



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101959598 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 26

---

(21) 申请号 200980107342. 0 *B01J 38/60* (2006. 01)  
(22) 申请日 2009. 03. 02 *C01B 21/14* (2006. 01)  
(30) 优先权数据 *C07C 7/167* (2006. 01)  
102008012227. 0 2008. 03. 03 DE *C07C 29/132* (2006. 01)  
*C07C 29/141* (2006. 01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日  
2010. 09. 02  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/EP2009/052427 2009. 03. 02  
(87) PCT申请的公布数据  
W02009/112386 DE 2009. 09. 17  
(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司  
地址 德国路德维希港  
(72) 发明人 G·拉迪乌斯 B·范德斯特拉腾  
(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285  
代理人 吴晓萍 钟守期  
(51) Int. Cl.  
*B01J 23/96* (2006. 01)  
*B01J 23/42* (2006. 01)  
*B01J 38/02* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

---

(54) 发明名称  
基于铂金属的氢化催化剂的再生

(57) 摘要  
公开了一种使基于铂金属的氢化催化剂再生的方法, 其中使所述基于铂金属的氢化催化剂在 50-600℃ 的温度热再生。

1. 一种使基于铂金属的氢化催化剂再生的方法,其中将所述基于铂金属的氢化催化剂在 50-600℃ 的温度进行热再生。

2. 权利要求 1 的使基于铂金属的氢化催化剂再生的方法,其中所述再生在一种保护气氛中进行。

3. 权利要求 1 或 2 的使基于铂金属的氢化催化剂再生的方法,其中将所述基于铂金属的氢化催化剂在热处理之后,接着用强酸进行处理。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项进行过再生的基于铂金属的氢化催化剂的用途,用于氢化有机化合物或无机化合物。

5. 权利要求 4 的进行过再生的基于铂金属的氢化催化剂的用途,其中将无机化合物一氧化氮氢化为羟铵盐。

6. 权利要求 4 的进行过再生的基于铂金属的氢化催化剂的用途,其中将有机化合物烯属不饱和化合物或炔属不饱和化合物或羧酸、醛或酮进行氢化。

## 基于铂金属的氢化催化剂的再生

[0001] 本发明涉及基于铂金属的氢化催化剂的再生和——如果需要——不希望的催化剂毒物的量的减少,并且还涉及它们作为氢化催化剂的用途,特别是在制备羟铵盐中。

[0002] 对于要在工业上实施的在催化剂存在下进行的反应而言,所用催化剂的制备和再生的费用、活性、选择性和寿命是非常重要的。这点因而也适用于在酸溶液中通过氢催化还原一氧化氮来形成羟铵盐。在该方法中,通常使用含有铂金属的氢化催化剂。

[0003] EP-A-620 042 公开了一种使铂催化剂再生的方法,其中,用过的铂金属催化剂通过以下步骤再生:将该催化剂中的铂金属通过一种酸或一种酸混合物而溶于溶液中,如果合适,分离出不溶组分;中和所得到的铂金属盐溶液并将其施于一种载体上,并且如果合适,将其与细分散的硫混合;随后通过一种还原剂还原得到的铂金属盐,如果需要,在用细分散的硫处理之前、过程中或之后加入一种载体材料。基于铂金属的氢化催化剂被不希望的催化剂毒物污染通常并优选发生在反应条件下的使用过程中,但也可发生在其制备或再生过程中。不希望的催化剂毒物通常与原料一起、特别是与硫酸一起,被引入催化剂中或引至催化剂上。特别地,这些催化剂毒物无法从催化剂的活性铂中分离出或通过 EP-A-620 042 中的再生方法仅能分离至不令人满意的程度。

[0004] 因此,本发明的一个目标是修正上述缺点。本发明的另一个目标可为使氢化催化剂再生,该氢化催化剂在下次再生之前与制备该氢化催化剂时达到的性能相比,具有特别设定的、更高、更低或相当的活性和/或选择性,和/或更短、优选相当的或更长的使用寿命。

[0005] 相应地,我们已找到了一种新的、改进的使基于铂金属的氢化催化剂再生的方法,在该方法中,基于铂金属的氢化催化剂在 50-600°C 的温度再生。

[0006] 使基于铂金属的氢化催化剂热再生的本发明方法可按如下实施:

