisches zugewandte Bereich der Kontaktrohre (2) auf eine Länge von 5 bis 20 %, bevorzugt auf eine Länge von 3 bis 10 % der Gesamtlänge der Kontaktrohre (2) mit einem Inertmaterial gefüllt ist.  
20
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass der in die Kontaktrohre (2) eingebrachte Feststoffkatalysator ein zumindest teilweise offenporiger Kohlenstoffschaum ist.  
25

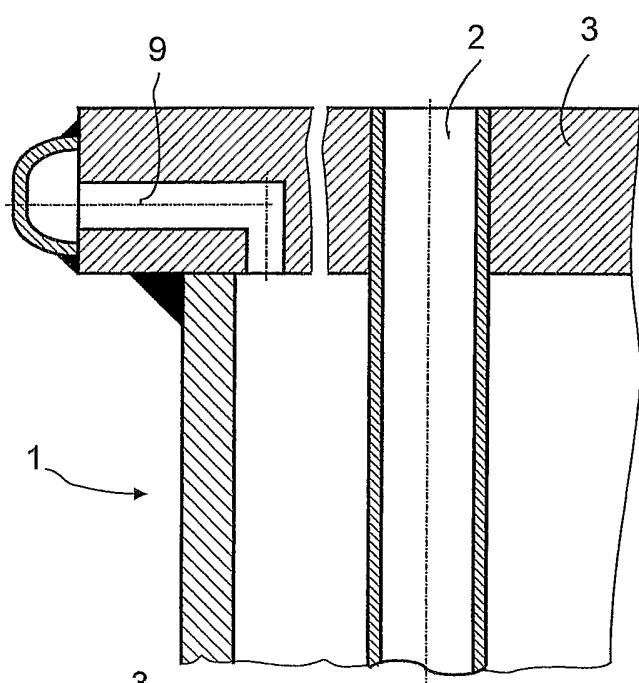
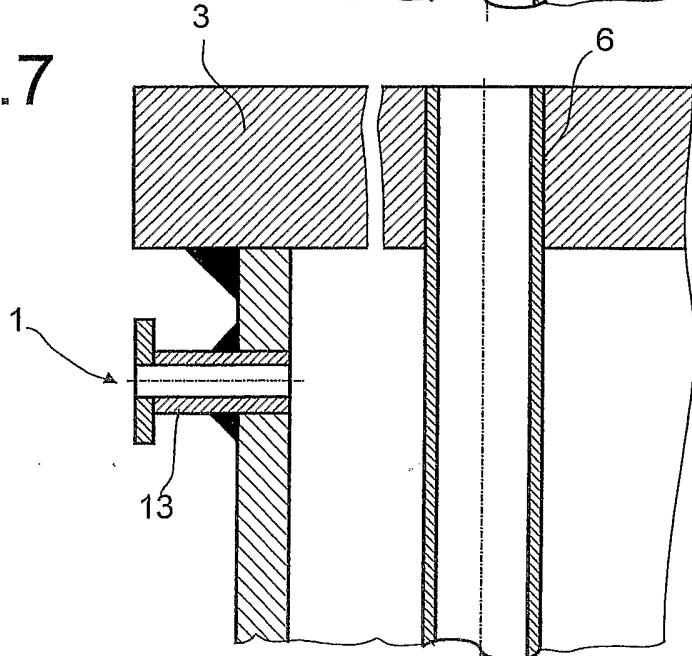
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kontaktrohre (2) in der Weise auslegt, dass ihr wärmetauschmittelseitiger Wärmeübergangskoeffizient im Bereich von 500 bis 2000 W/m<sup>2</sup>/K, bevorzugt im Bereich von 1000 bis 1500 W/m<sup>2</sup>/K liegt.

