

(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
5. Oktober 2017 (05.10.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/167553 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C22B 11/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/055171

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. März 2017 (06.03.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
16162639.5 29. März 2016 (29.03.2016) EP

(71) Anmelder: HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH &
CO. KG [DE/DE]; Heraeusstraße 12-14, 63450 Hanau
(DE).

(72) Erfinder: DR. STEMMLER, Marco; Auf der Höhe 21,
63776 Mömbris (DE). AGTHE, Andreas; Kunostraße 1,
63762 Großostheim (DE). FUCHS ALAMEDA, Stefanie;
Biebertalstraße 28, 63599 Biebergemünd (DE).
GÜNTHER, Magdalena; Heinrichstraße 2, 63599
Biebergemünd (DE).

(74) Anwalt: BLUM, Joachim; HERAEUS IP, Heraeus
Holding GmbH, Heraeusstraße 12 - 14, 63450 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR RECOVERING RHENIUM AND AT LEAST ONE PLATINUM GROUP ELEMENT FROM
CATALYST PARTICLES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR RÜCKGEWINNUNG VON RHENIUM UND MINDESTENS EINEM
PLATINGRUPPENELEMENT AUS KATALYSATORPARTIKELN

(57) Abstract: The invention relates to a method for recovering rhenium and at least one platinum group element from aluminum-
oxide-based catalyst carrier material, catalyst particles comprising rhenium and comprising at least one element of the platinum
group, comprising the following consecutive steps: (a) producing a mixture of said catalyst particles and an aqueous 30-50 wt%
alkali hydroxide solution, (b) introducing oxygen, air, or a gas mixture comprising inert gas and at least 20 vol% oxygen into the
mixture produced in step (a), (c) heating the mixture obtained in step (b) under pressure to a temperature in the range of 150 to 220
°C for a time period of 1 to 16 hours, (d) cooling the liquid composition obtained in step (c), (e) separating solid residue from the
cooled liquid composition obtained in step (d) and thus obtaining a liquid phase, wherein a reductant not capable of reducing
perrhenate is added to the mixture in question during the partial step sequence (a) to (c).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Rückgewinnung von Rhenium und mindestens einem Platingruppenelement aus
Aluminiumoxid-basiertes Katalysatorträgermaterial, Rhenium sowie mindestens ein Element der Platingruppe umfassenden
Katalysatorpartikeln, umfassend die aufeinander folgenden Schritte: (a) Herstellen einer Mischung aus besagten Katalysatorpartikeln
und einer wässrigen 30-50 gew.-%igen Alkalihydroxid-Lösung, (b) Einleiten von Sauerstoff, Luft oder einem Gasgemisch
umfassend Inertgas und mindestens 20 Vol.-% Sauerstoff in die in Schritt (a) hergestellte Mischung, (c) Erhitzen der in Schritt (b)
erhaltenen Mischung unter Druck auf eine Temperatur im Bereich von 150 bis 220 °C für einen Zeitraum von 1 bis 16 Stunden, (d)
Abkühlen der in Schritt (c) erhaltenen flüssigen Zusammensetzung, (e) Abtrennen festen Rückstands aus der in Schritt (d) erhaltenen
abgekühlten flüssigen Zusammensetzung unter Gewinnung einer flüssigen Phase, wobei während der Teilschrittfolge (a) bis (c) ein
zur Reduktion von Perrhenat nicht befähigtes Reduktionsmittel zu der betreffenden Mischung zugegeben wird.

WO 2017/167553 A1

**Verfahren zur Rückgewinnung von Rhenium und mindestens einem
Platingruppenelement aus Katalysatorpartikeln**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Rhenium und mindestens
5 einem Platingruppenelement aus Katalysatorpartikeln auf Basis von Aluminiumoxid,
welche Rhenium und mindestens ein Platingruppenelement umfassen.