[0007] 基于铂金属的氢化催化剂可在不进行预纯化的情况下,或优选在预纯化之后,在通常为 50-600°C、优选 100-450°C、特别优选 120-400°C 的温度并优选在一种惰性气氛中进行再生。热再生的持续时间通常应不少于 0.5h,通常为 0.5-10000h、优选 1-100h、特别优选 5-80h,特别是 12-60h。

[0008] 适宜的惰性气体为在热再生条件下呈惰性的所有气体,例如氮气,或稀有气体如氦气或氩气,或这些气体的混合物,或主要含有、即至少含有 60 体积%、优选至少 75 体积%、特别优选至少 85 体积%、特别是至少 95 体积%惰性气体的气体混合物。在一个优选的实施方案中,气相中氧的比例通常应小于 1 体积%、优选小于 0.1 体积%、特别优选小于 100 体积 ppm。气相中的压力本身不重要。优选绝对压力通常在 0.01-100bar 范围内,优选在 0.1-10bar 范围内,特别优选在大气压以下 100mbar 和大气压以上 100mbar 的限值之间。

[0009] 为预纯化所述氢化催化剂,可对待再生的氢化催化剂不连续洗涤或连续洗涤直至呈中性,以使洗涤液的 pH 在 5-8、优选 5.5-7.5、特别优选 6-7 的范围内。为此,有利的是,将全部量的洗涤液分成数份并以该方式在多个子步骤中进行洗涤(冲洗)。

[0010] 适宜的洗涤液有河水,如果合适经过滤的河水,自来水、去离子水,特别是去离子水。如果合适,也可将洗涤液部分地或全部地进行循环,优选部分地进行循环。特别优选在

不进行循环的情况下使用去离子水。

[0011] 在热再生之前、在使用洗涤液预纯化之前或之后、优选在热再生之后,可用一种强酸处理氢化催化剂,各种情形中处理可在湿润、经部分干燥或经干燥或干的状态下,在 0-150℃、优选 10-120℃、特别优选 75-105℃ 的温度或在室温(环境温度)(18-28℃)和在 0.1-100bar、优选 0.5-50bar、特别优选 0.9-5bar 的绝对压力下,特别是在大气压下进行,并在用强酸处理之后,优选以一种与预纯化类似的方式使用洗涤液进行后纯化。

[0012] 适宜的强酸有强无机酸,例如硝酸(浓度为 30-95 重量%、优选 50-80 重量%、特别优选 60-70 重量%,特别是浓硝酸)、硫酸(浓度为 15-98 重量%、优选 20-97 重量%、特别优选 90-97 重量%,特别是浓硫酸)、盐酸(浓度为 15-50 重量%、优选 20-45 重量%、特别优选 30-40 重量%,特别是浓盐酸),或其混合物;强一元羧酸,例如甲酸、乙酸或丙酸,或其混合物,或二元羧酸,例如草酸;或两种至五种、优选两种或三种、特别优选两种选自无机酸、一元羧酸和二元羧酸中相同或不同类强酸的混合物,优选硝酸(浓度为 30-95 重量%、优选 50-80 重量%、特别优选 60-70 重量%,特别是浓硝酸)、硫酸(浓度为 15-98 重量%、优选 20-97 重量%、特别优选 90-97 重量%,特别是浓硫酸)、盐酸(浓度为 15-50 重量%、优选 20-45 重量%、特别优选 30-40 重量%,特别是浓盐酸),或其混合物,特别优选摩尔比为 0.25 : 1 至 4 : 1 的盐酸和硝酸的混合物,特别是王水(盐酸与硝酸的摩尔比为 3 : 1),特别是通过混合浓强酸得到的王水。

[0013] 以下对再生的描述可应用于小规模例如实验室规模、至工业规模或大型工业规模的不连续或连续过程中,优选连续过程中,通过由新制备或再生的氢化催化剂替代取出用于再生的氢化催化剂而实现。用于再生的适宜装置或容器的容量取决于实施氢化过程的规模,还取决于待再生的催化剂的量。在工业过程或大型工业过程中,再生可连续或不连续地进行。

[0014] 氢化催化剂的热再生可设计为将催化剂贮存在适宜装置或容器中进行。这一实施方案对工业过程或大型工业过程的情形特别适宜。

[0015] 示例性实施方案(上述边界条件,例如温度、压力、原料和比例,类似地适用于此,即使在下文中仅示例性地指明):

[0016] 氢化催化剂在再生之前可从反应过程中分批移出或取出。如果合适,将取出的多份催化剂依次进行处理。

[0017] 如上文所述,从反应过程中取出的催化剂可在适宜的过滤装置例如扁平过滤器(flat filter)(如压力过滤器或平网过滤器(flat-bed filter))、或例如在具有滤芯(filter candle insert)的过滤器上用洗涤液进行洗涤直至呈中性。洗涤可连续或不连续地进行。

[0018] 随后,可将催化剂——如果合适,在其他处理步骤之后,例如用强酸进行再生之后——转移到适于根据本发明再生的装置中,优选不用强酸进行再生。

[0019] 适宜的装置或容器特别是优选密闭的、特别优选气密性的箱,该箱中可引入催化剂,并且可通过至少一个入口管供以气体并再通过至少一个出口管排出气体。在本发明中,气密性意指,例如在入口及出口管线的阀关闭至少 30 分钟时,0.5bar 的表压降低不超过 100mbar,优选仅 30mbar。

[0020] 引入的气体可在进入该密闭箱中之前进行加热或在该密闭箱中进行加热,从而使

气相达到优选的再生温度。为获得更好的再生结果,将催化剂优选在箱中分散为薄层,从而可极均匀地加热催化剂组合物。所述层的厚度可小于 50cm,优选小于 15cm,特别是小于 1cm。

[0021] 应当对气流进行选择,使极少的催化剂颗粒、优选没有催化剂颗粒发生流化;在本发明中,流化是指催化剂颗粒发生旋动 (swirl up)。这样的对气体速度的限值取决于催化剂固体的粒度分布并可进行算术估计或实验测定。优选对气体速度进行选择,使经过贮存时间之后,干燥固体质量的降低不大于 10 重量%、优选不大于 5 重量%、特别是不大于 1 重量%。气流可通过适宜的鼓风机而产生,例如压缩机如热空气鼓风机或水环式压缩机;或通过降低高压气体的压力至所需压力,例如降低表压为 10bar 的环系统中存在的氮气的压力(例如在孔板处)至所需压力而产生。然后也可将气体速度例如通过对孔板的设计调至最大输出量,并可例如通过手动阀或电子控制阀进行调节。

[0022] 适宜的装置还可具有一个废气处理系统。该系统包括例如一个气体冷却器,该冷却器能够将排出的热气体冷却至小于 200°C、优选小于 100°C 的温度。关于气体冷却器,可使用常规热交换器,例如空气冷却器、管壳式热交换器或板式热交换器。所述气体冷却器的下游可作为一个沉淀容器,该容器可沉淀任何冷凝气组分或其携带的固体颗粒。此处,可使用例如简单的气体偏向容器 (gas deflection vessel) 或旋风分离器。气体冷却的设置和沉淀的设置不是本发明的关键。

[0023] 在贮存时间结束之后,将催化剂在保护气氛中冷却至环境温度。特别是维持所述保护气氛直至固体温度降至 40°C 以下。为加速该冷却过程,可向再生装置中鼓入冷的保护气体;同样,气体速度必须保持在流化限值以下。对于保护气体,优选使用也在加热过程中使用的惰性气体。

[0024] 如果合适,可将催化剂在重新引入生产过程中之前进行其他处理,例如如本专利申请中所述,通过强酸进行再生。实施其他处理步骤不是绝对必需的,但优选在将催化剂重新引入生产过程中之前用强酸进行处理。

[0025] 本发明的热再生可起到增加催化剂的活性和/或选择性的作用。以该方式还可增加两次再生之间催化剂的使用寿命。催化剂活性或选择性的在先降低或者催化剂使用寿命的缩短,特别是可由与生产过程的原料一起引入催化剂中的和/或引至催化剂上的催化剂毒物引起,所述原料特别是氢气、一氧化氮,和无机酸,如硫酸或盐酸,特别是硫酸;或通过催化剂处理过程引起,例如强酸处理过程而引起。所述毒物可来自金属或金属盐种类的物质,所述金属或所述金属盐中的金属特别是属于铁、锰、铬、镍、铜、铝、汞。硫、砷和硒以及含有这些元素的化合物也是已知的催化剂毒物。催化剂毒物特别是铜、汞、硫、砷和硒,极特别是铜、汞和硒,极尤其是汞,和含有这些元素的化合物。这些元素的化合物的混合物或这些元素本身的混合也可以是催化剂毒物。一般而言,所述元素有时具有强的降低活性的作用,特别是在高于干燥催化剂组合物中测得的各元素的浓度限值时。这些浓度限值取决于各元素和该催化剂总中毒情况,即随作为催化剂毒物提及的元素的浓度而变,该浓度基于催化剂的干质量计。特别是,作为催化剂毒物提及的各元素的浓度通常应该不超过 1000 重量 ppm、优选 500 重量 ppm、特别是 300 重量 ppm。汞或铜的浓度——各自不论起催化剂毒物作用的其他元素或这些元素的化合物如何——通常应该不超过 1000 重量 ppm、优选 500 重量 ppm、特别是 300 重量 ppm。为避免超过这些限值或为修正超过该限值的情形,可使用本发明

的再生方法,特别是用来降低汞的浓度。

[0026] 当尽管可能用强酸对催化剂进行了多次处理,但以使用上述基于铂金属的氢化催化剂为基础的化学过程的生产量仍不再足够高时,可使用本发明的热再生方法。确定对催化剂应用本发明的热再生方法是否必要的量度,除了测定催化剂组合物上催化剂毒物的浓度外,特别是使用硫进行的催化剂的蓄意中毒不再能进行或仅能够进行至较低的程度,而不会使催化剂的活性增加至过度的程度,即优选不超过5%。该硫中毒情况通过用在使用强酸的再生方法中添加的硫量除以用该方式处理的催化剂的质量(以干质量计)进行测量。特别地,当基于待再生的催化剂的干质量计,硫量小于1000重量ppm、特别是小于200重量ppm、尤其是小于100重量ppm时,使用热再生。

[0027] 因此,本发明的热再生方法是一种当适合氢化的含铂金属的催化剂的活性水平由于催化剂毒物在催化剂或催化剂载体上的累积而降低至不希望的程度时,增加其活性水平的办法。本发明方法还可有利地影响所述催化剂的选择性和/或使用寿命。

[0028] 本发明所涉及的氢化催化剂通常可通过处理一种铂盐并随后将以该方式处理的铂金属盐还原为铂金属而得到。

[0029] 基于铂金属的适宜的氢化催化剂包括元素形式的铂金属或位于载体材料上的铂金属,优选位于载体材料上的铂金属。

[0030] 适宜的载体材料有:二氧化硅(包括石英),铝氧化物,例如 $Al_2O_3$ 、 $AlO(OH)$ ,氧化钙,二氧化钛,例如金红石、锐钛矿形式的二氧化钛,活性炭或石墨;优选活性炭或石墨;特别优选仅含有痕量的如本专利申请他处所限定种类的、可能通过预处理而引入的催化剂毒物或不该毒物的石墨。

[0031] 原则上,可用的铂金属盐为适于再生的所有铂金属盐,例如镍盐、钨盐、铂盐、钴盐、铈盐、铟盐和钨盐,优选钨盐和铂盐,特别优选铂盐。这些金属的水溶性盐,例如其卤化物、氮化物和硫酸盐,是特别适宜的。其可提及的实例有:

[0032] - 铂(IV)化合物,例如六氯铂酸及其碱金属盐和铵盐,四氯铂酸盐或四氯二羟基铂酸;

[0033] - 铂(II)化合物,例如四氯铂酸及其碱金属盐,或氯化铂(II);

[0034] - 钨(II)化合物,例如六氯钨酸及其盐,或氯化钨(II)。

[0035] 原则上,也可使用主要为铂金属或铂金属盐与其他金属盐的混合物。

[0036] 不希望的催化剂毒物为选自汞、硒、铜的元素或这些元素的化合物,优选选自汞、铜的元素或这些元素的化合物,特别优选汞或该元素的化合物。

[0037] 所述不希望的催化剂毒物通常与用于氢化的原料一起引入催化剂或载体中、引至它们处和引至它们上。

[0038] 当载体材料上的催化剂毒物由于热再生和/或化学再生过程而减少过快时,催化剂可能会变得过于活泼和/或过于无选择性。

[0039] 为了以既定方式抑制所述催化剂的活性(如果合适)和以既定方式增加其选择性(如果合适),可使用催化剂毒物来进行蓄意中毒。该过程将在下文作为用强酸处理的一部分进行描述。

