



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 012 227 A1** 2009.09.17

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 012 227.0**

(22) Anmeldetag: **03.03.2008**

(43) Offenlegungstag: **17.09.2009**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 23/96** (2006.01)

(71) Anmelder:
BASF SE, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
**Radius, Gerhard, Hulst, NL; Vander Straeten, Bart,
St. Pauwels, BE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Regenerierung von Hydrierungskatalysatoren auf der Basis eines Platinmetalls**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung von Hydrierungskatalysatoren auf der Basis eines Platinmetalls, indem man einen Hydrierungskatalysator auf der Basis eines Platinmetalls bei einer Temperatur von 100 bis 450°C regeneriert.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Regenerierung von Hydrierungskatalysatoren auf der Basis eines Platinmetalls und Verringerung von unerwünschten Katalysatorgiften sowie deren Verwendung als Hydrierungskatalysatoren, insbesondere bei der Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen.

[0002] Für die technische Durchführbarkeit von unter Katalyse ablaufenden Reaktionen ist der Aufwand für die Herstellung und Regenerierung, die Aktivität, Selektivität und die Lebensdauer des eingesetzten Katalysators von entscheidender Bedeutung. So auch bei der katalytischen Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Wasserstoff zu Hydroxylammoniumsalzen. Bei diesem Verfahren verwendet man in der Regel platinmetallhaltige Hydrierungskatalysatoren.

[0003] Aus der EP-A-620 042 ist ein Verfahren zur Regenerierung von Platinkatalysatoren bekannt, bei dem man verbrauchte Platinmetall-Katalysatoren regeneriert, indem man das Platinmetall des Katalysators mittels einer Säure oder einem Säuregemisch in Lösung bringt und gegebenenfalls unlösliche Bestandteile abtrennt, die erhaltene Platinmetallsalzlösung neutralisiert und auf einen Träger aufbringt, ggf. mit feinteiligem Schwefel versetzt, und anschließend das so behandelte Platinmetallsalz mit einem Reduktionsmittel reduziert, wobei man vor, bei oder nach der Behandlung mit feinteiligem Schwefel gewünschtenfalls ein Trägermaterial zusetzt.

[0004] Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass unerwünschte Katalysatorgifte nicht oder nur unzureichend vom Platinmetall bzw. der Platinmetalllösung abtrennen lassen.

[0005] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuwehren.

[0006] Demgemäß wurden ein neues und verbessertes Verfahren zur Regenerierung von Hydrierungskatalysatoren auf der Basis eines Platinmetalls gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen Hydrierungskatalysatoren auf der Basis eines Platinmetalls bei einer Temperatur von 100 bis 450°C regeneriert.

[0007] Die Kontamination von Hydrierungskatalysatoren auf der Basis eines Platinmetalls mit unerwünschten Katalysatorgiften erfolgt in der Regel und bevorzugt im Einsatz unter Reaktionsbedingungen, kann jedoch auch bei deren Herstellung erfolgen. In der Regel gelangen die unerwünschten Katalysatorgifte mit den Edukten, insbesondere mit Schwefelsäure, bevorzugt mit Metallsäuren an oder auf den Katalysator.

[0008] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Regenerierung von Hydrierungskatalysatoren auf der Basis eines Platinmetalls kann wie folgt durchgeführt werden:

Der zu regenerierende Hydrierungskatalysatoren auf der Basis eines Platinmetalls kann vor oder nach, bevorzugt vor der Behandlung mit einer starken Säure in feuchtem oder trockenem Zustand bevorzugt im Wesentlichen unter Ausschluß von Sauerstoff oder Luft(-sauerstoff) oder unter Inertgas-Atmosphäre wie Stickstoff, Argon, Helium, bevorzugt Stickstoffthermisch bei Temperaturen von 100 bis 450°C, in der Regel 10 bis 60 Stunden behandelt werden.

[0009] Die Behandlung mit einer starken Säure wie Salpetersäure, Salzsäure, Oxalsäure, bevorzugt einer starken Mineralsäure wie Salpetersäure, Schwefelsäure, besonders bevorzugt Königswasser (Aqua Regina) kann in der Regel bei einer Temperatur von 0 bis 150°C, bevorzugt 10 bis 120°C, besonders bevorzugt 75 bis 105°C, oder bei Raumtemperatur (Umgebungstemperatur) und einem Druck von 0,1 bis 100 bar, bevorzugt 0,5 bis 50 bar, besonders bevorzugt 0,9 bis 5 bar, insbesondere Normaldruck (Atmosphärendruck) durchgeführt werden.

