

(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
15. April 2010 (15.04.2010)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/040468 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/007039

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Oktober 2009 (01.10.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 050 978.7
9. Oktober 2008 (09.10.2008) 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): **WOLF, Aurel**
[DE/DE]; Veilchenweg 18, 42489 Wülfrath (DE).
MLECZKO, Leslaw [PL/DE]; Quittenweg 1, 41542
Dormagen (DE). **SCHLÜTER, Oliver Felix-Karl**
[DE/DE]; Hohe-Str. 10, 51371 Leverkusen (DE). **SCHU-**

BERT, Stephan [DE/US]; 8500 West Bay Road 45, Bay-
town, 77520-8727 (US).

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

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, 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,
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, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

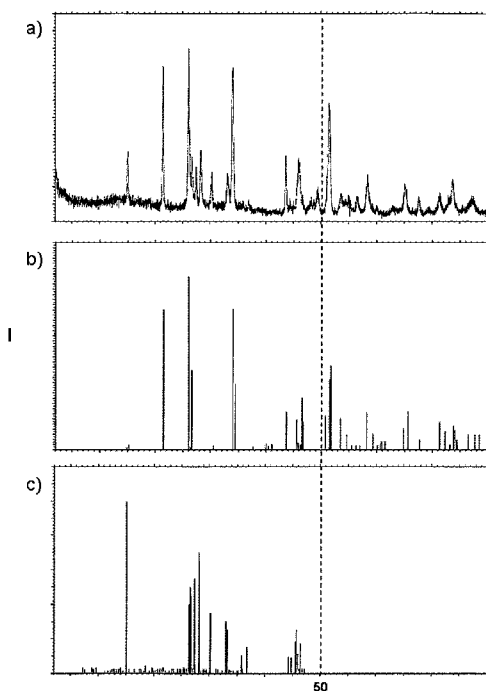
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: URANIUM CATALYST AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : URANKATALYSATOR UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG SOWIE DESSEN VERWEN-
DUNG

Fig. 1:



(57) Abstract: The present invention relates to a novel uranium catalyst, to a method for the production thereof by precipitating from a solution, and to the use thereof in the course of a method for producing chlorine from hydrogen chloride.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Urankatalysator, ein Verfahren zu dessen Herstellung durch Fällung aus einer Lösung sowie dessen Verwendung im Zuge von Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff.



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).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)*

Urankatalysator und Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Urankatalysator, ein Verfahren zu dessen Herstellung durch Fällung aus einer Lösung sowie dessen Verwendung im Zuge von Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff.

- 5 Nahezu die gesamte, technische Produktion von Chlor erfolgt heutzutage durch Elektrolyse wässriger Kochsalzlösungen.

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.

- 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.

- 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 Natronlaugenherstellung 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.

Nach dem Stand der Technik werden bevorzugt Katalysatoren umfassend Übergangsmetalle und/oder Edelmetalle für die Umsetzung von Chlorwasserstoff zu Chlor verwendet.

- So offenbart etwa die WO 2007 134771, dass Katalysatoren enthaltend mindestens eines der Elemente Kupfer, Kalium, Natrium, Chrom, Cer, Gold, Bismut, Ruthenium, Rhodium, Platin sowie die Elemente der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente hierfür verwendet werden können. Es wird weiter offenbart, dass die Oxide, Halogenide oder gemischte Oxide/Halogenide der vorgenannten Elemente bevorzugt verwendet werden. Insbesondere bevorzugt sind Kupferchlorid, Kupferoxid, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Chromoxid, Bismutoxid, Rutheniumoxid, Rutheniumchlorid, Rutheniumoxychlorid sowie Rhodiumoxid.

Gemäß der Offenbarung der WO 2007 134771 zeichnen sich diese Katalysatoren durch eine besonders hohe Aktivität für den Umsatz von Chlorwasserstoff zu Chlor aus.

In der WO 2004 052776 wird offenbart, dass es ein allgemein bekanntes Problem auf dem Gebiet der heterogen katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor sei, dass sich in den Verfahren sogenannte „Hot-Spots“ bilden. Diese „Hot-Spots“ bezeichnen Orte einer überproportionalen Temperaturerhöhung, die gemäß der Offenbarung der WO 2004 052776 zur Zerstörung des Katalysatormaterials führen können. Die WO 2004 052776 offenbart als Lösungsansatz zu diesem technischen Problem die Ausführung eines gekühlten Verfahrens in Rohrbündeln.

Die technische Lösung, die in der WO 2004 052776 offenbart wird, umfasst das Kühlen der Kontaktrohre. Die alternative technische Lösung, die in der WO 2007 134771 offenbart wird, umfasst das mehrstufig adiabate Ausführen des Verfahrens mit Kühlung zwischen den Stufen.

Beide technische Lösungen sind verfahrenstechnisch und apparativ aufwändig und daher mindestens wirtschaftlich unvorteilhaft, da in jedem Fall die Investitionskosten in die Apparate entweder aufgrund einer komplizierten Ausführungsform im Falle der WO 2004 052776 oder aufgrund einer mehrfachen Ausführung einfacherer Ausführungsform im Falle der WO 2007 134771 beträchtlich sind. Hinzu kommt in beiden Fällen der technisch unvorteilhafte Effekt, dass unter Verwendung der dort offenbarten Katalysatoren im Störfall eine Zerstörung derselben nicht auszuschließen ist.