[0040] 可以这样一种既定方式使用的适宜催化剂毒物的实例,即借助其可以既定方式设定催化剂的活性、选择性和/或使用寿命并且还可通过洗涤和使用强酸进行再生的过程从

铂中分离出的催化剂毒物的实例有,例如,硫或连二亚硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )。

[0041] 当硫用于部分中毒时,本发明使用细分散的硫,例如商业上的“硫华”。优选使用粒度小于  $500\ \mu\text{m}$ 、优选小于  $50\ \mu\text{m}$  的硫,特别优选粒度分布为其中 20% 的颗粒小于  $1\ \mu\text{m}$ 、50% 的颗粒小于  $5\ \mu\text{m}$  并且 90% 颗粒小于  $10\ \mu\text{m}$  的硫(粒度通过例如 MALVERN Mastersizer 测定,参见实施例)。适宜的硫例如可作为可湿性硫“Kumulus® WG”(BASF) 商购得到或可通过本身已知的方法得到,特别是由对例如硫华或精细研磨的硫进行筛分而得到。

[0042] 一般而言,将铂金属盐在水溶液中用细分散的硫处理,通过使该金属盐水溶液与该细分散的硫接触而进行。所述硫也可以胶态硫溶液的形式使用(参见 Jander-Blasius, Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, 第 5 版,1964,第 415 页)。所述硫优选以水悬浮液的形式添加。

[0043] 原则上,优选的溶剂水也可用其他溶剂替代或可将它们添加到水中。所述硫也可以干粉的形式引入铂金属盐的溶液中。

[0044] 此外,可将改进原料化合物的溶解性或分散性的物质添加到反应混合物中。根据观测,特别适用于该目的的物质为改进硫的溶解性和润湿性的所有常规表面活性剂。

[0045] 适宜的表面活性剂——其也被称为分散剂——在例如 Ullmanns **Encyklopädie** der technischen Chemie, 4th edition, volume 23, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, pp. 31-39 中有描述。可提及的实例为:

[0046] 聚丙烯酸酯类、聚乙烯基磺酸酯类、聚乙烯基吡咯烷酮、TAMOL® (BASF)、Schaeffer 盐和木素磺酸盐。

[0047] 在一个特别优选的实施方案中,使用木素磺酸盐(已知于例如 Ullmann, **Encyclopädie** der techn. Chemie, 4th edition, volume 16, p. 253ff., Verlag Chemie, 1978), 优选使用碱金属木素磺酸盐,例如木素磺酸钠和木素磺酸钾作为表面活性剂,这是因为当洗涤催化剂成品时,它们可容易地被洗涤水除去,并且由于它们易降解而不会对环境造成污染。

[0048] 所述表面活性剂通常在向铂金属盐中添加硫之前添加到反应混合物中,或有利地,添加到硫的水悬浮液中。

[0049] 表面活性剂与硫的重量比通常选择在 0.1-50 重量%、优选 1-15 重量%的范围内。根据迄今的观测,大于 50 重量%的表面活性剂不会产生对硫的溶解性的显著改进,并且小于 0.1 重量%的量通常不会产生任何清楚可辨的改进。

[0050] 用细分散的硫处理铂金属盐的过程中的温度通常在  $20-95^\circ\text{C}$ 、优选  $40-95^\circ\text{C}$ 、特别优选  $50-85^\circ\text{C}$  的范围内选择。

[0051] 用细分散的硫处理铂金属盐的过程中的 pH 通常在 1.5-11.5、优选 2.5-8.5、特别优选 4.5-8.5、极特别优选 5.6-6.2 的范围内选择。

[0052] 铂金属盐通过  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  中和至 pH 为 3.0。然后用乙酸钠缓冲该溶液,直至达到 pH 为 5.6-6.2。

[0053] 用细分散的硫处理铂金属盐的持续时间,即从添加细分散的硫到添加还原剂的时间,通常在 0.5-60min、优选 2-15min 范围内选择。处理时间短于 0.5min 通常会导致催化剂中毒不充分,而根据以前的经验,处理时间长于 60min 并无有利之处。