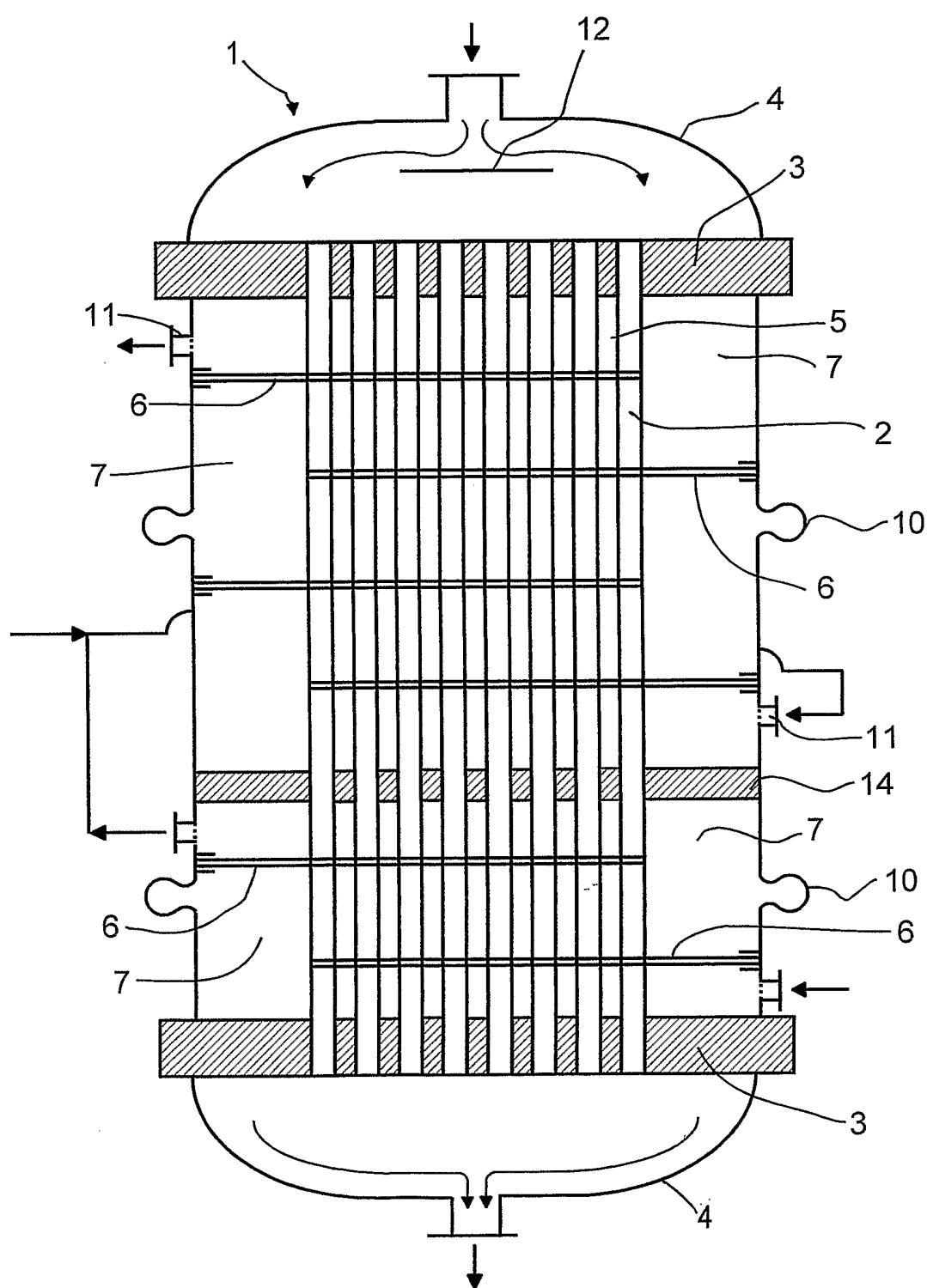
FIG. 1



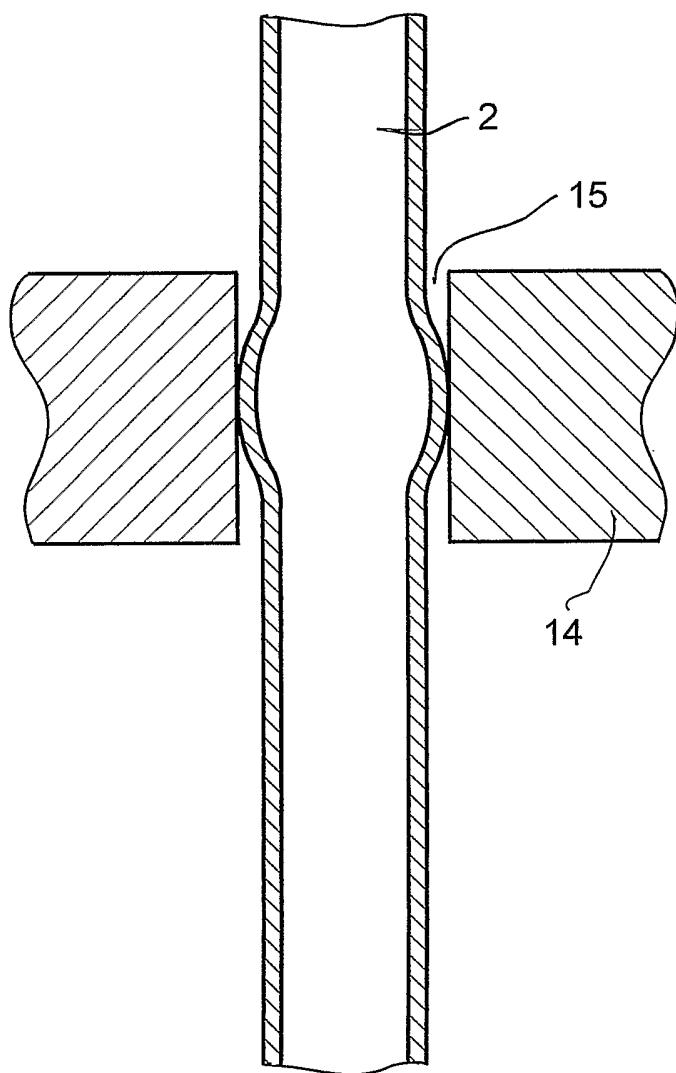
**FIG.2**

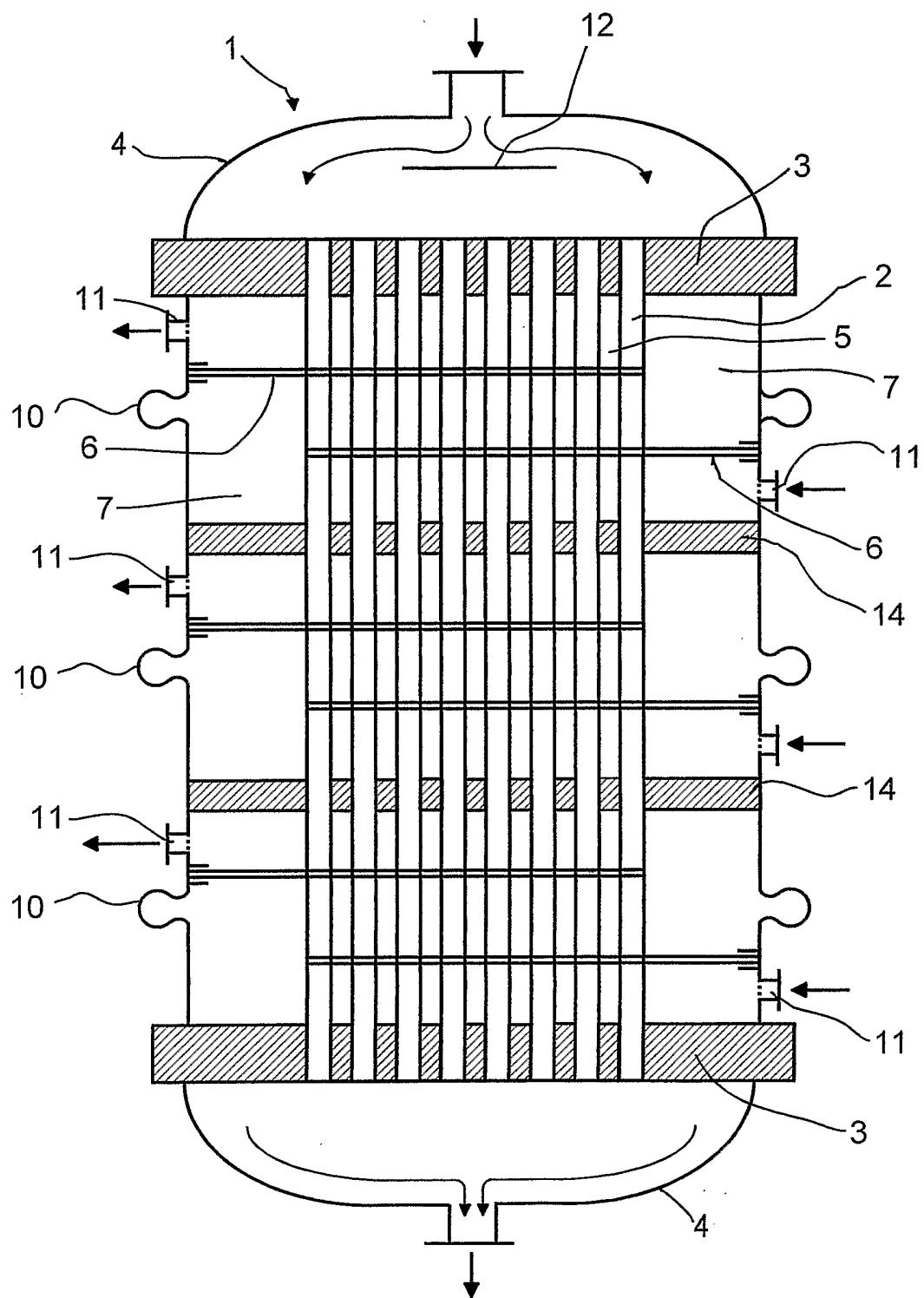
**FIG.3****FIG.4****FIG.5**

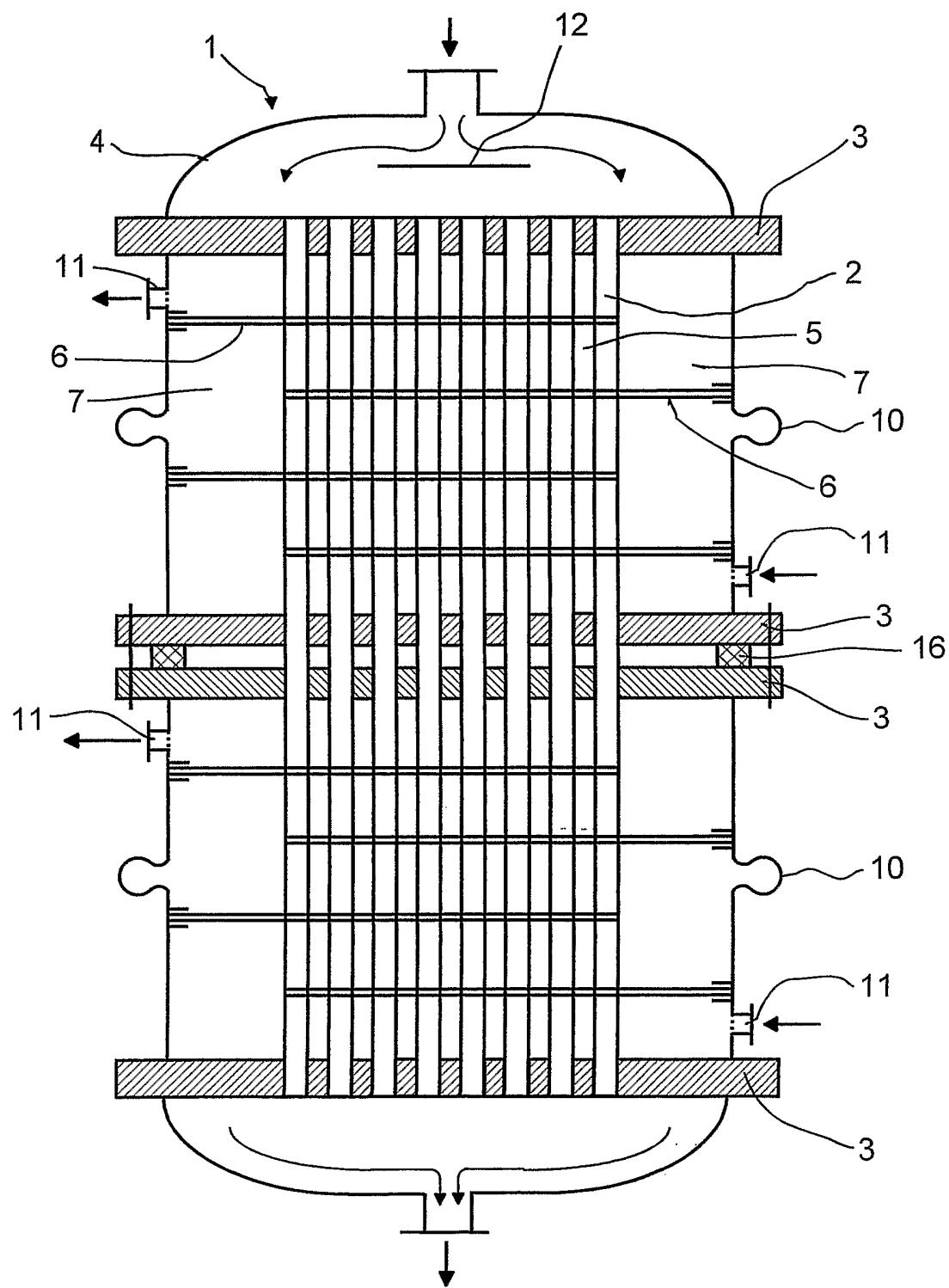
**FIG.6****FIG.7**

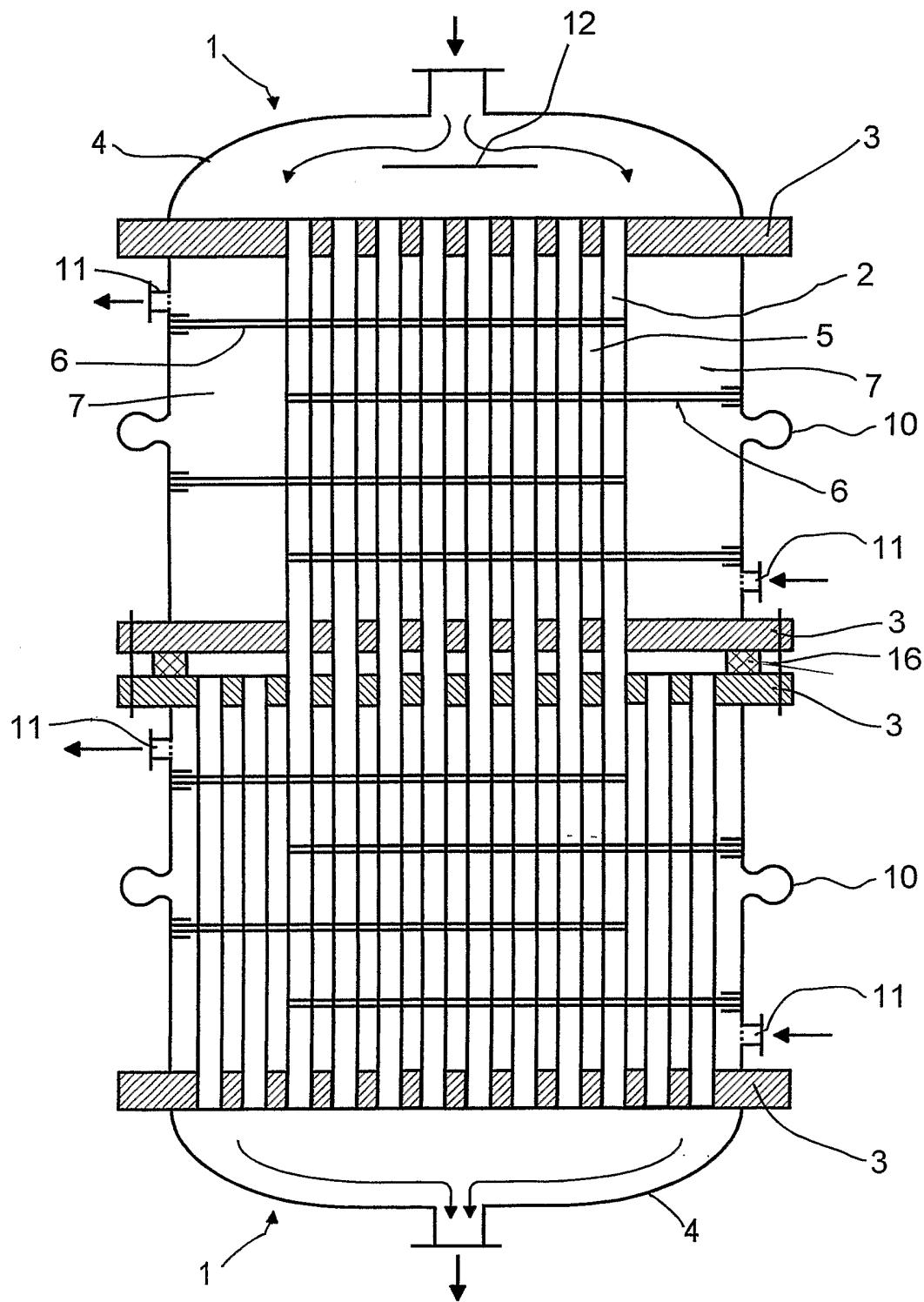
**FIG.8**

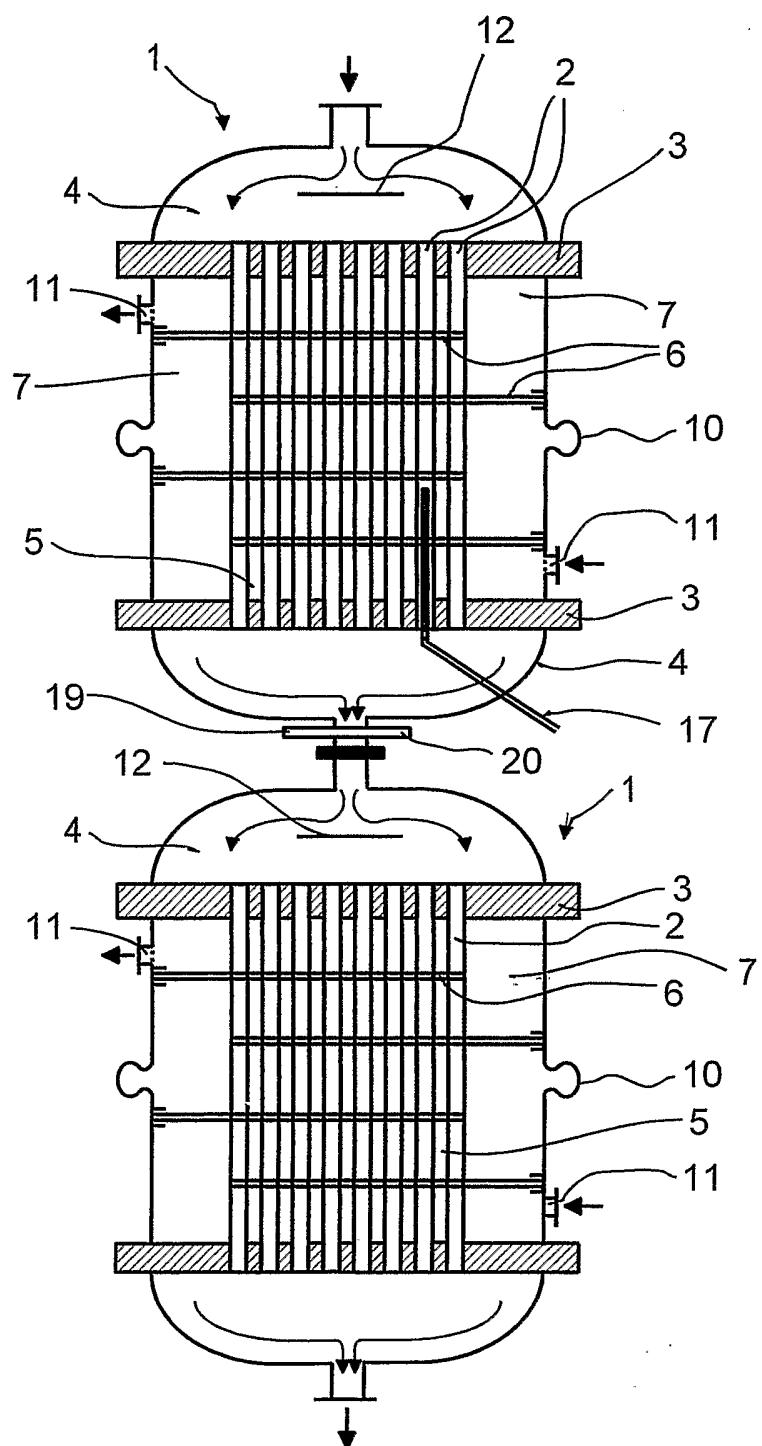
# FIG.9

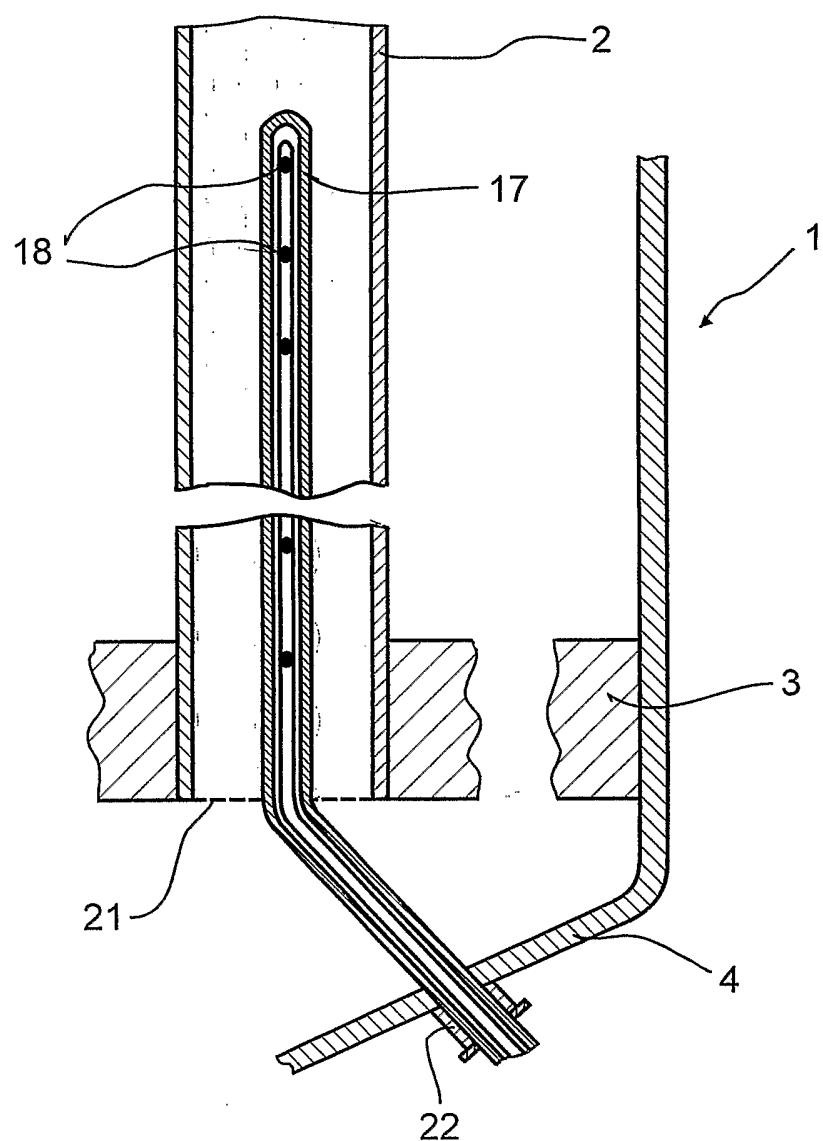


**FIG.10**

**FIG.11**

**FIG.12**

**FIG.13**

**FIG. 14**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01372

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J8/00 B01J8/06 B01J19/00 B01J12/00 C01B31/28

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)

IPC 7 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.
X	US 3 807 963 A (SMITH J) 30 April 1974 (1974-04-30) column 2, line 34 -column 3, line 25; figures ---	1-4, 9, 10, 13
Y	US 4 231 959 A (OBRECHT ROBERT P) 4 November 1980 (1980-11-04) column 3, line 24 - line 68 column 6, line 42 - line 56; example ---	23, 24, 26
Y	US 4 231 959 A (OBRECHT ROBERT P) 4 November 1980 (1980-11-04) column 3, line 24 - line 68 column 6, line 42 - line 56; example ---	23, 24, 26
X	EP 0 998 973 A (BALCKE DUERR ENERGIETECH GMBH) 10 May 2000 (2000-05-10) claims; figure 1 ---	1-4
Y	EP 0 998 973 A (BALCKE DUERR ENERGIETECH GMBH) 10 May 2000 (2000-05-10) claims; figure 1 ---	23, 24, 26
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in 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

16 June 2003

Date of mailing of the international search report

25/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Belleghem, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/01372

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 02220 A (H2GEN INNOVATIONS, INC) 10 January 2002 (2002-01-10)	1-4,15
A	page 17, paragraph 3 -page 19, paragraph 2; figure 2 ---	12
A	US 3 876 693 A (LORK WINFRIED ET AL) 8 April 1975 (1975-04-08) figure ---	17-20
A	US 3 518 284 A (FOSTER E GORDON) 30 June 1970 (1970-06-30) column 5, line 28 - line 40; figures 1,7 ---	17-20
A	US 2 986 454 A (JEWETT JOSEPH E) 30 May 1961 (1961-05-30) figure 1 ---	1,12
P,A	EP 1 270 065 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 2 January 2003 (2003-01-02) figures -----	1,15,16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01372

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 3807963	A	30-04-1974		BE 817212 A1 CA 972136 A1 DE 2253973 A1 FR 2174829 A1 GB 1410683 A IT 981230 B JP 49000855 A NL 7302845 A		03-01-1975 05-08-1975 20-09-1973 19-10-1973 22-10-1975 10-10-1974 07-01-1974 11-09-1973
US 4231959	A	04-11-1980		AR 230040 A1 AU 519336 B2 AU 4314879 A BR 7900572 A CA 1118787 A1 CS 220769 B2 DD 142033 A5 DE 2962860 D1 DK 65779 A EP 0003530 A1 ES 477757 A1 IL 56366 A IN 151511 A1 IT 1114498 B JP 54114494 A MX 151277 A PL 213452 A1 RO 79844 A1 YU 19179 A1 ZA 7900657 A		29-02-1984 26-11-1981 23-08-1979 11-09-1979 23-02-1982 29-04-1983 04-06-1980 08-07-1982 16-08-1979 22-08-1979 01-04-1980 30-07-1982 07-05-1983 27-01-1986 06-09-1979 31-10-1984 03-12-1979 09-09-1982 31-12-1983 26-03-1980
EP 0998973	A	10-05-2000	EP	0998973 A1		10-05-2000
WO 0202220	A	10-01-2002		US 6497856 B1 EP 1294477 A1 WO 0202220 A1 US 2002146359 A1		24-12-2002 26-03-2003 10-01-2002 10-10-2002
US 3876693	A	08-04-1975		DE 2238851 A1 BE 803245 A1 CA 1006178 A1 DD 105200 A5 FR 2195613 A1 GB 1405040 A IT 990132 B JP 49132007 A NL 7310290 A		14-02-1974 06-02-1974 01-03-1977 12-04-1974 08-03-1974 03-09-1975 20-06-1975 18-12-1974 11-02-1974
US 3518284	A	30-06-1970		NONE		
US 2986454	A	30-05-1961		NONE		
EP 1270065	A	02-01-2003		JP 2003001094 A BR 0202414 A CN 1394671 A EP 1270065 A1 US 2003006026 A1		07-01-2003 29-04-2003 05-02-2003 02-01-2003 09-01-2003