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

Das in der EP 1 170 250 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 ist auch gemäß der Offenbarung der EP 1 170 250 eine Zerstörung der Katalysatoren im Störfall nicht auszuschließen.

In der DE 1 078 100 wird offenbart, dass auch Katalysatoren umfassend Uran für die heterogen katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor verwendbar sind. Die DE 1 078 100 offenbart weiter, dass solche Katalysatoren auch bei höheren Temperaturen bis zu 480°C ohne Gefahr der Zerstörung verwendbar sind. Die in der DE 1 078 100 offenbarten Katalysatoren

umfassen Trägermaterialien, wie Kaolin, Kieselgel, Kieselgur, Bimsstein u.a.. In der DE 1 078 100 werden die Katalysatoren durch Aufbringen des Urans aus der Lösung auf den Träger hergestellt. Es wird nicht offenbart, dass die Katalysatoren durch Fällung erhalten werden können. Weiter umfassen die offenbarten Katalysatoren keine Uranate umfassend Natrium und Uran.

- 5 Der maximal erreichbare Umsatz der in der DE 1 078 100 mit den Katalysatoren erreicht werden kann beträgt 62%, was gemessen an den gemäß der zuvor dargelegten Offenbarungen möglichen Umsätze gering und damit nachteilig ist. Dies gilt insbesondere, da in dem konkreten Ausführungsbeispiel, in dem besagte 62% Umsatz erzielt werden, 600 cm³ des Reaktors mit dem Katalysator gefüllt sind. Das wiederum bedeutet, dass bei den weiteren Angaben die Aktivität des
- 10 Katalysators recht gering zu sein scheint.

- In der Patentschrift mit der internationalen Anmeldenummer PCT/EP2008/005183, werden Uranoxidkatalysatoren offenbart, die in einer bevorzugten Weiterentwicklung nur aus Uranoxid bestehen, oder die im allgemeinen Fall aus einem Träger aus Uranoxid und einer weiteren katalytischen Komponente bestehen. Solche weitere katalytisch aktive Komponenten können etwa
- 15 bereits in der WO 2007 134771 offenbarte Stoffe sein. Die Katalysatoren umfassend den Träger aus Uranoxid und eine weitere katalytisch aktive Komponente können gemäß der PCT/EP2008/005183 durch Imprägnieren der weiteren katalytisch aktiven Komponente auf den Träger aus Uranoxid erhalten werden. Es wird auch offenbart, dass die Katalysatoren Promotoren umfassen können, wobei diese Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetalle insbesondere Natrium,
- 20 Cäsium, Strontium, Barium und/oder Cer sein können. Diese Promotoren werden aber gemäß der PCT/EP2008/005183 nachträglich auf den Katalysator aufgebracht.

- Die in der PCT/EP2008/005183 offenbarten Katalysatoren werden als besonders stabil offenbart, so dass diese vorteilhaft gegenüber den Katalysatoren, die gemäß den Offenbarungen der WO 2004 052776, WO 2007 134771 und EP 1 170 250 verwendet werden, sind. Die Katalysatoren
- 25 weisen recht hohe Produktivitäten bei Temperaturen von 540°C und 600°C gemäß der Ausführungsbeispiele der PCT/EP2008/005183 auf. Allerdings bleiben diese immer noch hinter den möglichen Produktivitäten, wie sie etwa mit anderen Katalysatoren gemäß den Offenbarungen der WO 2004 052776, WO 2007 134771 und EP 1 170 250 bei niedrigeren Temperaturen zu erreichen wären, zurück. Es wurde also zu Gunsten der Stabilität auf eine gewisse Aktivität der
- 30 Katalysatoren für die heterogen katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor verzichtet, was nachteilig ist.

- Ausgehend vom Stand der Technik, besteht also nach wie vor die Notwendigkeit, einen Katalysator zur heterogen katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor zur Verfügung zu stellen, der in einem höheren Temperaturbereich, ohne die Gefahr der nachhaltigen Schädigung, verwendet
- 35 werden kann und der gegenüber den anderen in diesen Temperaturbereichen verwendbaren Katalysatoren eine erhöhte Aktivität aufweist.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass ein Katalysator zur heterogen katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Katalysator ein Uranat mindestens eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalls umfasst, diese Aufgabe lösen kann.

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

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.

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

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

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

Die Uranate des mindestens einen Alkali- und/oder Erdalkalimetalls haben üblicherweise eine allgemeine Zusammensetzung $[\text{M}^q]_{2m/q}[\text{U}_n\text{O}_{3n+m}]$ 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.

- 20 Bevorzugte Uranate von Alkali- oder Erdalkalimetallen sind $\text{Na}_6\text{U}_7\text{O}_{24}$ oder $\text{Ba}_3\text{U}_7\text{O}_{24}$.

Besonders bevorzugt ist das Natriumuranat $\text{Na}_6\text{U}_7\text{O}_{24}$.