[0010] Die erfindungsgemäßen Hydrierungskatalysatoren sind in der Regel erhältlich durch die Behandlung eines Platinmetallsalzes ggf. mit einem unerwünschten Katalysatorgift und anschließende Reduktion des so behandelten Platinmetallsalzes zu metallischem Platinmetall.

[0011] Als Hydrierungskatalysatoren auf der Basis eines Platinmetalls eignen sich Platinmetalle in elementarer Form oder auf einem Trägermaterial, bevorzugt auf einem Trägermaterial.

[0012] Als Trägermaterialien eignen sich Siliciumdioxid (u. a. Quarz), die Aluminiumoxide wie Al_2O_3 , $AlO(OH)$, Calciumoxid, Titandioxid, beispielsweise in Form von Rutil, Anatas oder Aktivkohle und Graphit, bevorzugt Aktivkohle und Graphit, besonders bevorzugt Graphit.

[0013] Als Platinmetallsalze kommen prinzipiell alle zur Hydrierung geeigneten Platinmetallsalze, z. B. Salze von Nickel, Palladium, Platin, Cobalt, Rhodium, Iridium und Ruthenium, vorzugsweise Palladium und Platin, besonders bevorzugt Platin, in Betracht. Insbesondere sind die wasserlöslichen Salze dieser Metalle wie die Halogenide, Nitrate und Sulfate besonders gut geeignet. Beispielfhaft seien genannt:

- Platin(IV)-Verbindungen wie Hexachloroplatin-säure und ihre Alkalimetall- und Ammoniumsalze, Tetrachloroplatinat oder Tetrachlorodihydroxyplatin-säure;
- Platin(II)-Verbindungen wie Tetrachloroplatin-säure und ihre Alkalimetallsalze oder Platin-(II)-chlorid;

– Palladium(II)-Verbindungen wie Hexachloropalladiumsäure und ihre Salze oder Palladium(II)-chlorid.

[0014] Prinzipiell kann man auch Mischungen von im wesentlichen Platinmetallen oder Platinmetallsalzen mit weiteren Metallsalzen, beispielsweise Arsen-, Antimon-, Selen- oder Tellursalzen, einsetzen.

[0015] Unerwünschte Katalysatorgifte sind Quecksilber, Selen, Kupfer, bevorzugt Quecksilber, Kupfer, besonders bevorzugt Quecksilber.

[0016] Die unerwünschten Katalysatorgifte gelangen in der Regel in, an und auf den Katalysator bzw. den Träger mit den Edukten der Hydrierung.

[0017] Als erwünschte Katalysatorgifte eignen sich beispielsweise Schwefel oder Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

[0018] Als zur partiellen Vergiftung dienender Schwefel setzt man erfindungsgemäß feinteiligen Schwefel, beispielsweise die handelsübliche "Schwefelblüte", ein. Bevorzugt verwendet man Schwefel mit einer Teilchengröße kleiner als $500\ \mu\text{m}$, bevorzugt kleiner als $50\ \mu\text{m}$ besonders bevorzugt mit einer Teilchengrößenverteilung, in der 20% der Teilchen kleiner als $1\ \mu\text{m}$, 50% der Teilchen kleiner als $5\ \mu\text{m}$ und 90% der Teilchen kleiner als $10\ \mu\text{m}$ sind. (Die Teilchengröße wurde mit einem MALVERN Mastersizer bestimmt, siehe Beispielteil.) Geeigneter Schwefel ist beispielsweise als Netzschwefel "Kumulus WG[®]" im Handel (BASF) oder mit an sich bekannten Methoden, insbesondere Sieben, aus beispielsweise Schwefelblüte oder kleingemahlenem Schwefel erhältlich.

[0019] In der Regel behandelt man das Platinmetallsalz mit dem feinteiligen Schwefel in wässriger Lösung, indem man die wässrige Platinmetallsalzlösung mit dem feinteiligen Schwefel in Kontakt bringt. Man kann den Schwefel auch als kolloidale Schwefellösung (s. Jander-Blasius, Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, 5. Auflage, 1964, S. 415) einsetzen. Bevorzugt gibt man den Schwefel in Form einer wässrigen Suspension zu.

[0020] Prinzipiell kann man anstelle des bevorzugten Lösungsmittels Wasser auch andere Lösungsmittel einsetzen, oder dem Wasser solche zusetzen. Der Schwefel kann auch als trockenes Pulver in die Lösung des Platinmetallsalzes eingetragen werden.

[0021] Des weiteren kann man der Reaktionsmischung die Löslichkeit bzw. Dispergierbarkeit der Ausgangsverbindungen verbessernde Stoffe zusetzen. Insbesondere eignen sich für diesen Zweck nach den bisherigen Beobachtungen alle gängigen Tenside, um die Löslichkeit und Benetzung des

Schwefels zu verbessern.

[0022] Geeignete Tenside, die auch als Dispergiermittel bezeichnet werden, sind beispielsweise aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 23, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 31–39, zu entnehmen. Als Beispiele seien genannt:

Polyacrylate, Polyvinylsulfonate, Polyvinylpyrrolidon, TAMOL[®] (BASF), Schaeffer-Salz sowie Ligninsulfonate.

[0023] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man als Tensid Ligninsulfonate (bekannt z. B. aus Ullmann, Encyclopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, Bd. 16, S. 253 ff., Verlag Chemie, 1978), vorzugsweise Alkalimetallligninsulfonate wie Natrium- und Kaliumligninsulfonat ein, da sie beim Waschen des fertigen Katalysators mit dem Waschwasser leicht entfernt werden können und sie wegen ihrer leichten Abbaubarkeit keine Umweltbelastung darstellen.

[0024] Die Tenside setzt man im allgemeinen dem Reaktionsgemisch vor der Zugabe des Schwefels zum Platinmetallsalz oder vorteilhaft der wässrigen Schwefel-Suspension zu.

[0025] Das Gewichtsverhältnis von Tensid zu Schwefel wählt man in der Regel im Bereich von 0,1, bis 50, bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%. Mehr als 50 Gew.-% Tensid bewirken nach den bisherigen Beobachtungen keine wesentlichen Verbesserungen der Löslichkeit des Schwefels, Mengen unter 0,1 Gew.-% bewirken im allgemeinen noch keine deutlich sichtbare Verbesserung.

[0026] Die Temperatur während der Behandlung des Platinmetallsalzes mit dem feinteiligen Schwefel wählt man üblicherweise im Bereich von 20 bis 95°C , bevorzugt von 40 bis 95°C , besonders bevorzugt von 50 bis 85°C .

[0027] Den pH-Wert während der Behandlung des Platinmetallsalzes mit dem feinteiligen Schwefel wählt man in der Regel im Bereich von 1,5 bis 11,5, bevorzugt von 2,5 bis 8,5, besonders bevorzugt 4,5 bis 8,5, ganz besonders bevorzugt von 7,0 bis 7,5.

[0028] Die Dauer der Behandlung des Platinmetallsalzes mit dem feinteiligen Schwefel, d. h. der Zeitraum von der Zugabe des feinteiligen Schwefels bis zur Zugabe des Reduktionsmittels, wählt man in der Regel im Bereich von 0,5 bis 60 min, vorzugsweise von 2 bis 15 min. Eine kürzere Behandlung als 0,5 min führt im allgemeinen zu einer zu geringen Vergiftung des Katalysators, eine längere Behandlung als 60 min hat nach den bisherigen Erfahrungen keine Vorteile.

[0029] Das Molverhältnis von Platinmetall zu Schwefel wählt man in der Regel im Bereich von 90 bis 10, vorzugsweise von 75 bis 35 Mol-%.

[0030] Im Anschluß an die partielle Vergiftung mit Schwefel reduziert man das Platinmetallsalz zu metallischem Platinmetall, indem man zweckmäßig dem nach der Behandlung des Platinmetallsalzes mit feinteiligem Schwefel erhaltenen Reaktionsgemisch ein Reduktionsmittel zuführt.

[0031] Als Reduktionsmittel kommen üblicherweise alle bekannten Reduktionsmittel für Platinmetallsalze zum Platinmetall in Betracht, z. B. Hydrazin, Formaldehyd, Ameisensäure oder ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallformiat wie Natrium-, Kalium- und Calciumformiat, besonders bevorzugt Ameisensäure.

[0032] Das Molverhältnis von Platinmetall zu Reduktionsmittel wählt man in der Regel im Bereich von 0,5 bis 100, bevorzugt von 5 bis 85 Mol-%.

[0033] Die Temperatur während der Reduktion wählt man üblicherweise im Bereich von 20 bis 95°C, bevorzugt von 40 bis 95°C, besonders bevorzugt von 50 bis 85°C.

[0034] Der pH-Wert bei der Reduktion hängt im wesentlichen von der Menge und Art des Reduktionsmittels ab. Beispielsweise wählt man den pH-Wert bei Verwendung von Ameisensäure in der Regel im Bereich von 0,5 bis 3,5, bevorzugt von 1,0 bis 2,5.

[0035] Nach beendeter Reduktion arbeitet man den Katalysator in der Regel wie üblich auf, beispielsweise indem man ihn vom Reaktionsgemisch abfiltriert und zweckmäßig mit Wasser wäscht.

[0036] In einer bevorzugten Ausführungsform führt man die Reduktion und gewünschtenfalls die Behandlung mit feinteiligem Schwefel in Gegenwart eines Katalysatorträgers wie Graphit oder Aktivkohle, bevorzugt Graphit, durch. Besonders bevorzugt versetzt man das Platinmetallsalz vor der Behandlung mit feinteiligem Schwefel mit feinteiligem Graphit, in der Regel mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 1000 µm, bevorzugt von 0,1 bis 300 µm, besonders bevorzugt von 5 bis 100 µm.

[0037] Das Molverhältnis von Kohlenstoff (bzw. Graphit oder Aktivkohle) zu Platinmetall wählt man im allgemeinen im Bereich von 99,99 bis 10 Mol-%, bevorzugt 99,99 bis 30 Mol-%, insbesondere wenn es sich um Platin handelt vorzugsweise von 99,99 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt von 99,98 bis 95,0 Mol-%.

[0038] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Katalysatoren eignen sich nach den bisherigen Beobachtungen sowohl zur Hydrierung

von organischen als auch von anorganischen Verbindungen.

[0039] Bevorzugt setzt man die erfindungsgemäßen Katalysatoren für die Hydrierung von olefinisch oder acetylenisch ungesättigten Verbindungen, weiterhin zur Hydrierung von Carbonsäuren, Aldehyden oder Ketonen zu den entsprechenden Alkoholen oder von Nitrilen zu den entsprechenden Aminen ein. Des weiteren eignen sich die erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Hydrierung anorganischer Stoffe wie Sauerstoff, insbesondere jedoch zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen durch Hydrieren von Stickstoffmonoxid in wäßrigen Mineralsäuren.

[0040] Bei der Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen hält man in der Regel ein Mol-verhältnis von Wasserstoff zu Stickstoffmonoxid von 1,5:1 bis 6:1, bevorzugt von 3:1 bis 5:1, ein. Besonders gute Ergebnisse erhält man nach den bisherigen Beobachtungen, wenn man darauf achtet, daß in der Reaktionszone ein Molverhältnis von Wasserstoff zu Stickstoffmonoxid von 3,5:1 bis 5:1 aufrecht erhalten wird.

[0041] Vorteilhaft verwendet man als Säuren starke Mineralsäuren wie Salpetersäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder aliphatische C₁-C₅-Monocarbonsäuren wie Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure, bevorzugt Ameisen- und Essigsäure. Geeignet sind im allgemeinen auch saure Salze wie Ammoniumbisulfat. In der Regel verwendet man 4 bis 6 normale wäßrige Säuren und läßt üblicherweise im Verlauf der Reaktion die Säurekonzentration nicht unter 0,2 normal absinken.

[0042] Die Hydrierung von Stickstoffmonoxid führt man im allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 80, vorzugsweise von 35 bis 60°C, aus. Des weiteren wählt man den Druck während der Hydrierung üblicherweise im Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise 1,5 bis 20 bar (absolut).

[0043] Das Verhältnis von Mineralsäure zu Katalysator hängt im wesentlichen vom Platinmetall und vom Reaktordruck ab und liegt im Falle von Platin im allgemeinen im Bereich von 10 bis 100, vorzugsweise 30 bis 80 g Platin-Graphit-Katalysator je Liter Mineralsäure.

[0044] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform, insbesondere bei der Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen, behandelt man den Katalysator vor der Hydrierung in saurer Lösung, zweckmäßig in der Mineralsäure, in der die Hydrierung durchgeführt werden soll, mit Wasserstoff ("Aktivierung").

[0045] Verbrauchte Platinmetall-Katalysatoren kann man mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens regenerieren, indem man das Platinmetall des Katalysators üblicherweise mittels einer Säure oder einem

Säuregemisch in Lösung bringt und gegebenenfalls unlösliche Bestandteile abtrennt. Anschließend neutralisiert man die erhaltene Platinmetallsalzlösung, und behandelt dann das Platinmetallsalz nach dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren, indem es mit feinteiligem Schwefel versetzt, und anschließend das so behandelte Platinmetallsalz mit einem Reduktionsmittel reduziert wird, wobei man vor, bei oder nach der Behandlung mit feinteiligem Schwefel gewünschtenfalls ein Trägermaterial zusetzen kann.

[0046] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind nach den bisherigen Beobachtungen bekannten Katalysatoren für den gleichen Zweck hinsichtlich Aktivität; Selektivität und Standzeit überlegen. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung und zur Regenerierung von Hydrierungskatalysatoren hat gegenüber bekannten Verfahren den Vorteil, daß es einfacher auszuführen ist, und gleichzeitig die Mengen an Abfallprodukten reduziert und die Verwendung leicht zersetzlicher und toxischer Substanzen zur partiellen Vergiftung vermeidet.

Beispiele

Regenerierung eines Hydrierungskatalysators auf der Basis eines mit feinteiligem Schwefel partiell vergifteten Platinmetalls

[0047] Die Teilchengröße wurde mit einem MALVERN Mastersizer (s. auch Verfahrenstechnik 24 (1990) S. 36 ff) bestimmt. Gemessen wurde die Fraunhofer-Beugung bei einer Wellenlänge von 633 nm. Durch Wahl einer Vorsatzlinse mit einer Brennweite von $f = 300$ mm wurde die Teilchengrößenverteilung in einem Bereich von 1 bis 600 μm bestimmt.

[0048] Zur Messung wurde eine Spatelspitze des zu untersuchenden Pulvers in einen Liter einer 0,1 gew.-%igen wäßrigen Nekanils 910-Lösung (BASF AG; Nekanil® 910 ist ein mit 9 bis 10 Mol Ethylenoxid umgesetztes Nonylphenol; Eigenschaften: wasserklare, viskose Flüssigkeit; nichtionisch, Dichte bei 20°C: 1,04 g/cm³; Stockpunkt: unter -10°C; pH-Wert einer 1 gew.-%igen Lösung: 6,5 bis 8,5) gegeben. Vor der Messung wurde die so erhaltene zu untersuchende Mischung 1 min einer Ultraschall-Behandlung unterzogen.

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

- EP 620042 A [\[0003\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- s. Jander-Blasius, Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, 5. Auflage, 1964, S. 415 [\[0019\]](#)
- Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 23, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 31–39 [\[0022\]](#)
- Ullmann, Encyclopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, Bd. 16, S. 253 ff., Verlag Chemie, 1978 [\[0023\]](#)
- s. auch Verfahrenstechnik 24 (1990) S. 36 ff [\[0047\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung von Hydrierungskatalysatoren auf der Basis eines Platinmetalls, **dadurch gekennzeichnet**, dass man einen Hydrierungskatalysatoren auf der Basis eines Platinmetalls bei einer Temperatur von 100 bis 450°C regeneriert.

2. Verfahren zur Regenerierung von Hydrierungskatalysatoren auf der Basis eines Platinmetalls nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Hydrierungskatalysatoren auf der Basis eines Platinmetalls bei einer Temperatur von 140 bis 400°C regeneriert.

3. Verfahren zur Regenerierung von Hydrierungskatalysatoren auf der Basis eines Platinmetalls nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Regenerierung im Wesentlichen unter Ausschluß von Sauerstoff oder Luft oder unter Inertgasatmosphäre durchführt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen