

(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. Juli 2010 (22.07.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/081644 A1

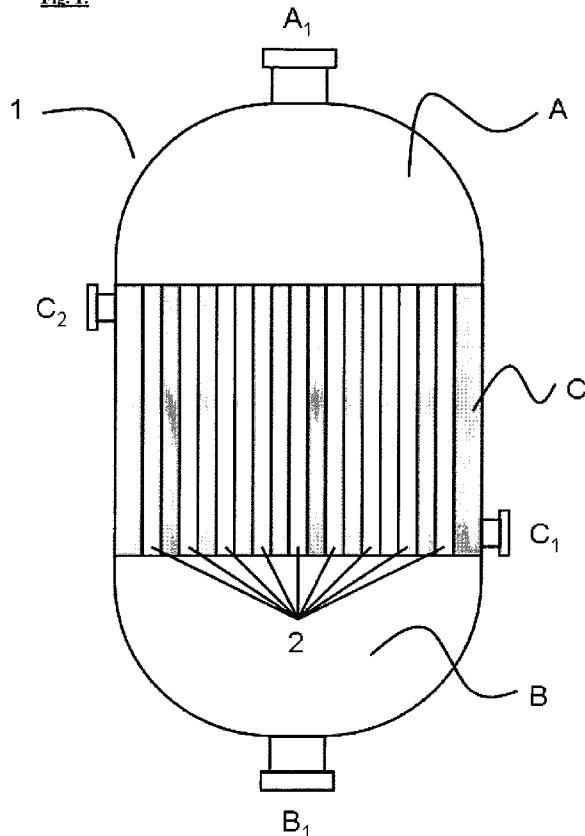
- (51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 7/04 (2006.01) *B01J 8/06* (2006.01)
B01J 23/12 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/000025
- (22) Internationales Anmeldedatum:
7. Januar 2010 (07.01.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2009 005 320.4
16. Januar 2009 (16.01.2009) 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): **HIZALER-HOFFMANN, Evin** [TR/DE]; Em Parkveedel 23c, 50733 Köln (DE). **MLECZKO, Leslaw** [PL/DE]; Quittenweg 1, 41542 Dormagen (DE). **SCHLÜTER, Oliver, Felix-Karl** [DE/DE]; Romberg 28, 51381 Leverkusen (DE). **WOLF, Aurel** [DE/DE]; Veilchenweg 18, 42489 Wülfrath (DE). **SCHUBERT, Stephan** [DE/US]; 8500 West Bay Road 45, Baytown, TX 77520-8727 (US).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING CHLORINE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON CHLOR

Fig. 1:



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing chlorine in the presence of a catalyst, comprising a uranium compound, and to a novel tube bundle reactor for carrying out the method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlor in Gegenwart eines Katalysators umfassend eine Uranverbindung, sowie einen neuartigen Rohrbündelreaktor zur Ausführung des Verfahrens.

WO 2010/081644 A1



MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Chlor

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlor in Gegenwart eines Katalysators umfassend eine Uranverbindung, sowie einen neuartigen Rohrbündelreaktor zur Ausführung des Verfahrens.

- 5 Eine Reaktion von großem industriellem Interesse ist das von Deacon 1868 entwickelte Verfahren der heterogen katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff zu Chlor.

Durch die Chloralkalielektrolyse wurde das Deacon-Verfahren in der Vergangenheit stark in den Hintergrund gedrängt. Nahezu die gesamte Produktion von Chlor erfolgte durch Elektrolyse wässriger Kochsalzlösungen.

- 10 Das o.g. Deacon-Verfahren ist aber insbesondere in Hinblick auf den weltweit wachsenden Chlorbedarf in Anbetracht weniger stark wachsender Nachfrage nach Natronlauge, die das wesentliche Nebenprodukt der Chloralkalielektrolyse bildet, aber von hohem wirtschaftlichem Interesse.

- Dieser Entwicklung kommt das Verfahren zur Herstellung von Chlor durch heterogen katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff entgegen, das von der Natronlaugeherstellung entkoppelt ist. Darüber hinaus fällt Chlorwasserstoff in großen Mengen beispielsweise bei Phosgenierungsreaktionen, etwa bei der Isocyanat-Herstellung, als Koppelprodukt an.

- Die heterogen katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor ist eine Gleichgewichtsreaktion. Die Lage des Gleichgewichts verschiebt sich hierbei mit zunehmender Temperatur zu Ungunsten des gewünschten Endproduktes Chlor.

Die gegenwärtig zur heterogen katalytischen Oxidation von Chlor verwendeten Katalysatoren im Zusammenhang mit Verfahren, die mit dem o.g. Deacon-Verfahren verwandt sind, basieren auf Katalysatorkomponenten, die bei niedrigen Temperaturen eine hohe Aktivität bzgl. des Umsatzes von Chlorwasserstoff zu Chlor aufweisen.

- 25 Solche Katalysatorkomponenten basieren gegenwärtig vor allem auf Übergangsmetallverbindungen oder Edelmetallverbindungen insbesondere auf Rutheniumverbindungen.

- Die EP 1 251 100 offenbart etwa ein Verfahren zur heterogen katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor in einem Rohrbündelreaktor, in dessen Rohren Schüttungen eines Katalysators umfassend eine Rutheniumverbindung vorhanden ist.

Die EP 1 251 100 offenbart weiter, dass es ein wesentliches Problem einer heterogen katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor ist, einen „Hot-Spot“ zu vermeiden. Solche „Hot-Spots“ sind Orte einer besonderen Temperaturerhöhung in der Reaktionszone, hervorgerufen durch

besonders stark ausgeprägte exotherme Reaktion von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff zu Chlor und Wasser.

Gemäß der Offenbarung der EP 1 251 100 wird dieses Problem mittels der Bereitstellung von Kühlmänteln um die Rohre des Rohrbündelreaktors oder durch Verdünnung des
5 Katalysatormaterials oder durch aufwändige Regelung der Durchströmungsgeschwindigkeit gelöst.

Die Reaktionstemperatur wird gemäß der EP 1 251 100 auf maximal 500°C begrenzt. Es wird weiter darauf hingewiesen, dass die Möglichkeit einer Verflüchtigung des Katalysators bei zu hohen Temperaturen besteht.

Neben der Verflüchtigung des Katalysators durch rein thermische Zersetzung, wie es die EP
10 1 251 100 offenbart, ist ein mit den verwendeten Übergangsmetallverbindungen oder Edelmetallverbindungen verbundener technischer Effekt, dass diese bei erhöhten Temperaturen Komplexe mit Nebenbestandteilen der Prozessgase bilden können.

Solche Komplexe sind etwa solche mit Kohlenmonoxid, das häufig im Zusammenhang mit dem Betrieb von Deacon-Verfahren im Verbund mit Phosgenierungsverfahren oder Verfahren zur
15 Herstellung von Isocyanaten in den Prozessgasen enthalten sein kann.

Das Verfahren, wie das der EP 1 251 100 auch im Verbund mit den vorgenannten Phosgenierungsverfahren oder Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten betrieben werden, offenbart z.B. die WO 2007/134771.

Die Bildung und auch die Flüchtigkeit solcher Verbindungen beschreiben etwa Goodwin et al. in
20 „Reactive metall volatilization from Ru/Al₂O₃ as a result of Ruthenium Carbonyl formation“ (Appl. Catalysis, 1986 24: 199-209). Hierin wird auch offenbart, dass eine solche Verflüchtigung z.B. von Ruthenium bereits bei Temperaturen ab 100°C merklich auftritt.

Hierdurch würde im Verfahren gemäß der EP 1 251 100 die heterogen katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor nach kurzer Zeit durch den Verlust an Katalysator nicht mehr in
25 ausreichendem Maße einen Umsatz erzielen können.

Das in der EP 1 251 100 offenbarte Verfahren ist somit nachteilig, da die Reaktionstemperatur aufwändig auf die vorgenannten Temperaturen mittels eines Kühlmittels oder mittels Regelung der Durchströmungsgeschwindigkeit begrenzt werden muss, bzw. durch eine Verdünnung die Raum-Zeit-Ausbeute des Verfahrens bewusst verringert wird.

Insbesondere ist gemäß der EP 1 251 100 Augenmerk darauf zu legen, wo in der Reaktionszone „Hot-Spots“ auftreten können, um insbesondere an solchen Stellen entweder das Katalysatormaterial zu verdünnen, oder besonders starke Kühlung vorzusehen.

Da die heterogen katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor aber eine stark exotherme Reaktion ist, führt dies im Störfall des Verfahrens gemäß der EP 1 251 100 gegebenenfalls zur

Notwendigkeit der Erneuerung der hiernach zerstörten Katalysatoren der heterogen katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor, da eine Verflüchtigung der Katalysatoren eintreten würde.

5 Aus der DE 1 078 100 ist bekannt, dass auch Salze oder Oxide der seltenen Erden, des Silbers und des Urans als Katalysatoren für die katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor verwendbar sind. Es wird weiter offenbart, dass bei einer Temperatur von 480°C ein Katalysator umfassend Uranoxid einen Umsatz von 62% des Chlorwasserstoffs zu Chlor ermöglicht. Die DE 1 078 100 offenbart keine Ausführung des Verfahrens zur Herstellung von Chlor in einem Rohrbündelreaktor.

10 Das in der DE 1 078 100 offenbarte Verfahren ist nachteilig, da es maximal einen Umsatz von 62% erlaubt. Dies ist unter anderem bedingt durch die Gleichgewichtslage bei erhöhten Temperaturen.