Heterogene Katalysatoren auf Basis von Aluminiumoxid als Katalysatorträgermaterial,
die sowohl Rhenium als auch mindestens ein Platingruppenelement umfassen, sind in
10 vielen großchemischen Prozessen, insbesondere petrochemischen Prozessen im
Einsatz. Als Beispiel zu nennen ist der Reforming-Prozess, bei dem insbesondere
Rhenium und Platin umfassende Katalysatoren zum Einsatz kommen. Von Zeit zu Zeit
sind solche Katalysatoren verbraucht, d.h. ihre Katalysatorwirkung lässt nach und sie
müssen gegen frische Katalysatoren ausgetauscht werden. Die verbrauchten
15 Katalysatoren werden zwecks Rückgewinnung der in ihnen enthaltenen wertvollen
Edelmetalle zum Recycling gegeben.

Im Falle der in Rede stehenden Katalysatoren besteht ein gebräuchlicher
Recyclingprozess in einem alkalischen Druckaufschluss, bei dem das
20 Aluminiumoxidträgermaterial in hochkonzentrierter Alkalihydroxid-Lösung im Autoklaven
bei Temperaturen im Bereich von beispielsweise 180 bis 220 °C und einem Druck im
Bereich von beispielsweise 8-25 bar zu Alkalialuminat aufgelöst wird, wobei das
Rhenium im Wesentlichen als Perrhenat und das Platingruppenelement im
Wesentlichen als Metall gewonnen wird; vgl. die Artikel von Mahmoud I. El Guindy,
25 „Processing of Spent Platinum Rhenium Catalyst For Rhenium Recovery“, Seiten 89-
97, in Rhenium and Rhenium Alloys, Edited by B.D.Bryskin, The Minerals , Metals &
Materials Society, 1997 und von H. Meyer und M. Grehl, „Precious Metals Recovery
from Spent Reforming Catalysts“, Kapitel 12, Seiten 1-11 in Catalytic Naphtha
Reforming, Chemical Industries, 2004.

2

Oftmals kann das Rhenium bei besagtem alkalischen Druckaufschluss nur unvollständig, beispielsweise bis zu ca. 90%, unmittelbar in Form von Perrhenat im Filtrat zurückgewonnen werden. Das restliche Rhenium stellt zu einem kleinen Teil Verlust dar, findet sich jedoch überwiegend zusammen mit zurückgewonnenem und als
5 Metall angefallenem Platingruppenelement oder -elementen im festen Rückstand wieder und muss daraus abgetrennt werden.

Es bestand die Aufgabe, ein verbessertes alkalisches Druckaufschluss-Verfahren für Katalysatoren der in Rede stehenden Art zu finden.

10

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Rückgewinnung von Rhenium und mindestens einem Platingruppenelement aus Aluminiumoxid-basiertes Katalysatorträgermaterial, Rhenium sowie mindestens ein Element der Platingruppe umfassenden Katalysatorpartikeln, umfassend die aufeinander folgenden Schritte:

- 15 (a) Herstellen einer Mischung aus besagten Katalysatorpartikeln und einer wässrigen 30-50 gew.-%igen Alkalihydroxid-Lösung,
(b) Einleiten von Sauerstoff, Luft oder einem Gasgemisch umfassend Inertgas und mindestens 20 Vol.-% Sauerstoff in die in Schritt (a) hergestellte Mischung,
(c) Erhitzen der in Schritt (b) erhaltenen Mischung unter Druck auf eine Temperatur
20 im Bereich von 150 bis 220 °C für einen Zeitraum von 1 bis 16 Stunden,
(d) Abkühlen der in Schritt (c) erhaltenen flüssigen Zusammensetzung,
(e) Abtrennen festen Rückstands aus der in Schritt (d) erhaltenen abgekühlten flüssigen Zusammensetzung unter Gewinnung einer flüssigen Phase,
wobei während der Teilschrittfolge (a) bis (c) ein zur Reduktion von Perrhenat nicht
25 befähigtes Reduktionsmittel zu der betreffenden Mischung zugegeben wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die aufeinander folgenden Schritte (a) bis (e), wobei, wie nachstehend noch näher erläutert, während der Teilschrittfolge (a) bis (c) ein zur Reduktion von Perrhenat nicht befähigtes Reduktionsmittel zu der
30 betreffenden Mischung zugegeben wird.

Es ist dabei nicht ausgeschlossen, dass während des erfindungsgemäßen Verfahrens weitere Schritte stattfinden, in jedem Falle wird jedoch die Schrittfolge (a) bis (e) eingehalten. Insofern versteht der Fachmann „aufeinander folgende Schritte (a) bis (e)“ als Definition einer Schrittabfolge (a) bis (e), wobei die Schritte (a) bis (e) nicht
5 zwingend direkt und unmittelbar aufeinander folgen müssen.

In Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Mischung aus Aluminiumoxid-basiertes Katalysatorträgermaterial, Rhenium sowie mindestens ein Element der Platingruppe umfassenden Katalysatorpartikeln und einer wässrigen
10 Lösung von 30 - 50 Gew.-% Alkalihydroxid, insbesondere Natrium- und/oder Kaliumhydroxid, hergestellt.

Bei den Aluminiumoxid-basiertes Katalysatorträgermaterial, Rhenium sowie mindestens ein Element der Platingruppe umfassenden Katalysatorpartikeln kann es sich um
15 zerkleinerten Katalysator und/oder insbesondere um typische Schüttgutkatalysator-Formkörper (wie z.B. Granulat, Presslinge oder Extrudate wie Pellets, Zylinder, Ringe, Kugeln, Quader, Plättchen, Stäbchen) handeln. Insbesondere handelt es sich um Katalysatorpartikel aus verbrauchtem Katalysatormaterial, beispielsweise verbrauchten Reforming-Katalysator. Im Falle von verbrauchtem Katalysatormaterial kann dieses
20 vorbehandelt worden sein, beispielsweise im Hinblick auf die Behandlung gemäß der erfindungsgemäßen Verfahrensweise. In dem Zusammenhang sei insbesondere auf die Ausführungen auf Seite 7 des eingangs schon genannten Artikels von H. Meyer und M. Grehl verwiesen. Die Durchmesser oder die Größen der Katalysatorpartikel können beispielsweise im Bereich von etwa 1 bis 20 Millimeter, insbesondere 2 bis 10 Millimeter
25 liegen.

Die Katalysatorpartikel umfassen Aluminiumoxid-basiertes Katalysatorträgermaterial, Rhenium sowie mindestens ein Element der Platingruppe. Die Katalysatorpartikel sind typischerweise porös. Üblicherweise befindet sich das Rhenium und das mindestens
30 eine Platingruppenelement auf der Porenoberfläche solcher poröser Katalysatorpartikel.

Das Katalysatorträgermaterial basiert auf Aluminiumoxid, d.h. Aluminiumoxid ist mit beispielsweise 70 bis 100 Gew.-% der Hauptbestandteil des Katalysatorträgermaterials. Im Falle eines Aluminiumoxid-Anteils des Katalysatorträgermaterials unter 100 Gew.-%, kann das Aluminiumoxid beispielsweise Hauptbestandteil eines Mischoxids aus

5 Aluminiumoxid und einem oder mehreren anderen Metalloxiden sein und/oder es kann Dotierungen aufweisen. Geeignete Dotierungsmittel können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Seltenerdmetallen, Übergangsmetallen und Erdalkalimetallen. Die hier als Metalloxide angesprochenen Metalle und die als Dotierungsmetalle angesprochenen Übergangsmetalle sind verschieden von dem von den

10 Katalysatorpartikeln umfassten Rhenium und dem mindestens einen Platingruppenelement.

Das Rhenium sowie das mindestens eine Element der Platingruppe, wie beispielsweise Platin, Palladium, Ruthenium, Iridium, insbesondere jedoch Platin und/oder Palladium,

15 liegen typischerweise in einem Gesamtmengenanteil beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 1,4 Gew.-% in den Katalysatorpartikeln, also bezogen auf das Gewicht der Katalysatorpartikel vor. Der Rheniumgehalt der Katalysatorpartikel kann beispielsweise im Bereich von 0,01 bis 0,7 Gew.-% liegen, während der Gehalt an dem mindestens einen Element der Platingruppe beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 0,7 Gew.-%

20 liegen kann.

Sowohl das Rhenium als auch das mindestens eine Element der Platingruppe können elementar und/oder als chemische Verbindung, beispielsweise als Oxid, von den Katalysatorpartikeln umfasst sein, beispielsweise in bzw. auf den Katalysatorpartikeln

25 vorliegen.