- 25 Es hat sich nun überraschend gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Katalysatoren die gleichen bevorzugten und hohen Stabilitäten aufweisen, wie sie bereits in der PCT/EP2008/005183 offenbart wurden, dass diese aber zugleich eine drastisch gesteigerte Aktivität für die heterogen katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor aufweisen.

Der erfindungsgemäße Katalysator kann auch noch weitere Stoffe neben dem Uranat mindestens eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalls umfassen.

In alternativen Ausführungsformen umfasst der Katalysator neben dem Uranat mindestens eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalls auch noch Uranoxid.

- 30 Uranoxid bezeichnet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung stöchiometrische und nichtstöchiometrische Stoffe enthaltend Uran und Sauerstoff. Beispiele für stöchiometrische Stoffe sind etwa UO_3 , UO_2 und UO . Mögliche, etwa aus Gemischen dieser Spezies resultierende nichtstöchiometrischen Stoffe im Sinne dieser Erfindung, sind etwa U_3O_5 , U_2O_5 , U_3O_7 , U_3O_8 , U_4O_9 und $\text{U}_{13}\text{O}_{34}$. Bevorzugte Uranoxide haben eine allgemeine Zusammensetzung von mehr als UO_2 bis

UO_{2,9}, wobei diese Uranoxide gemäß der allgemeinen Formel UO_X mit $2 < X \leq 2,9$ als Uranoxide oder deren Mischungen zu verstehen sind und X lediglich das stöchiometrische Verhältnis zwischen Uran und Sauerstoff in der Verbindung angibt.

5 In anderen alternativen Ausführungsformen umfasst der Katalysator neben dem Uranat mindestens eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalls auch noch Salze und/oder Oxide von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren, **dadurch gekennzeichnet**, dass

- 10 a) ein Uransalz durch Zugeben einer starken Alkali- und/oder Erdalkalilauge aus einer homogenen, wässrigen Lösung erhaltend ein Fällprodukt A ausgefällt wird, und
- b) das Fällprodukt A nachfolgend von der wässrigen Lösung getrennt und getrocknet wird.

Uransalz bezeichnet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung jede Verbindung umfassend mindestens ein Ion des Elements Uran mit mindestens einem Gegen-Ion, wobei die Gesamtheit der gegebenenfalls mehreren Gegen-Ionen insgesamt so viele entgegengesetzte

15 Ladungen trägt, wie die Gesamtheit der gegebenenfalls enthaltenen mehreren Uran-Ionen.

Die Uran-Ionen in dem erfindungsgemäßen Uransalz können zweifach, dreifach, vierfach, fünffach oder sechsfach positiv geladen sein. Bevorzugt sind die Uran-Ionen im Uransalz vier-, fünf- oder sechsfach positiv geladen. Besonders bevorzugt sind die Uran-Ionen des Uransalzes sechsfach positiv geladen.

20 Bevorzugte Uransalze sind Uranyloxidacetat UO₂Ac₂ und Uranyloxidnitrat UO₂(NO₃)₂.

Diese Uransalze sind besonders vorteilhaft, weil sie sich in wässrigen Lösungen in hohen Anteilen auflösen lassen und zugleich die Acetat und Nitratreste mit den Alkali- und/oder Erdalkalimetall-Ionen der Alkali- und/oder Erdalkalilaugen in Wasser vollständig dissoziiert vorliegen, so dass diese nicht zusammen mit dem Fällprodukt A ausfallen und das Fällprodukt verunreinigen.

25 Außerdem sind diese Uransalze besonders vorteilhaft, weil sie beim Trocknen gemäß Schritt b), bei den bevorzugten Temperaturen in gasförmige Stickoxide oder gasförmige Kohlenstoffoxide, wie Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenstoffdioxid umgesetzt werden und somit den erhaltenen Katalysator auch nicht mehr verunreinigen können.

Starke Alkali- und/oder Erdalkalilaugen bezeichnen im Zusammenhang mit der vorliegenden

30 Erfindung Laugen, die mindestens ein Ion eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalls umfassen.

Bevorzugte starke Alkali- und/oder Erdalkalilaugen sind solche, die einen pKs-Wert von 9,25 oder mehr besitzen. Bevorzugt sind Laugen mit einem pKs-Wert 15 oder mehr.

Besonders bevorzugte Alkali- und/oder Erdalkalilaugen sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Strontiumhydroxid, Bariumhydroxid und/oder Natriumaluminate, wie etwa $\text{NaAl}(\text{OH})_4$.

Die im Verfahren gemäß dem Schritt a) vorliegende homogene wässrige Lösung bezeichnet
5 Lösungen, in denen alle Stoffe molekular gelöst vorliegen.

Damit das Uransalz in der wässrigen Lösung molekular gelöst vorliegt, ist es daher zweckmäßig, dass die wässrige Lösung des Schritts a) vor Zugabe der starken Lauge einen pH-Wert besitzt, der kleiner oder gleich 7 beträgt. Dem Fachmann sind geeignete Mittel bekannt, dies zu erreichen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden gemäß Schritt a) Vorprodukte der vorteilhaften
10 erfindungsgemäßen Katalysatoren umfassend ein Uranat mindestens eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalls erhalten, indem das Fällprodukt A zu diesem Zeitpunkt als Mischform zwischen Uranoxid, Uranhydroxid, Alkali- und/oder Erdalkaliuranat, Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid und/oder eines der Hydrate der vorgenannten, in der wässrigen Lösung als Feststoff vorliegt.

Die Anteile der Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide in dieser Mischform resultieren aus der
15 Tatsache, dass das Ausfällen aus der Lösung diese zumindest teilweise mitreißt und somit mit in das Fällprodukt A einschließt. Hierdurch kann es auch dazu kommen, dass Uranoxid und/oder Uranhydroxid mit vom Fällprodukt umfasst ist, welches sich noch nicht mit den Alkali- und/oder Erdalkalimetall-Ionen zum Uranat umgelagert hat.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Schritt a) so
20 ausgeführt, dass die starke Alkali- und/oder Erdalkalilauge gleichzeitig mit einer homogenen wässrigen Lösung eines Uransalzes in einem Behälter zugeführt wird, so dass das Uransalz aus dieser Lösung als Fällprodukt A ausgefällt wird.

Das Ausfällen gemäß dem erfindungsgemäßen Schritt a) als auch gemäß dem Schritt a) nach der bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens, kann kontinuierlich als auch diskontinuierlich
25 erfolgen.

Das Ausfällen gemäß dem Schritt a) des Verfahrens kann in dem Fachmann allgemein bekannten Vorrichtungen zur Erzielung einer hohen Mischintensität zwischen der homogenen wässrigen Lösung eines Uransalzes und der starken Alkali- und/oder Erdalkalilauge erfolgen. Eine Übersicht über vorteilhafte Vorrichtungen und Betriebsweisen insbesondere für kontinuierliche Verfahren
30 zum Ausfällen gibt zum Beispiel die WO 2007 093337.

Bevorzugte Vorrichtungen, in denen ein solches Ausfällen ausgeführt wird, sind Düsen und/oder Mikromischer.

Die bevorzugten Vorrichtungen sind besonders vorteilhaft, weil sie in vorteilhafter Weise in kontinuierliche Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren integrierbar sind.

Alternativ kann das Ausfällen aber auch in gerührten Behältern ausgeführt werden.

- Im erfindungsgemäßen Schritt b) des Verfahrens wird das Fällprodukt A vom Wasser getrennt und durch das Trocknen die gegebenenfalls noch vorhandene Mischform zwischen Uranoxid, Uranhydroxid, Alkali- und/oder Erdalkaliuranat, Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid und/oder eines
- 5 der Hydrate der vorgenannten in das erfindungsgemäße Uranat mindestens eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalls überführt, bzw. gegebenenfalls weiter vorhandene Uranhydroxide und/oder Uranoxidhydrate in Uranoxid überführt.

Der Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann gemäß dem Fachmann allgemein bekannten Ausführungsformen erfolgen.

- 10 Das Abtrennen von Wasser gemäß dem Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann etwa durch Zentrifugieren, Abfiltrieren, Gefriertrocknen oder andere allgemein bekannte Verfahren unter Verwendung von ebenfalls dem Fachmann allgemein bekannten Vorrichtungen erfolgen.

- Das Trocknen gemäß dem Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann unter Atmosphärendruck (1013 hPa) oder gegenüber Atmosphärendruck verringertem Druck erfolgen,
- 15 wobei es bevorzugt ist, das Trocknen unter gegenüber Atmosphärendruck verringertem Druck auszuführen.

Gleichzeitig kann das Trocknen bei Raumtemperatur (23°C) oder bei gegenüber Raumtemperatur erhöhter Temperatur erfolgen, wobei es bevorzugt ist, das Trocknen bei gegenüber Raumtemperatur erhöhter Temperatur auszuführen.

- 20 Besonders bevorzugt ist es, das Trocknen bei Temperaturen von 500°C bis 1500°C auszuführen.

Das Trocknen kann in alternativen Ausführungsformen des Schritts b) des erfindungsgemäßen Verfahrens auch in mehreren Stufen ausgeführt werden. Bevorzugt wird in solchen alternativen Ausführungsformen ein Vortrocknen bei Raumtemperatur bis 250°C vorgesehen und ein Nachtrocknen bei Temperaturen von 500°C bis 1500°C.

- 25 Solche Temperaturen von 500°C bis 1500°C sind besonders vorteilhaft, weil hierdurch sicher alle gegebenenfalls noch im Fällprodukt A enthaltenen Hydroxide und Hydrate damit zu Oxiden und/oder Salzen umgewandelt werden und somit die erfindungsgemäßen Uranate mindestens eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalls bevorzugt gebildet werden.

- Das erfindungsgemäße Trocknen bzw. das Nachtrocknen gemäß der alternativen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bei 500°C bis 1500°C kann insofern auch unter dem, dem
- 30 Fachmann allgemein bekannten Begriff des „Kalzinierens“, zusammengefasst werden.

In einer ebenfalls bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zwischen dem Schritt a) und dem Schritt b) des Verfahrens ein Waschen des Fällproduktes A vorgesehen. Dieses Waschen erfolgt bevorzugt mit Wasser.

Ein solches Waschen ist vorteilhaft, weil hiermit Reste von Alkali- und/oder Erdalkalilauge oder Uransalz, die sich auf der Oberfläche des Fällproduktes A gegebenenfalls niedergeschlagen haben abgewaschen werden können, so dass die nach dem Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Katalysatoren an der Oberfläche die gewünschte Zusammensetzung aufweisen.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Chlor, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einer Reaktionszone Chlorwasserstoff in Gegenwart von Uranaten mindestens eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalls zu Chlor oxidiert wird.

Solche Verfahren werden bevorzugt bei Temperaturen oberhalb von 400°C in einer Reaktionszone betrieben.

- 10 Der Betrieb bei solchen Temperaturen ist besonders vorteilhaft, weil die Uranate mindestens eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalls insbesondere bei diesen Temperaturen besonders aktiv, gleichzeitig aber stabil sind.

- Dem Fachmann ist allgemein bekannt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion im Allgemeinen mit der Temperatur, bei der diese ausgeführt wird, steigt. Somit sind die
15 hier offenbarten erfindungsgemäßen Verfahren zur Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor besonders vorteilhaft, weil damit erstmalig die erhöhten Reaktionsgeschwindigkeiten für die technische Produktion von Chlor aus Chlorwasserstoff erreicht werden können, ohne dass die Katalysatoren hierdurch zerstört würden.

- Die erfindungsgemäßen Katalysatoren, die bevorzugt nach dem hier vorgestellten Verfahren
20 hergestellt werden, finden bevorzugt in den vorgenannten Verfahren zur Herstellung von Chlor Verwendung, da überraschend gefunden wurde, dass sie temperaturstabil aber zugleich wesentlich aktiver als Katalysatoren für die vorgenannte Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor sind, als vergleichbar stabile Katalysatoren.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Uranaten
25 mindestens eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalls als Katalysator zur Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert, ohne sie jedoch dadurch hierauf zu begrenzen.

- Eine Ausprägung einer bevorzugten Variante dieser Erfindung ist in Fig. 1 dargestellt, ohne dass
30 die Erfindung darauf begrenzt ist. Nicht erfindungsgemäße Varianten sind in den Fig. 2 bis 3 dargestellt.

Fig. 1 zeigt ein Pulver-Röntgendiffraktogramm a) eines erfindungsgemäßen Katalysators umfassend $\text{Na}_6\text{U}_7\text{O}_{24}$, der gemäß dem Beispiel 1 hergestellt wurde, sowie hierunter idealisierte Spektren, die zur Identifikation der Phasen U_3O_8 b), wie auch $\text{Na}_6\text{U}_7\text{O}_{24}$ c) gemäß Beispiel 1

verwendet wurden. Dargestellt ist jeweils die Intensität des Röntgensignals (I) über dem Winkelmaß 2Θ .

Fig. 2 zeigt ein Pulver-Röntgendiffraktogramm a) eines nicht erfindungsgemäßen Katalysators, der gemäß dem Gegenbeispiel 1 hergestellt wurde, sowie hierunter ein idealisiertes Spektrum, das zur
5 Identifikation der Phase U_3O_8 b) verwendet wurde. Dargestellt ist die Intensität des Röntgensignals (I) über dem Winkelmaß 2Θ .

Fig. 3 zeigt ein Pulver-Röntgendiffraktogramm a) eines weiteren nicht erfindungsgemäßen Katalysators, der gemäß dem Gegenbeispiel 2 hergestellt wurde, sowie hierunter ein idealisiertes Spektrum, das zur Identifikation der Phase U_3O_8 b) verwendet wurde. Dargestellt ist wieder die
10 Intensität des Röntgensignals (I) über dem Winkelmaß 2Θ .

Beispiele

Beispiel 1: Herstellen eines erfindungsgemäßen Katalysators

In einem Dreihalskolben mit Magnetrührer, pH-Messvorrichtung und Tropftrichter wurden 60 ml destilliertes Wasser vorgelegt.

- 5 In einem ersten Becherglas wurde zunächst eine Lösung aus 2 g Uranylacetat-dihydrat (Fa. Riedel-de-Haen) in 35 ml destilliertem Wasser durch Einwiegen hergestellt.

In einem weiteren Becherglas wurden 50 ml einer 0,5 molaren NaOH Lösung bereitgehalten.

- Der Inhalt von Becherglas und weiterem Becherglas wurde nun über Tropftrichter in den Dreihalskolben durch Zutropfen hinzugegeben. Hierbei wurde insbesondere der Inhalt des weiteren
10 Becherglases so zugegeben, dass ein pH-Wert von 10,5, gemessen durch die pH-Messvorrichtung, konstant eingehalten wurde. Innerhalb kurzer Zeit bildete sich im Dreihalskolben ein trüber Niederschlag.

Der so erhaltene Feststoff wurde über eine Nutsche abfiltriert und mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser neutral ($\text{pH} \approx 7$) war.

- 15 Anschließend wurde der Feststoff unter Luft und Umgebungsdruck für 2 h bei 90°C vorgetrocknet und nachfolgend 4 h bei 800°C nachgetrocknet.

- Es wurden hiernach etwa 1,3 g eines weißen Feststoffs erhalten, der anschließend einer Pulver-Röntgendiffraktometrischen Messung zugeführt wurde (Reflexions-Diffraktometer D5000 mit automatischer Aperturblende, Fa. Bruker AXS; Analyse nach Methode des Herstellers), wobei eine
20 Phase enthaltend $\text{Na}_6\text{U}_7\text{O}_{24}$ neben einer U_3O_8 -Phase identifiziert wurde (vgl. Fig. 1).

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel): Herstellen eines ersten nicht erfindungsgemäßen Katalysators durch Pyrolyse

1 g Uranylacetat-dihydrat (Fa. Riedel-de-Haen) wurden 2 h bei 300°C vorgetrocknet und anschließend 4 h bei 800°C in einem Muffelofen unter Luft behandelt.

- 25 Es wurden 0,7 g eines schwarzen Pulvers erhalten. Das so hergestellte Pulver wurde analog zu Beispiel 1 Pulver-Röntgendiffraktometrisch untersucht, wobei ausschließlich eine U_3O_8 -Phase identifiziert wurde (vgl. Fig. 2).

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel): Herstellen eines weiteren nicht erfindungsgemäßen Katalysators

- 30 2 g pulverförmiges Uran(V/VI)-Oxid (Fa. Strem Chemicals) wurden über Nacht bei 150°C in einem Trockenschrank bei Umgebungsdruck vorgetrocknet und anschließend 2 h unter Luft bei 800°C behandelt.

Das Pulver wurde analog zu Beispiel 1 Pulver-Röntgendiffraktometrisch untersucht, wobei ausschließlich eine U_3O_8 -Phase identifiziert wurde (vgl. Fig. 3).

Beispiele 4-6: Verwendung der Katalysatoren aus den Beispielen 1-3 für die heterogen katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor bei 400°C

- 5 0,2 g der gemäß Beispiele 1 bis 3 erhaltenen Stoffe wurden händisch in einem Mörser gemahlen und als Gemisch mit 1 g Quarzsand (100-200 μm) in ein Quarzreaktionsrohr (Durchmesser $\sim$ 10 mm) eingebracht.

Das Quarzreaktionsrohr wurde auf 400°C erwärmt und im Folgenden bei dieser Temperatur betrieben.

- 10 Es wurde ein Gasgemisch aus 80 ml/min Chlorwasserstoff und 80 ml/min Sauerstoff durch das Quarzreaktionsrohr geleitet.

Nach 30 Minuten wurde der Produktgasstrom für 10 Minuten in eine 16 Gew.-%ige Kaliumiodidlösung geleitet und das entstandende Iod mit einer 0,1 N Thiosulfatlösung zurücktitriert, um die eingeleitete Chlormenge zu ermitteln.

- 15 Hieraus wurden die in Tabelle 1 gezeigten Aktivitäten der Stoffe gemäß der Beispiele 1 bis 3 bei 400°C berechnet.

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.

Beispiele 7-9: Verwendung der Katalysatoren aus den Beispielen 1-3 für die heterogen katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor bei 500°C

- 20 Es wurden Versuche analog zu jenen der Beispiele 4-6 durchgeführt, wobei als einziger Unterschied nun das Quarzreaktionsrohr auf 500°C erwärmt und im Folgenden bei dieser Temperatur betrieben wurde.

Hieraus wurden analog zu den Beispielen 4-6 die in Tabelle 1 gezeigten Aktivitäten der Stoffe gemäß den Beispielen 1 bis 3 bei 500°C berechnet.

- 25 **Beispiele 10-12: Verwendung der Katalysatoren aus den Beispielen 1-3 für die heterogen katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor bei 540°C**

Es wurden Versuche analog zu jenen der Beispiele 4-6 durchgeführt, wobei als einziger Unterschied nun das Quarzreaktionsrohr auf 540°C erwärmt und im Folgenden bei dieser Temperatur betrieben wurde.

- 30 Hieraus wurden analog zu den Beispielen 4-6 die in Tabelle 1 gezeigten Aktivitäten der Stoffe gemäß den Beispielen 1 bis 3 bei 540°C berechnet.

Beispiele 13-15: Verwendung der Katalysatoren aus den Beispielen 1-3 für die heterogen katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor bei 600°C

Es wurden Versuche analog zu jenen der Beispiele 4-6 durchgeführt, wobei als einziger Unterschied nun das Quarzreaktionsrohr auf 600°C erwärmt und im Folgenden bei dieser
5 Temperatur betrieben wurde.

Hieraus wurden analog zu den Beispielen 4-6 die in Tabelle 1 gezeigten Aktivitäten der Stoffe gemäß den Beispielen 1 bis 3 bei 600°C berechnet.

Tabelle 1: Ergebnisse der Beispiele 4 bis 15 für die Stoffe gemäß den Beispielen 1 bis 3

Beispiel	Katalysator gemäß	Aktivitäten bei 400 °C	Aktivitäten bei 500 °C	Aktivitäten bei 540 °C	Aktivitäten bei 600 °C
		[kg _{Cl₂} /kg _{Kat} · h]	[kg _{Cl₂} /kg _{Kat} · h]	[kg _{Cl₂} /kg _{Kat} · h]	[kg _{Cl₂} /kg _{Kat} · h]
4, 7, 10, 13	Beispiel 1	0,56	5,24	7,84	10,6
5, 8, 11, 14	Beispiel 2	0,56	3,00	4,46	6,98
6, 9, 12, 15	Beispiel 3	0,71	2,66	4,89	6,34

Aus der Tabelle 1 geht hervor, dass der erfindungsgemäße Katalysator gemäß dem Beispiel 1
10 insbesondere bei Temperaturen ab 500°C deutlich höhere Aktivität für die heterogen katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor aufweist, als die Katalysatoren, wie sie ähnlich aus dem Stand der Technik erhalten werden.

Patentansprüche:

1. Katalysator zur heterogen katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Katalysator ein Uranat mindestens eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalls umfasst.
- 5 2. Katalysator gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Alkali- und/oder Erdalkalimetall ausgewählt ist aus der Liste enthaltend Barium, Calcium, Kalium, Magnesium und Natrium.
3. Katalysator gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass er $\text{Na}_6\text{U}_7\text{O}_{24}$ oder $\text{Ba}_3\text{U}_7\text{O}_{24}$ umfasst.
- 10 4. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators gemäß eines der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass
 - a) ein Uransalz durch Zugabe einer starken Alkali- und/oder Erdalkalilauge aus einer homogenen, wässrigen Lösung erhaltend ein Fällprodukt A ausgefällt wird, und
 - 15 b) das Fällprodukt A nachfolgend von der wässrigen Lösung getrennt und getrocknet wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Uransalz Uranyloxidacetat UO_2Ac_2 oder Uranyloxidnitrat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ist.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Trocknen gemäß
20 Schritt b) bei Temperaturen von 500°C bis 1500°C ausgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Trocknen gemäß Schritt b) in mehreren Stufen ausgeführt wird, wobei ein Vortrocknen bei Raumtemperatur bis 250°C und ein Nachtrocknen bei Temperaturen von 500°C bis 1500°C vorgesehen wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwischen dem
25 Schritt a) und dem Schritt b) des Verfahrens ein Waschen des Fällproduktes A vorgesehen wird.
9. Katalysator gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass er nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 4 bis 8 hergestellt worden ist.
10. Verfahren zur Herstellung von Chlor, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einer Reaktionszone
30 Chlorwasserstoff in Gegenwart von Uranaten mindestens eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalls zu Chlor oxidiert wird.
11. Verwendung von Uranaten mindestens eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalls als Katalysator zur Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor.

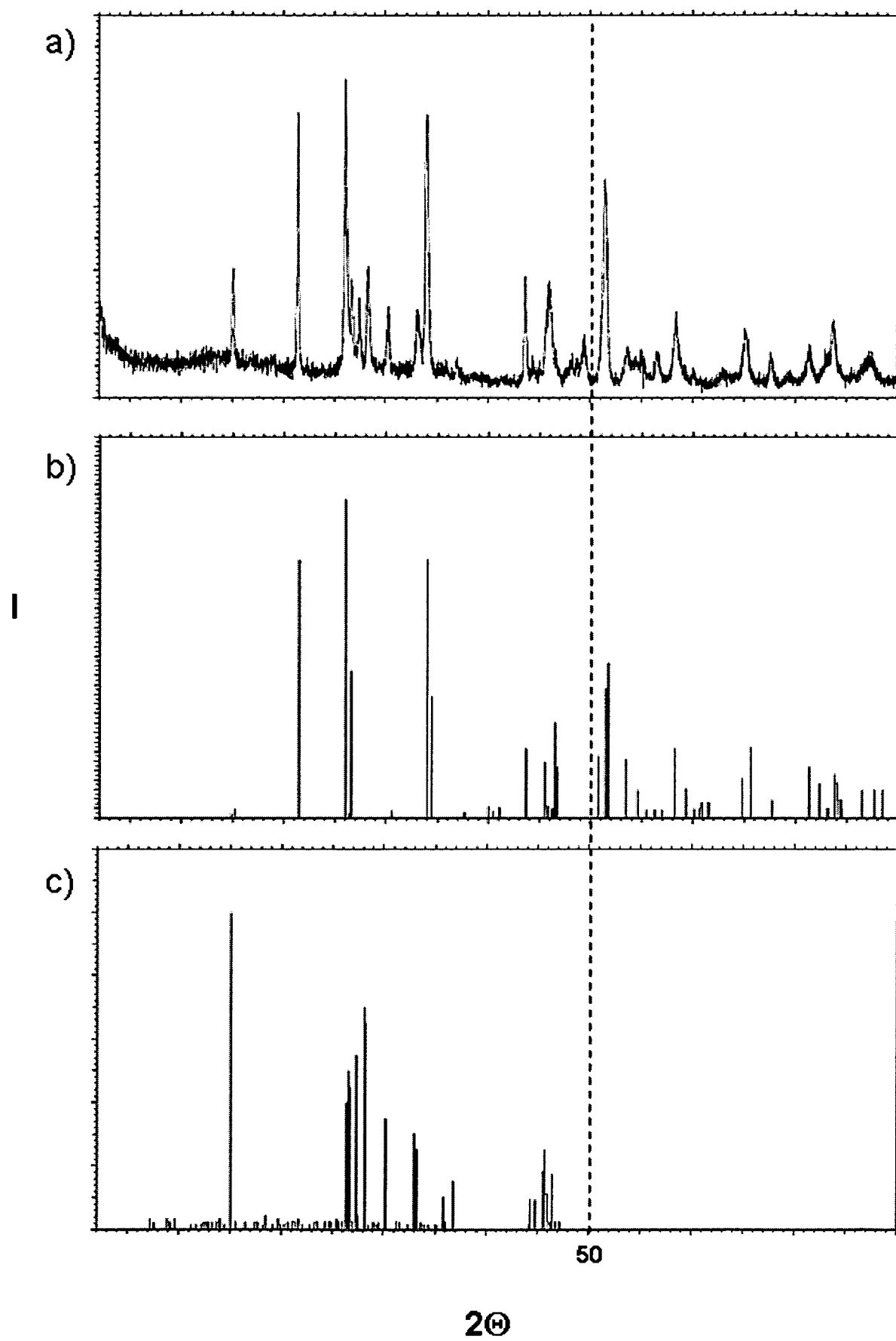
Fig. 1:

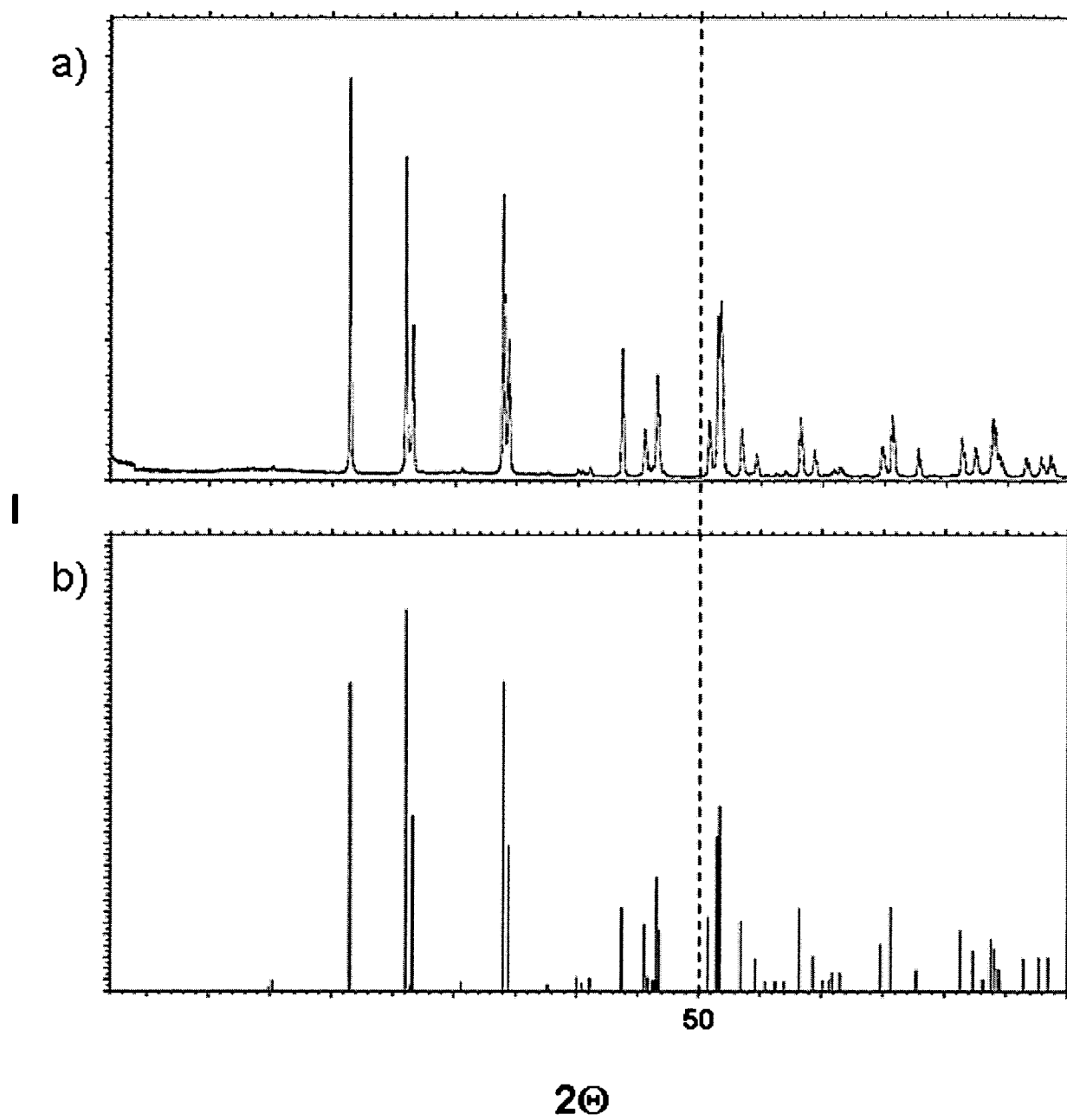
Fig. 2:

Fig. 3: