(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. November 2007 (29.11.2007)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/134722 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 23/16 (2006.01) *B01J 23/70* (2006.01)
B01J 23/38 (2006.01) *B01J 37/03* (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/004132

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Mai 2007 (10.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 024 550.4 23. Mai 2006 (23.05.2006) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [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-Strasse 10, 51371 Leverkusen (DE). **SCHUBERT, Stephan** [DE/DE]; Von-Diergardt-Strasse 29, 51375 Leverkusen (DE). **KINTRUP, Jürgen** [DE/DE]; Walter-Flex-Strasse 18, 51373 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** TEMPERATURE-RESISTANT CATALYST FOR GAS PHASE OXIDATION

(54) **Bezeichnung:** TEMPERATURSTABILER KATALYSATOR FÜR DIE GASPHASENOXIDATION

(57) **Abstract:** The invention relates to a catalyst for oxidation reactions, said catalyst comprising at least one constituent that is active in the catalysis of oxidation reactions and a support therefor. The catalyst is characterised by a support based on carbon nanotubes and by a higher resistance and activity than the catalysts in prior art.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator für Oxidationsreaktionen, der mindestens einen in der Katalyse von Oxidationsreaktionen aktiven Bestandteil sowie einen Träger dafür umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger aus Carbon Nanotubes basiert. Der Katalysator zeichnet sich durch eine, verglichen mit Katalysatoren des Stands der Technik, höhere Stabilität und Aktivität aus.

WO 2007/134722 A1

Temperaturstabiler Katalysator für die Gasphasenoxidation

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator für Oxidationsreaktionen, der mindestens einen in der Katalyse von Oxidationsreaktionen aktiven Bestandteil sowie einen Träger dafür umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger aus Carbon Nanotubes besteht. Der Katalysator zeichnet sich durch eine, verglichen mit Katalysatoren des Stands der Technik, höhere Stabilität und Aktivität aus.

Wie allgemein bekannt, findet beispielsweise Ruthenium insbesondere als Reduktionskatalysator oder als Oxidationskatalysator Anwendung (Handbook of Heterogeneous Catalysis).

Ein typisches Beispiel für den Einsatz von Ruthenium in einer Oxidationsreaktion ist beispielsweise die Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff, wie in DE 1567788 beschrieben. Aufgrund der hier notwendigen hohen Temperaturen (ca. 350 °C) wird Ruthenium auf oxidische Träger aufgebracht.

Als weitere Möglichkeit der Katalysatorherstellung, sei das Aufbringen von Ruthenium auf kohlenstoffhaltigen Träger wie beispielsweise Aktiv-Kohle oder Ruß genannt. Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit des Kohlenstoffträgers, insbesondere bei hohen Temperaturen, werden derartige Ru-Katalysatoren hauptsächlich in Flüssigphasen bzw. elektrochemischen Anwendungen eingesetzt. Wie in der CN 1564356 beschrieben, werden derartige Ru/C-Katalysatoren als Oxidationskatalysatoren für die Oxidation von Methanol in einer Brennstoffzelle mit einem kohlenstoffgeträgerten Platin-Rutheniumkatalysator eingesetzt. Weiterhin kommt ein Ru/C-Katalysator in der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid zu Einsatz [Mater. Res. Soc. Symp. Proceedings 756 (2003) 397-402], sowie zusammen mit Titan in der Oxidation von Ethanol [J. Appl. Electrochem. 30(4) (2000) 467-474].

Als eine kristalline Modifikation von Kohlenstoff finden Multi-Wall-Carbon-Nanotubes aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit vermehrt Einsatz als Träger für katalytisch aktive Metalle Anwendung in elektro-chemischen Prozessen, beispielsweise als Elektrodenmaterial. Die Carbon Nanotubes ersetzen hierbei zum Teil oder ganz den herkömmlicherweise verwendeten Leitruß. Derartige Elektroden finden häufig Verwendung in Brennstoffzellen, so zur Oxidation von Methanol und Ethanol [Carbon 42(15) (2004) 3257-3260]. Diese Reaktionen werden bei niedrigen Temperaturen, unterhalb 150 °C, durchgeführt.

Aus der Literatur ist weiterhin bekannt, dass Multi-Wall-Carbon-Nanotubes aufgrund ihrer Stabilität gegenüber oxidativem Angriff bei hohen Temperaturen, als Katalysator ohne weitere katalytische Komponente, für Reaktionen bei hohen Temperaturen eingesetzt werden.

Beispielsweise werden Sie als Oxidationskatalysator in der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol [Catal. Today 102-103(2005) 110-114] eingesetzt.

Weiterhin finden Carbon Nanotubes Anwendung in der elektrochemischen Oxidation von Catecholaminen und Catecholen [Analyst 131(2) (2006) 262-267], sowie Glutathion [Electrochimica Acta 51(15) (2006) 3046-3051 und in Kombination mit Platin in der elektrochemischen Oxidation von Cystein [Analytica Chimica Acta 557(1-2) (2006) 52-56]. Der Einsatz von Multi-Wall-Carbon-Nanotubes in Kombination mit der katalytisch aktiven Komponente Ruthenium ist nicht bekannt.

Eine Oxidation unter drastischeren Bedingungen bezüglich Temperatur und Sauerstoffpartialdruck ist das von Deacon 1868 entwickelte Verfahren der katalytischen Chlorwasserstoffoxidation mit Sauerstoff:

$$4\,HCl + O_2 \Rightarrow 2\,Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Die Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor ist eine Gleichgewichtsreaktion. Die Lage des Gleichgewichts verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu Ungunsten des gewünschten Endproduktes. Es ist daher vorteilhaft, Katalysatoren mit möglichst hoher Aktivität einzusetzen, die die Reaktion bei niedriger Temperatur ablaufen lassen. Erste Katalysatoren für die Chlorwasserstoffoxidation mit der katalytisch aktiven Komponente Ruthenium wurden schon 1965 in DE 1 567 788 beschrieben. In diesem Fall ausgehend von RuCl3. Weitere Ru-basierte Katalysatoren mit der Aktivmasse Rutheniumoxid oder Rutheniummischoxid, wurden in DE-A 197 48 299 beansprucht. Dabei beträgt der Gehalt an Rutheniumoxid 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-% und der mittlere Teilchendurchmesser von Rutheniumoxid 1,0 nm bis 10,0 nm. Weitere auf Titanoxid oder Zirkoniumoxid geträgerte Ru-Katalysatoren sind aus DE-A 197 34 412 bekannt. Für die Herstellung der darin beschriebenen Rutheniumchlorid-Katalysatoren, die mindestens eine Verbindung Titandioxid und Zirkondioxid enthalten, wurden eine Reihe von Ru-Ausgangsverbindungen angegeben, wie beispielsweise Ruthenium-Carbonyl-Komplexe, Rutheniumsalze anorganischer Säuren, Ruthenium-Nitrosyl-Komplexe, Ruthenium-Amin-Komplexe, Rutheniumkomplexe organischer Amine oder Ruthenium-Acetylacetonat-Komplexe. In einer bevorzugten Ausführung wurde Titandioxid in Form von Rutil als Träger eingesetzt. Zwar besitzen Ru-Katalysatoren eine recht hohe Aktivität, jedoch neigen sie bei höheren Temperaturen zur Versinterung und damit zur Deaktivierung. Zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit ist jedoch eine weitere Steigerung der Aktivität bei guter Langzeitstabilität notwendig.

Die bisher entwickelten geträgerten Ruthenium-Oxidationskatalysatoren besitzen eine unzureichende Aktivität bzw. Stabilität. Beispielsweise für die Chlorwasserstoffoxidation weisen derartige Katalysatoren eine unzureichende Aktivität auf. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur kann zwar die Aktivität gesteigert werden, jedoch führte dieses zu Versinterung/Deaktivierung oder zum Verlust der katalytischen Komponente.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Katalysator bereitzustellen, welcher Oxidationsreaktionen, wie beispielsweise die Oxidation von Chlorwasserstoff bei niedrigen Temperaturen und mit hohen Aktivitäten bewerkstelligt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die gezielte Trägerung von in der Oxidation katalytisch aktiven Metallen, wie beispielsweise Ruthenium, auf Kohlenstoffnanoröhren (Carbon-Nanotubes (CNT)), aufgrund einer besonderen Wechselwirkung zwischen katalytisch aktiver Komponente und Träger, eine Reihe von neuen hochaktiven Katalysatoren hergestellt werden können, die eine deutlich höhere katalytische Aktivität aufweisen, als die aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren. Zudem wurde überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen auf Kohlenstoffnanoröhren basierten Katalysatoren eine besondere Stabilität in sauerstoffhaltige Atmosphäre auch bei hohen Temperaturen aufweisen.

Die vorliegende Erfindung stellt somit einen Katalysator für Oxidationsreaktionen bereit, der mindestens einen in der Katalyse von Oxidationsreaktionen aktiven Bestandteil sowie einen Träger dafür umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger auf Carbon-Nanotubes basiert.

Bevorzugt ist ein Katalysator, bei dem der katalytisch aktive Bestandteil in Form einer wässrigen Lösung oder Suspension auf den Träger aufgebracht und das Lösungsmittel anschließend entfernt ist.

Besonders bevorzugt ist ein Katalysator, der dadurch gekennzeichnet ist, dass der katalytisch aktive Bestandteil als wässrige Lösung oder Suspension von Ruthenium-Halogeniden, -Oxiden, -Hydroxiden oder –Oxyhalogeniden jeweils allein oder in beliebiger Mischung auf den Träger aufgebracht ist und das Lösungsmittel anschließend entfernt ist.

Eine Oxidationsreaktion bezeichnet eine solche Reaktion bei der mindestens ein an der Reaktion beteiligtes Elemente oxidiert wird, d.h. eine höhere Oxidationszahl erhält.

Unter Kohlenstoffnanoröhrchen werden hauptsächlich zylinderförmige Kohlenstoffröhren mit einem Durchmesser von bevorzugt 3 bis 150 nm verstanden. Die Länge beträgt ein Vielfaches, bevorzugt mindestens das 100-fache des Durchmessers. Diese Röhrchen bestehen aus Lagen geordneter Kohlenstoffatome und weisen einen in der Morphologie unterschiedlichen Kern auf. Diese Kohlenstoffnanoröhrchen werden beispielsweise auch als „carbon fibrils“ oder „hollow

carbon fibres“ bezeichnet. Die beschriebenen Kohlenstoffnanoröhrchen haben aufgrund ihrer Dimensionen und ihrer besonderen Eigenschaften eine technische Bedeutung für die Herstellung von Kompositmaterialien. Grundsätzlich bekannt sind ein- und mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen. Bevorzugt sind mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen.

Kohlenstoffnanoröhrchen, insbesondere solche mit einem Durchmesser von 3 bis 150 nm und einem Aspektverhältnis Länge:Durchmesser (L:D) > 100, werden bevorzugt durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen an einem heterogenen Katalysator, der Mn, Co, bevorzugt auch zusätzlich Molybdän, sowie ein inertes Trägermaterial enthält, hergestellt.

Die Kohlenstoffnanoröhren (Carbon NanoTubes) zeichnen sich durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit (> 2000 W/m.K) und den fullerenartigen Aufbau aus. Ersteres ermöglicht eine hohe Wärmeabfuhr der Reaktionswärme, sowie letzteres eine besondere Stabilisierung hoher Oxidationsstufen. Ein weiterer Vorteil ist die gegenüber amorphem Kohlenstoff deutlich höhere Oxidationsstabilität. Die verwendeten Kohlenstoffnanoröhren können einwandig oder mehrwandig sein, bevorzugt ist mehrwandig, besonders bevorzugt ist eine Wandzahl von 3 bis 50. Der Durchmesser beträgt insbesondere 1 bis 500 nm, bevorzugt 2 bis 50 nm, besonders bevorzugt 2 bis 30 nm. Die Länge der Kohlenstoffnanoröhren beträgt insbesondere 10 nm – 10 mm, bevorzugt 100 nm – 1 mm, insbesondere bevorzugt 1 bis 100 µm. Die spezifische Oberfläche der Kohlenstoffnanoröhren liegt bevorzugt im Bereich von 20 bis 1000 m^2/g, insbesondere bevorzugt bei 100 bis 400 m^2/g nach BET. Die verwendeten Kohlenstoffnanoröhrchen können im Allgemeinen „as-produced“ oder auch vorher gereinigt eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführung werden oberflächenmodifizierte Kohlenstoffnanoröhrchen eingesetzt. Unter einer Oberflächenmodifikation werden die dem Fachmann allgemein bekannten oxidative Behandlungen der Kohlenstoffnanoröhrchen mit oxidierende Verbindungen wie beispielsweise Säuren, wie HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$ und Gemische davon, oder andere oxidierende Medien wie beispielsweise H_2O_2, O_2, O_3, CO_2 usw. verstanden. Es sind jedoch auch andere Modifikationen wie z.B. die Funktionalisierung mit Amingruppen bekannt.

Derartige Carbon Nanotubes und Verfahren zu ihrer Herstellung sind beispielsweise beschrieben in der WO2006/050903 A2, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich, insbesondere hinsichtlich der dort beschriebenen Carbon Nanotubes zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gehört. Sie sind ferner auch kommerziell erhältlich als Baytubes® von Bayer MaterialScience AG.

Als katalytisch aktive Hauptkomponente kommen alle Bestandteile, die eine Oxidationsreaktion katalysieren, in Frage. Beispielsweise, eignen sich folgende Elemente bzw. Verbindungen davon: Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Kupfer, Silber, Gold, Rhenium, Bismut, Kobalt, Eisen oder deren Mischungen. In einer bevorzugten Ausführung werden Ruthenium und seine Verbindungen eingesetzt. In einer ganz bevorzugten Ausführung ohne dabei

beschränkt zu sein, wird Ruthenium in oxidischer Form oder als Chloridverbindung oder als Oxychloridverbindung eingesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die katalytisch aktive Komponente in einer nicht-oxidischen Form auf den Träger aufgebracht werden und wird im Laufe der Reaktion in die oxidierte Form umgewandelt. Üblicherweise liegt die Beladung der katalytisch aktiven Komponente im Bereich von 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 25 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse aus Katalysator und Träger.

Die katalytische Komponente kann durch verschiedene Verfahren aufgebracht werden. Beispielsweise und ohne darauf beschränkt zu sein, können Feucht- und Nass-Imprägnierung eines Trägers mit geeigneten in Lösung vorhandenen Ausgangsverbindungen oder Ausgangsverbindungen in flüssiger oder kollodialer Form, Auf- und Co-Auffällverfahren, sowie Ionenaustausch und Gasphasenbeschichtung (CVD, PVD) eingesetzt werden. Bevorzugt ist eine Kombination aus Imprägnierung und anschließender Auffällung mit reduzierenden (vorzugsweise Wasserstoff, Hydride oder Hydrazinverbindungen) oder alkalischen Substanzen (vorzugsweise NaOH, KOH oder Ammoniak).

Als Promotoren kommen basisch wirkende Metalle in Frage (z.B. Alkali, Erdalkali und Seltenerdmetalle), bevorzugt sind Alkalimetalle insbesondere Na und Cs und Erdalkalimetalle, besonders bevorzugt sind Erdalkalimetalle, insbesondere Sr und Ba.

Die Promotoren können, ohne darauf beschränkt zu sein, durch Imprägnier- und CVD-Verfahren auf den Katalysator aufgebracht werden, bevorzugt ist eine Imprägnierung, insbesondere bevorzugt nach Aufbringen der katalytischen Hauptkomponente.

Zur Stabilisierung der Dispersion der katalytischen Hauptkomponente können beispielsweise ohne darauf beschränkt zu sein, verschiedene Dispersionsstabilisatoren wie beispielsweise Scandiumverbindungen, Manganoxide und Lanthanoxide eingesetzt werden Die Stabilisatoren werden bevorzugt zusammen mit der katalytischen Hauptkomponente durch Imprägnierung und/oder Fällung aufgebracht.

Die Katalysatoren können unter Normaldruck oder vorzugsweise bei vermindertem Druck unter Stickstoff-, Argon- oder Luftatmosphäre bei 40 bis 200°C getrocknet werden. Die Trocknungsdauer beträgt bevorzugt 10 min bis 6 h.

Die Katalysatoren können unkalziniert oder kalziniert eingesetzt werden. Die Kalzinierung kann in reduzierender, oxidierender oder inerter Phase erfolgen, bevorzugt ist die Kalzinierung in einem Luft- oder im Stickstoffstrom. Die Kalzinierung erfolgt bei Ausschluss von Sauerstoff in einem Temperaturbereich von 150 bis 600°C, bevorzugt im Bereich 200 bis 300°C. In Anwesenheit von oxidierenden Gasen erfolgt die Kalzinierung in einem Temperaturbereich von 150 bis 400°C, bevorzugt im Bereich 200 bis 300°C.

Bevorzugt wird zur Anwendung der neuen Katalysatoren wie oben bereits beschrieben das als Deacon-Prozess bekannte katalytische Verfahren eingesetzt. Hierbei wird Chlorwasserstoff mit Sauerstoff in einer exothermen Gleichgewichtsreaktion zu Chlor oxidiert, wobei Wasserdampf anfällt. Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise 150 bis 450°C, der übliche Reaktionsdruck beträgt 1 bis 25 bar. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist es zweckmäßig, bei möglichst niedrigen Temperaturen zu arbeiten, bei denen der Katalysator noch eine ausreichende Aktivität aufweist. Ferner ist es zweckmäßig, Sauerstoff in überstöchiometrischen Mengen zum Chlorwasserstoff einzusetzen. Üblich ist beispielsweise ein zwei- bis vierfacher Sauerstoff-Überschuss. Da keine Selektivitätsverluste zu befürchten sind, kann es wirtschaftlich vorteilhaft sein, bei relativ hohem Druck und dementsprechend bei gegenüber Normaldruck längerer Verweilzeit zu arbeiten.

Geeignete bevorzugte Katalysatoren für das Deacon-Verfahren enthalten Rutheniumoxid, Rutheniumchlorid oder andere Rutheniumverbindungen auf Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid oder Zirkondioxid als Träger. Geeignete Katalysatoren können beispielsweise durch Aufbringen von Rutheniumchlorid auf den Träger und anschließendes Trocknen oder Trocknen und Kalzinieren erhalten werden. Geeignete Katalysatoren können ergänzend zu oder an Stelle einer Rutheniumverbindung auch Verbindungen anderer Edelmetalle, beispielsweise Gold, Palladium, Platin, Osmium, Iridium, Silber, Kupfer oder Rhenium enthalten. Geeignete Katalysatoren können ferner Chrom(III)oxid enthalten.

Die katalytische Chlorwasserstoff- Oxidation kann adiabatisch oder bevorzugt isotherm oder annähernd isotherm, diskontinuierlich, bevorzugt aber kontinuierlich als Fließ- oder Festbettverfahren, bevorzugt als Festbettverfahren, besonders bevorzugt in Rohrbündelreaktoren an Heterogenkatalysatoren bei einer Reaktortemperatur von 180 bis 450°C, bevorzugt 200 bis 400°C, besonders bevorzugt 220 bis 350°C und einem Druck von 1 bis 25 bar (1000 bis 25000 hPa), bevorzugt 1,2 bis 20 bar, besonders bevorzugt 1,5 bis 17 bar und insbesondere 2,0 bis 15 bar durchgeführt werden.

Übliche Reaktionsapparate, in denen die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation durchgeführt wird, sind Festbett- oder Wirbelbettreaktoren. Die katalytische Chlorwasserstoff- Oxidation kann bevorzugt auch mehrstufig durchgeführt werden.

Bei der adiabatischen, der isothermen oder annähernd isothermen Fahrweise können auch mehrere, also 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 5, insbesondere 2 bis 3, in Reihe geschaltete Reaktoren mit Zwischenkühlung eingesetzt werden. Der Sauerstoff kann entweder vollständig zusammen mit dem Chlorwasserstoff vor dem ersten Reaktor oder über die verschiedenen Reaktoren verteilt zugegeben werden. Diese Reihenschaltung einzelner Reaktoren kann auch in einem Apparat zusammengeführt werden.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform einer für das Verfahren geeigneten Vorrichtung besteht darin, dass man eine strukturierte Katalysatorschüttung einsetzt, bei der die Katalysatoraktivität in Strömungsrichtung ansteigt. Eine solche Strukturierung der Katalysatorschüttung kann durch unterschiedliche Tränkung der Katalysatorträger mit Aktivmasse oder durch unterschiedliche Verdünnung des Katalysators mit einem Inertmaterial erfolgen. Als Inertmaterial können beispielsweise Ringe, Zylinder oder Kugeln aus Titandioxid, Zirkondioxid oder deren Gemischen, Aluminiumoxid, Steatit, Keramik, Glas, Graphit oder Edelstahl eingesetzt werden. Beim bevorzugten Einsatz von Katalysatorformkörpern sollte das Inertmaterial bevorzugt ähnliche äußeren Abmessungen haben.

Als Katalysatorformkörper ausgehend von Carbon Nanotubes eignen sich Formkörper mit beliebigen Formen, bevorzugt sind Tabletten, Ringe, Zylinder, Sterne, Wagenräder oder Kugeln, besonders bevorzugt sind Kugeln, Ringe, Zylinder oder Sternstränge als Form.

Als mit CNTs kombinierbare Trägermaterialen eignen sich beispielsweise Siliziumdioxid, Graphit, Titandioxid mit Rutil- oder Anatas-Struktur, Zirkondioxid, Aluminiumoxid oder deren Gemische, bevorzugt Titandioxid, Zirkondioxid, Aluminiumoxid oder deren Gemische, besonders bevorzugt γ- oder δ-Aluminiumoxid oder deren Gemische.

Die Formgebung des Katalysators kann nach oder bevorzugt vor der Tränkung des Trägermaterials erfolgen.

Der Umsatz an Chlorwasserstoff im einfachen Durchgang kann bevorzugt auf 15 bis 90 %, bevorzugt 40 bis 85%, besonders bevorzugt 50 bis 70% begrenzt werden. Nicht umgesetzter Chlorwasserstoff kann nach Abtrennung teilweise oder vollständig in die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation zurückgeführt werden. Das Volumenverhältnis von Chlorwasserstoff zu Sauerstoff am Reaktoreintritt beträgt bevorzugt 1:1 und 20:1, bevorzugt 2:1 und 8:1, besonders bevorzugt 2:1 und 5:1.

Die Reaktionswärme der katalytischen Chlorwasserstoff-Oxidation kann in vorteilhafter Weise zur Erzeugung von Hochdruck-Wasserdampf genutzt werden. Dieser kann zum Betrieb eines

Phosgenierungsreaktors und oder von Destillationskolonnen, insbesondere von Isocyanat-Destillationskolonnen genutzt werden.

Der erfindungsgemäße Katalysator für die Chlorwasserstoffoxidation zeichnet sich durch eine hohe Aktivität bei niedriger Temperatur aus. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass die CNT als Stabilisator hoher Oxidationsstufen (z.B. Ru(VIII) wirksam sind).

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung.

Beispiele

Beispiel 1: Modifikation Kohlenstoffnanoröhrchen

In einem Mehrhalskolben mit Heizpilz und Rückflusskühler wurden 20,0 g mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (Baytubes®, Bayer MaterialScience AG) unter Rühren 5 h in konzentrierter Salpetersäure gekocht. Die so modifizierten Kohlenstoffnanoröhrchen wurden dann bei 40°C für 8 h im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde mittels Photoelektronen-spektroskopie (XPS), Transmissionselektronen-spektroskopie und Säure-Base-Titration untersucht. Die modifizierten CNT enthalten ca. 1 mmol Säuregruppen pro Gramm.

Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators

Beispiel 2: Trägerung einer katalytisch aktiven Komponente auf Kohlenstoffnanoröhrchen

In einem Rundkolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 18 g CNT aus Beispiel 1 in einer Lösung aus im Handel erhältlichen 2,35 g Rutheniumchlorid-n-Hydrat in 50 ml Wasser suspendiert und 30 min gerührt. Dann wurden innerhalb von 30 min 24 g 10%-ige Natronlauge zugetropft und 30 min gerührt Anschließend wurden innerhalb von 15 min weitere 12 g 10%-ige Natronlauge zugetropft und die Reaktionsmischung auf 65°C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen wurde die Suspension abfiltriert und der Feststoff 5-mal mit 50 ml Wasser gewaschen. Der feuchte Feststoff wurde bei 120°C im Vakuumtrockenschrank 4 h getrocknet und anschließend bei 300°C im Luftstrom kalziniert, wobei ein Rutheniumoxidkatalysator geträgert auf CNT erhalten wurde. Die berechnete Menge an Ruthenium betrug Ru/(RuO_2 + CNT) = 10%.

Das Produkt wurde mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass die Rutheniumphase zu 72% aus RuO_2, 20% aus RuO_3 und 8% aus RuO_4 besteht.

Für die Anwendung im Katalysatortest wurde der Katalysator mit Quarzpartikeln auf eine Konzentration von 17 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge verdünnt.

Nichterfindungsgemäßer Katalysator

Beispiel 3: Trägerung katalytisch aktive Komponente auf Titandioxid

Entsprechend dem Verfahren in Beispiel 2 wurde ein Katalysator Ruthenium auf Titandioxid (w/w Ru mit 4,7 bzw. 10%) hergestellt und bei 300°C im Luftstrom kalziniert (3a bzw. 3b).

Katalytische Tests

Beispiel 4: Einsatz der Katalysatoren aus den Beispielen 2 und 3 in der HCl-Oxidation

Die Katalysatoren aus Beispiel 2 und 3 wurden in einer Festbettschüttung in einem Quarzreaktionsrohr (Durchmesser 10 mm) bei 300°C mit einem Gasgemisch aus 80 ml/min (STP) Chlorwasserstoff und 80 ml/min (STP) Sauerstoff durchströmt. Das Quarzreaktionsrohr wurde durch eine elektrisch beheizte Sandwirbelschicht beheizt. Nach 30 min wurde der Produktgasstrom für 10 min in 16%-ige Kaliumiodidlösung geleitet. Das entstandene Iod wurde anschließend mit 0,1 N Thiosulfat-Maßlösung zurücktitriert, um die eingeleitete Chlormenge festzustellen. Es ergaben sich die in Tabelle 1 aufgeführten Chlormengen. Die Photoelektronenspektroskopie ergab für die Katalysatoren aus Beispiel 2, 3 und 6 die in aufgelisteten Anteile an Ru(IV)-, Ru(VI)- und Ru(VIII)-oxid.

Beispiel 5: Blindversuch mit CNT

Als Blindversuch wurde statt eines Katalysators CNT aus Beispiel 1 verwendet und wie in Beispiel 4 beschrieben getestet. Es ergab sich die in Tabelle 1 aufgeführte Aktivität. Die geringe Menge produzierten Chlors ist auf die Gasphasenreaktion zurückzuführen.

Beispiel 6: Langzeitstabilität eines CNT-geträgerten Katalysators

Der Ruthenium-auf-CNT-Katalysator aus Beispiel 2 wurde wie in Beispiel 4 beschrieben getestet, jedoch wurde die Versuchszeit verlängert und mehrere Proben durch 10 minütiges Einleiten in 16%-ige Kaliumiodidlösung genommen. Es ergeben sich die in Figur 1 aufgeführten Chlormengen.

Beispiel 7: Temperaturabhängigkeit der Aktivität eines CNT-geträgerten Katalysators

Der Ruthenium-auf-CNT-Katalysator aus Beispiel 2 wurde wie in Beispiel 4 beschrieben getestet, jedoch wurde die Temperatur im Bereich 200 bis 300°C variiert. Zwei Kontrollmessungen am Ende belegen, dass es während der Temperaturvariation nicht zu Desaktivierungsphänomenen kam. Es ergeben sich die in Figur 2 aufgeführten Chlormengen.

Figur 3 zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines erfindungsgemäßen Katalysators.

Tabelle 1: Aktivität in der HCl-Oxidation

Beispiel	**Zusammensetzung**	**M (Kat) g**	**Chlorbildung mmol/min.g(Kat)**	**Chlorbildung mmol/min.g(Ru)**
2	RuO_2/CNTox (10% Ru)	0,191	1,029	10,29
3	RuO_2/TiO_2 (10% Ru)	0,612	0,820	8,20
5	CNT-ox	(0,483)	(0,084)	-

Patentansprüche

1. Katalysator für Oxidationsreaktionen, der mindestens einen in der Katalyse von Oxidationsreaktionen aktiven Bestandteil sowie einen Träger dafür umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger auf Carbon Nanotubes basiert.

2. Katalysator nach Anspruch 1, worin der aktive Bestandteil mindestens ein Element umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus: Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Kupfer, Silber, Gold, Rhenium, Bismut, Kobalt, Vanadium, Chrom, Mangan, Nickel, Wolfram und Eisen.

3. Katalysator nach Anspruch 1, worin der aktive Bestandteil Ruthenium umfasst.

4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der katalytisch aktive Bestandteil in Form einer wässrigen Lösung oder Suspension auf den Träger aufgebracht und das Lösungsmittel entfernt wird.

5. Katalysator nach einem der Ansprüche 3 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der katalytisch aktive Bestandteil als wässrige Lösung oder Suspension von Ruthenium-Halogeniden, -Oxiden, -Hydroxiden oder –Oxyhalogeniden jeweils allein oder in beliebiger Mischung auf den Träger aufgebracht wird und das Lösungsmittel entfernt wird.

6. Verwendung des Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in Oxidationsreaktionen.

7. Verwendung des Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in Oxidationsreaktionen, die bei oberhalb von 50 °C ablaufen.

8. Verwendung des Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in Oxidationsreaktionen, die bei 50 °C bis 350 °C ablaufen.

9. Verwendung des Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in der katalytischen Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff.