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01372

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	IPK 7	B01J8/00	B01J8/06	B01J19/00	B01J12/00	C01B31/28
--	-------	----------	----------	-----------	-----------	-----------

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 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.
X	US 3 807 963 A (SMITH J) 30. April 1974 (1974-04-30) Spalte 2, Zeile 34 - Spalte 3, Zeile 25; Abbildungen	1-4, 9, 10, 13
Y	---	23, 24, 26
Y	US 4 231 959 A (OBRECHT ROBERT P) 4. November 1980 (1980-11-04) Spalte 3, Zeile 24 - Zeile 68 Spalte 6, Zeile 42 - Zeile 56; Beispiel	23, 24, 26
X	EP 0 998 973 A (BALCKE DUERR ENERGIETECH GMBH) 10. Mai 2000 (2000-05-10) Ansprüche; Abbildung 1	1-4
Y	---	23, 24, 26
	-/-	

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 Recherchebericht 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 Rechercheberichts

16. Juni 2003

25/06/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL – 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Belleghem, W

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01372

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02 02220 A (H2GEN INNOVATIONS, INC) 10. Januar 2002 (2002-01-10)	1-4,15
A	Seite 17, Absatz 3 -Seite 19, Absatz 2; Abbildung 2 ---	12
A	US 3 876 693 A (LORK WINFRIED ET AL) 8. April 1975 (1975-04-08) Abbildung ---	17-20
A	US 3 518 284 A (FOSTER E GORDON) 30. Juni 1970 (1970-06-30) Spalte 5, Zeile 28 - Zeile 40; Abbildungen 1,7 ---	17-20
A	US 2 986 454 A (JEWETT JOSEPH E) 30. Mai 1961 (1961-05-30) Abbildung 1 ---	1,12
P,A	EP 1 270 065 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 2. Januar 2003 (2003-01-02) Abbildungen -----	1,15,16

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01372

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3807963	A	30-04-1974		BE 817212 A1 CA 972136 A1 DE 2253973 A1 FR 2174829 A1 GB 1410683 A IT 981230 B JP 49000855 A NL 7302845 A		03-01-1975 05-08-1975 20-09-1973 19-10-1973 22-10-1975 10-10-1974 07-01-1974 11-09-1973
US 4231959	A	04-11-1980		AR 230040 A1 AU 519336 B2 AU 4314879 A BR 7900572 A CA 1118787 A1 CS 220769 B2 DD 142033 A5 DE 2962860 D1 DK 65779 A EP 0003530 A1 ES 477757 A1 IL 56366 A IN 151511 A1 IT 1114498 B JP 54114494 A MX 151277 A PL 213452 A1 RO 79844 A1 YU 19179 A1 ZA 7900657 A		29-02-1984 26-11-1981 23-08-1979 11-09-1979 23-02-1982 29-04-1983 04-06-1980 08-07-1982 16-08-1979 22-08-1979 01-04-1980 30-07-1982 07-05-1983 27-01-1986 06-09-1979 31-10-1984 03-12-1979 09-09-1982 31-12-1983 26-03-1980
EP 0998973	A	10-05-2000	EP	0998973 A1		10-05-2000
WO 0202220	A	10-01-2002		US 6497856 B1 EP 1294477 A1 WO 0202220 A1 US 2002146359 A1		24-12-2002 26-03-2003 10-01-2002 10-10-2002
US 3876693	A	08-04-1975		DE 2238851 A1 BE 803245 A1 CA 1006178 A1 DD 105200 A5 FR 2195613 A1 GB 1405040 A IT 990132 B JP 49132007 A NL 7310290 A		14-02-1974 06-02-1974 01-03-1977 12-04-1974 08-03-1974 03-09-1975 20-06-1975 18-12-1974 11-02-1974
US 3518284	A	30-06-1970		KEINE		
US 2986454	A	30-05-1961		KEINE		
EP 1270065	A	02-01-2003		JP 2003001094 A BR 0202414 A CN 1394671 A EP 1270065 A1 US 2003006026 A1		07-01-2003 29-04-2003 05-02-2003 02-01-2003 09-01-2003