Ausgehend vom Stand der Technik besteht also immer noch die Aufgabe ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Verfügung zu stellen, die es erlauben einen Umsatz von Chlorwasserstoff zu Chlor zu ermöglichen, ohne den Einschränkungen nach den Verfahren des Standes der Technik bzgl. der
15 aufwändigen Kontrolle der Temperatur oder bzgl. geringer erzielbarer Umsätze unterworfen zu sein.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass ein Verfahren zur Herstellung von Chlor aus einem Prozessgas umfassend Chlorwasserstoff und Sauerstoff, **dadurch gekennzeichnet**, dass es in einer Vielzahl von Reaktionszonen ausgeführt wird in der sich jeweils ein Katalysator umfassend eine
20 Uranverbindung befindet und dass sich jede Reaktionszone in einem Rohr (2) eines Rohrbündelreaktors (1) befindet, diese Aufgabe zu lösen vermag.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders vorteilhaft, weil überraschend gefunden wurde, dass das erfindungsgemäße Verfahren in bereits existierenden Rohrbündelreaktoren ausführbar ist, ohne dass eine aufwändige Kühlung der Rohrbündel zwingend notwendig ist, da der verwendete
25 Katalysator umfassend eine Uranverbindung im Gegensatz zu den Katalysatoren nach dem Stand der Technik nicht durch lokale Temperaturerhöhungen (Hot-Spots) geschädigt wird.

Dies ist insbesondere deshalb vorteilhaft, weil bereits existierende Anlagen zur Herstellung von Chlor mittels heterogen katalytischer Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff durch einfachen Austausch des Katalysatormaterials gefahrlos weiter betrieben werden können.

30 Es hat sich insbesondere überraschend gezeigt, dass die verwendeten Uranverbindungen keine Neigung aufweisen mit Nebenbestandteilen des Prozessgases flüchtige Verbindungen zu bilden.

Nebenbestandteile bezeichnen im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Stoffe, die Kohlenstoff umfassen und in denen der Kohlenstoff zumindest teilweise in einer Oxidationszahl kleiner als oder gleich zwei vorliegt.

Beispiele für Nebenbestandteile, bei deren Vorliegen sich das erfindungsgemäße Verfahren als besonders vorteilhaft erweist sind daher etwa halogenierte, oder nicht halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, p-Dichlorbenzol, Trichlorbenzole, die entsprechenden Chlortoluole oder Chlorxylole, Chlorethylbenzol, Toluol, oder Xylol. Solche Nebenbestandteile stammen üblicherweise aus Phosgenierungsverfahren, mit denen das erfindungsgemäße Verfahren somit auch in vorteilhafter Weise im Verbund betrieben werden kann. Ein weiteres Beispiel für einen Nebenbestandteil, bei dessen Vorliegen sich das erfindungsgemäße Verfahren als besonders vorteilhaft erweist ist Kohlenmonoxid.

Während in Verfahren z.B. nach der Offenbarung der EP 1 251 100 damit zu rechnen ist, dass das Vorliegen von z.B. Kohlenmonoxid zur Bildung von Übergangsmetallkomplexen in der heterogen katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor und damit nach kurzer Zeit zu mangelhaftem Umsatz der heterogen katalytischen Oxidation führt, erweist sich überraschenderweise das erfindungsgemäße Verfahren als unanfällig gegenüber solchen Problemen, da der Katalysator umfassend eine Uranverbindung nicht zur Bildung solcher Komplexe neigt.

Es wurde weiter überraschend gefunden, dass der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator umfassend eine Uranverbindung in keiner Weise, auch nicht im Sinne flüchtiger Verbindungen durch Oxidation bei hohen Temperaturen, aus der Reaktionszone des erfindungsgemäßen Verfahrens ausgetragen wird, so dass ein dauerhafter Betrieb eines erfindungsgemäßen Verfahrens ebenso sichergestellt werden kann.

Zusammenfassend kann das erfindungsgemäße Verfahren also in wirtschaftlich vorteilhafter Weise in bestehenden Anlagen betrieben werden, wobei auf die aufwändigen Vorrichtungen und Methoden zur Vermeidung von Hot-Spots verzichtet werden kann.

Uranverbindungen bezeichnen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Uranoxide, Uranchloride, Uranoxychloride und/oder Alkali- und/oder Erdalkaliuranate.

Geeignete Uranoxide sind entweder UO_3 , UO_2 , UO , oder Uranoxide einer nichtstöchiometrischen Zusammensetzung.

Bevorzugte Uranoxide nichtstöchiometrischer Zusammensetzung sind jene mit einem Uran zu Sauerstoffverhältnis gemäß der Formel UO_x von $UO_{2,1}$ bis UO_5 . Besonders bevorzugt sind jene Uranoxide ausgewählt aus der Liste bestehend aus U_3O_5 , U_2O_5 , U_3O_7 , U_3O_8 und U_4O_9 .

Uranoxychloride bezeichnen im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Stoffe der allgemeinen Zusammensetzung UO_xCl_y , wobei x und y jeweils natürliche Zahlen größer null sind. Somit bezeichnen Uranoxychloride auch nicht stöchiometrische Zusammensetzungen enthaltend Chlor, Sauerstoff und Uran.

Bevorzugte Uranverbindungen sind die vorgenannten Alkali- und/oder Erdalkaliuranate.

Uranate bezeichnen im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Stoffe enthaltend Uran und Sauerstoff in jeder stöchiometrischen oder nichtstöchiometrischen Zusammensetzung, die negative Ladungen aufweisen.

5 Bevorzugt sind Uranate negativ geladene Stoffe mit einer Zusammensetzung von UO_x , wobei X eine reelle Zahl größer 1 aber kleiner oder gleich 5 ist.

Das im Alkali- und/oder Erdalkaliuranat enthaltene eine Alkali- und/oder Erdalkalimetall bezeichnet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung jeden Stoff der ersten oder zweiten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente.

10 Bevorzugte Alkali- und/oder Erdalkalimetalle sind jene ausgewählt aus der Liste bestehend aus Barium, Calcium, Cäsium, Kalium, Lithium, Magnesium, Natrium, Rubidium und Strontium.

Besonders bevorzugt sind jene ausgewählt aus der Liste bestehend aus Barium, Calcium, Kalium, Magnesium und Natrium.

15 Die Alkali- und/oder Erdalkaliuranate haben üblicherweise eine allgemeine Zusammensetzung $[M_q]_{2m/q}[U_nO_{3n+m}]$ mit $n = 1, 2, 3, 6, 7, 13, 16$ und $m = 1, 2$ oder 3 und $q = 1$ oder 2 . Hierbei repräsentiert q die Anzahl positiver Ladungen, die das Alkali- oder Erdalkalimetall aufweist.

Bevorzugte Uranate von Alkali- oder Erdalkalimetallen sind $Na_6U_7O_{24}$ oder $Ba_3U_7O_{24}$.

Besonders bevorzugt ist das Natriumuranat $Na_6U_7O_{24}$.

20 Es hat sich nun überraschend gezeigt, dass solche Alkali- und/oder Erdalkaliuranate im Vergleich zu den Katalysatoren nach dem Stand der Technik sehr hohe Stabilitäten gegen die Bildung flüchtiger Verbindungen aufweisen, dass diese aber zugleich eine auch gegenüber den vorgenannten Uranoxiden drastisch gesteigerte Aktivität für die heterogen katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor aufweisen.

Damit kann unter Verwendung dieser Alkali- und/oder Erdalkaliuranate das erfindungsgemäße Verfahren besonders vorteilhaft betrieben werden.

25 Der verwendete Katalysator kann als Schüttung von Partikeln oder in Form von Formkörpern vorliegen.

Liegt der Katalysator als Schüttung vor, so haben die Partikel solcher Schüttungen üblicherweise einen Durchmesser von 500 μm bis 5 mm, bevorzugt von 1 mm bis 3 mm, besonders bevorzugt von etwa 1,5 mm.

30 Die Schüttungen solcher Partikel sind üblicherweise so in der Reaktionszone eingebracht, dass sich ein Hohlraumanteil von 20% bis 45%, bevorzugt von 30% bis 40%, besonders bevorzugt von etwa 38% in der Reaktionszone bzw. den Rohren (2) gemäß des erfindungsgemäßen Rohrbündelreaktors (1) ergibt.

Dem Fachmann sind geeignete Methoden allgemein bekannt, um solche Hohlraumanteile einzustellen. Als nicht abschließende Beispiele seien etwa Kompaktieren mittels Stampfen, oder Auflockern durch Rütteln genannt.

Die vorgenannten Partikel und deren Schüttungen mit den vorgenannten Hohlraumanteilen haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen, da hierdurch ein Optimum zwischen Druckverlust über die Reaktionszone gegenüber in der Reaktionszone zur Verfügung gestellter Katalysatoroberfläche erzielt wird.

Solche Schüttungen können auch als strukturierte Schüttung vorliegen, wobei die strukturierte Schüttung dadurch gekennzeichnet ist, dass die Katalysatoraktivität in der Hauptströmungsrichtung einer jeden Reaktionszone ansteigt. Eine solche strukturierte Schüttung kann etwa durch anfängliches Verdünnen des Katalysators umfassend eine Uranverbindung mit Inertmaterial (z.B. Quarzsand) und späteres Erhöhen der Konzentration des Katalysators umfassend eine Uranverbindung erhalten werden.