10. Verwendung von Carbon Nanotubes als Katalysatorträger in Oxidationsreaktionen.

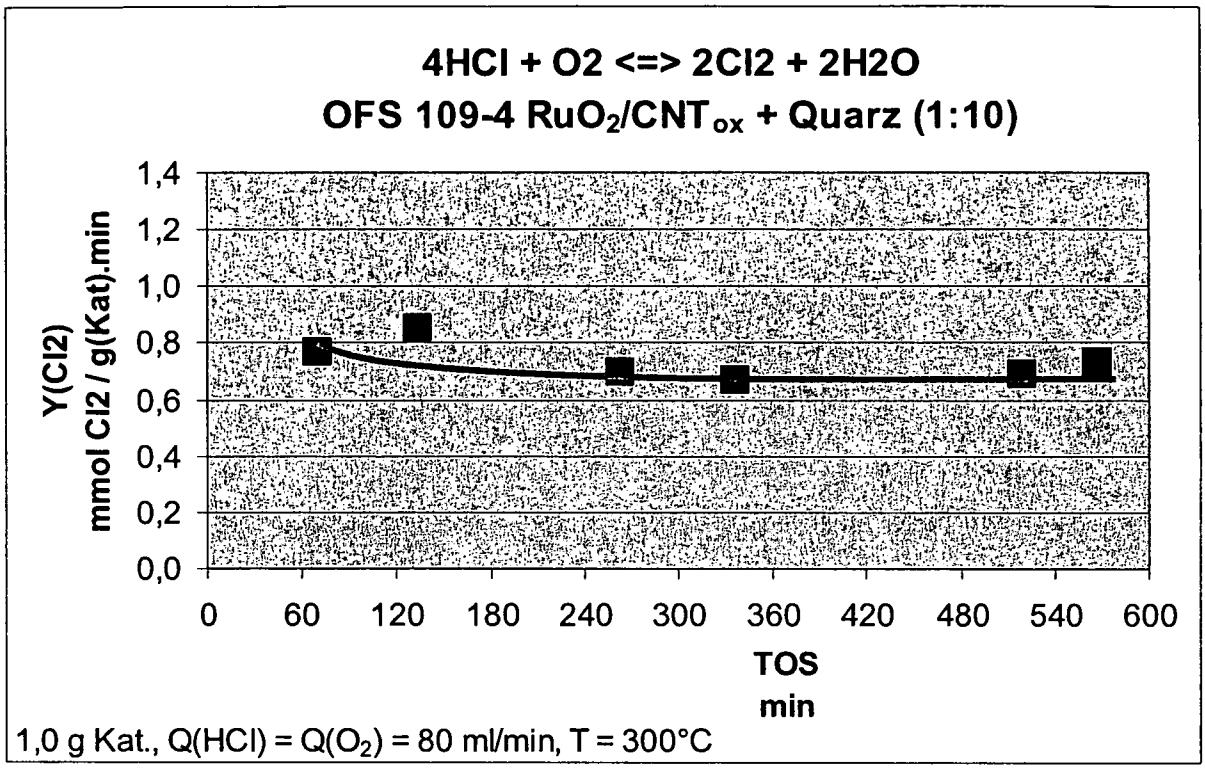

4HCl + O2 <=> 2Cl2 + 2H2O
OFS 109-4 RuO2/CNTox + Quarz (1:10)
Y(Cl2)
mmol Cl2 / g(Kat).min
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
0
60
120
180
240
300
360
420
480
540
600
TOS
min
1,0 g Kat., Q(HCl) = Q(O2) = 80 ml/min, T = 300°C

Fig. 1

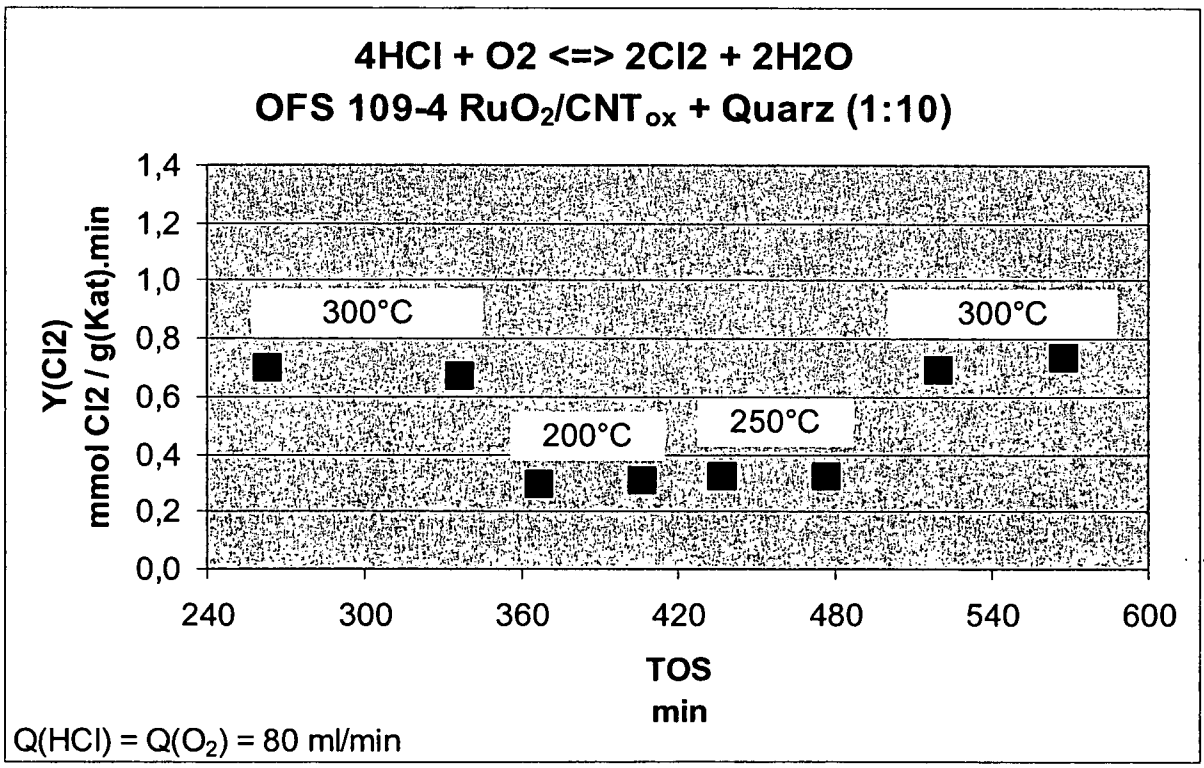

4HCl + O2 <=> 2Cl2 + 2H2O
OFS 109-4 RuO2/CNTox + Quarz (1:10)
Y(Cl2)
mmol Cl2 / g(Kat).min
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
300°C
300°C
200°C
250°C
240
300
360
420
480
540
600
TOS
min
Q(HCl) = Q(O2) = 80 ml/min

