



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 050 975 A1** 2010.04.15

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 050 975.2**

(22) Anmeldetag: **09.10.2008**

(43) Offenlegungstag: **15.04.2010**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C01B 7/04** (2006.01)

**C01B 7/07** (2006.01)

**B01J 23/12** (2006.01)

**B01J 23/46** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Bayer Technology Services GmbH, 51373  
Leverkusen, DE**

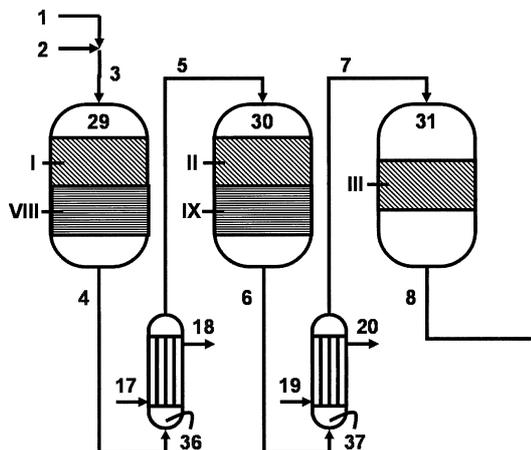
(72) Erfinder:

**Wolf, Aurel, Dr., 42489 Wülfrath, DE; Mleczko,  
Leslaw, Prof. Dr., 41542 Dormagen, DE; Schlüter,  
Oliver Felix-Karl, Dr., 51371 Leverkusen, DE;  
Schubert, Stephan, Dr., 51375 Leverkusen, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von Chlor**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von Chlor durch katalytische Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff, worin die Umsetzung an mindestens zwei unterschiedlichen Katalysatorbetten unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt wird, sowie ein Reaktorsystem zur Durchführung des Verfahrens.



**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von Chlor durch katalytische Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff, worin die Umsetzung an mindestens zwei unterschiedlichen Katalysatorbetten unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt wird, sowie ein Reaktorsystem zur Durchführung des Verfahrens.

**[0002]** Nahezu die gesamte technische Produktion von Chlor erfolgte heutzutage durch Elektrolyse wässriger Kochsalzlösungen.

**[0003]** Ein Wesentlicher Nachteil solcher Chloralkalielektrolyseverfahren ist jedoch, dass neben dem erwünschten Reaktionsprodukt Chlor auch Natronlauge in großer Menge anfällt. Somit ist die produzierte Menge an Natronlauge direkt mit der Menge an produziertem Chlor gekoppelt. Die Nachfrage nach Natronlauge ist aber nicht an die Nachfrage nach Chlor gekoppelt, so dass insbesondere in der jüngeren Vergangenheit die Verkaufserlöse für dieses Nebenprodukt stark zurückgegangen sind.

**[0004]** Verfahrenstechnisch bedeutet dies, dass in solchen Chloralkalielektrolyseverfahren Energie in einem Produkt gebunden vorliegt, welchem eine Kompensation für den Aufwand für diese Energie nicht in ausreichendem Maße gegenübersteht.

**[0005]** Eine Alternative zu solchen Verfahren bietet das bereits 1868 von „Deacon“ entwickelte und nach ihm benannte „Deacon-Verfahren“, bei dem Chlor durch heterogen katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von Wasser gebildet wird. Der wesentliche Vorteil dieses Verfahren ist, dass es von der Natronaugenherstellung entkoppelt ist. Darüber hinaus ist das Vorprodukt Chlorwasserstoff einfach zugänglich; es fällt in großen Mengen beispielsweise bei Phosgenierungsreaktionen, etwa bei der Isocyanat-Herstellung an, bei denen wiederum das produzierte Chlor über das Zwischenprodukt Phosgen bevorzugt verwendet wird.

**[0006]** Bereits wurde gefunden, dass heterogene Katalysatoren umfassend Ruthenium, für das o. g. „Deacon-Verfahren“ bevorzugt zu verwenden sind. So offenbart die DE 1 567 788 ein Katalysatormaterial enthaltend  $\text{RuCl}_3$  auf einem Trägermaterial, welches Aluminiumoxid oder andere keramische Materialien umfassen kann. Die Temperaturen, bei denen dieses Verfahren zur Herstellung von Chlor bevorzugt durchführbar ist, werden mit Bereichen von 250 bis 500°C offenbart.

**[0007]** Es ist aber allgemein bekannt, dass die heterogen katalytische Reaktion von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff zu Chlor und Wasser eine exotherme Reaktion ist, wodurch im Zuge der Reaktion das Prozessgas einem Temperaturanstieg unterworfen ist.

**[0008]** Dieser Temperaturanstieg führt zwar zu einer durchaus wünschenswerten Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit nach den allgemein bekannten Grundsätzen der chemischen Verfahrenstechnik, allerdings wird in der DE 1 567 788 nicht ohne Grund ein Temperaturbereich von bis zu maximal 500°C zur Durchführung des Verfahrens angegeben, da die besagten Katalysatoren umfassend Ruthenium, nur bis maximal zu jenen Temperaturen die gewünschte, hohe Aktivität zur Katalyse der Reaktion von Chlorwasserstoff zu Chlor aufweisen.

**[0009]** Höhere Temperaturen bewirken im Allgemeinen eine Versinterung von solchen Katalysatoren umfassend Ruthenium oder führen zur Oxidation zum flüchtigen Rutheniumtetraoxid. Demzufolge ist die Abführung und Verwendung der Reaktionswärme wesentlich für die Durchführung des „Deacon-Verfahrens“ unter Verwendung solcher bevorzugter Katalysatoren. Die DE 1 567 788 offenbart allerdings keine Merkmale, die eine solche Temperaturkontrolle ermöglichen würden.

**[0010]** Vor diesem Hintergrund offenbart die WO 2004/052776 ein Verfahren durchgeführt in einem mittels Wärmeträgermedium temperierten Rohrbündelreaktor, der mit Katalysatormaterial befüllt ist. Die offenbarten Rohrbündelreaktoren sollen eine hohe Wärmeaustauschoberfläche gewährleisten, um die Bildung von „Hot-Spots“ zu verhindern, die wiederum eine Schädigung des Katalysators in der oben genannten Form zur Folge haben können.

**[0011]** Das Verfahren und die Vorrichtung der WO 2004/052776 sind aber nachteilig, weil die gewünschte Temperierbarkeit durch eine möglichst hohe Anzahl von Rohren (> 10.000) gewährleistet wird, was zu sehr komplexen baulichen Ausführungsformen der Vorrichtung führt, in der das Verfahren durchführbar ist. Solche

komplexen baulichen Ausführungsformen führen zwangsweise zu hohen Investitionskosten sowie, besonders bei großen Reaktoren, zu sehr aufwändigen Vorrichtungen in der Peripherie der Reaktionsvorrichtung; in diesem Fall insbesondere in Bezug auf die Vorrichtungen zur Kühlung der Reaktionsvorrichtung. Zusätzlich steigen mit der notwendigen Größe solcher Vorrichtungen die Probleme bezüglich mechanischer Festigkeit und gleichmäßiger Thermostatisierung der Katalysatorschüttung.

**[0012]** Eine Alternative zur apparativ aufwändigen Lösung der oben genannten Probleme in Bezug auf die Katalysatoren umfassend Ruthenium, offenbart etwa die EP 1 170 250. Hier wird zu hohen Temperaturen im Bereich der Reaktionszonen entgegengewirkt, indem an den Reaktionsverlauf angepasste Katalysatorschüttungen mit verminderter Aktivität des Katalysators umfassend Ruthenium verwendet werden. Solche angepasste Katalysatorschüttungen werden beispielsweise erzielt, indem die Katalysatorschüttungen mit Inertmaterial „verdünnt“ werden, oder indem einfach Reaktionszonen mit geringerem Anteil an Katalysatoren umfassend Ruthenium geschaffen werden.

**[0013]** Das in der EP 170 250 offenbarte Verfahren ist jedoch nachteilig, da durch eine solche „Verdünnung“ Reaktionszonen mit einer gewünscht niedrigen Raum-Zeit-Ausbeute geschaffen werden. Dies geht aber zu Lasten des wirtschaftlichen Betriebs des Verfahrens, da die Reaktionszonen, die insbesondere zu Beginn des Verfahrens stark mit Inertmaterial verdünnt sind, zunächst auf die Betriebstemperaturen erwärmt werden müssen. Hierzu wird Energie aufgewendet, um das eigentlich zur Durchführung der Reaktion nicht benötigte Inertmaterial mit zu erwärmen. Nicht zuletzt sind auch die gemäß der Offenbarung der EP 1 170 250 vorzusehenden Reaktionsvorrichtungen größer und damit teurer als dies erforderlich wäre, da zusätzlicher Raum zur Aufnahme des Inertmaterials geschaffen werden muss.

**[0014]** Eine weitere Fortentwicklung von Verfahren zur heterogen katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff zu Chlor wird in der WO 2007/134771 offenbart. Gemäß der WO 2007/134771 wird das Verfahren in mindestens zwei adiabaten Reaktionszonen ausgeführt, was in einer einfachen baulichen Ausführung und dadurch bedingt in niedrigen Kosten für die Reaktionsvorrichtung als auch ihre Peripherie resultiert.

**[0015]** Das in der WO 2007/134771 offenbarte Verfahren ist aber insofern nachteilig, als dass es aufgrund der offenbarungsgemäß verwendeten Katalysatoren umfassend, Rutheniumoxid, Rutheniumchlorid, Rutheniumoxychlorid, Rhodiumoxid, Kupferchlorid, Kupferoxid, Chromoxid, Bismutoxid etc., auf eine genaue Einhaltung der Betriebstemperatur von bis zu 400°C aus den oben genannten Gründen angewiesen ist. Es wird daher weiter offenbart, dass die Reaktion in mehr als zwei Reaktionszonen mit Kühlung zwischen den einzelnen Reaktionszonen durchgeführt wird. Die Einhaltung dieser Grenze wird weiter durch gezielte Auswahl der Reaktionsbedingungen (Eingangstemperatur, Gaszusammensetzung, Katalysatortyp usw.) eingestellt, was ebenfalls aufwändig und daher mindestens wirtschaftlich nachteilig ist.

**[0016]** In der DE 1 078 100 wird offenbart, dass auch uranhaltige Katalysatoren für die heterogen katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor verwendbar sind. Die DE 1 078 100 offenbart weiter, dass ein solches Verfahren zur heterogen katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor bei Temperaturen von bis zu 480°C ausführbar ist.

**[0017]** In der DE 1 078 100 wird nicht offenbart ob und in wie weit solche Verfahren im Verbund mit anderen Verfahrensvarianten unter Verwendung von Katalysatoren umfassend Ruthenium ausführbar sind. Der maximal erreichbare Umsatz des in der DE 1 078 100 offenbarten Verfahrens beträgt 62%, was gemessen an den gemäß der zuvor dargelegten Offenbarungen möglichen Umsätze gering und damit nachteilig ist.

**[0018]** Ausgehend vom Stand der Technik, besteht also nach wie vor die Notwendigkeit ein Verfahren zur heterogen katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor zur Verfügung zu stellen, das zumindest teilweise in einem weiteren Temperaturbereich ohne die Gefahr der nachhaltigen Schädigung des verwendeten Katalysatormaterials betrieben werden kann, und das mindestens durch die reduzierte Notwendigkeit apparativen Aufwands wirtschaftlich vorteilhaft gegenüber den bekannten Verfahren ist.