[0054] 硫与铂金属的质量比通常选择在 0-30 重量%、优选 0.5-15 重量%的范围内。

[0055] 用硫进行部分中毒之后,通过向用细分散的硫处理铂金属盐之后得到的反应混合物中有利地添加一种还原剂而将铂金属盐还原为铂金属。

[0056] 可用的还原剂为用于将铂金属盐还原为铂金属的通常已知的所有还原剂,例如肼、甲醛、甲酸或碱金属甲酸盐或碱土金属甲酸盐,例如甲酸钠、甲酸钾和甲酸钙,特别优选甲酸。

[0057] 还原剂与铂金属的摩尔比通常选择摩尔过量,优选至少 2 倍、优选至少 10 倍、特别优选至少 40 倍的摩尔过量。

[0058] 还原过程中的温度通常选择在 20-98°C、优选 40-95°C、特别优选 50-90°C 范围内。

[0059] 反应完成之后,催化剂通常以常规方式进行后处理,例如通过将其从反应混合物中滤出并有利地用水对其进行洗涤,优选直至连续或不连续地排出的洗涤水的 pH 在 5.0-7.0、特别优选 6.0-7.0 的范围内。

[0060] 因此,使用强酸进行的再生包括

[0061] a) 用强酸处理催化剂,

[0062] b) 如果合适,中和再生溶液,

[0063] c) 用催化剂毒物例如硫设定所需中毒程度,

[0064] d) 还原铂,

[0065] e) 如果合适,用水洗涤再生的催化剂直至呈中性。

[0066] 在使用强酸进行再生之前,理想的是将催化剂用水洗涤至中性,但不是必需的。然后可在使用强酸进行再生之前实施本发明的热再生。

[0067] 在一个优选的实施方案中,所述还原和——如果需要——用细分散的硫进行的处理,在一种催化剂载体的存在下进行,所述催化剂载体例如石墨或活性炭,优选石墨。铂金属盐在用细分散的硫处理之前,特别优选与细分散的石墨进行混合,通常与其中大于 90 重量%、优选大于 95 重量%的粒度在 0.1-1000  $\mu\text{m}$ 、优选 1-300  $\mu\text{m}$ 、特别优选 2-100  $\mu\text{m}$  范围内的石墨进行混合。

[0068] 铂金属与碳(或石墨或活性炭)的摩尔比通常选择在 0.001-10 重量%、优选 0.01-5 重量%、特别是 0.05-2 重量%范围内。

[0069] 根据以前的观测,通过本发明方法得到的催化剂既适于有机化合物的氢化也适于无机化合物的氢化。

[0070] 本发明的催化剂优选用于烯属不饱和化合物或炔属不饱和化合物的氢化,所述烯属不饱和化合物或炔属不饱和化合物例如  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  烯烃和  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  炔烃,优选水溶性的  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  烯烃和  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  炔烃,特别优选脂肪族  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  烯烃和脂肪族  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  炔烃,极特别优选丙烯、丁烯、戊烯、丙炔、丁炔、戊炔;和用于羧酸、醛或酮至相应的醇的氢化,所述羧酸例如  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  一元羧酸和  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$  二元羧酸,优选水溶性  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  一元羧酸和水溶性  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$  二元羧酸,特别优选乙酸、丙酸、丁酸、戊二酸、己二酸,所述醛例如  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  醛,优选水溶性  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  醛,特别优选乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛,或脒至相应的胺的氢化。此外,本发明的催化剂适于无机物例如氧的氢化,但特别适于通过一氧化氮在含水无机酸中的氢化来制备羟铵盐。

[0071] 羟铵盐的制备通常在氢与一氧化氮的摩尔比为 1.5 : 1 至 6 : 1、优选 1.6 : 1 至 5 : 1 的情况下进行。

[0072] 一氧化氮的氢化通常在 30-80°C、优选 35-60°C 范围内的温度进行。此外,氢化过



程中的压力通常选择在 1-30bar (绝对压力)、优选 1.3-10bar (绝对压力) 范围内。

[0073] 催化剂与无机酸的比主要取决于铂金属和反应器压力,在铂的情况下通常为 5-100g、优选 10-30g 铂 / 石墨催化剂每升无机酸。

[0074] 在另一个优选的实施方案中,尤其是在羟铵盐的制备中,在氢化之前,将催化剂用氢在酸溶液中进行处理 (“活化”),有利地在进行氢化的无机酸中进行处理。

[0075] 根据迄今的观测,本发明的催化剂在活性、选择性和使用寿命方面优于用于相同目的的已知催化剂——在这两种催化剂均未通过例如硫以既定方式进行再中毒的情况下。在蓄意中毒的情况下,根据本发明再生的催化剂与未根据本发明再生并从相同基础总量的催化剂中取出的催化剂相比,为达到相同活性、选择性或使用寿命,需要添加更多的硫。本发明制备和再生氢化催化剂的方法还具有的优点为,可减少废弃催化剂的量,因为所述催化剂可使用更长的时间。每单位时间必须排出和处理的催化剂更少。

[0076] 实施例 1 :粒度的测定

[0077] 使用 MALVERN Mastersizer 测定粒度 (另外参见 Verfahrenstechnik 24(1990) 第 36 页及其后各页)。测量 633nm 波长下的夫琅禾费衍射 (Fraunhofer diffraction)。通过选择前透镜的焦距  $f = 300\text{mm}$ ,测得在 1-600  $\mu\text{m}$  范围内的粒度分布。

[0078] 为进行测量,将一匙尖待检测粉末添加到 1 升 0.1 重量%浓度的 Nekanils 910 水溶液中 (BASF AG; Nekanil® 910 为一种与 9-10mol 环氧乙烷反应了的壬基酚;性质:透明、无色、粘稠的液体;非离子型, 20°C 的密度: 1.04g/cm<sup>3</sup>;倾点: -10°C 以下; 1 重量%浓度溶液的 pH: 6.5-8.5)。在测量之前,将待检测的混合物用超声波处理 1 分钟。

[0079] 实施例 2 :热再生

[0080] 被细分散的硫部分中毒的基于铂金属的氢化催化剂的热再生

[0081] 使用 920kg 含湿的催化剂进行热再生。将该催化剂分散在多个容器上并放入烘箱中。所述 920kg 催化剂被分散在 60 个容器上。

[0082] 当装入烘箱中后,启动升温程序。

[0083] 所述升温程序遵循下表中的温度

阶段		阶段的最终温度(°C)	持续时间(h)
0	开始	20	0
1	加热上升	140	2
2	保持	140	10
3	加热上升	400	2
4	保持	400	48
5	冷却	30	4

[0084] [0085] 在处理之前和之后通过分析测量监测热再生。此中一个重要方面是通过铂上的化学吸附测量的催化剂活性的改进。在处理之前,测得化学吸附值在 2000cm<sup>2</sup>/g-5000cm<sup>2</sup>/g 范围内 (催化剂组合物的多个随机试样),通常为 2500cm<sup>2</sup>/g。处理之后,达到的值为 5000cm<sup>2</sup>/g

g-8000cm<sup>2</sup>/g,通常为 7000cm<sup>2</sup>/g。

[0086] 在所有试样中,热再生之前石墨上的汞含量为 200-400mg/kg,在本发明的再生之后,为 10-50mg/kg,通常为 20mg/kg。

[0087] 所述催化剂的反应速率在热再生之前进行测定。该速率为 0.01molN/h/g<sub>催化剂</sub>。热处理之后,反应速率增加至 0.09mol N/h/g<sub>催化剂</sub>。

[0088] 实施例 3 :化学再生

[0089] 对用于热再生的同样的催化剂(另外 920kg 含湿的催化剂)进行化学再生。

[0090] 当不进行热再生而进行化学再生时,无法增加铂的比表面积,也无法降低汞的含量。在再生之前的化学吸附测量值为 2000cm<sup>2</sup>/g-2800cm<sup>2</sup>/g。化学再生之后,化学吸附值在 2000cm<sup>2</sup>/g-2800cm<sup>2</sup>/g 之间未发生改变。化学再生之前和之后,汞含量保持在 200-400mg/kg、通常为 350mg/kg,未发生改变。

[0091] 实施例 4 :热再生之后的化学再生

[0092] 在实施例 3 中的热再生之后,使一份 320kg 已用该方式处理的催化剂进行化学再生。对于所有随机试样,实施例 3 中所述的铂表面积和汞浓度均保持在实施例 3 中得到的范围内。