Fig. 2

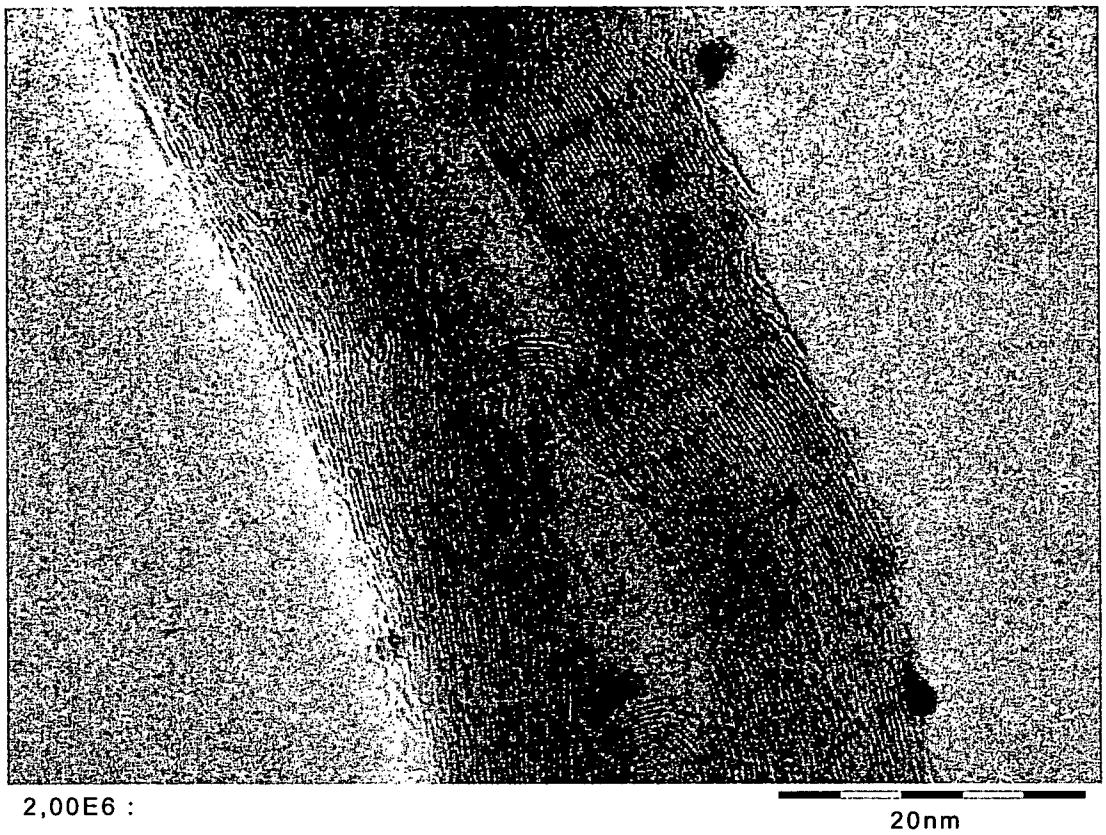


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/004132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J23/16 B01J23/38 B01J23/46 B01J23/70 B01J37/03
B01J21/18

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)
B01J

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 practical, 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.
X	PLANEIX J M ET AL: "Applicaton of Carbon Nanotubes as Supports in Heterogeneous Catalysis" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, no. 17, 1994, pages 7935-7936, XP002375755 ISSN: 0002-7863 column 1, line 6 - column 2, line 10	1-10
X	WO 95/10481 A (DU PONT [US]) 20 April 1995 (1995-04-20) page 2, line 34 - page 3, line 5 page 5, line 4 - line 18 page 9, lines 5-15	1-10

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
24 August 2007	14/09/2007

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	de Cauwer, Robby

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/004132

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 1 782 885 A (RES INST OF PETROLEUM INDUSTRY [IR]) 9 May 2007 (2007-05-09) paragraph [0010] - paragraph [0023]; claims; examples	1-5
X	YONG-TAE KIM, KENJI TADAI AND TADAOKI MITANI: "Highly dispersed ruthenium oxide nanoparticles on carboxylated carbon nanotubes for supercapacitor electrode materials" JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 15, October 2005 (2005-10), pages 4914-4921, XP002447911 experimental the whole document	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/004132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9510481 A	20-04-1995	NONE	
EP 1782885 A	09-05-2007	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/004132

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01J23/16 B01J23/38 B01J23/46 B01J23/70 B01J37/03
B01J21/18

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J

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.
X	PLANEIX J M ET AL: "Applicaton of Carbon Nanotubes as Supports in Heterogeneous Catalysis" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, Nr. 17, 1994, Seiten 7935-7936, XP002375755 ISSN: 0002-7863 Spalte 1, Zeile 6 - Spalte 2, Zeile 10	1-10
X	WO 95/10481 A (DU PONT [US]) 20. April 1995 (1995-04-20) Seite 2, Zeile 34 - Seite 3, Zeile 5 Seite 5, Zeile 4 - Zeile 18 Seite 9, Zeilen 5-15	1-10

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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" älteres Dokument, 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 anderen 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. August 2007	14/09/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	de Cauwer, Robby

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/004132

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 1 782 885 A (RES INST OF PETROLEUM INDUSTRY [IR]) 9. Mai 2007 (2007-05-09) Absatz [0010] - Absatz [0023]; Ansprüche; Beispiele	1-5
X	YONG-TAE KIM, KENJI TADAI AND TADAOKI MITANI: "Highly dispersed ruthenium oxide nanoparticles on carboxylated carbon nanotubes for supercapacitor electrode materials" JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, Bd. 15, Oktober 2005 (2005-10), Seiten 4914-4921, XP002447911 experimental das ganze Dokument	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/004132

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9510481	A	20-04-1995	KEINE	
EP 1782885	A	09-05-2007	KEINE	