**[0019]** Es wurde nun überraschend gefunden, dass ein Verfahren zur heterogen katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff in einem Prozessgas in mindestens einer Reaktionsstufe umfassend zwei hintereinander befindliche adiabate Reaktionszonen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in der zweiten Reaktionszone der mindestens einen Reaktionsstufe ein Katalysator vorhanden ist, der eine Urankomponente umfasst und dass diese zweite Reaktionszone bei Temperaturen von 350°C bis 800°C betrieben wird, diese Aufgabe lösen kann.

**[0020]** Prozessgas bezeichnet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ein Gasgemisch mindestens umfassend Sauerstoff und Chlorwasserstoff. Prozessgase können auch noch Nebenbestandteile sowie die Reaktionsprodukte Chlor und Wasser umfassen. Nicht abschließende Beispiele für solche Nebenbestandteile sind etwa Stickstoff, Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid.

**[0021]** Sauerstoff kann reiner Sauerstoff oder in bevorzugter Form ein Sauerstoff enthaltendes Gas, insbesondere Luft sein.

**[0022]** Der Chlorwasserstoff des Prozessgases kann aus anderen Verfahren, wie etwa zur Herstellung von Polyisocyanaten, stammen und weitere Verunreinigungen, wie etwa Phosgen und organische Komponenten enthalten. Somit sind nicht abschließende Beispiele für die zuvor genannten organischen Komponenten etwa die aus solchen Verfahren stammenden Reste von Lösungsmitteln, wie etwa Chlorbenzol. Das produzierte Chlor kann z. B. zur Herstellung von Phosgen eingesetzt werden und ggf. in verbundene Produktionsprozesse rückgeführt werden.

**[0023]** Erfindungsgemäß bedeutet eine adiabate Reaktionszone, dass der Reaktionszone von außen im Wesentlichen weder Wärme zugeführt noch Wärme entzogen wird. Im Wesentlichen bedeutet hier insbesondere, dass dem Fachmann bewusst ist, dass eine vollständig adiabate Reaktionszone dem Fachmann als thermodynamischer Grenzfall bekannt, dessen Durchführung aber unmöglich ist. Weiter kann Wärme durch eintretendes bzw. austretendes Reaktionsgas zu- bzw. abgeführt werden. Es werden jedoch keine zusätzlichen Maßnahmen zur Kühlung/Erwärmung der Reaktionszonen von Außen ergriffen. Technisch gelingt dies durch Isolation der Reaktionszonen in an sich bekannter Weise.

**[0024]** Die Vorteile der erfindungsgemäßen adiabaten Betriebsweise der Reaktionszonen gegenüber der anderen Betriebsweisen bestehen vor allem darin, dass in den Reaktionszonen keine Mittel zur Wärmeabfuhr bereitgestellt werden müssen, was eine erhebliche Vereinfachung der Konstruktion mit sich bringt. Dadurch ergeben sich insbesondere Vereinfachungen bei der Fertigung der Reaktionsvorrichtung sowie bei der Skalierbarkeit des Verfahrens.

**[0025]** Das erfindungsgemäße Verfahren, sowie seine im Folgenden beschriebenen bevorzugten Varianten und Weiterentwicklungen können kontinuierlich, als auch diskontinuierlich betrieben werden. Bevorzugt wird das Verfahren aber kontinuierlich betrieben.

**[0026]** Im Folgenden werden alle Varianten unter der Annahme einer kontinuierlichen Betriebsweise beschrieben. Dem Fachmann ist es ohne weiteres möglich ausgehend hiervon das erfindungsgemäße Verfahren und die zu seinem Betrieb notwendigen Vorrichtungen so zu modifizieren, dass er Teile oder das gesamte Verfahren in diskontinuierlicher Weise betreiben kann.

**[0027]** Der in der ersten adiabaten betriebenen Reaktionszone der mindestens einen Reaktionsstufe befindliche Katalysator kann ein Katalysator sein, wie er auch schon aus dem in dieser Erfindung beschriebenen Stand der Technik bekannt ist.

**[0028]** Der Katalysator in dieser ersten adiabaten betriebenen Reaktionszone wird bevorzugt auf einem Träger immobilisiert verwendet. Der Katalysator in der ersten adiabaten betriebenen Reaktionszone der mindestens einen Reaktionsstufe enthält bevorzugt mindestens eines der Elemente ausgewählt aus der Liste enthaltend Kupfer, Kalium, Natrium, Chrom, Cer, Chrom, Gold, Bismut, Ruthenium, Rhodium, Platin, sowie die Elemente der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente. Diese werden bevorzugt als Oxide, Halogenide oder gemischte Oxide/Halogenide, insbesondere Chloride bzw. Oxide/Chloride verwendet. Diese Elemente bzw. Verbindungen daraus können allein oder in beliebiger Kombination verwendet werden.

**[0029]** Bevorzugte Verbindungen dieser Elemente schließen ein: Kupferchlorid, Kupferoxid, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Chromoxid, Bismutoxid, Rutheniumoxid, Rutheniumchlorid, Rutheniumoxychlorid, Rhodiumoxid.

**[0030]** Besonders bevorzugt besteht der Katalysator in der ersten adiabaten betriebenen Reaktionszone der mindestens einen Reaktionsstufe vollständig oder teilweise aus Ruthenium bzw. Verbindungen daraus. Besonders bevorzugt besteht der Katalysator in dieser ersten adiabaten betriebenen Reaktionszone aus Halogenid und/oder Sauerstoff-enthaltenden Ruthenium-Verbindungen.

**[0031]** Der Träger des Katalysators in der ersten adiabaten betriebenen Reaktionszone der mindestens einen

Reaktionsstufe kann vollständig oder teilweise bestehen aus: Titanoxid, Zinnoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Vanadiumoxid, Siliziumoxid, Kohlenstoffnanoröhren oder einer Mischung oder Verbindung der genannten Stoffe, wie insbesondere Mischoxiden, wie Silizium-Aluminium-Oxiden. Besonders bevorzugte Trägermaterialien sind Zinnoxid, Aluminiumoxid und Kohlenstoffnanoröhren.

**[0032]** Der Katalysator in der ersten Reaktionszone der mindestens einen Reaktionsstufe kann auch mit einem Promotormaterial dotiert sein. Ist der Katalysator dotiert, so eignen sich als Promotoren Alkalimetalle wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium, bevorzugt Lithium, Natrium und Kalium, besonders bevorzugt Kalium, Erdalkalimetalle wie Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, bevorzugt Barium und Calcium, besonders bevorzugt Barium, Seltenerdmetalle wie Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Samarium, Gadolinium, Lutetium, Praseodym und Neodym, bevorzugt Scandium, Yttrium, Lanthan und Cer, besonders bevorzugt Lanthan und Cer oder deren Gemische.

**[0033]** Die hier angegebenen Katalysatoren in der ersten adiabaten betriebenen Reaktionszone der ersten Reaktionsstufe sind besonders vorteilhaft, da sie bereits bei niedrigeren Temperaturen eine hohe Aktivität für die Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor aufweisen.

**[0034]** Der Katalysator der zweiten Reaktionszone der mindestens einen Reaktionsstufe umfassend eine Urankomponente kann ein Trägermaterial umfassen oder nicht.

**[0035]** Wird ein Katalysator umfassend eine Urankomponente in der zweiten Reaktionszone der mindestens einen Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet, der ein Trägermaterial umfasst, so sind geeignete Trägermaterialien solche ausgewählt aus der Liste enthaltend Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Titanoxid, Zinnoxid, Zirkonoxid, Ceroxid oder deren Gemische.

**[0036]** Üblicherweise liegt der Anteil der Urankomponente am Katalysator, wenn er zusätzlich ein Trägermaterial umfasst, im Bereich von 0,1 bis 90 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse aus Uran oder der Uranverbindung und Trägermaterial.

**[0037]** Die Verwendung von Katalysatoren umfassend ein Trägermaterial ist besonders vorteilhaft, um insbesondere die im Folgenden beschriebenen Schüttungen zu erhalten.

**[0038]** Urankomponenten bezeichnen im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Uranoxide, Uranchloride und/oder Uranoxychloride. Geeignete Uranoxide sind entweder  $\text{UO}_3$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{UO}$  oder die Uranoxide einer nichtstöchiometrischen Zusammensetzung. Bevorzugte Uranoxide nichtstöchiometrischer Zusammensetzung sind jene ausgewählt aus der Liste enthaltend  $\text{U}_3\text{O}_5$ ,  $\text{U}_2\text{O}_5$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  und  $\text{U}_4\text{O}_9$ . Bevorzugt sind Uranoxide oder Gemische von Uranoxiden mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung von  $\text{UO}_{2,1}$  bis  $\text{UO}_5$ .

**[0039]** Uranoxychloride bezeichnen im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Stoffe der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{UO}_x\text{Cl}_y$ , wobei x und y jeweils natürliche Zahlen größer Null sind. Somit bezeichnen Uranoxychloride auch nicht stöchiometrische Zusammensetzungen enthaltend Chlor, Sauerstoff und Uran.

**[0040]** In einer bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält der verwendete Katalysator in der zweiten Reaktionszone der mindestens einen Reaktionsstufe nur einen Träger ausgewählt aus der vorstehenden Liste und eine Uranverbindung und/oder Uran. Besonders bevorzugt enthält der verwendete Katalysator nur eine Uranverbindung oder Uran.

**[0041]** Solche Katalysatoren sind besonders vorteilhaft, weil sich überraschend gezeigt hat, dass solche Katalysatoren die Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor auch noch katalysieren, wenn die Temperaturen des Prozessgases eingangs der zweiten Reaktionszone einen Wert überschreiten, der den wirtschaftlichen und vor allem kontinuierlichen Gebrauch von Katalysatoren, wie sie in der ersten Reaktionszone verwendet werden, fraglich erscheinen lässt.

**[0042]** Insbesondere wurde überraschend gefunden, dass diese Katalysatoren nicht zu einer Versinterung oder zur Oxidation zu flüchtigen Verbindungen bei den erhöhten Temperaturen in der zweiten Reaktionszone neigen.

**[0043]** Somit ist das Verfahren besonders vorteilhaft, weil ohne die Notwendigkeit einer aufwändigen Kühlung oder „Verdünnung“ von Katalysatormaterial die Reaktion in mindestens einer Reaktionsstufe in zwei aufeinander-

derfolgenden adiabaten Reaktionszonen ausgeführt werden kann. Hierbei ist es weiter besonders vorteilhaft, dass durch den adiabaten Betrieb der ersten Reaktionszone die Energie der Reaktion in der zweiten adiabaten Reaktionszone der mindestens einen Reaktionsstufe erstmals in besonders vorteilhafter Weise genutzt werden kann.

**[0044]** Die Katalysatoren in den Reaktionszonen der Reaktionsstufen können in verschiedener Form vorliegen. Als nicht abschließende Beispiele für solche Formen, in denen die Katalysatoren in den Reaktionszonen der Reaktionsstufen vorliegen können, dienen etwa die dem Fachmann allgemein bekannten Formen des Festbetts, Wanderbetts oder Wirbelbetts.