Diese strukturierte Schüttung kann vorteilhaft sein, weil hierdurch in der Hauptströmungsrichtung einer jeden Reaktionszone gleiche Umsätze je Raumeinheit erzielt werden. Während am Eingang der Reaktionszone durch die hohe Konzentration von Chlorwasserstoff und Sauerstoff bereits hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt werden können, werden diese gegen Ausgang der Reaktionszone durch die erhöhte Katalysatoraktivität weiter aufrechterhalten.

Eine solche Strukturierung der Katalysatorschüttung kann durch unterschiedliche Verdünnung eines Katalysators mit einem Inertmaterial erfolgen.

Liegt der Katalysator als Formkörper vor, so eignen sich Formkörper mit beliebigen Formen, bevorzugt sind Tabletten, Ringe, Zylinder, Sterne, Wagenräder oder Kugeln, besonders bevorzugt sind Kugeln, Ringe, Zylinder oder Sternstränge.

Die Temperaturen in den Reaktionszonen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen üblicherweise bei 350°C bis 600°C. Bevorzugt sind Temperaturen von mehr als 400 bis 500°C.

Im Unterschied zu den Verfahren nach dem Stand der Technik, wie sie etwa in der EP 1 251 100 beschrieben werden ist hierbei die obere Temperatur keine Begrenzung, bei der das erfindungsgemäße Verfahren nicht mehr vorteilhaft durchführbar ist, sondern stellt lediglich eine Begrenzung dahingehend dar, dass gegebenenfalls die Gleichgewichtslage der Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor ungünstig ist, so dass eine weitere Erhöhung der Temperatur wirtschaftlich unvorteilhaft erscheint, oder dass die Werkstoffe des Rohrbündelreaktors der thermischen Belastung nicht mehr widerstehen können.

Die untere Temperaturgrenze ist besonders vorteilhaft, weil ab dieser Temperatur die Aktivität der Uranverbindung als Katalysator für die heterogen katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff zu Chlor vorteilhafte Werte annimmt.

Weiter wird der Katalysator umfassend eine Uranverbindung insbesondere bei höheren Temperaturen überraschenderweise aktiver, als bei niedrigeren Temperaturen, was entgegen z.B. den Ruthenium-Katalysatoren nach dem Stand der Technik ist, die mit zunehmender Temperatur dazu neigen flüchtige Verbindungen zu bilden, was mit einer verminderten Aktivität einhergeht.
5 Dies ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht der Fall.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise bei Drücken zwischen 1 und 30 bar ausgeführt. Bevorzugt bei Drücken von 3 bis 10 bar.

Diese Drücke sind im Vergleich zu den vorstehend offenbarten, bevorzugten Temperaturebereichen nicht wesentlich für die besonders vorteilhafte Ausführbarkeit des
10 erfindungsgemäßen Verfahrens.

Vielmehr sind die hier offenbarten Drücke die Bereiche in denen sich die allgemeine Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als wirtschaftlich erwiesen hat. Es können sich aber auch, z.B. durch die Verschaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit weiteren Verfahren im Sinne eines Prozessverbundes, niedrigere oder höhere Drücke als vorteilhaft erweisen, ohne dass hierdurch das
15 erfindungsgemäße Verfahren seine besondere Vorteilhaftigkeit einbüßen würde.

Der Chlorwasserstoff kann entweder vollständig zusammen mit dem Sauerstoff vor den Reaktionszonen oder über die Länge der Reaktionszonen an verschiedenen Stellen verteilt zugegeben werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise so betrieben, dass das Prozessgas mit einer
20 Leerrohrgeschwindigkeit von 0,3 bis 5 m/s durch die einzelnen Reaktionszonen geleitet wird. Bevorzugt wird das Prozessgas mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von 0,5 bis 2 m/s durch die einzelnen Reaktionszonen geleitet.

Im Zusammenspiel mit den vorgenannten Temperaturen, sowie bei Vorliegen einer Katalysatorschüttung mit Partikeln vorgenannter Durchmesser und insbesondere, bei den
25 bevorzugten Hohlraumanteilen, haben sich diese Leerrohrgeschwindigkeiten als vorteilhaft erwiesen, da somit der konvektive Abtransport von Wärme aus den Reaktionszonen nicht zu groß wird, um den besonders vorteilhaften Betrieb des Verfahrens bei höheren Temperaturen negativ zu beeinflussen. Gleichzeitig sind solche Leerrohrgeschwindigkeiten aber hoch genug, um zu verhindern, dass der Umsatz an einem Ort in der Reaktionszone zu hoch wird um somit eine zu
30 starke Limitierung durch Erreichen des Gleichgewichts zu befürchten.

Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgeführt werden. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren aber kontinuierlich ausgeführt.

In einer bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in der Reaktionszone durch die exotherme Bildung von Chlor aus Chlorwasserstoff erzeugte Wärme aus
35 der Reaktionszone dem Prozessgas entzogen und entweder für die Erwärmung des Prozessgases

vor den Reaktionszonen des erfindungsgemäßen Verfahrens und/oder für die Erzeugung von Dampf verwendet.

Eine solche Abführung und weitere Verwendung von Wärme ist besonders vorteilhaft, weil sie das Verfahren wirtschaftlicher macht.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Rohrbündelreaktor (1) zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, in den eine Vielzahl von Rohren (2) eingebracht sind, der weiter einen ersten Raum (A) zugänglich über mindestens einen Zulauf (A_1) und einen weiteren Raum (B) zugänglich über einen Ablauf (B_1) vor und hinter der Vielzahl von Rohren (2) umfasst und bei dem um die Vielzahl von Rohren ein weiterer Raum (C) vorhanden ist, der über
- 10 mindestens einen Zu- und einen Abfluss (C_1 , C_2) für ein Wärmeträgermedium zugänglich ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Rohre (2) mit Partikeln einer Uranverbindung befüllt sind.

Die Partikel in einer Uranverbindung in den Rohren (2) sind bevorzugt jene, wie Sie im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren als Katalysator und Partikel einer Schüttung eines Katalysators bereits offenbart worden sind.

- 15 Die Rohre (2) des Rohrbündelreaktors haben üblicherweise eine Länge von 2 m bis 8 m, bevorzugt von 3 m bis 6 m, besonders bevorzugt, von etwa 4 m.

Der Innendurchmesser der Rohre (2) beträgt üblicherweise von 0,5 cm bis 8 cm, bevorzugt von 1 cm bis 6 cm.

- 20 Gegenüber dem Stand der Technik ist insbesondere der hohe, mögliche Innendurchmesser der Rohre (2) besonders vorteilhaft, da durch die erfindungsgemäß in den Rohren (2) befindlichen Partikel einer Uranverbindung das Oberflächen zu Volumen Verhältnis der Einzelrohre nicht mehr so hoch gewählt werden muss, so dass die Innendurchmesser größer ausgelegt werden können.

- 25 Die vorgenannten hohen Oberflächen zu Volumen Verhältnisse sind nach dem Stand der Technik häufig notwendig, da die verwendeten Katalysatormaterialien bei zu hohen Temperaturen irreversibel geschädigt werden und daher eine intensive Kühlung von Nöten ist. Eine solche Kühlung erfordert vielfach kleine Innendurchmesser der Rohre (2) und die hieraus resultierenden hohen Oberflächen zu Volumen Verhältnisse, damit die Reaktionswärme abgeführt werden kann. Solche Ausführungsformen sind aber insbesondere deshalb wirtschaftlich nachteilig, weil ein
- 30 erhöhter Materialeinsatz für gleiche Volumina an Reaktionszone notwendig wird. Dies ist mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung nun nicht mehr in gleichem Ausmaß notwendig.

Die Anzahl der Rohre beträgt üblicherweise von 1.000 bis 50.000, bevorzugt von 10.000 bis 30.000, besonders bevorzugt etwa 20.000.

- 35 Solche Geometrien der Rohre (2) und deren Anzahl sind besonders vorteilhaft, da sich hierdurch ein hohes Oberflächen zu Volumenverhältnis der Rohre und zugleich ein genügend großes

Innenvolumen der Rohre ergibt, so dass eine ausreichende Menge an Partikeln einer Uranverbindung in diese eingefüllt werden kann.

In einer alternativen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Rohrbündelreaktors ist neben dem Zulauf (A_1) ein weiterer Zulauf (A_2) vorgesehen, so dass hierdurch Chlorwasserstoff und Sauerstoff dem ersten Raum (A) getrennt zugeführt werden können. Innerhalb dieser alternativen Ausführungsform ist im ersten Raum (A) ein statischer oder dynamischer Mischer vorgesehen.

Nicht abschließende Beispiele für statische Mischer sind etwa Gitter, Umlenkleche, oder strukturierte Packungen, wie sie der Fachmann im Allgemeinen kennt.

Nicht abschließende Beispiele für dynamische Mischer sind etwa Propeller oder Rührer.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Rohrbündelreaktors sind die Rohre (2) nicht nur mit dem ersten Raum (A) und dem weiteren Raum (B) verbunden, sondern besitzen jeweils noch mindestens einen weiteren Zulauf (2a) entlang ihrer Symmetrieachse, der von außen über einen Anschluss (A_3) zugänglich ist.

Der jeweils weitere Zulauf (2a) kann auch so ausgestaltet sein, dass die Rohre entlang ihrer Symmetrieachse unterbrochen ausgeführt sind, so dass ein Raum (D), abgetrennt von zwei Räumen (C' und C'') entsteht in denen sich jeweils eine korrespondierende Anzahl von Rohren (2) befindet.

Diese Ausführungsform ist besonders vorteilhaft, weil hierdurch über die Länge der Rohre (2) in die darin befindlichen Reaktionszonen des erfindungsgemäßen Verfahrens verteilt Prozessgas zugegeben werden kann.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen und Figuren erläutert, ohne sie hierdurch hierauf zu beschränken.

Fig. 1 zeigt eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Rohrbündelreaktors (1) enthaltend einen Raum (C) in dem sich eine Vielzahl von Rohren (2) befinden, die jeweils mit einer Schüttung von Partikeln eines Uranoxid-Katalysators befüllt sind. Der Raum (C) ist mittels Zu- und Ableitungen (C_1 , C_2) zugänglich, durch die eine Wärmeträgerflüssigkeit strömen kann. Vor dem Raum (C) und den Rohren (2) befindet sich ein Raum (A), der über einen Zulauf (A_1) zugänglich ist und durch den ein Prozessgas aus Chlorwasserstoff und Sauerstoff geleitet werden kann. In Strömungsrichtung des Prozessgases hinter dem Raum (C) und den Rohren (2) befindet sich ein Raum (B), der über einen Ablauf (B_1) zugänglich ist und durch den das entstandene Chlor abgeleitet werden kann.

Fig. 2 zeigt eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Rohrbündelreaktors (1), der Abweichend zu jenem in Fig. 1 nun getrennte Zuläufe (A_1 , A_2) für Chlorwasserstoff und Sauerstoff aufweist. Weiter sind die Rohre (2) zusätzlich an einer Stelle entlang ihrer Symmetrieachse durch weitere Zuläufe (2a) über den Anschluss (A_3) zugänglich, durch die weiterer Chlorwasserstoff eingeleitet werden kann. In Fig. 2a ist die entsprechende Ansicht zu Fig. 1 dargestellt, in Fig. 2b ist

ein Schnitt entlang der Linie L der Fig. 2a in Aufsicht dargestellt. Es wird deutlich, dass jedes Rohr (2) mit einem eigenen weiteren Zulauf (2a) zugänglich wird.

Fig. 3 zeigt noch eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Rohrbündelreaktors (1), dessen Raum (C) nun in zwei Räume (C', C'') unterteilt ist, die durch einen Raum (D), der mittels eines Anschlusses (A₃) mit z.B. Chlorwasserstoff und/oder Sauerstoff beschickt werden kann. Die weiteren Zuläufe (2a) der Rohre (2) ergeben sich somit zu Öffnungen der Trennplatte zwischen dem Raum (D) und dem Raum (C'').

Fig. 4 zeigt die ermittelten Aktivitäten (A) in Prozent normiert auf einen Wert von $41 \text{ kg Cl}_2 / \text{kg}_{\text{Katalysator}} \cdot \text{h}$ eines Ruthenium-Katalysators gemäß Beispiel 1 über die Zeit (t) in Minuten, wobei die Messpunkte der Aktivitätsbestimmung bei 540°C (T₁) als „+“ dargestellt sind und die Messpunkte der Aktivitätsbestimmung bei 600°C (T₂) als „o“ dargestellt sind. Die zu den Messpunkten korrespondierenden linearisierten Approximationen sind im Fall der Aktivitätsbestimmung bei 540°C (T₁) als durchgezogene Linie dargestellt, im Fall der Aktivitätsbestimmung bei 600°C (T₂) als unterbrochene Linie dargestellt.

Fig. 5 zeigt einen Verlauf der Temperatur (T, dicke durchgezogene Linie) und einen Verlauf des Umsatzes (U, dünne gestrichelte Linie) in einem Rohr (2) eines erfindungsgemäßen Rohrbündelreaktors gemäß Fig. 1, aufgetragen über der Länge des Rohrs (2) zu Beginn des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Beispiel 3.

Fig. 6 zeigt einen Verlauf der Temperatur (T, dicke durchgezogene Linie) und einen Verlauf des Umsatzes (U, dünne gestrichelte Linie) in einem Rohr (2) eines erfindungsgemäßen Rohrbündelreaktors gemäß Fig. 1, aufgetragen über der Länge des Rohrs (2) nach 1000 h Betrieb des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Beispiel 3.

Fig. 7 zeigt einen Verlauf der Temperatur (T, dicke durchgezogene Linie) und einen Verlauf des Umsatzes (U, dünne gestrichelte Linie) in einem Rohr (2) eines Rohrbündelreaktors gemäß Fig. 1, aufgetragen über der Länge des Rohrs (2) zu Beginn des Verfahrens gemäß Beispiel 4.

Fig. 8 zeigt einen Verlauf der Temperatur (T, dicke durchgezogene Linie) und einen Verlauf des Umsatzes (U, dünne gestrichelte Linie) in einem Rohr (2) eines erfindungsgemäßen Rohrbündelreaktors gemäß Fig. 1, aufgetragen über der Länge des Rohrs (2) nach 1000 h Betrieb des Verfahrens gemäß Beispiel 4.

Beispiele:**Beispiel 1: Bestimmung der kinetischen Daten eines Katalysators nach dem Stand der Technik bei verschiedenen Temperaturen**

0,2 g eines pulverförmigen Ruthenium-Al₂O₃ Katalysators (2 Gew. % Ru) wurden als Gemisch mit
 5 1 g Quarzsand (100-200 µm) in ein Quarzreaktionsrohr (Durchmesser ~ 10 mm) eingebracht. Das
 Quarzreaktionsrohr wurde auf verschiedene Temperaturen, die aus Fig. 4 hervorgehen, erwärmt
 und im Folgenden bei dieser Temperatur betrieben. Es wurde ein Gasgemisch aus 80 ml/min
 Chlorwasserstoff und 80 ml/min Sauerstoff durch das Quarzreaktionsrohr geleitet. Nach
 verschiedenen Zeiten, die aus Fig. 4. ersichtlich sind, wurde der Produktgasstrom für 10 Minuten in
 10 eine 16 Gew.-%ige Kaliumiodidlösung geleitet und das entstandene Iod mit einer 0,1 N
 Thiosulfatlösung zurücktitriert, um die eingeleitete Chlormenge zu ermitteln.

Die Aktivität wurde in allen Fällen gemäß der allgemeinen Formel $\frac{m_{Cl_2, \text{ bei Titration ermittelt}}}{m_{\text{Katalysator}} \cdot t_{\text{Messzeit}}}$ errechnet

und auf einen Wert von 41 kg Cl₂ / kg_{Katalysator} · h normiert, so dass sich relative Aktivitäten in
 Prozent ergaben. Die ermittelten Werte sind zusammen mit linearen Anpassungen in Fig. 4
 15 dargestellt.

Man erkennt eine deutliche Abnahme der Aktivität des Katalysators mit zunehmender Zeit. Der
 Gradient des Aktivitätsverlustes nimmt mit zunehmender Temperatur zu.

Auf Basis der ermittelten Werte wurden mittels linearisiertem Arrhenius-Ansatz, gemäß Baerns,
 Hoffmann, Renken „Lehrbuch der Technischen Chemie, Bd.1 : Chemische Reaktionstechnik“
 20 (ISBN-10: 3527308415) charakteristische Parameter „k₀, E_A“ einer Desaktivierungskinetik des
 Katalysators gemäß Formel (I)

$$\frac{dA}{dt} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (I)$$

ermittelt.

In dieser Formel (I) bezeichnet A die Aktivität des Katalysators ausgedrückt in Prozent und t die
 25 Zeit, so dass $\frac{dA}{dt}$ die zeitliche Veränderung der Katalysatoraktivität bezeichnet.

Demzufolge ist k₀ ein empirischer Faktor der Einheit „%/min“.

R bezeichnet die universelle Gaskonstante und hat den festen Wert 8,314 J · K⁻¹ · mol⁻¹, während E_A
 einer empirischen Desaktivierungsenergie der Einheit J · mol⁻¹ entspricht und T die absolute
 Temperatur in Kelvin (K) bedeutet.

30 Es ergaben sich Werte von k₀ = 12.151.105 %/min und E_A = 136.907 J · mol⁻¹.

Beispiel 2: Aktivitätsverhalten einer Urankatalysators bei 540 °C

Analog zu Beispiel 1 wurde ein U_3O_8 -Katalysator (Fa. Strem) in ein Quarzreaktionsrohr gemäß Beispiel 1 eingebracht und hierin für verschiedene Zeiten gemäß Tabelle 1 Chlorwasserstoff und Sauerstoff ausgesetzt. Die jeweilige Aktivität wurde analog zu Beispiel 1 ohne anschließende

5 Normierung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 ebenso dargestellt.

Tabelle 1: Aktivität des Katalysators gemäß Beispiel 1 bei verschiedenen Betriebszeiten

Zeit	Aktivität
[h]	[kg Cl₂/kg_{Katalysator} · h]
2	3,8
10	3,7
39	4,3
68	4,5

Man erkennt, dass sich im Gegensatz zum Katalysator gemäß Beispiel 1 die Aktivität des Katalysators gemäß Beispiel 2 bei längerem Betrieb unter Temperaturen von 540°C nicht verringert, sondern sich überraschender Weise sogar erhöht.

10 **Beispiel 3: Betrieb des erfindungsgemäßen Verfahrens bei einer Eingangstemperatur von 450°C**

Ein Rohrbündelreaktor (1) mit 20.000 Rohren (2) eines Innendurchmessers von 18 mm und einer jeweiligen Länge von 4 m, wie er auch in Fig. 1 dargestellt ist, wurde zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff und Sauerstoff verwendet. Die Rohre (2) wurden jeweils mit einer Schüttung

15 aus Katalysatorpartikeln des Materials gemäß Beispiel 2 befüllt. Die Partikel hatten einen mittleren Durchmesser von etwa 1,5 mm.

Chlorwasserstoff und Sauerstoff wurden im Molaren Verhältnis 2 : 1 gemeinsam mit einer Leerrohrgeschwindigkeit des gesamten Prozessgases, bezogen auf den Eingang eines jeden Rohres (2) von 0,77 m/s in die Reaktionszonen der Rohre (2) geleitet.

20 In den Raum C des Rohrbündelreaktors wurde über den Zufluss (C₁) Kühlmittel zugeführt, das über den Abfluss (C₂) wieder abgeführt wurde. Mit dem Kühlmittel und unter dessen Abkühlung wurde wiederum Wasser verdampft. Der erzeugte Dampf kann aber weiter verwendet werden.

In Fig. 5 ist der Verlauf von Umsatz und Temperatur in einem Rohr (2) über die Länge des Rohrs (2) zu Beginn des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt.

Man erkennt, dass sich bei einer Eingangstemperatur von etwa 450°C bei einer Länge von etwa einem halben Meter ein „Hot-Spot“ ausbildet, wonach die Temperatur durch Kühlung und Abschwächung der Reaktion, hervorgerufen durch Verbrauch des Edukts, am Ausgang des Rohrs bei etwa 4 m wieder auf den Ausgangswert von etwa 450°C fällt.

- 5 In Fig. 6 ist ein entsprechender Verlauf von Temperatur und Umsatz in einem Rohr (2) über die Länge des Rohrs (2) nach 1000 h Betrieb des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt.

Man erkennt, dass sich gegenüber der Darstellung gemäß Fig. 5, zu Beginn des erfindungsgemäßen Verfahrens keine Signifikante Änderung des Verlaufs von Temperatur und Umsatz ergeben hat. In jedem Fall ist somit zu erkennen, dass das erfindungsgemäße Verfahren für lange Zeit, in
10 bestehenden Rohrbündelreaktoren zu betreiben ist, ohne dass mit Umsatzeinbußen zu rechnen ist.

Beispiel 4: Betrieb eines nicht erfindungsgemäßen Verfahrens bei einer Eingangstemperatur von 330°C

Ein Rohrbündelreaktor (1) analog zu Beispiel 1 wurde verwendet und auch gemäß den Parametern aus Beispiel 1 betrieben, mit den einzigen Unterschieden, dass an Stelle des Katalysators gemäß
15 Beispiel 2 nun der Katalysator gemäß Beispiel 1 in die Rohre (2) gefüllt wurde und die Eingangstemperatur des Prozessgases nun abweichend 330°C betrug. Der Leerraumanteil und die Partikelgröße des Katalysators wurden ebenfalls analog zu Beispiel 3 eingestellt.

In Fig. 7 ist der Verlauf von Umsatz und Temperatur in einem Rohr (2) über die Länge des Rohrs (2) zu Beginn des Verfahrens dargestellt.

- 20 Man erkennt, dass sich bei einer Eingangstemperatur von etwa 330°C bei einer Länge von etwa 0,3 m ein „Hot-Spot“ ausbildet, wonach die Temperatur durch Kühlung und Abschwächung der Reaktion, hervorgerufen durch Verbrauch des Edukts, am Ausgang des Rohrs bei etwa 4 m wieder auf den Ausgangswert von etwa 330°C fällt.

In Fig. 8 ist ein entsprechender Verlauf von Temperatur und Umsatz in einem Rohr (2) über die
25 Länge des Rohrs (2) nach 1000 h Betrieb des Verfahrens dargestellt.

Man erkennt, dass sich gegenüber der Darstellung gemäß Fig. 6, zu Beginn des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Signifikante Änderung des Verlaufs von Temperatur und Umsatz ergeben hat. Der „Hot-Spot“ erreicht nunmehr nun noch etwa 360°C, im Vergleich zu vormals etwa 370°C und der Gesamtumsatz verringert sich von zuvor über 80% auf unter 70%.

- 30 In jedem Fall ist somit zu erkennen, dass das nicht erfindungsgemäße Verfahren nicht für lange Zeit, in bestehenden Rohrbündelreaktoren zu betreiben ist, ohne dass mit Umsatzeinbußen zu rechnen ist.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Chlor aus einem Prozessgas umfassend Chlorwasserstoff und Sauerstoff, **dadurch gekennzeichnet**, dass es in einer Vielzahl von Reaktionszonen ausgeführt wird in der sich jeweils ein Katalysator umfassend eine Uranverbindung befindet und dass sich jede Reaktionszone in einem Rohr (2) eines Rohrbündelreaktors (1) befindet.
5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass es bei Temperaturen in den Reaktionszonen von 350°C bis 600°C, bevorzugt bei Temperaturen von mehr als 400 bis 500°C ausgeführt wird.
3. Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass es bei
10 Drücken zwischen 1 und 30 bar, bevorzugt bei Drücken von 3 bis 10 bar ausgeführt wird.
4. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Leerrohrgeschwindigkeit in den Reaktionszonen 0,3 bis 5 m/s, bevorzugt 0,5 bis 2 m/s beträgt.
5. Verfahren gemäß eines der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die
15 Uranverbindung ein Uranoxid, Uranchlorid, Uranoxychlorid und/oder Alkali- und/oder Erdalkaliuranat ist.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Alkali- und/oder Erdalkaliuranat ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall ausgewählt aus der Liste bestehend aus Barium, Calcium, Cäsium, Kalium, Lithium, Magnesium, Natrium, Rubidium und Strontium
20 enthält und dass das Alkali- und/oder Erdalkaliuranat eine allgemeine Zusammensetzung $[M_q]_{2m/q}[U_nO_{3n+m}]$ mit $n = 1, 2, 3, 6, 7, 13, 16$ aufweist und wobei $m = 1, 2$ oder 3 und $q = 1$ oder 2 , sowie q die Anzahl positiver Ladungen repräsentiert, die das Alkali- oder Erdalkalimetall aufweist.
7. Rohrbündelreaktor (1), in den eine Vielzahl von Rohren (2) eingebracht sind, der weiter eine
25 ersten Raum (A) zugänglich über mindestens einen Zulauf (A_1) und einen weiteren Raum (B) zugänglich über einen Ablauf (B_1) vor und hinter der Vielzahl von Rohren (2) umfasst und bei dem um die Vielzahl von Rohren ein weiterer Raum (C) vorhanden ist, der über mindestens einen Zu- und einen Abfluss (C_1, C_2) für eine Wärmeträgermedium zugänglich ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Rohre (2) mit Partikeln einer Uranverbindung befüllt
30 sind.
8. Rohrbündelreaktor gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikeln der Uranverbindung als Schüttung vorliegen und einen Durchmesser von 500 μm bis 5 mm, bevorzugt von 1 mm bis 3 mm, besonders bevorzugt von etwa 1,5 mm aufweisen.

9. Rohrbündelreaktor gemäß eines der Ansprüche 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Rohre (2) des Rohrbündelreaktors eine Länge von 2 m bis 8 m, bevorzugt von 3 m bis 6 m, besonders bevorzugt, von etwa 4 m haben
10. Rohrbündelreaktor gemäß eines der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass der
5 Innendurchmesser der Rohre (2) von 0,5 cm bis 8 cm, bevorzugt von 1 cm bis 6 cm beträgt.
11. Rohrbündelreaktor gemäß eines der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Anzahl der Rohre (2) von 1.000 bis 50.000, bevorzugt von 10.000 bis 30.000, besonders bevorzugt etwa 20.000 beträgt.

Fig. 1:

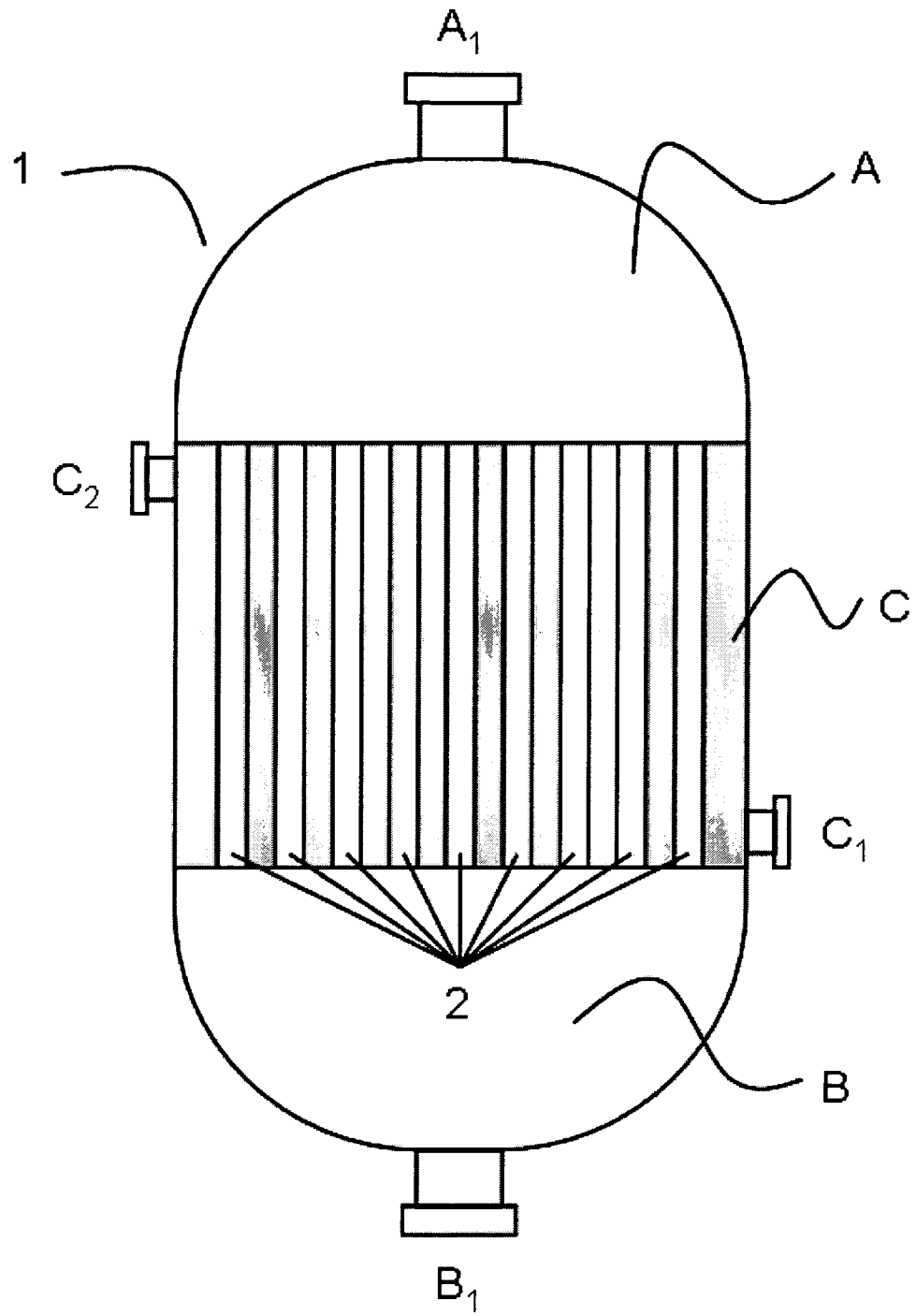
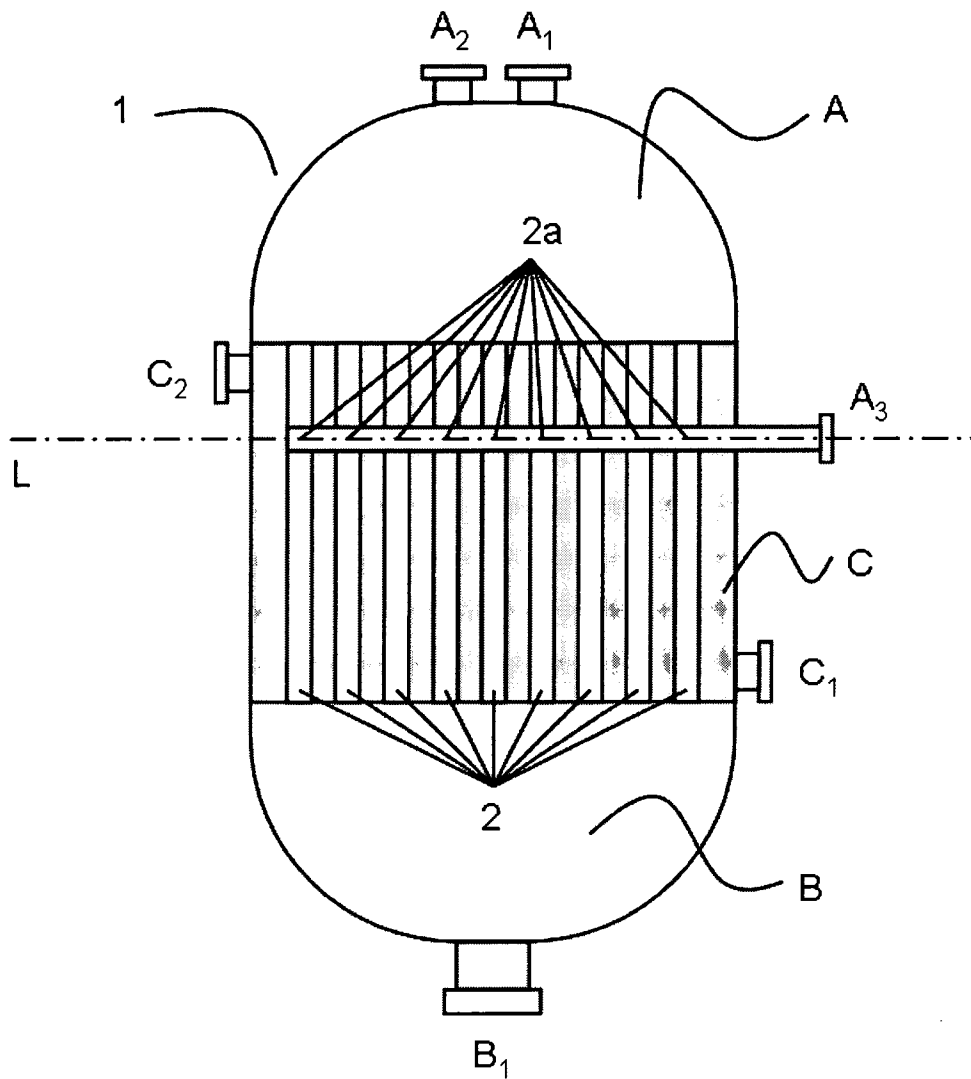


Fig. 2:

(a)



(b)

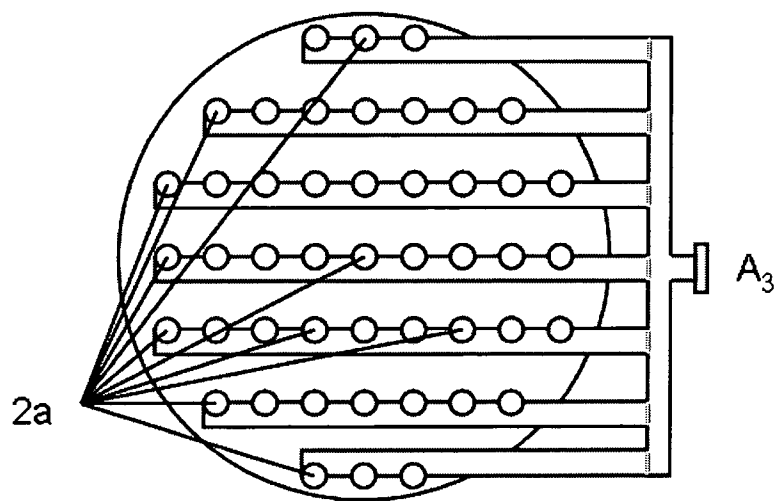


Fig. 3:

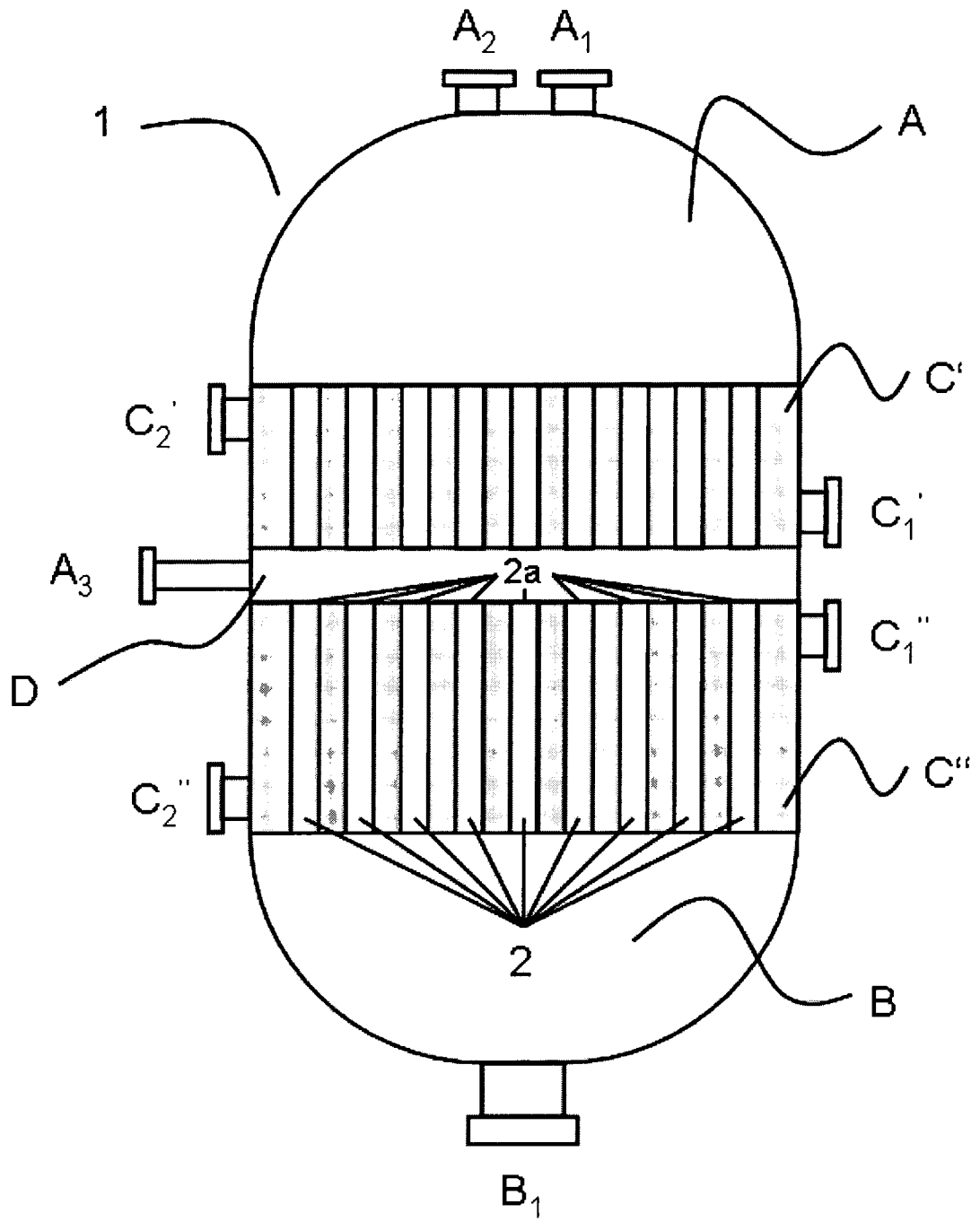
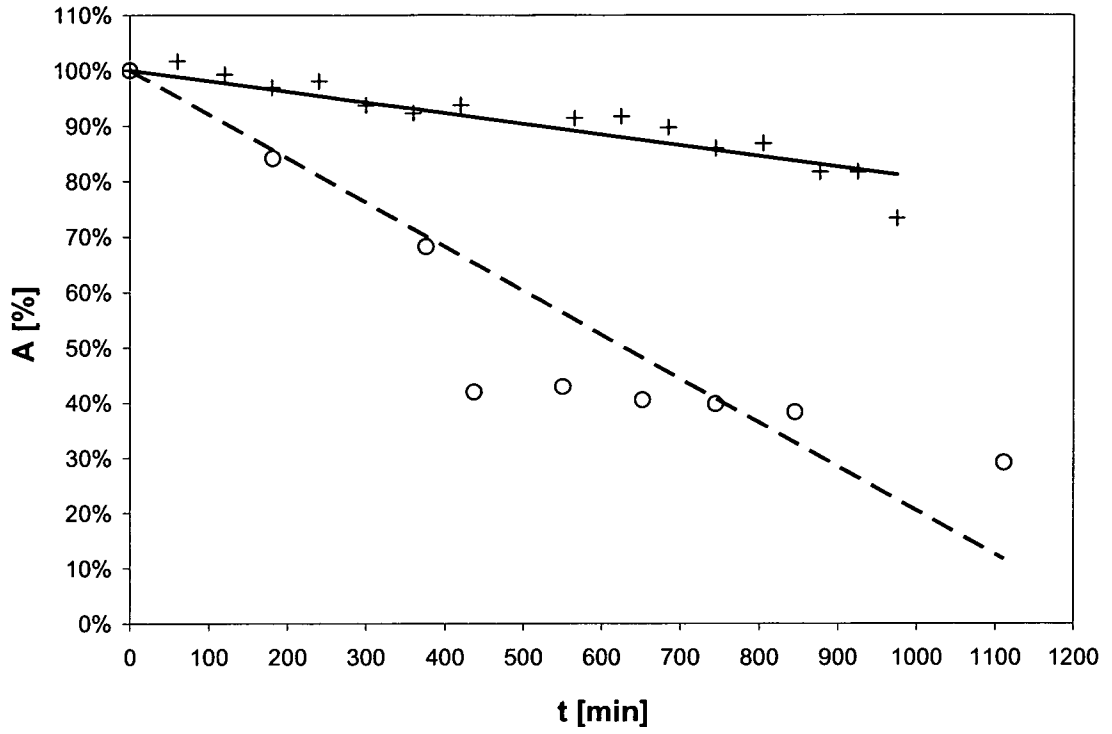


Fig. 4:



5 **Fig. 5:**

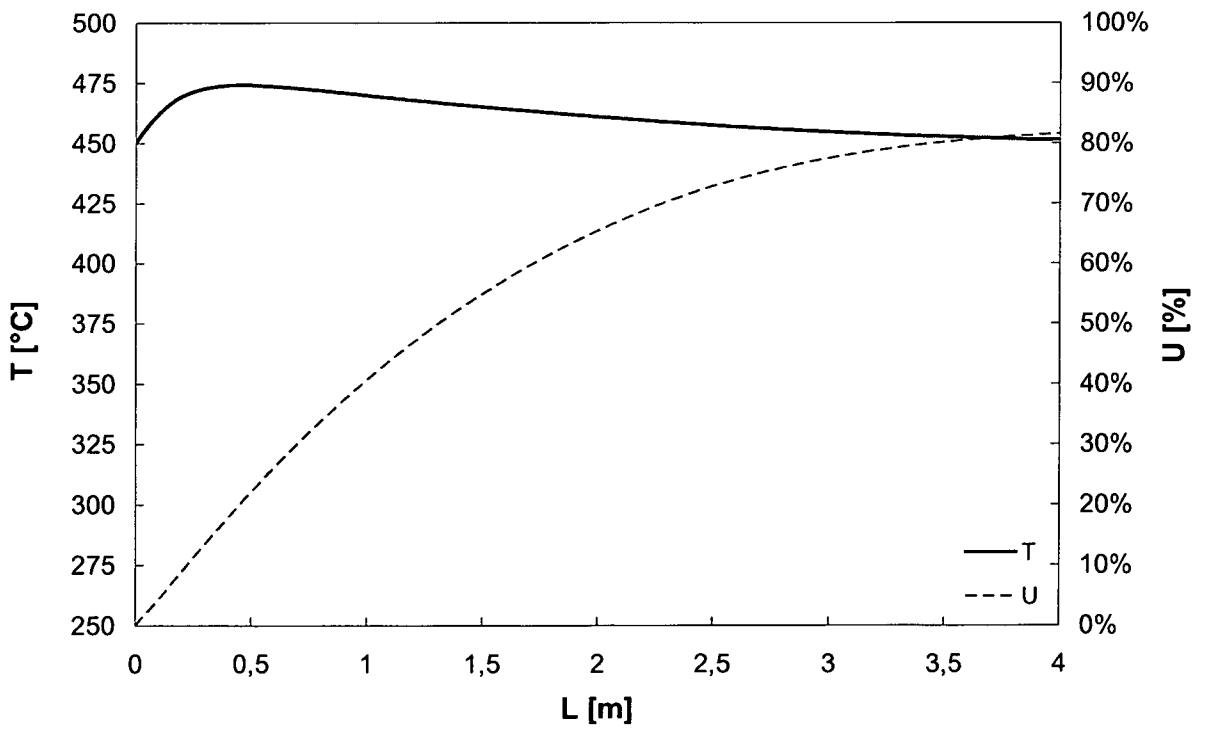


Fig.6:

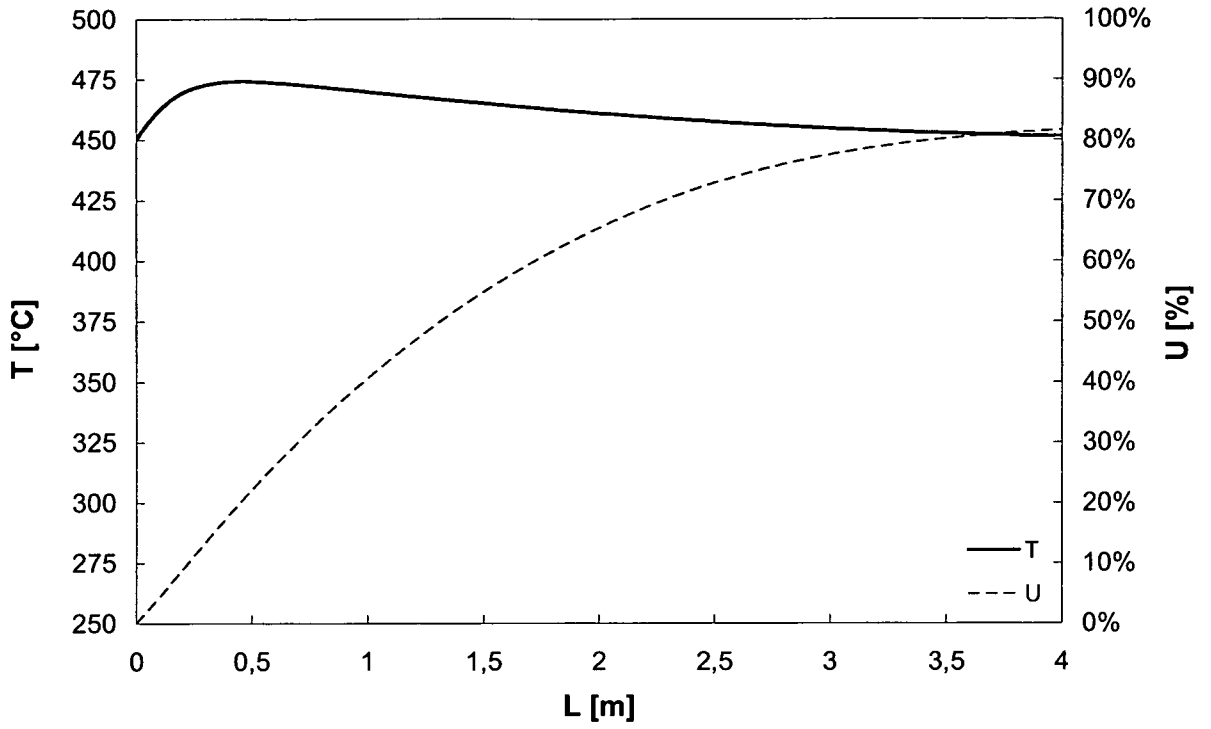
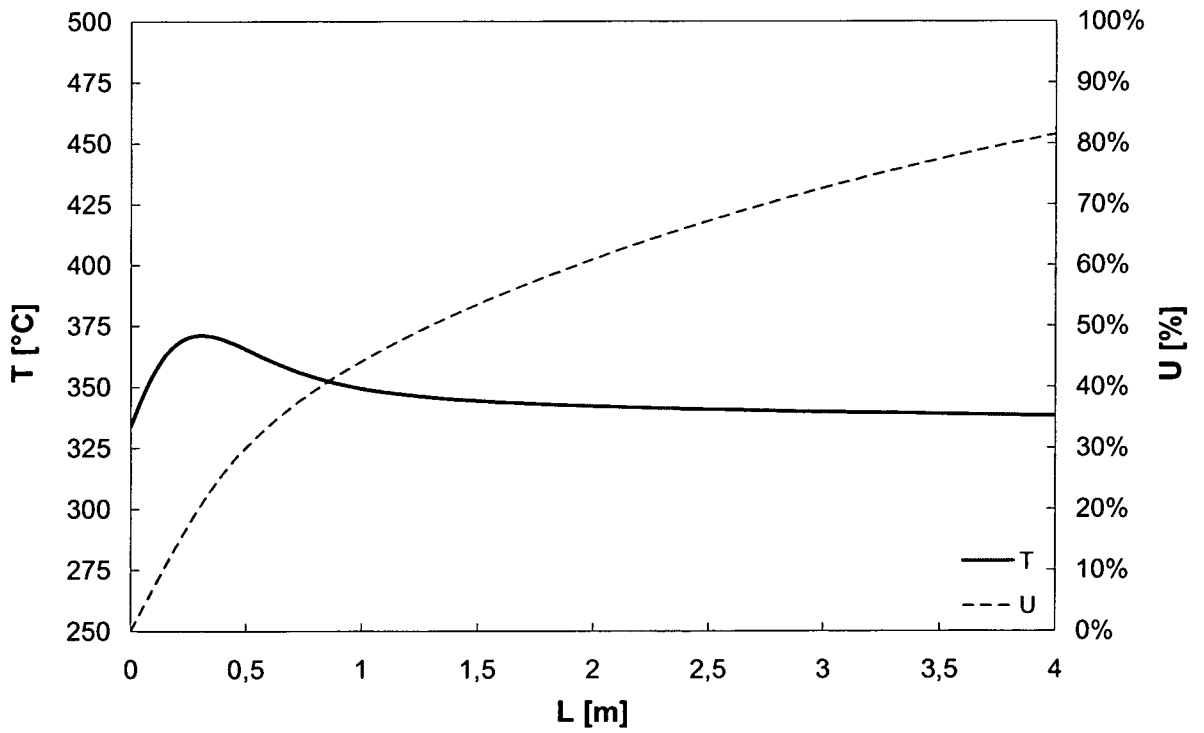
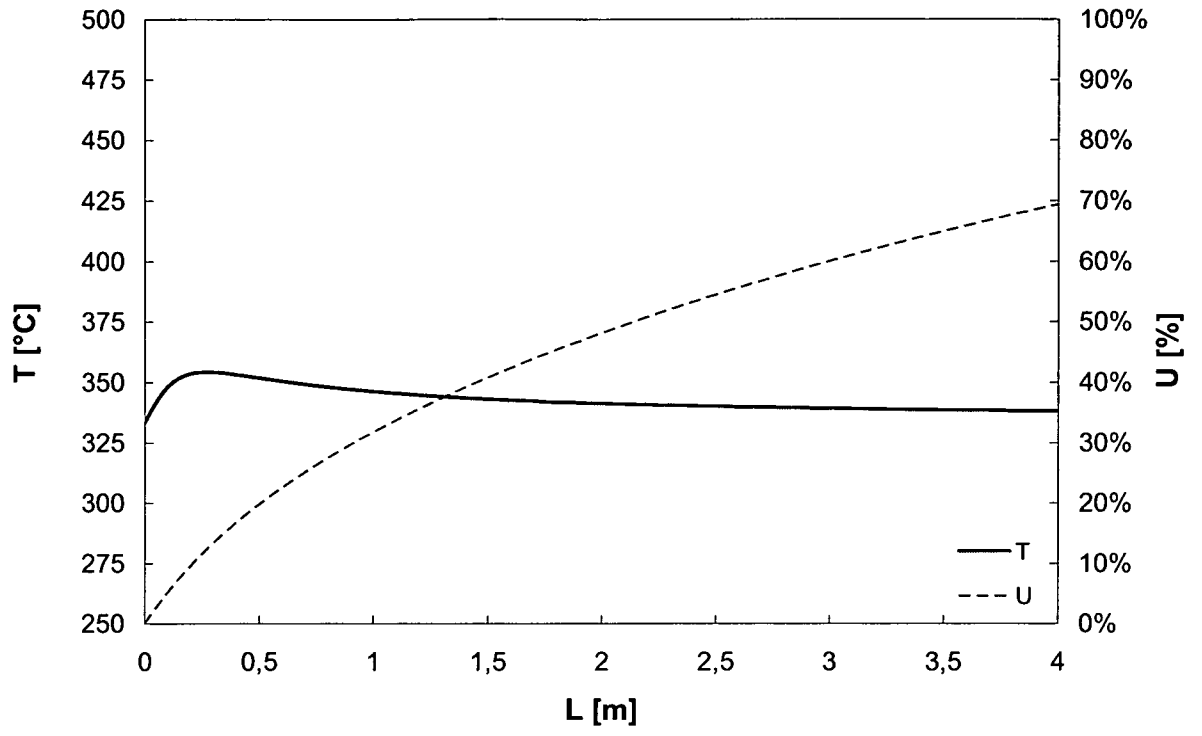


Fig. 7:



5

Fig. 8:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/000025

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C01B7/04 B01J23/12 B01J8/06
 ADD.

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)
 C01B B01J

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	DE 10 2007 033113 A1 (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH [DE]) 15 January 2009 (2009-01-15)	1-6
Y	paragraphs [0022], [0028], [0032], [0040]; claim 1; example 3	9-11
X	GB 1 192 666 A (SIR SOC ITALIANA RESINE SPA [IT]) 20 May 1970 (1970-05-20) page 1, line 18 - page 2, line 18; claims 1-4; examples 3,5	1,2,5,7,8
X	FR 1 352 675 A (SHELL INT RESEARCH) 14 February 1964 (1964-02-14) claim 1; example 1	1,7
Y	WO 2004/052776 A1 (BASF AG [DE]) 24 June 2004 (2004-06-24) claims 1,6-10; figure 2	9-11
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 14 April 2010	Date of mailing of the international search report 21/04/2010
--	--

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 Cristescu, Ioana
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/000025

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2009/010182 A1 (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH [DE]; WOLF AUREL [DE]; MLECZKO LESLAW [] 22 January 2009 (2009-01-22) page 3, line 9 - page 7, line 20; claims 1-3 -----	1-3,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2010/000025

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102007033113 A1	15-01-2009	NONE	
GB 1192666 A	20-05-1970	NONE	
FR 1352675 A	14-02-1964	NONE	
WO 2004052776 A1	24-06-2004	AT 333438 T AU 2003293840 A1 CN 1726163 A DE 10258153 A1 EP 1572582 A1 ES 2268471 T3 JP 4330536 B2 JP 2006509705 T KR 20050089822 A MX PA05005939 A PT 1572582 E US 2004115118 A1	15-08-2006 30-06-2004 25-01-2006 24-06-2004 14-09-2005 16-03-2007 16-09-2009 23-03-2006 08-09-2005 08-03-2006 30-11-2006 17-06-2004
WO 2009010182 A1	22-01-2009	CN 101687178 A WO 2009010167 A1	31-03-2010 22-01-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/000025

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C01B7/04 B01J23/12 B01J8/06
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01B B01J

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	DE 10 2007 033113 A1 (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH [DE]) 15. Januar 2009 (2009-01-15)	1-6
Y	Absätze [0022], [0028], [0032], [0040]; Anspruch 1; Beispiel 3	9-11
X	GB 1 192 666 A (SIR SOC ITALIANA RESINE SPA [IT]) 20. Mai 1970 (1970-05-20) Seite 1, Zeile 18 - Seite 2, Zeile 18; Ansprüche 1-4; Beispiele 3,5	1,2,5,7, 8
X	FR 1 352 675 A (SHELL INT RESEARCH) 14. Februar 1964 (1964-02-14) Anspruch 1; Beispiel 1	1,7
Y	WO 2004/052776 A1 (BASF AG [DE]) 24. Juni 2004 (2004-06-24) Ansprüche 1,6-10; Abbildung 2	9-11
	-/--	

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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
14. April 2010	21/04/2010
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 Cristescu, Ioana

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 2009/010182 A1 (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH [DE]; WOLF AUREL [DE]; MLECZKO LESLAW []) 22. Januar 2009 (2009-01-22) Seite 3, Zeile 9 - Seite 7, Zeile 20; Ansprüche 1-3 -----	1-3,5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/000025

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102007033113 A1	15-01-2009	KEINE	
GB 1192666 A	20-05-1970	KEINE	
FR 1352675 A	14-02-1964	KEINE	
WO 2004052776 A1	24-06-2004	AT 333438 T	15-08-2006
		AU 2003293840 A1	30-06-2004
		CN 1726163 A	25-01-2006
		DE 10258153 A1	24-06-2004
		EP 1572582 A1	14-09-2005
		ES 2268471 T3	16-03-2007
		JP 4330536 B2	16-09-2009
		JP 2006509705 T	23-03-2006
		KR 20050089822 A	08-09-2005
		MX PA05005939 A	08-03-2006
		PT 1572582 E	30-11-2006
		US 2004115118 A1	17-06-2004
WO 2009010182 A1	22-01-2009	CN 101687178 A	31-03-2010
		WO 2009010167 A1	22-01-2009