Die Katalysatorpartikel können neben dem Aluminiumoxid-basierten Katalysatorträgermaterial, dem Rhenium sowie dem mindestens einen Element der Platingruppe weitere Substanzen (wie z.B. Halogenide, Kohlenstoff,

30 Kohlenwasserstoffe) umfassen, üblicherweise dann allerdings in einem geringen Gesamtmengenanteil von beispielsweise 2 bis unter 20 Gew.-%.

Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn es sich bei den Katalysatorpartikeln um Partikel aus einem verbrauchten Katalysator oder einem verbrauchten und vorbehandelten Katalysator handelt.

5

Die Mischung aus dem Aluminiumoxid-basierten Katalysatorträgermaterial, Rhenium sowie mindestens ein Element der Platingruppe umfassenden Katalysatorpartikeln und der wässrigen 30 - 50 gew.-%igen Alkalihydroxid-Lösung wird üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 1 Gewichtsteil Katalysatorpartikel : 1 – 2,5 Gewichtsteilen wässriger Alkalihydroxid-Lösung hergestellt. Dabei können die Katalysatorpartikel zur wässrigen Alkalihydroxid-Lösung gegeben werden oder umgekehrt. Vorzugsweise sind die Katalysatorpartikel in der Mischung vollständig von Flüssigkeit bzw. der wässrigen Alkalihydroxid-Lösung bedeckt.

10

15 In Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein aus der aus Sauerstoff, Luft und Gasgemischen, welche Inertgas und mindestens 20 Vol.-% Sauerstoff umfassen, bestehenden Gruppe ausgewähltes Gas in die in Schritt (a) hergestellte Mischung eingeleitet. Im Falle des Inertgas und mindestens 20 Vol.-% Sauerstoff umfassenden Gasgemischs eignen sich als Inertgas alle mit den Bestandteilen der Mischung nicht reagierenden Gase wie insbesondere Stickstoff und/oder Edelgase. Neben Inertgas und Sauerstoff enthält besagtes Gasgemisch keine weiteren bewusst zugemischten Gase.

20

Die Temperatur der Mischung liegt während Schritt (b) beispielsweise im Bereich von 15 bis 80 °C.

25

Es kann zweckmäßig sein, die Mischung zu durchmischen, beispielsweise durch Rühren und/oder unter Ausnutzung eines Durchmischungseffekts, der sich infolge der Gaseinleitung ergibt.

30

Das Gas wird bevorzugt in der unteren Hälfte der Mischung eingeleitet. Besonders bevorzugt ist es, wenn das Gas am Boden eines die Mischung enthaltenden Behälters eingeleitet wird. Das Gas kann bevorzugt so eingeleitet werden, dass die in der Flüssigkeit bzw. der wässrigen Alkalihydroxid-Lösung aufsteigenden Gasblasen die Mischung durchperlen und für eine Durchmischung sorgen können. Dabei kann der Gasfluss bevorzugt so eingestellt werden, dass die Gasblasen die Katalysatorpartikel umströmen und vorwiegend die Flüssigkeit durchmischen können. Der Gasfluss kann dabei besonders bevorzugt so eingestellt werden, dass die Mischung beim Durchmischen nicht spritzt. Beispielsweise hat sich in Laborversuchen ein Gasfluss von 50-500 l/h bei Verwendung eines zylindrischen Gefäßes mit einem Durchmesser im Bereich von 5 bis 10 cm und bei einer Mischungssäule im Bereich von 10 bis 30 cm als zweckmäßig erwiesen.

Die Dauer von Schritt (b) kann beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 10 Stunden, bevorzugt 2 bis 6 Stunden liegen.

Es kann zweckmäßig sein, der Katalysatorpartikel und wässrige Alkalihydroxid-Lösung umfassenden Mischung Entschäumer zuzusetzen, beispielsweise zwecks Verminderung oder Verhinderung einer im Verlaufe von Schritt (b) eventuell möglichen Schaumbildung. Neben käuflichen Entschäumern haben sich beispielsweise langkettige Alkohole als geeignete Entschäumer erwiesen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zwischen den Schritten (b) und (c) eine Spülung mit Inertgas (Stickstoff und/oder Edelgas wie Argon) erfolgen, beispielsweise zwecks Verdrängung von Sauerstoff aus der nach Abschluß von Schritt (b) erhaltenen Mischung bzw. aus dem die Mischung beinhaltenden Behälter.

In Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in Schritt (b) erhaltene Mischung, ggf. nach einer Inertgasspülung wie im vorausgehenden Absatz erwähnt, auf eine Temperatur im Bereich von 150 bis 220 °C für einen Zeitraum von 1 bis 16 Stunden, bevorzugt 3 bis 10 Stunden erhitzt.

Dies geschieht zweckmäßigerweise in einem Autoklaven oder Druckreaktor. Der Druck kann dabei beispielsweise bis zu 25 bar betragen.

Es ist zweckmäßig die Schritte (a) bis (c) ohne Wechsel des Behälters von Anbeginn in
5 besagtem Autoklaven bzw. Druckreaktor durchzuführen.

Während Schritt (c) wird das Aluminiumoxid-basierende Katalysatorträgermaterial der Katalysatorpartikel im Sinne eines alkalischen Druckaufschlusses unter Bildung von Alkalialuminat aufgelöst. Man erhält eine flüssige Zusammensetzung mit einer geringen
10 Menge festen Rückstands, im allgemeinen < 20 Gew.-% festen Rückstands, bezogen auf das Gewicht der in Schritt (a) eingesetzten Katalysatorpartikel. Der feste Rückstand umfasst mittels des alkalischen Druckaufschlusses nicht aufschließbare Bestandteile der Katalysatorpartikel sowie das mindestens eine Platingruppenelement in metallischer Form ohne oder bei nur geringem Verlust, d.h. in einem hohen Anteil von
15 beispielsweise 99 bis 100 % bezogen auf die von den in Schritt (a) eingesetzten Katalysatorpartikeln ursprünglich umfasste Menge des mindestens einen Platingruppenelements.

Während der Teilschrittfolge (a) bis (c) wird ein zur Reduktion von Perrhenat nicht
20 befähigtes Reduktionsmittel zu der betreffenden Mischung zugegeben, entweder auf einmal oder in mehreren Portionen, beispielsweise auch zu verschiedenen Zeitpunkten während der Teilschrittfolge (a) bis (c). Das zur Reduktion von Perrhenat nicht befähigte Reduktionsmittel kann im Zuge von Schritt (a) und/oder (b) zugegeben werden, bevorzugt ist jedoch eine Zugabe zwischen den Schritten (b) und (c) und/oder während
25 Schritt (c). Das zur Reduktion von Perrhenat nicht befähigte Reduktionsmittel dient einer gegebenenfalls möglichen Reduktion des mindestens einen Platingruppenelementes. Es ist daher zweckdienlich, wenn das zur Reduktion von Perrhenat nicht befähigte Reduktionsmittel das mindestens eine Platingruppenelement aus einem oxidierten Zustand (Oxidationszahl > 0) zum metallischen
30 Platingruppenelement zu reduzieren vermag, wie beispielsweise Formiat. Dementsprechend kann das zur Reduktion von Perrhenat nicht befähigte Reduktionsmittel Formiat umfassen oder Formiat sein.

Die Zugabe von Formiat kann beispielsweise in Form von Ameisensäure oder bevorzugt in Form von Alkaliformiat geschehen. Dabei kann das Formiat beispielsweise in einem molaren Verhältnis von 5 bis 20 Mol Formiat pro Mol des von den Katalysatorpartikeln umfassten mindestens einen Platingruppenelements zugegeben werden.

In Schritt (d) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in Schritt (c) erhaltene flüssige Zusammensetzung abgekühlt, insbesondere auf eine Temperatur im Bereich von 70 bis 90°C. Dies kann der Einfachheit halber durch passives Abkühlen geschehen.

In Schritt (e) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird fester Rückstand aus der in Schritt (d) erhaltenen abgekühlten flüssigen Zusammensetzung unter Gewinnung einer flüssigen Phase abgetrennt. Dabei können übliche Methoden der Fest-Flüssig-Trennung wie beispielsweise Dekantieren, Filtrieren und Zentrifugieren angewendet werden, gegebenenfalls auch in Kombination.

Die abgetrennte flüssige Phase enthält gelöstes Alkalialuminat und Rhenium als gelöstes Alkaliperrhenat. Analysen haben gezeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren 95 oder mehr % des von den Katalysatorpartikeln umfassten Rheniums als Perrhenat zurückgewonnen werden können. Mit anderen Worten, im Vergleich zum eingangs erwähnten, den Stand der Technik bildenden und ohne diesen Schritt (b) ablaufenden Verfahren erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren eine um ca. mindestens 5 Absolut-% gesteigerte unmittelbare Rhenium-Rückgewinnung. Damit verbunden wird das im Rückstand als Metall zurückgewonnene mindestens eine Platingruppenelement mit geringerer Verunreinigung durch Rhenium erhalten.

Üblicherweise schließen sich an Schritt (e) des erfindungsgemäßen Verfahrens übliche dem Fachmann bekannte Schritte zur Abtrennung und Reinigung des Rheniums aus der flüssigen Phase einerseits und zur Abtrennung und Reinigung des mindestens einen Platingruppenelementes aus dem festen Rückstand andererseits an. Verwiesen sei hier auf die Ausführungen auf Seiten 8-10 des eingangs schon genannten Artikels von H. Meyer und M. Grehl.

Beispiele

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

1000 Liter einer 50 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid wurden in
 5 einem Druckreaktor vorgelegt und das Rührwerk eingeschaltet. Bei Raumtemperatur
 wurde verbrauchter Reforming-Katalysator (990 kg Aluminiumoxid-Pellets mit einem
 Durchmesser von 2-4 mm, Rheniumgehalt 3960 g, Platingehalt 1980 g) hinzugegeben.
 Anschließend wurden 550 Liter der 50 gew.-%igen NaOH-Lösung und 240 Liter Wasser
 eingefüllt. Die Mischung wurde auf 60 °C erwärmt und danach wurde 4 Stunden lang
 10 Luft (ca. 10000 Liter/Stunde) über eine Druckluftleitung am Reaktorboden ein- und
 durch die Mischung geleitet. Anschließend wurde 2 Stunden mit Stickstoff gespült.
 Danach wurden 2 kg Natriumformiat in die Mischung gegeben und der Druckreaktor
 verschlossen. Die Mischung wurde auf 195 °C erhitzt und für 7 Stunden auf dieser
 Temperatur gehalten und gerührt. Danach wurde der Ansatz abkühlen gelassen und bei
 15 Erreichen von 70 °C mittels einer Filterpresse filtriert. Der erhaltene feste Rückstand
 (nach HCl/Cl₂-Aufschluß) als auch das erhaltene Filtrat wurden mittels ICP-OES
 analysiert hinsichtlich Platin- und Rheniumgehalt. Auf Basis der Analysenwerte wurde
 der Rhenium- und Platinanteil im festen Rückstand bzw. im Filtrat errechnet.

20 Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt jedoch ohne Drucklufteinleitung in die Mischung.

Nachfolgende Tabelle zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Rheniumanteil im Katalysator	3960 g	3960 g
Platinanteil im Katalysator	1980 g	1980 g
Rheniumanteil im Filtrat	3760 g	3500 g
Rheniumanteil im festen Rückstand	200 g	460 g
Platinanteil im Filtrat	< 25g (Nachweisgrenze)	< 25 g (Nachweisgrenze)

5 Patentansprüche

1. Verfahren zur Rückgewinnung von Rhenium und mindestens einem Platingruppenelement aus Aluminiumoxid-basiertes Katalysatorträgermaterial, Rhenium sowie mindestens ein Element der Platingruppe umfassenden Katalysatorpartikeln,
10 umfassend die aufeinander folgenden Schritte:
 - (a) Herstellen einer Mischung aus besagten Katalysatorpartikeln und einer wässrigen 30-50 gew.-%igen Alkalihydroxid-Lösung,
 - (b) Einleiten von Sauerstoff, Luft oder einem Gasgemisch umfassend Inertgas und mindestens 20 Vol.-% Sauerstoff in die in Schritt (a) hergestellte Mischung,
 - 15 (c) Erhitzen der in Schritt (b) erhaltenen Mischung unter Druck auf eine Temperatur im Bereich von 150 bis 220 °C für einen Zeitraum von 1 bis 16 Stunden,
 - (d) Abkühlen der in Schritt (c) erhaltenen flüssigen Zusammensetzung,
 - (e) Abtrennen festen Rückstands aus der in Schritt (d) erhaltenen abgekühlten flüssigen Zusammensetzung unter Gewinnung einer flüssigen Phase,
 - 20 wobei während der Teilschrittfolge (a) bis (c) ein zur Reduktion von Perrhenat nicht befähigtes Reduktionsmittel zu der betreffenden Mischung zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich bei den Katalysatorpartikeln um zerkleinerten Katalysator und/oder Schüttgutkatalysator-Formkörper handelt.
25
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Katalysatorpartikel aus verbrauchtem Katalysator oder verbrauchtem Reforming-Katalysator bestehen, wobei das verbrauchte Katalysatormaterial vorbehandelt worden sein kann.
- 30 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Katalysatorpartikel einen Gesamt mengenanteil von Rhenium plus dem mindestens einen Platingruppenelement im Bereich von 0,1 bis 1,4 Gew.-% aufweisen.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Rheniumgehalt der Katalysatorpartikel im Bereich von 0,01 bis 0,7 Gew.-% liegt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Gehalt des
5 mindestens einen Platingruppenelements der Katalysatorpartikel im Bereich von 0,1 bis 0,7 Gew.-% liegt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Mischung aus den Katalysatorpartikeln und der Alkalihydroxid-Lösung in einem Gewichtsverhältnis
10 von 1 Gewichtsteil Katalysatorpartikel : 1 – 2,5 Gewichtsteilen Alkalihydroxid-Lösung hergestellt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gas in der unteren Hälfte der Mischung oder am Boden eines die Mischung enthaltenden
15 Behälters eingeleitet wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Dauer von Schritt (b) im Bereich von 0,5 bis 10 Stunden liegt.
- 20 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zwischen den Schritten (b) und (c) eine Spülung mit Inertgas erfolgt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zur Reduktion von Perrhenat nicht befähigte Reduktionsmittel zwischen den Schritten (b) und (c)
25 und/oder während Schritt (c) zugegeben wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zur Reduktion von Perrhenat nicht befähigte Reduktionsmittel das mindestens eine Platingruppenelement aus einem oxidierten Zustand (Oxidationszahl > 0) zum
30 metallischen Platingruppenelement zu reduzieren vermag.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zur Reduktion von Perrhenat nicht befähigte Reduktionsmittel Formiat umfasst oder ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Zugabe von Formiat in Form von
5 Ameisensäure oder in Form von Alkaliformiat geschieht.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, wobei das Formiat in einem molaren Verhältnis von 5 bis 20 Mol Formiat pro Mol des in den Katalysatorpartikeln enthaltenen mindestens einen Platingruppenelements zugesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/055171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C22B11/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	L. G. KASIKOV ET AL: "Processing of deactivated platinum-rhenium catalysts", THEORETICAL FOUNDATIONS OF CHEMICAL ENGINEERING, vol. 43, no. 4, 1 August 2009 (2009-08-01), pages 544-552, XP055296227, RU ISSN: 0040-5795, DOI: 10.1134/S0040579509040320 the whole document	1-15
A	DE 693 19 496 T2 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 12 November 1998 (1998-11-12) the whole document ----- -/--	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 May 2017

Date of mailing of the international search report

23/05/2017

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Radeck, Stephanie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/055171

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MEYER ET AL: "Precious Metals Recovery from Spent Reforming Catalysts", 1 January 2004 (2004-01-01), CATALYTIC NAPHTHA REFORMING, REVISED AND EXPANDED,, PAGE(S) 459 - 475, XP009191412, the whole document -----	1-15
A	US 2015/087837 A1 (KING STEPHEN W [US] ET AL) 26 March 2015 (2015-03-26) the whole document -----	1-15
A	MANIS KUMAR JHA ET AL: "Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review", HYDROMETALLURGY., vol. 133, 1 February 2013 (2013-02-01), pages 23-32, XP055296220, NL ISSN: 0304-386X, DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.11.012 the whole document -----	1-15
A	BARAKAT M A ET AL: "Recovery and separation of palladium from spent catalyst", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 301, no. 2, 24 February 2006 (2006-02-24), pages 182-186, XP028001512, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/J.APCATA.2005.11.028 [retrieved on 2006-02-24] the whole document -----	1-15
A	EP 2 985 354 A1 (HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH & CO KG [DE]) 17 February 2016 (2016-02-17) the whole document -----	1-15
A	JP 2006 130387 A (NIPPON MINING CO) 25 May 2006 (2006-05-25) abstract -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/055171

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 69319496	T2	12-11-1998	DE	69319496 D1		13-08-1998
			DE	69319496 T2		12-11-1998
			EP	0568407 A1		03-11-1993
			ES	2121067 T3		16-11-1998
			FR	2690168 A1		22-10-1993
			JP	H0617160 A		25-01-1994
			TW	223123 B		01-05-1994

US 2015087837	A1	26-03-2015	CN	104662182 A		27-05-2015
			EP	2831297 A1		04-02-2015
			JP	2015517901 A		25-06-2015
			US	2015087837 A1		26-03-2015
			WO	2013148140 A1		03-10-2013

EP 2985354	A1	17-02-2016	EP	2985354 A1		17-02-2016
			TW	201622819 A		01-07-2016
			WO	2016074872 A1		19-05-2016

JP 2006130387	A	25-05-2006	CN	1769504 A		10-05-2006
			JP	4347783 B2		21-10-2009
			JP	2006130387 A		25-05-2006

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C22B11/00
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C22B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	L. G. KASIKOV ET AL: "Processing of deactivated platinum-rhenium catalysts", THEORETICAL FOUNDATIONS OF CHEMICAL ENGINEERING, Bd. 43, Nr. 4, 1. August 2009 (2009-08-01), Seiten 544-552, XP055296227, RU ISSN: 0040-5795, DOI: 10.1134/S0040579509040320 das ganze Dokument	1-15
A	DE 693 19 496 T2 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 12. November 1998 (1998-11-12) das ganze Dokument	1-15
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Mai 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/05/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Radeck, Stephanie

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	MEYER ET AL: "Precious Metals Recovery from Spent Reforming Catalysts", 1. Januar 2004 (2004-01-01), CATALYTIC NAPHTHA REFORMING, REVISED AND EXPANDED,, PAGE(S) 459 - 475, XP009191412, das ganze Dokument	1-15
A	----- US 2015/087837 A1 (KING STEPHEN W [US] ET AL) 26. März 2015 (2015-03-26) das ganze Dokument	1-15
A	----- MANIS KUMAR JHA ET AL: "Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review", HYDROMETALLURGY., Bd. 133, 1. Februar 2013 (2013-02-01), Seiten 23-32, XP055296220, NL ISSN: 0304-386X, DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.11.012 das ganze Dokument	1-15
A	----- BARAKAT M A ET AL: "Recovery and separation of palladium from spent catalyst", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 301, Nr. 2, 24. Februar 2006 (2006-02-24), Seiten 182-186, XP028001512, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/J.APCATA.2005.11.028 [gefunden am 2006-02-24] das ganze Dokument	1-15
A	----- EP 2 985 354 A1 (HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH & CO KG [DE]) 17. Februar 2016 (2016-02-17) das ganze Dokument	1-15
A	----- JP 2006 130387 A (NIPPON MINING CO) 25. Mai 2006 (2006-05-25) Zusammenfassung	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/055171

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 69319496 T2	12-11-1998	DE 69319496 D1	13-08-1998
		DE 69319496 T2	12-11-1998
		EP 0568407 A1	03-11-1993
		ES 2121067 T3	16-11-1998
		FR 2690168 A1	22-10-1993
		JP H0617160 A	25-01-1994
		TW 223123 B	01-05-1994

US 2015087837 A1	26-03-2015	CN 104662182 A	27-05-2015
		EP 2831297 A1	04-02-2015
		JP 2015517901 A	25-06-2015
		US 2015087837 A1	26-03-2015
		WO 2013148140 A1	03-10-2013

EP 2985354 A1	17-02-2016	EP 2985354 A1	17-02-2016
		TW 201622819 A	01-07-2016
		WO 2016074872 A1	19-05-2016

JP 2006130387 A	25-05-2006	CN 1769504 A	10-05-2006
		JP 4347783 B2	21-10-2009
		JP 2006130387 A	25-05-2006