**[0045]** Bevorzugt ist eine Festbettanordnung. Diese umfasst eine Schüttung des Katalysators sowie Packungen des Katalysators.

**[0046]** Der Begriff der Schüttung des Katalysators, wie er hier verwendet wird, umfasst auch zusammenhängende Bereiche geeigneter Packungen auf einem Trägermaterial oder strukturierte Katalysatorträger.

**[0047]** Prinzipiell können die Katalysatoren jede beliebige Form aufweisen, z. B. Kugeln, Stäbchen, Raschigringe, Granulat oder Tabletten.

**[0048]** Alternative Formen wären etwa beschichtete keramische Wabenträger mit vergleichsweise hohen geometrischen Oberflächen oder gewellte Schichten aus Metalldrahtgewebe, auf denen beispielsweise Katalysatorgranulat immobilisiert ist.

**[0049]** Das erfindungsgemäße Verfahren ist in einfacher Weise auch in Vorrichtungen, wie sie bereits im Betrieb sind, ausführbar. Es muss lediglich eine zweite Reaktionszone durch Befüllen von Teilen der Reaktionsvorrichtungen mit dem Katalysator umfassend eine Urankomponente vorgesehen werden. Die Notwendigkeit zu einem aufwändigen Umbau besteht nicht.

**[0050]** Die im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt verwendeten Reaktoren können also ebenso aus einfachen Behältern mit einer oder mehreren thermisch isolierten Katalysatorbetten bestehen, wie sie z. B. in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (Fifth, Completely Revised Edition, Vol B4, Seite 95–104, Seite 210–216) beschrieben werden. D. h. es können z. B. einfache oder mehrstufige Festbettreaktoren, Radial-Flow-Reaktoren oder auch Flachbettreaktoren („Shallow-bed reactors“) sein. Rohrbündelreaktoren werden wegen der vorstehend beschriebenen Nachteile jedoch bevorzugt nicht verwendet. Da eine Abfuhr der Wärme erfindungsgemäß aus den Katalysatorschüttungen nicht erfolgt, sind derartige Reaktortypen für die Aufnahme der Katalysatorschüttungen auch entbehrlich.

**[0051]** Die Katalysatoren bzw. die Katalysatorbetten daraus werden in an sich bekannter Weise auf oder zwischen gasdurchlässigen Wandungen des Reaktors in den Reaktionsstufen oder Reaktionszonen angebracht. Insbesondere bei dünnen Katalysatorbetten werden oberhalb, unterhalb oder oberhalb und unterhalb der Katalysatorbetten technische Vorrichtungen zur gleichmäßigen Gasverteilung angebracht. Dies können Lochplatten, Glockenböden, Ventilböden oder andere Einbauten sein, die durch Erzeugung eines geringen, aber gleichmäßigen Druckverlusts einen gleichförmigen Eintritt des Gases in das Katalysatorbett bewirken.

**[0052]** Die Lehrrohrgeschwindigkeit des Prozessgases in einer Reaktionszone liegt im Falle der Ausführungsform als Festbett vorzugsweise zwischen 0.1 und 10 m/s.

**[0053]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird so betrieben, dass in der zweiten Reaktionszone der mindestens einen Reaktionsstufe Temperaturen von 350°C bis 800°C vorliegen, bevorzugt Temperaturen von 350°C bis 700°C, besonders bevorzugt Temperaturen von 350°C bis 600°C.

**[0054]** Aufgrund des adiabaten Betriebs der ersten Reaktionszone der mindestens einen Reaktionsstufe, der Tatsache, dass die hierin verwendeten Katalysatoren gegebenenfalls bei zu hohen Temperaturen negative Eigenschaften aufweisen und dass die Katalysatoren der zweiten Reaktionszone der mindestens einen Reaktionsstufe diese negativen Eigenschaften nicht aufweisen, wird die erste Reaktionszone der mindestens einen Reaktionsstufe also bevorzugt so betrieben, dass durch die Erwärmung des Prozessgases durch die exotherme Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor dieses am Ausgang der ersten Reaktionszone eine Temperatur von mindestens 350°C hat.

**[0055]** Die Methoden, mit denen eine solche Temperatur am Ausgang der ersten Reaktionszone der mindes-

tens einen Reaktionsstufe eingestellt werden kann, sind allgemein bekannt. Nicht abschließende Beispiele sind etwa die Regelung der Zusammensetzung des Prozessgases eingangs der ersten Reaktionszone oder die Einstellung einer definierten Verweilzeit in der ersten Reaktionszone. So kann durch die oben genannte Regelung der Zusammensetzung des Prozessgases eingangs der ersten Reaktionszone der Reaktionsstufe zum Beispiel über eine verringerte Zudosierung von Chlorwasserstoff eine etwaige Temperaturerhöhung in der ersten Reaktionszone in einfacher Weise abgefangen werden. Alternativ kann durch eine generelle Erhöhung des Volumenstroms an Prozessgas die Verweilzeit verringert, damit der Umsatz ebenfalls verringert, und hierdurch die Temperaturerhöhung in einfacher Weise abgefangen werden. Alternativ kann auch durch eine Erhöhung des Anteils an Inertgas im Prozessgasstrom eine weitere Verringerung der Temperaturerhöhung erzielt werden.

**[0056]** Bevorzugt erfolgt diese Einstellung einer bestimmten Ausgangstemperatur aus der ersten Reaktionszone der Reaktionsstufe durch eine Kombination der beiden vorgenannten Methoden.

**[0057]** Eine solche Betriebsweise des erfindungsgemäßen Verfahrens ist besonders vorteilhaft, weil hierdurch die während der Reaktion entstehende Wärme in effektiver Art und Weise genutzt werden kann. Es entfällt vor allem die Notwendigkeit der Kühlung nach der ersten Reaktionszone einer erfindungsgemäßen Reaktionsstufe.

**[0058]** Allgemein wird die erste Reaktionszone einer erfindungsgemäßen Reaktionsstufe daher so betrieben, dass an ihrem Eingang das Prozessgas eine Temperatur von 150 bis 400°C, bevorzugt von 200 bis 370°C, besonders bevorzugt von 250 bis 350°C hat.

**[0059]** Die vorgenannten Temperaturen haben sich als vorteilhaft erwiesen, weil bei diesen die Katalysatoren der ersten Reaktionszone einer erfindungsgemäßen Reaktionsstufe noch ausreichende Aktivität und keine zu stark ausgeprägten negativen Eigenschaften aufweisen, bei denen die Katalysatoren der zweiten Reaktionszone der erfindungsgemäßen Reaktionsstufe aber bereits eine hohe Aktivität besitzen.

**[0060]** Das erfindungsgemäße Verfahren sowie seine im Folgenden beschriebenen bevorzugten Weiterentwicklungen werden bevorzugt bei einem Druck von 1 bis 30 bar, bevorzugt von 1 bis 20 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 15 bar in den Reaktionszonen der Reaktionsstufen betrieben.

**[0061]** Bei einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise ein molares Verhältnis von zwischen 0,25 bis 10 Äquivalenten Sauerstoff pro Äquivalent Chlorwasserstoff vor Eintritt in die erste Reaktionszone der mindestens einen Reaktionsstufe verwendet.

**[0062]** In einer bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren mehr als eine erfindungsgemäße Reaktionsstufe mit den beiden zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Reaktionszonen.

**[0063]** In dieser bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden bevorzugt zwischen den Reaktionsstufen Wärmeaustauschzonen vorgesehen, in denen die Temperatur des aus der vorherigen Reaktionsstufe stammenden Prozessgases verringert wird. Besonders bevorzugt wird das Prozessgas in diesen Wärmeaustauschzonen auf Temperaturen kleiner 350°C abgekühlt.

**[0064]** Die Wärmetauschzone kann in dem Fachmann allgemein bekannten Formen von Wärmetauschern ausgeführt sein. Diese können z. B. Rohrbündel-, Platten-, Ringnut-, Spiral-, Rippenrohr- oder Mikrowärmetauscher sein.

**[0065]** In der Wärmetauschzone kann in einer alternativen Ausführungsform der bevorzugten Weiterentwicklung Dampf erzeugt werden.

**[0066]** Ein solches Erzeugen von Dampf kann etwa ausgeführt werden, indem der Prozessgasstrom in einem Wärmetauscher der oben beschriebenen Art zunächst mittels eines technischen Wärmeträgermediums, z. B. Wärmeträgeröle oder Hochtemperatursalzschnmelzen, abgekühlt wird, wobei sich das Wärmeträgermedium erwärmt.

**[0067]** Das erwärmte Wärmeträgermedium kann dann einem weiteren Wärmetauscher der oben beschriebenen Art zugeführt werden, in dem bei Abkühlung des Wärmeträgermediums Dampf erzeugt wird. Bevorzugt wird der Dampf aber bei der Abkühlung des Prozessgasstromes in der Wärmeaustauschzone aber direkt er-

zeugt.

**[0068]** Dabei kommen bevorzugt Wärmetauscher zum Einsatz, bei denen das Produktgas und der Dampf durch eine Doppelwand voneinander getrennt sind (sog. Doppelrohrsicherheitswärmeübertrager). Der Spalt zwischen den beiden Wänden kann dabei zur Leckageüberwachung mit einem Prüfgas durchströmt werden. Ein solcher Wärmetauscher ist bevorzugt ein Doppelrohrsicherheitswärmeübertrager, wie er z. B. DE 199 59 467 in beschrieben wird.

**[0069]** Solche Doppelrohrsicherheitswärmeübertrager sind besonders vorteilhaft, weil sie es erlauben in einfacher und sicherer Weise bereits im Zuge des Verfahrens, ohne die Notwendigkeit des Einsatzes eines zusätzlichen Wärmeträgerfluids (z. B. Salzschnmelzen etc.), Dampf zu erzeugen.

**[0070]** Die bevorzugte Weiterentwicklung ist besonders vorteilhaft, weil hiermit das erfindungsgemäße Verfahren mehrfach hintereinander ausgeführt wird und somit der Umsatz des Verfahrens bis zu dem bei der entsprechenden Temperatur vorherrschenden thermodynamischen Gleichgewicht somit faktisch beliebig steuerbar ist.

**[0071]** Die besonders bevorzugten Temperaturen der bevorzugten Weiterentwicklung sind besonders vorteilhaft, weil hierdurch eine Schädigung des Katalysators in der ersten Reaktionszone der nachfolgenden Reaktionsstufe verhindert wird.

**[0072]** In einer weiteren bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens befindet sich hinter der mindestens einen erfindungsgemäßen Reaktionsstufe mindestens eine weitere Reaktionsstufe mit nur einer Reaktionszone, wobei diese mindestens eine weitere Reaktionsstufe eine erfindungsgemäße zweite Reaktionszone enthält und wobei sich vor dieser weiteren Reaktionsstufe, enthaltend eine erfindungsgemäße zweite Reaktionszone, eine Wärmeaustauschzone, wie sie bereits im Zusammenhang mit der ersten bevorzugten Weiterentwicklung beschrieben wurde, befindet.

**[0073]** In dieser Wärmeaustauschzone wird bevorzugt das Prozessgas auf Temperaturen kleiner 600°C abgekühlt, besonders bevorzugt auf Temperaturen kleiner 350°C.

**[0074]** Diese Weiterentwicklung der Erfindung ist besonders vorteilhaft, weil hierdurch eine Reihe von zweiten erfindungsgemäßen Reaktionszonen mit Zwischenkühlung erhalten wird, in denen bei besonders hohen Temperaturen die Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor vollzogen werden kann. Dies ermöglicht eine besonders hohe Reaktionsgeschwindigkeit, was wiederum eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute zur Folge hat. Außerdem kann hiermit zu Gunsten der zum Zeitpunkt der Erfindung preisgünstiger zu erhaltenden Katalysatoren umfassend eine Urankomponente in der zweiten erfindungsgemäßen Reaktionszone auf die teureren Katalysatoren der ersten erfindungsgemäßen Reaktionszone verzichtet werden.

**[0075]** In einer dritten bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens befindet sich hinter der mindestens einen erfindungsgemäßen Reaktionsstufe mindestens eine Niedertemperatur-Reaktionsstufe mit nur einer Reaktionszone, wobei diese mindestens eine weitere Niedertemperatur-Reaktionsstufe eine erfindungsgemäße erste Reaktionszone enthält und wobei sich vor dieser Niedertemperatur-Reaktionsstufe enthaltend eine erfindungsgemäße erste Reaktionszone eine Wärmeaustauschzone, wie sie bereits im Zusammenhang mit der ersten bevorzugten Weiterentwicklung beschrieben wurde, befindet.

**[0076]** In der Wärmeaustauschzone gemäß der dritten bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird besonders bevorzugt das Prozessgas auf Temperaturen kleiner 350°C abgekühlt.

**[0077]** Diese dritte bevorzugte Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist besonders vorteilhaft, weil das Gleichgewicht des Prozessgases umfassend Chlorwasserstoff und Chlor sich bei zu hohen Temperaturen in unvorteilhafter Weise auf die Seite des Chlorwasserstoff verschiebt, so dass gegebenenfalls eine abschließende Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor durch die erreichte Gleichgewichtslimitierung dennoch ermöglicht wird, was die Raum-Zeit-Ausbeute des Verfahrens weiter verbessert.

**[0078]** Innerhalb der vorgenannten bevorzugten Weiterentwicklung, der weiteren bevorzugten Weiterentwicklung und der dritten bevorzugten Weiterentwicklung ist es in einer alternativen Ausführungsform des Verfahrens möglich, hinter der ersten Reaktionsstufe, aber vor mindestens einer der hierauf folgenden erfindungsgemäßen weiteren und/oder Niedrigtemperatur-Reaktionsstufen, einen Teil des Prozessgases, das sonst nur der ersten erfindungsgemäßen Reaktionsstufe zugeleitet würde, zuzuleiten.



**[0079]** In der einfachsten Ausführungsform dieser alternativen Ausführungsform würde das Verfahren also zwei Reaktionsstufen enthalten, zwischen denen sich eine Wärmeaustauschzone befindet und in dem nach und/oder vor der Wärmeaustauschzone ein Anteil des Prozessgases, der sonst vollständig und ausschließlich der ersten Reaktionsstufe zugeleitet würde, direkt der zweiten Reaktionsstufe zugeleitet wird.

**[0080]** Die Aufteilung auf die einzelnen im Verfahren enthaltenen Reaktionsstufen kann entweder zu gleichen Anteilen erfolgen, oder auch in verschiedenen von Reaktionsstufe zu Reaktionsstufe ansteigenden oder abfallenden Anteilen des Gesamtprozessgasstromes, der dem Verfahren zugeleitet wird. Bevorzugt wird in dieser alternativen Ausführungsform ein Teil des Prozessgasstromes in abfallenden Anteilen den Reaktionsstufen zugeleitet.

**[0081]** Eine Ausführung des Verfahrens gemäß der alternativen Ausführungsform ist besonders vorteilhaft, weil durch eine verteilte begrenzte Zugabe eines Teils des Prozessgasstromes die Wärmefreisetzung und somit der Temperaturanstieg in den einzelnen Reaktorstufen leicht kontrolliert werden kann. Es kann insbesondere nicht zu unkontrollierten Überhitzungen einzelner Reaktionsstufen und/oder Reaktionszonen kommen, da die exotherme Reaktion mangels Verfügbarkeit eines Teils des Prozessgasstromes, wie z. B. Chlorwasserstoff, nach dessen Umsatz zwangsläufig zum Erliegen kommt. Erst mit Zudosierung vor der nächsten Reaktionsstufe kommt es dann zu einem weiteren Umsatz.

**[0082]** Weiter kann über den dann aus dem Prozessgasstrom aus der vorherigen Reaktionsstufe und dem weiteren Anteil des Prozessgasstroms zusammengesetzten Prozessgasstrom die Temperatur noch einmal angepasst werden, indem etwa der weitere Anteil des Prozessgasstroms bei einer niedrigeren Temperatur zugeführt wird. Dies verringert die Notwendigkeit der Kühlung in den Wärmeaustauschzonen, was wirtschaftlich vorteilhaft sein kann.

**[0083]** In einer besonders bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die vorgenannte Niedertemperatur-Reaktionsstufe die letzte Reaktionsstufe des Verfahrens und vor dieser befindet sich mehr als eine erfindungsgemäße Reaktionsstufe oder eine erfindungsgemäße Reaktionsstufe und mindestens eine weitere Reaktionsstufe gemäß der weiteren bevorzugten Weiterentwicklung.

**[0084]** In einer letzten bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das gebildete Chlor und/oder der Chlorwasserstoff und/oder der Sauerstoff in einer Trennzone aus dem Prozessgas abgetrennt.

**[0085]** Das Abtrennen in einer solchen Abtrennzone umfasst üblicherweise mehrere Stufen, nämlich das Abtrennen und ggf. Rückführen von nicht umgesetztem Chlorwasserstoff aus dem Prozessgas, das Trocknen des erhaltenen, im wesentlichen Chlor und Sauerstoff enthaltenden Reststromes sowie das Abtrennen von Chlor aus dem getrockneten Reststrom.

**[0086]** Das Abtrennen kann nach dem Fachmann allgemein bekannten Methoden, wie etwa durch Auskondensieren von wässriger Salzsäure aus dem Prozessgas erfolgen. Alternativ kann der im Prozessgas enthaltene Chlorwasserstoff auch in verdünnter Salzsäure oder Wasser absorbiert werden.

**[0087]** In einer alternativen Ausführungsform der letzten bevorzugten Weiterentwicklung des Verfahrens wird der abgetrennte Sauerstoff und gegebenenfalls auch Chlorwasserstoff mindestens einer der Reaktionsstufen wieder zugeführt.

**[0088]** Hierbei ist es gegebenenfalls zweckmäßig, den abgetrennten Sauerstoff und gegebenenfalls Chlorwasserstoff vor dem Zuleiten in mindestens eine der Reaktionsstufen zuvor durch eine Wärmeaustauschzone zu führen, um den Sauerstoff und gegebenenfalls Chlorwasserstoff wieder auf die gewünschte Temperatur eingangs der Reaktionsstufe zu bringen.

**[0089]** Innerhalb dieser alternativen Ausführungsform der letzten bevorzugten Weiterentwicklung ist es bevorzugt, den abgetrennten Sauerstoff und gegebenenfalls Chlorwasserstoff einer Wärmeaustauschzone in Form eines Wärmetauschers im Gegenstrom zu den zwischen den Reaktionsstufen abzukühlenden Prozessgasen zuzuleiten.

**[0090]** Dies ist besonders vorteilhaft, weil hierdurch die Wärme direkt im Verfahren wieder verwendet werden kann, ohne dass zusätzliche Energie für das Abkühlen oder Erwärmen von Prozessgasen und/oder Chlorwasserstoff aufgewendet werden muss.

**[0091]** Bevorzugte Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) dargestellt, ohne dass die Erfindung darauf begrenzt ist.

**[0092]** [Fig. 1](#) zeigt ein Verfahrensfliessbild für das Verfahren gemäß Beispiel 3. Ein Chlorwasserstoffstrom (1) und ein Gasstrom enthaltend Sauerstoff und Stickstoff (2) wird vereinigt zum Prozessgasstrom (3), der einem Reaktor (29) zugeführt wird, in dem sich eine Reaktionsstufe enthaltend ein Festbett eines Ruthenium-Katalysators (I) und eines Uran-Katalysators (VIII) befindet. Der Strom des Prozessgases (4) wird dann einem Wärmetauscher (36) zugeführt und als abgekühlter Prozessgasstrom (5) einem weiteren Reaktor (30), in dem sich eine Reaktionsstufe enthaltend ein Festbett eines Ruthenium-Katalysators (II) und eines Uran-Katalysators (IX) befindet, zur weiteren Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor zugeführt. Der austretende Strom des Prozessgases (6) wird wieder einem Wärmetauscher (37) zugeführt und tritt als wieder abgekühlter Strom des Prozessgases (7) in einen letzten Reaktor (31) ein, in dem sich ein Festbett eines Ruthenium-Katalysators (III) befindet. Der Prozessgasstrom (8) ausgangs des Reaktors (31) bildet das Verfahrensprodukt.

**[0093]** [Fig. 2](#) zeigt ein Verfahrensfliessbild für das Verfahren gemäß Beispiel 4. Ein Chlorwasserstoffstrom (1) und ein Gasstrom enthaltend Sauerstoff und Stickstoff (2) wird vereinigt zum Prozessgasstrom (3), der einem Reaktor (29) zugeführt wird, in dem sich eine Reaktionsstufe, enthaltend ein Festbett eines Ruthenium-Katalysators (I) und eines Uran-Katalysators (VIII), befindet. Der Strom des Prozessgases (4) wird dann einem Wärmetauscher (36) zugeführt und als abgekühlter Prozessgasstrom (5) einem weiteren Reaktor (30), in dem sich eine Reaktionsstufe enthaltend ein Festbett Uran-Katalysators (IX) befindet, zur weiteren Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor zugeführt. Der austretende Strom des Prozessgases (6) wird wieder einem Wärmetauscher (37) zugeführt und tritt als wieder abgekühlter Strom des Prozessgases (7) in einen weiteren Reaktor (31) ein, in dem sich eine Reaktionsstufe enthaltend ein Festbett eines Uran-Katalysators (X), befindet. Der Prozessgasstrom (8) ausgangs des Reaktors (31) tritt wiederum in einen Wärmetauscher (38) ein und tritt als wiederum abgekühlter Strom des Prozessgases (9) in einen letzten Reaktor (32.) ein, in dem sich ein Festbett eines Ruthenium-Katalysators (II) befindet. Der Prozessgasstrom (10) ausgangs des Reaktors (32) bildet das Verfahrensprodukt.

**[0094]** [Fig. 3](#) zeigt den Verlauf von Umsatz an Chlorwasserstoff sowie die Temperatur im Verlaufe des Verfahrens über die einzelnen Reaktionsstufen (S) gemäß dem Beispiel 3. Aufgetragen ist als dicke durchgezogene Linie die Temperatur (T) des Prozessgases gegen die linke y-Achse und der Umsatz (U) an Chlorwasserstoff gegenüber der rechten y-Achse als dünne gestrichelte Linie.

**[0095]** [Fig. 4](#) zeigt den Verlauf von Umsatz an Chlorwasserstoff sowie die Temperatur im Verlaufe des Verfahrens über die einzelnen Reaktionsstufen (S) gemäß dem Beispiel 4. Aufgetragen ist als dicke durchgezogene Linie die Temperatur (T) des Prozessgases gegen die linke y-Achse und der Umsatz (U) an Chlorwasserstoff gegenüber der rechten y-Achse als dünne gestrichelte Linie.

**[0096]** [Fig. 5](#) zeigt den Verlauf von Umsatz an Chlorwasserstoff sowie die Temperatur im Verlaufe des Verfahrens über die einzelnen Reaktionsstufen (S) gemäß dem Beispiel 5. Aufgetragen ist als dicke durchgezogene Linie die Temperatur (T) des Prozessgases gegen die linke y-Achse und der Umsatz (U) an Chlorwasserstoff gegenüber der rechten y-Achse als dünne gestrichelte Linie.

**[0097]** [Fig. 6](#) zeigt den Verlauf von Umsatz an Chlorwasserstoff sowie die Temperatur im Verlaufe des Verfahrens über die einzelnen Reaktionsstufen (S) gemäß dem Vergleichsbeispiel 1. Aufgetragen ist als dicke durchgezogene Linie die Temperatur (T) des Prozessgases gegen die linke y-Achse und der Umsatz (U) an Chlorwasserstoff gegenüber der rechten y-Achse als dünne gestrichelte Linie.

Beispiele:

#### Beispiel 1: Herstellen von Katalysatoren

Herstellen eines Uran-Katalysators zur Verwendung in der zweiten Reaktionszone

**[0098]** 2 g eines pulverförmigen Uran(V/VI)-Oxids (Fa. Strem Chemicals) wurden über Nacht bei 150°C in einem Trockenschrank bei Umgebungsdruck getrocknet und anschließend 2 h unter Luft bei 500°C kalziniert.

Herstellen eines Ruthenium-Katalysators zur Verwendung in der ersten Reaktionszone

**[0099]** 100 g kugelförmige SnO<sub>2</sub>-Formkörper mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 1,9 mm, einer

BET von 45,1 m<sup>2</sup>/g und 15 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Binder wurden mit einer Lösung aus 9,99 g handelsübliches Rutheniumchlorid-n-Hydrat (Heraeus GmbH) imprägniert. Nach einer Standzeit von 1 h wurde der Feststoff im Luftstrom 4 Stunden bei 60°C getrocknet. Anschließend wurde der Katalysator 16 h bei 250°C kalziniert. Die durch Elementanalyse (ICP-OES) bestimmte Menge an Ru betrug 1,9 Gew.-%.

Beispiel 2: Eigenschaften der Katalysatoren gemäß Beispiel 1 in der Oxidation von Chlorwasserstoff

**[0100]** Die Katalysatoren aus Beispiel 1 wurden auf eine mittlere Partikelgröße von ca. 100 µm mit einem Handmörser in gleicher Weise zermörsert und in einer Festbettschüttung in einem Quarzreaktionsrohr (Innendurchmesser 10 mm) bei 540°C mit einem Gasgemisch aus 80 ml/min Chlorwasserstoff und 80 ml/min (STP) Sauerstoff durchströmt.

**[0101]** Das Quarzreaktionsrohr wurde durch eine elektrisch beheizte Sandwirbelschicht beheizt. In Zeitabständen gemäß Tabelle 1 wurde der Prozessgasstrom für 10 min in 16%-ige Kaliumiodidlösung geleitet. Das entstandene Iod wurde anschließend mit 0,1 N Thiosulfat-Maßlösung zurücktitriert, um die im Prozessgas enthaltene Chlormenge festzustellen. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse aus dem Versuch.

Zeit [h]	Aktivität des Uran-Katalysators [kgCl <sub>2</sub> /kg <sub>Katalysator</sub> ·h]	Aktivität des Ruthenium-Katalysators [kgCl <sub>2</sub> /kg <sub>Katalysator</sub> ·h]
2	3,8	27,1
10	3,7	24,2
39	4,3	18,8
68	4,5	12,9

**[0102]** Aus der Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass der Ruthenium-Katalysator sich durch eine starke Abnahme der Aktivität unter den Bedingungen des Verfahrens auszeichnet, während der Uran-Katalysator nach 68 h, sogar in der Aktivität zur Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor, zugenommen hat. Es ist in einfacher Weise zu extrapolieren, dass weiter erhöhte Temperaturen und verlängerte Zeiten dazu führen werden, dass der Ruthenium-Katalysator in seiner Aktivität unter jene des Uran-Katalysators sinken wird.

Beispiel 3: Verfahren umfassend zwei erfindungsgemäße Reaktionsstufen und eine Niedrigtemperatur-Reaktionsstufe

**[0103]** Es werden zwei erfindungsgemäße Reaktionsstufen mit je zwei hintereinander in einem Festbettreaktor angeordneten Reaktionszonen zur Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor verwendet. Die erfindungsgemäßen Reaktionsstufen enthalten als erste Reaktionszone ein Festbett des Ruthenium-Katalysators gemäß Beispiel 1 und als zweite Reaktionszone ein Festbett eines Uran-Katalysators gemäß Beispiel 1. Hinter den beiden erfindungsgemäßen Reaktionsstufen befindet sich eine Niedrigtemperatur-Reaktionsstufe, die nur eine Reaktionszone mit dem Ruthenium-Katalysators gemäß Beispiel 1 enthält.

**[0104]** Die Verweilzeit des Prozessgases in der ersten Reaktionsstufe beträgt insgesamt etwa 2,3 s, wobei die Verweilzeit in der ersten Reaktionszone der ersten Reaktionsstufe etwa 0,9 s und die Verweilzeit in der zweiten Reaktionszone der ersten Reaktionsstufe etwa 1,4 s beträgt.

**[0105]** Die Verweilzeit in der zweiten Reaktionsstufe beträgt insgesamt etwa 3,5 s, wobei die Verweilzeit in der ersten Reaktionszone der zweiten Reaktionsstufe etwa 0,9 s und die Verweilzeit in der zweiten Reaktionszone der zweiten Reaktionsstufe etwa 2,6 s beträgt.

**[0106]** Die Verweilzeit in der Niedrigtemperatur-Reaktionsstufe beträgt etwa 0,7 s.

**[0107]** Zwischen der ersten und zweiten, sowie zweiten und dritten Reaktionsstufe befindet sich ein Rohrbündelwärmetauscher, in dem die Prozessgase auf etwa 350°C abgekühlt werden.

**[0108]** Das Prozessgas eingangs der ersten Reaktionsstufe ist zusammengesetzt aus Chlorwasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in einem gegenseitigen molaren Verhältnis von 4:4:2. Das Prozessgas wird nur der ersten Reaktionsstufe zugeführt und am Ausgang der dritten Reaktionsstufe entnommen.

**[0109]** [Fig. 3](#) zeigt den Verlauf der Temperatur des Prozessgases im Verfahren sowie den Umsatz im Verlauf des Verfahrens.

**[0110]** Man erkennt, dass unter den zuvor beschriebenen Bedingungen das Prozessgas ausgangs der jeweils ersten Reaktionszone der erfindungsgemäßen Reaktionsstufen eine Temperatur von etwa 370°C aufweist. In der jeweils zweiten Reaktionszone der erfindungsgemäßen Reaktionsstufen wird die Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor unter adiabaten Bedingungen weitergeführt, wodurch sich die Temperatur in der zweiten Reaktionszone der ersten Reaktionsstufe auf etwa 470°C erhöht und in der zweiten Reaktionszone der zweiten Reaktionsstufe auf etwa 425°C erhöht.

**[0111]** Der im gesamten Verfahren nach diesem Beispiel erzielte Umsatzgrad an Chlorwasserstoff beträgt ausgangs der letzten Reaktionsstufe 89%.

**[0112]** Es zeigt sich, dass sich mit nur zwei in Reihe geschalteten erfindungsgemäßen Reaktionsstufen und einer Niedrigtemperatur-Reaktionsstufe bereits ein sehr hoher Umsatz erzielen lässt. Der hierfür benötigte apparative Aufwand ist sehr gering. Weiter werden die ersten Reaktionszonen der erfindungsgemäßen Reaktionsstufen und der Niedrigtemperatur-Reaktionsstufe bei Temperaturen betrieben, die zumindest einen geringeren Abbau der Aktivität des Katalysators befürchten lassen.

Beispiel 4: Verfahren umfassend eine erfindungsgemäße Reaktionsstufe, zwei Reaktionsstufen gemäß einer weiteren bevorzugten Weiterentwicklung und eine Niedrigtemperatur-Reaktionsstufe

**[0113]** Es wird eine erfindungsgemäße Reaktionsstufe mit je zwei hintereinander in einem Festbettreaktor angeordneten Reaktionszonen zur Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor verwendet. Die erfindungsgemäße Reaktionsstufe enthält als erste Reaktionszone ein Festbett des Ruthenium-Katalysators gemäß Beispiel 1 und als zweite Reaktionszone ein Festbett eines Uran-Katalysators gemäß Beispiel 1. Hinter der erfindungsgemäßen Reaktionsstufe befinden sich zwei Reaktionsstufen gemäß der weiteren bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens enthaltend jeweils eine Reaktionszone mit dem Uran-Katalysator gemäß Beispiel 1. Hiernach befindet sich eine Niedrigtemperatur-Reaktionsstufe, die nur eine Reaktionszone mit dem Ruthenium-Katalysator gemäß Beispiel 1 enthält.

**[0114]** Die Verweilzeit des Prozessgases in der ersten Reaktionsstufe beträgt insgesamt etwa 2,3 s, wobei die Verweilzeit in der ersten Reaktionszone der ersten Reaktionsstufe etwa 0,9 s und die Verweilzeit in der zweiten Reaktionszone der ersten Reaktionsstufe etwa 1,4 s beträgt.

**[0115]** Die Verweilzeit in der zweiten Reaktionsstufe beträgt etwa 1,1 s.

**[0116]** Die Verweilzeit in der dritten Reaktionsstufe beträgt etwa 1,5 s.

**[0117]** Die Verweilzeit in der der Niedrigtemperatur-Reaktionsstufe beträgt etwa 0,7 s.

**[0118]** Zwischen den Reaktionsstufen befinden sich jeweils Rohrbündelwärmetauscher. In dem ersten und zweiten Rohrbündelwärmetauscher werden die Prozessgase auf je etwa 400°C abgekühlt. In dem dritten Rohrbündelwärmetauscher werden die Prozessgase auf etwa 350°C abgekühlt.

**[0119]** Das Prozessgas eingangs der ersten Reaktionsstufe ist entsprechend zu Beispiel 3 zusammengesetzt.

**[0120]** [Fig. 4](#) zeigt den Verlauf der Temperatur des Prozessgases im Verfahren sowie den Umsatz im Verlauf des Verfahrens.

**[0121]** Man erkennt, dass unter den zuvor beschriebenen Bedingungen das Prozessgas ausgangs der ersten Reaktionszone der erfindungsgemäßen ersten Reaktionsstufe eine Temperatur von etwa 370°C aufweist. In der zweiten Reaktionszone der erfindungsgemäßen ersten Reaktionsstufe wird die Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor unter adiabaten Bedingungen weitergeführt, wodurch sich die Temperatur in der zweiten Reaktionszone der ersten Reaktionsstufe auf etwa 470°C erhöht. Hiernach wird das Prozessgas wie zuvor beschrieben auf etwa 400°C abgekühlt und erwärmt sich in der zweiten Reaktionsstufe wieder unter adiabaten Bedingungen auf 470°C. Vor der dritten Reaktionsstufe wird wiederum auf etwa 400°C abgekühlt und das Prozessgas erwärmt sich wiederum unter adiabaten Bedingungen in der dritten Reaktionsstufe auf etwa 440°C. Die Erhöhung fällt geringer aus, da nur noch geringere Mengen an Chlorwasserstoff zu Chlor exotherm oxidiert werden können. Vor der letzten Reaktionsstufe wird auf etwa 350°C abgekühlt und eine letzte Oxidation in der Niedrigtemperatur-Reaktionsstufe unter adiabaten Bedingungen ausgeführt, wodurch sich das Prozessgas wieder auf etwa 370°C erwärmt.

**[0122]** Der im gesamten Verfahren nach diesem Beispiel erzielte Umsatz an Chlorwasserstoff beträgt ausgangs der letzten Reaktionsstufe 89%.

**[0123]** Es zeigt sich, dass sich mit der in diesem Beispiel beschriebenen Verfahrensvariante ebenfalls ein sehr hoher Umsatz erzielen lässt. Weiter ist das Temperaturniveau, bei dem das Abkühlen in den Wärmetauschern ausgeführt wird höher, so dass eine exergetischere Energie hierbei gewonnen werden kann. Der hierfür benötigte apparative Aufwand ist nach wie vor vergleichsweise gering. Weiter wird die erste Reaktionszone der erfindungsgemäßen Reaktionsstufe und der Niedrigtemperatur-Reaktionsstufe bei Temperaturen betrieben, die zumindest einen geringeren Abbau der Aktivität des Katalysators befürchten lassen.

#### Beispiel 5: Verfahren mit Aufteilung von Teilen des Prozessgases auf die Reaktionsstufen

**[0124]** Es wird ein Verfahren gleich zu jenem in Beispiel 3 ausgeführt, mit dem einzigen Unterschied, dass 57 Vol.-% des im Prozessgasstrom enthaltenen Chlorwasserstoffs vor der ersten Reaktorstufe zugeführt werden und der verbleibende Rest von 43 Vol.-% des Chlorwasserstoffs vor der zweiten Reaktionsstufe dem Verfahren zugeführt wird.

**[0125]** Die Verweilzeit des Prozessgases in der ersten Reaktionsstufe beträgt insgesamt etwa 4,3 s, wobei die Verweilzeit in der ersten Reaktionszone der ersten Reaktionsstufe etwa 1,2 s und die Verweilzeit in der zweiten Reaktionszone der ersten Reaktionsstufe etwa 3,1 s beträgt.

**[0126]** Die Verweilzeit in der zweiten Reaktionsstufe beträgt insgesamt etwa 3,7 s, wobei die Verweilzeit in der ersten Reaktionszone der zweiten Reaktionsstufe etwa 1 s und die Verweilzeit in der zweiten Reaktionszone der zweiten Reaktionsstufe etwa 2,7 s beträgt.

**[0127]** Die Verweilzeit in der der Niedrigtemperatur-Reaktionsstufe beträgt etwa 0,9 s.

**[0128]** [Fig. 5](#) zeigt den Verlauf der Temperatur des Prozessgases im Verfahren, sowie den Umsatz im Verlauf des Verfahrens.

**[0129]** Man erkennt, dass unter den zuvor beschriebenen Bedingungen das Prozessgas ausgangs der jeweils ersten Reaktionszone der erfindungsgemäßen Reaktionsstufen eine Temperatur von etwa 370°C aufweist. In der jeweils zweiten Reaktionszone der erfindungsgemäßen Reaktionsstufen wird die Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor unter adiabaten Bedingungen weitergeführt, wodurch sich die Temperatur in der zweiten Reaktionszone der ersten Reaktionsstufe auf etwa 470°C erhöht und in der zweiten Reaktionszone der zweiten Reaktionsstufe auf etwa 435°C erhöht. Die letztgenannte Temperatur ist höher, als im ansonsten analogen Beispiel 3, da nun mehr Chlorwasserstoff zu Chlor unter adiabaten Bedingungen oxidiert wird.

**[0130]** Der im gesamten Verfahren nach diesem Beispiel erzielte Umsatzgrad an Chlorwasserstoff beträgt ausgangs der letzten Reaktionsstufe ebenfalls 89%.

**[0131]** Es zeigt sich, dass das Verfahren Aufteilung von Teilen des Prozessgases auf die Reaktionsstufen insbesondere am Ende der ersten Reaktionsstufe die Reaktion kontrolliert anhalten kann, so dass diese bei einer klar definierten Temperatur in der zweiten Reaktionsstufe unter Zugabe weiteren Chlorwasserstoffs fortgesetzt werden kann (vgl. [Fig. 5](#)). Hierdurch ist das Verfahren signifikant besser zu kontrollieren und sicherer. Die Gefahr eines „Durchgehens“ der Reaktion ist ausgeschlossen.

#### Vergleichsbeispiel 1: Verfahren umfassend sieben Reaktionsstufen enthaltend lediglich Reaktionszonen mit Ruthenium-Katalysator

**[0132]** Es werden sieben Reaktionsstufen mit je in einem Festbettreaktor angeordneten Reaktionszonen enthaltend den Rutheniumkatalysator gemäß Beispiel 1 verwendet.

**[0133]** Zwischen den Reaktionsstufen befindet sich jeweils ein Rohrbündelwärmetauscher. In den Rohrbündelwärmetauschern werden die Prozessgase auf je etwa 325°C bis 340°C abgekühlt.

**[0134]** Das Prozessgas eingangs der ersten Reaktionsstufe ist entsprechend zu Beispiel 3 zusammengesetzt.

**[0135]** Die Verweilzeit des Prozessgases in der ersten Reaktionsstufe beträgt etwa 1,4 s, die Verweilzeit in

der zweiten Reaktionsstufe etwa 1,3 s, die in der dritten etwa 1,2 s, die in der vierten etwa 1,1 s, die in der fünften bis siebten Reaktionsstufe etwa 1 s. Insgesamt ergibt sich also eine Verweilzeit von etwa 8 s in diesem Verfahren, was gegenüber den erfindungsgemäßen Ausführungsformen des Verfahrens bereits im Sinne einer verringerten Raum-Zeit-Ausbeute nachteilig ist.

**[0136]** [Fig. 6](#) zeigt den Verlauf der Temperatur des Prozessgases im Verfahren sowie den Umsatz im Verlauf des Verfahrens.

**[0137]** Man erkennt, dass unter den zuvor beschriebenen Bedingungen das Prozessgas ausgangs der ersten Reaktionsstufe eine Temperatur von etwa 370°C aufweist. Hiernach wird das Prozessgas auf etwa 320°C abgekühlt und in der darauf folgenden Reaktionsstufe wieder auf etwa 370°C durch Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor unter adiabaten Bedingungen erwärmt. Die Abfolge von adiabater Oxidation und Abkühlen setzt sich oszillierend fort, wobei zunehmend höhere Temperaturen nach dem Abkühlen in den Wärmetauschern notwendig werden, da durch die fortschreitende Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor über die Reaktionsstufen hinweg die Menge an Chlorwasserstoff im Prozessgas abnimmt. Die Abnahme an Chlorwasserstoff im Prozessgas führt zur Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht; dies führt zur Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit was durch Erhöhung des Temperaturniveaus kompensiert werden muss.

**[0138]** Der im gesamten Verfahren nach diesem Beispiel erzielte Umsatzgrad an Chlorwasserstoff beträgt ausgangs der letzten Reaktionsstufe 89%.

**[0139]** Es zeigt sich, dass sich mit der in diesem Vergleichsbeispiel beschriebenen Verfahrensvariante zwar ein zum erfindungsgemäßen Verfahren ähnlicher Umsatz erzielen lässt, die Anzahl der hierfür notwendigen Reaktionsstufen aber signifikant höher ausfällt, da man aufgrund der Neigung des Katalysators zur Verringerung der Aktivität bei erhöhten Temperaturen früher den adiabaten Reaktionsfortschritt zur Kühlung unterbrechen muss.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- DE 1567788 [[0006](#), [0008](#), [0009](#)]
- WO 2004/052776 [[0010](#), [0011](#)]
- EP 1170250 [[0012](#), [0013](#)]
- EP 170250 [[0013](#)]
- WO 2007/134771 [[0014](#), [0014](#), [0015](#)]
- DE 1078100 [[0016](#), [0016](#), [0017](#), [0017](#)]
- DE 19959467 [[0068](#)]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (Fifth, Completely Revised Edition, Vol B4, Seite 95–104, Seite 210–216) [[0050](#)]

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur heterogen katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff in einem Prozessgas in mindestens einer Reaktionsstufe umfassend zwei hintereinander befindliche adiabate Reaktionszonen, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der zweiten Reaktionszone der mindestens einen Reaktionsstufe ein Katalysator vorhanden ist, der eine Urankomponente umfasst und dass diese zweite Reaktionszone bei Temperaturen von 350°C bis 800°C betrieben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Reaktionszone mit Eingangstemperaturen der Prozessgase von 150 bis 400°C, bevorzugt von 200 bis 370°C, besonders bevorzugt von 250 bis 350°C, betrieben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren mehr als eine Reaktionsstufe mit den beiden Reaktionszonen umfasst.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Reaktionsstufen Wärmeaustauschzonen vorgesehen sind, in denen die Temperatur des aus der vorherigen Reaktionsstufe stammenden Prozessgases verringert wird, bevorzugt auf Temperaturen kleiner 350°C.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sich hinter der mindestens einen Reaktionsstufe mindestens eine weitere Reaktionsstufe mit nur einer Reaktionszone befindet, wobei diese mindestens eine weitere Reaktionsstufe eine zweite Reaktionszone enthält und wobei sich vor dieser weiteren Reaktionsstufe enthaltend eine zweite Reaktionszone eine Wärmeaustauschzone befindet.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sich hinter der mindestens einen Reaktionsstufe mindestens eine Niedertemperatur-Reaktionsstufe mit nur einer Reaktionszone befindet, wobei diese mindestens eine weitere Niedertemperatur-Reaktionsstufe eine erste Reaktionszone enthält und wobei sich vor dieser Niedertemperatur-Reaktionsstufe enthaltend eine erste Reaktionszone eine Wärmeaustauschzone befindet.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zwischen den Reaktionsstufen befindlichen Wärmeaustauschzonen in Form von Doppelrohrsicherheitswärmeübertragern ausgeführt sind und dass in diesen direkt Dampf erzeugt wird.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass hinter der ersten Reaktionsstufe, aber vor mindestens einer der hierauf folgenden Reaktionsstufen gemäß Anspruch 1, weitere Reaktionsstufen gemäß Anspruch 5 und/oder Niedrigtemperatur-Reaktionsstufen gemäß Anspruch 6, ein Teil des Prozessgases dem Verfahren zugeleitet wird.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das gebildete Chlor und/oder der Chlorwasserstoff und/oder der Sauerstoff in einer Trennzone aus dem Prozessgas abgetrennt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der abgetrennte Sauerstoff und gegebenenfalls auch Chlorwasserstoff mindestens einer der Reaktionsstufen wieder zugeführt wird.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen



Fig.1:

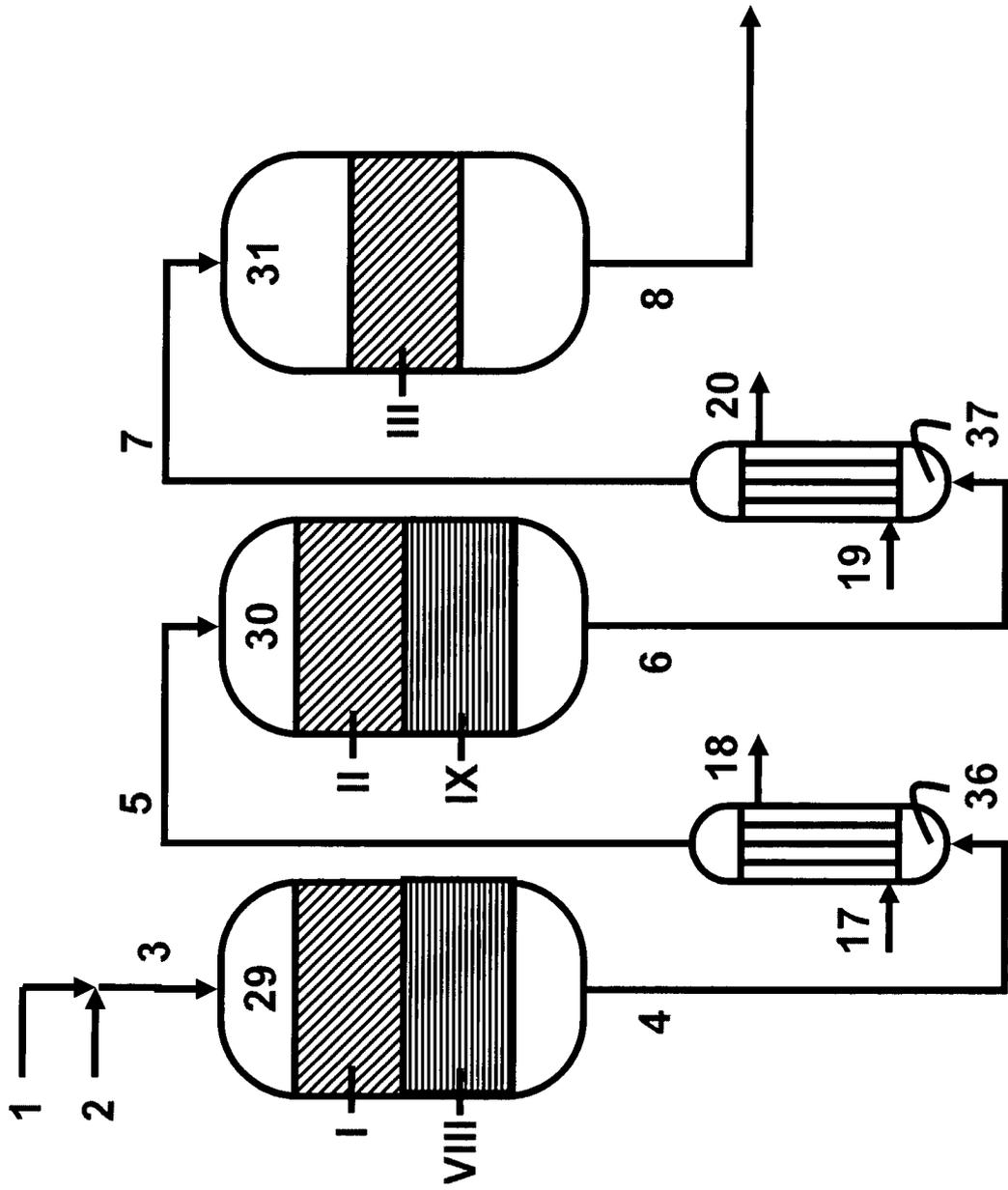
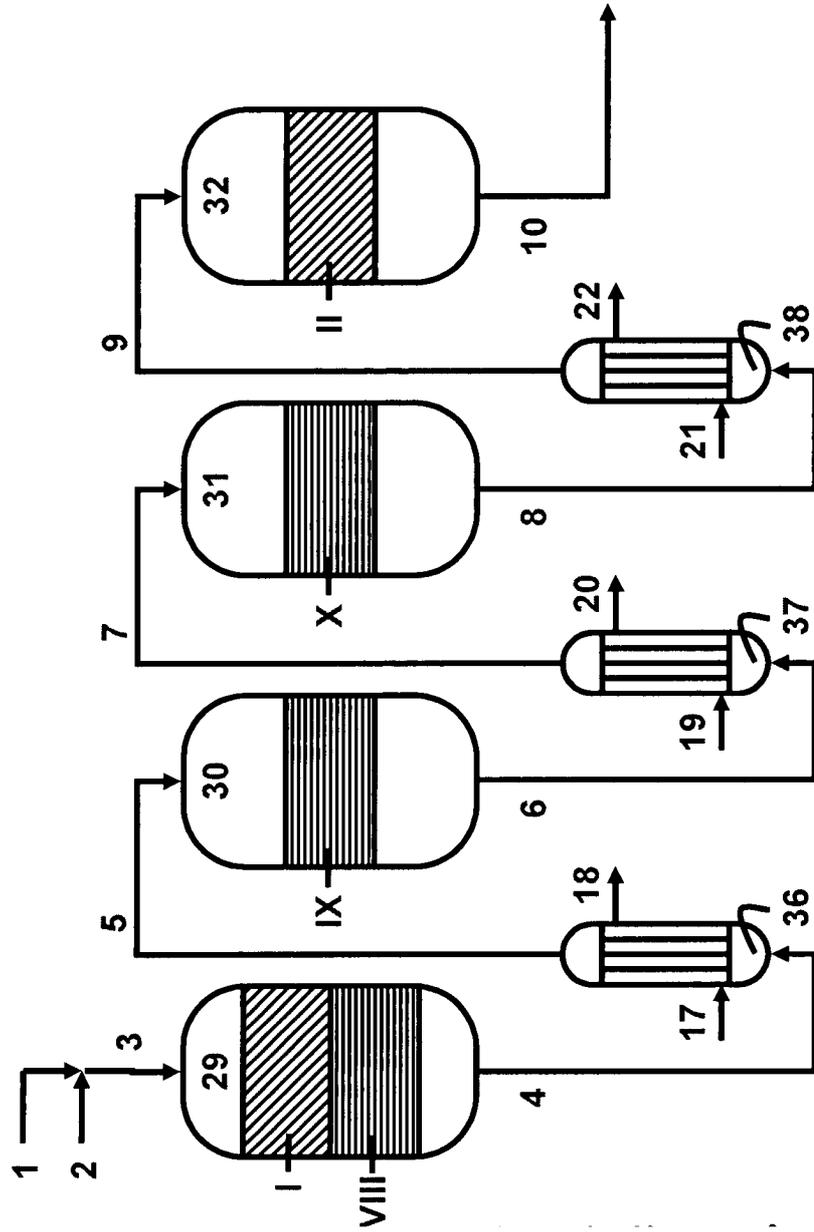


Fig. 2:



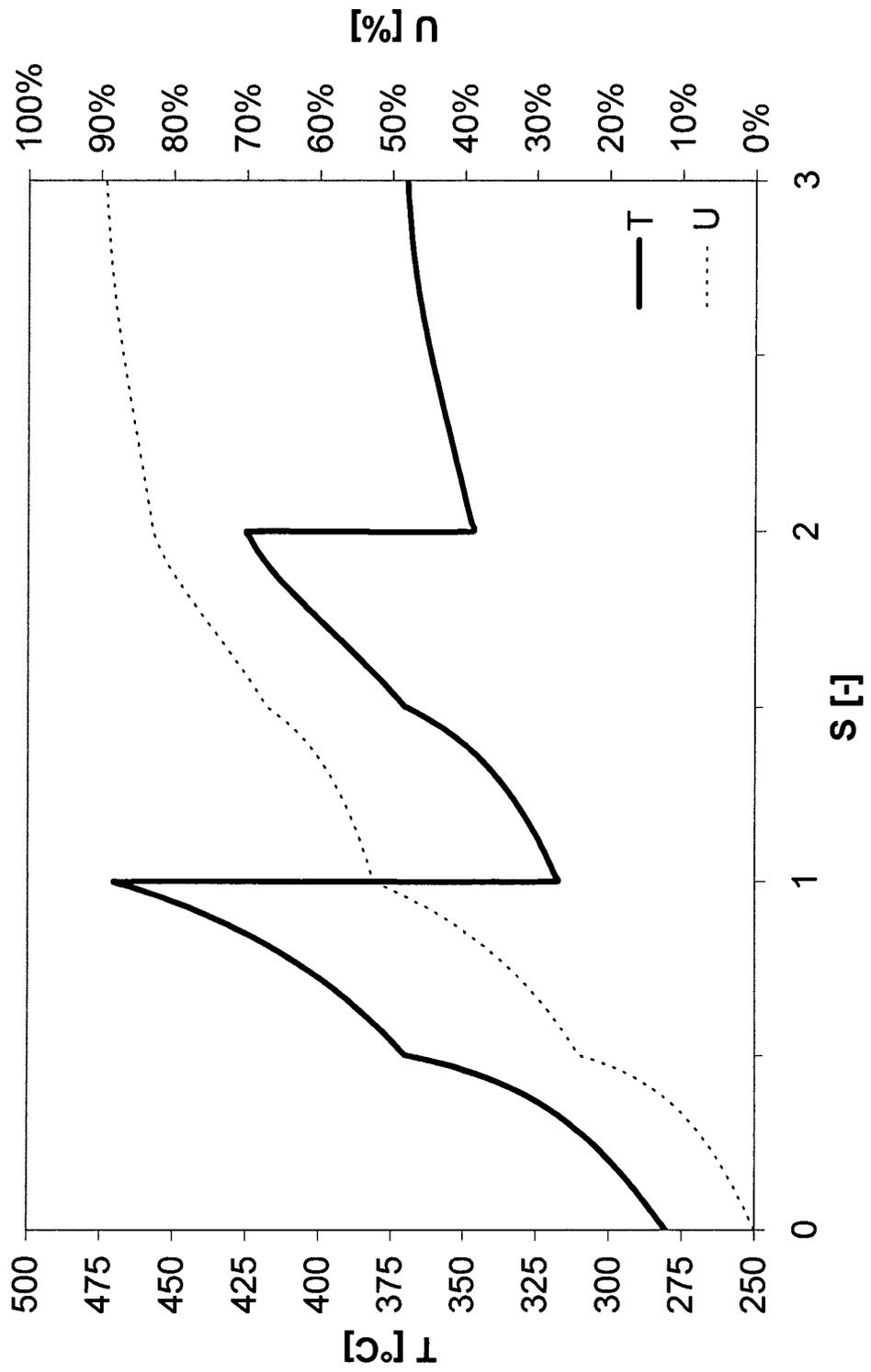


Fig. 3:

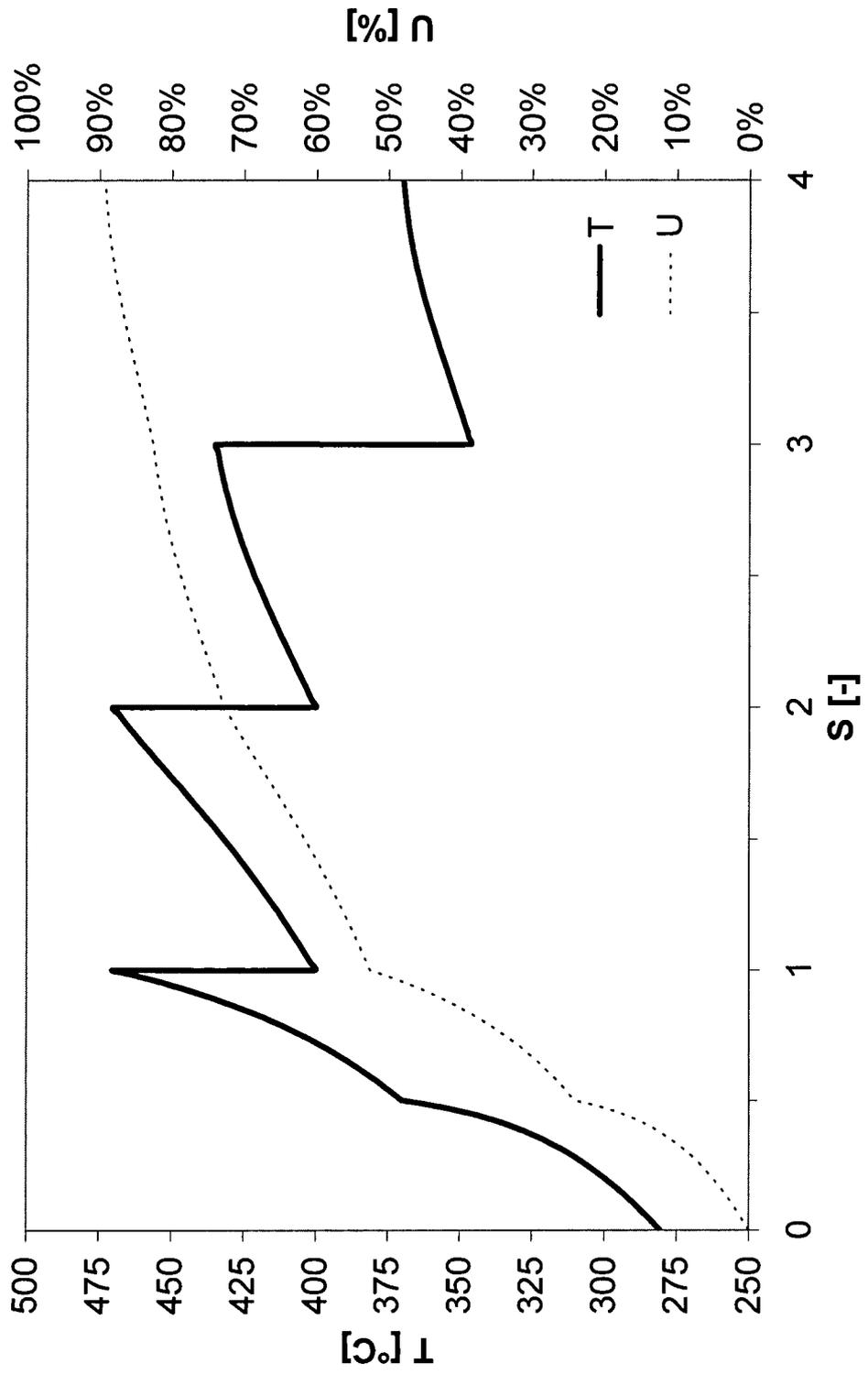


Fig. 4:

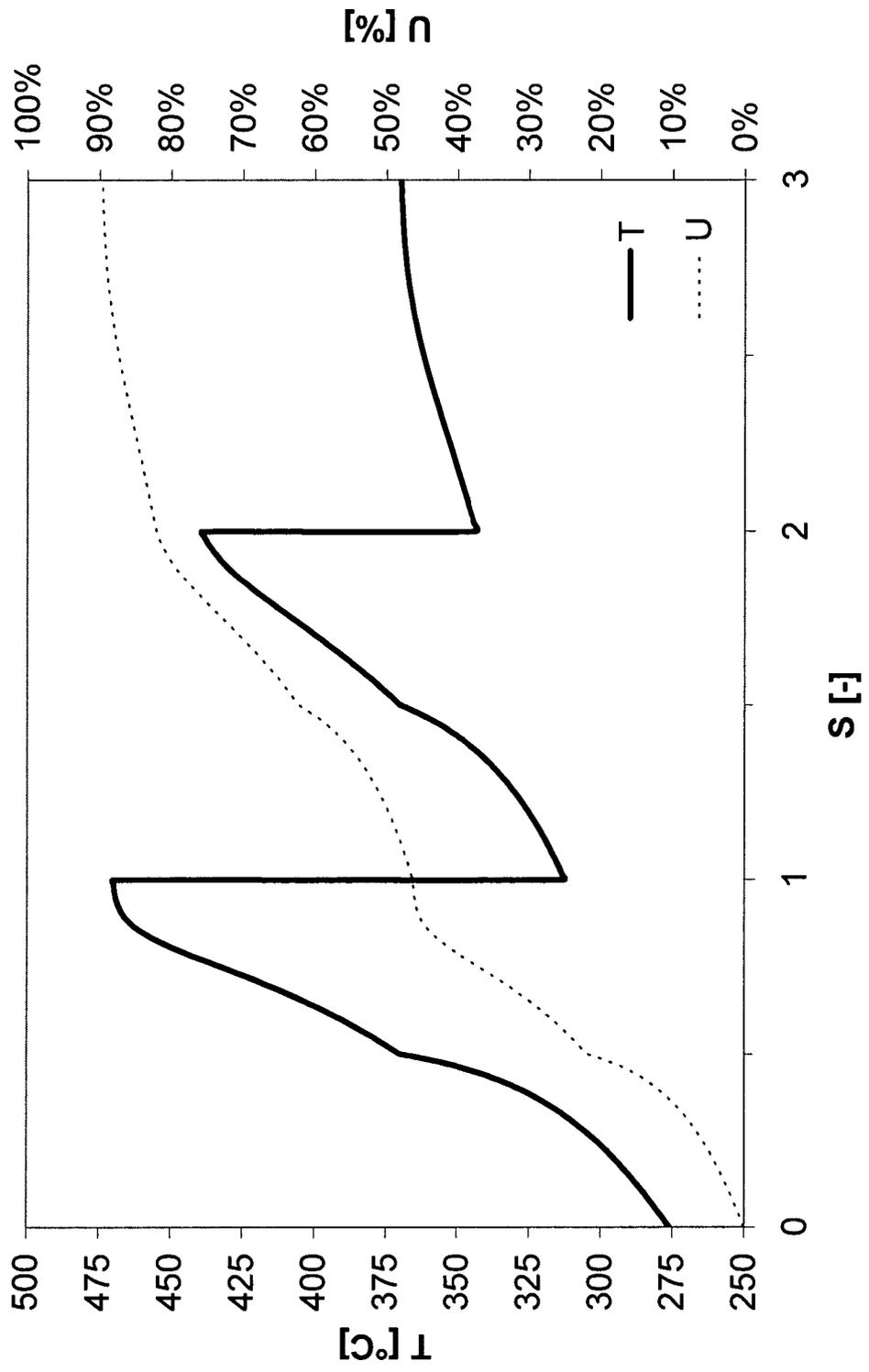


Fig. 5:

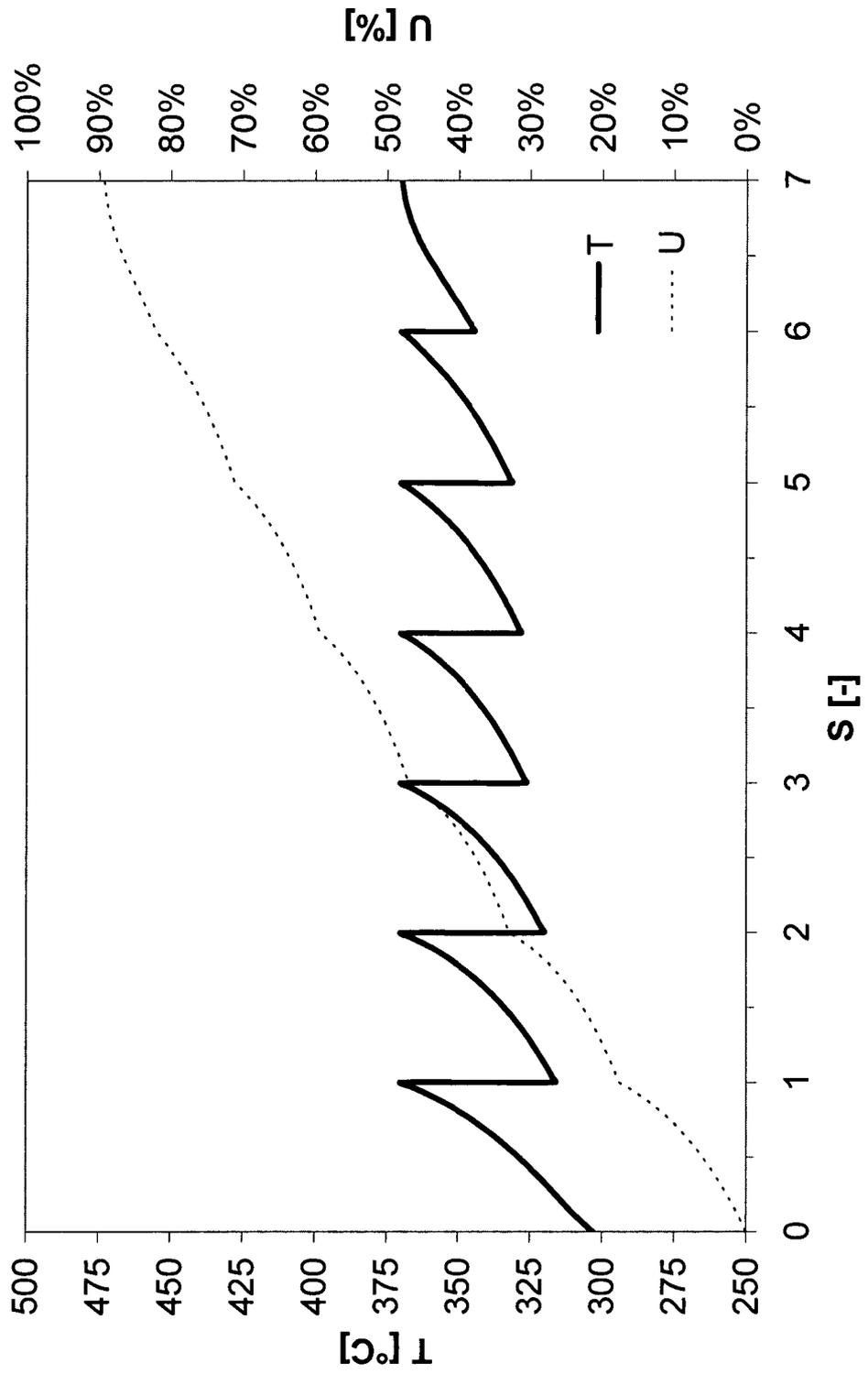


Fig. 6: