

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

B01J 23/42  
B01J 32/00 B01J 37/03

[21] 申请号 96121838.X

[43]公开日 1997年8月6日

[11] 公开号 CN 1156062A

[22]申请日 96.11.29

[30]优先权

[32]95.11.29[33]DE[31]19544403.5

[71]申请人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 D·海恩克 K·艾拉 H·W·施耐德  
A·索姆

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标  
事务所  
代理人 周中琦

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用 $M(OR)_mX_n$ 制备氢化催化剂

[57]摘要

一种制备含碳催化剂载体的方法，它包括用式 I 化合物处理含碳催化剂载体：



其中 M 为 Ti 或 Zr，X 是 Cl 或 Br，R 是  $C_1-C_{20}$ -烷基，m 和 n 为 0 至 4 的整数，其中 m 与 n 之和等于 4。

(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种制备含碳催化剂载体的方法，它包括用式 I 化合物处理含碳催化剂载体：



其中 M 为 Ti 或 Zr，X 是 Cl 或 Br，R 是 C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> - 烷基，m 和 n 为 0 至 4 的整数，其中 m 与 n 之和等于 4。

2. 权利要求 1 方法制备的含碳催化剂载体。

3. 式 I 化合物用于制备含碳催化剂的使用方法。

4. 一种制备氢化催化剂的方法，即用还原剂将在水介质中的铂沉积到含碳催化剂载体上，如果需要，在沉积前使用含硫、砷、碲或铋的化合物部分毒化，该方法包括用式 I 化合物处理该含碳催化剂载体。

5. 权利要求 4 方法制备的氢化催化剂。

6. 将权利要求 2 的或按权利要求 1 方法制备的含碳催化剂载体用于制备含铂氢化催化剂的方法。

7. 式 I 化合物用于制备含铂氢化催化剂的使用方法。

8. 权利要求 5 的或按权利要求 4 制备的氢化催化剂用于制备羟铵盐的使用方法。

9. 通过在氢化催化剂存在下使用氢气还原一氧化氮来制备羟铵盐的方法，其中所用的氢化催化剂是权利要求 5 的或按权利要求 4 制备的氢化催化剂。

10. 含铂的氢化催化剂的再生方法，其中已经用已知方式将铂施加于含碳催化剂载体上，其中含碳催化剂载体是权利要求 2 的或按权利要求 1 制备的催化剂载体。

# 说明书

---

## 用 $M(OR)_mX_n$ 制备氢化催化剂

本发明涉及含碳催化剂载体的制备方法。

本发明进一步涉及含碳催化剂载体，涉及使用式 I 化合物  $M(OR)_mX_n$  的方法，涉及制备氢化催化剂的方法，涉及氢化催化剂，涉及使用新型的含碳催化剂载体制备氢化催化剂的方法，涉及使用新型氢化催化剂制备羟铵盐的方法，涉及羟铵盐的制备方法，以及涉及含铂氢化催化剂的再生方法。

使用承载于不同载体上的贵金属可以对有机和无机化合物进行氢化，其中贵金属例如为钨、铂或钨，载体例如为二氧化硅、氧化铝、石墨或活性炭，见公开的“*Katalytische Hydrierungen im organisch chemischen Laboratorium*”，F. Zimalkowski, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1965)。

决定这些催化剂活性的基本因素是贵金属在催化剂载体上的精细分散。但实际的问题是（见“*Structure of Metallic Catalysts*”，J.R. Anderson, Academic Press (1975), pages 164ff）在反应条件下由于聚结作用，采用的贵金属的粒径增加，从而分散性降低，使贵金属从载体上脱离。

DE - C 4022853 指出，通过使用铂/石墨载体催化剂（石墨粒径为  $1 - 600\mu\text{m}$ ）可以增加在一氧化氮的氢化中对羟胺的选择性。

德国专利 956038 已公开了铂/石墨载体催化剂，它通过将铂沉积在悬浮石墨载体上而制备，如果需要，可加入毒物，如硫、硒、砷或碲的化合物。这些催化剂适用于一氧化氮的催化氢化。这些催化剂的缺点是：随着使用的延长其反应性和选择性迅速下降。

DE - C 4022851 指出，在铂/石墨载体催化剂存在下通过氢化一氧化氮制备羟胺的过程中的选择性取决于石墨载体的表观密度，抗压强度和孔隙率。

用于上述德国专利方法中的催化剂的缺点是，由于活性组分的聚结只有相对较短的催化剂使用寿命。

已知一些氧化陶瓷能与贵金属，如铂、钯或铑进行很强烈的相互作用。这种效应在文献中公开为 SMSI（金属载体强相互作用）（如见 A. Rochefort 和 F. Le Peltier, *Revue de l'Institut francais du petrole*, vol.46, No.2, 3-4 月, 1991）。这种效应在 TiO<sub>2</sub> 和 Pt 的情况下尤其显著。这种铂与载体的强相互作用阻止了贵金属组分的脱离。

过渡金属与含碳载体的相互作用明显比与氧化陶瓷的相互作用弱。但是，将 Ti(0) 施加到活性炭上随后氧化成 TiO<sub>2</sub> 的作法可使活性炭的表面改性，使得载体与贵金属间能发生强的相互作用，Bonnemann 指出了这点（*J. Mol. Catal.* 74 (1992) 323-333）。但是，采用 Ti(0) 的作法要求在惰气气氛下事先的和复杂的制备 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ti 络和物的过程，随后将贵金属组分施加到胶体形式的预处理的载体上。

本发明的一个目的是提供一种比已知方法简单的制备氢化催化剂的改进方法。尤其是，本发明的一个目的是制备用于制备羟铵盐的含铂氢化催化剂，其中铂催化剂的使用采用了一种稳定的方式，使能保证使用的氢化催化剂延长的使用寿命，同时保持至少相等的选择性和高的时空产率。另一目标是降低副产物的形成。

已发现通过改进含碳催化剂载体的制备方法可以达到这一目的，其中含碳催化剂载体用下式 I 的化合物处理：



其中 M 为 Ti 或 Zr, X 为 Cl 或 Br, R 为 C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> - 烷基, m 和 n 为 0 至 4 的整数, 其中 m 和 n 的和等于 4。

本发明也提供了含碳催化剂载体, 使用式 I 化合物 M(OR)<sub>m</sub>X<sub>n</sub> 的方法, 制备氢化催化剂的方法, 氢化催化剂, 使用新型的催化剂载体制备氢化催化剂的方法, 使用新型的氢化催化剂制备羟铵盐的方法, 制备羟铵盐的方法, 含铂氢化催化剂的再生方法。

这种含碳催化剂载体的新的制备方法是用下式 I 的化合物处理含碳催化剂载体：



其中 M 是钛或锆，优选钛，X 是 Cl 或 Br，优选 Cl，R 是 C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> - 烷基，尤其是 C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - 烷基，如甲基、乙基、正或异丙基、正、异、仲或叔丁基，尤其优选异丙基或正丁基，m 和 n 为 0 至 4 的整数，其中 m 和 n 的和等于 4；优选 m 为 4 且 n 为 0 或 m 为 0 且 n 为 4。

到目前为止的研究表明，上述方法也适用于其它金属烷氧化物或金属卤化物，如 Si(OR)<sub>4</sub>、Al(OR)<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub> 或 SiCl<sub>4</sub>，但这通常产生比本发明所要求的化合物更弱的 SMSI 作用。

到目前为止的研究表明，特别优选的式 I 化合物已证明为 Ti(O-i-Pr)<sub>4</sub>、Ti(O-n-Bu)<sub>4</sub> 和 TiCl<sub>4</sub>。

合适的含碳催化剂载体通常是悬浮石墨或活性炭，尤其是电炉石墨，特别优选粒径为 0.5-600 μm，尤其是 2 - 50 μm 的电炉石墨材料。

含碳催化剂载体的处理优选在无水溶剂中进行，例如在醇类中，优选 C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> - 烷醇，如甲醇、乙醇、正或异丙醇、正、异、仲或叔丁醇、正戊醇或正己醇，尤其是正丁醇。

使用式 I 化合物处理催化剂载体通常是在 0 - 100 °C，优选 10 - 50 °C，以及 1 - 1000 KPa，优选 50 - 200 KPa 条件下进行。

如果卤化钛或锆或者被卤素部分取代的烷氧基钛或锆在醇类溶剂中使用，作为溶剂的醇与钛的卤或烷氧基配体会发生醇解或酯基转移反应。同样，相应的钛化合物可以按所需的方式与含碳载体的含氧官能基反应，到目前为止的研究表明，钛是固定于载体上。反应通常通过加入少量的水（抑制剂）而终止；通常水与式 I 化合物的摩尔比为 1000：1 至 2：1，优选 100：1 至 4：1。随后滤出含碳载体，并清洗和干燥。

根据 Bonnemann 的观点（见上），只有低价态的钛化合物适于制备添加钛的含碳催化剂载体。因此，使用式 I 化合物制备含碳的催化剂载体是不被期望的。

新型氢化催化剂的制备是通过使用还原剂将水介质中的钛沉积到含碳催化剂载体上，如果需要，可在沉积前使用含硫、砷、碲

或铈的化合物部分毒化，在这里采用已被式 I 化合物处理过的含碳催化剂载体。

因此，新型含碳催化剂载体或采用新方法制备的催化剂载体能用于含铂氢化催化剂的制备。

在这一制备中，通常以已知方式（例如 DE - C4022853 中所述方法）在水溶液中在根据本发明处理过的含碳催化剂载体的存在下，将铂（IV）化合物还原成铂（0）。

用于部分毒化催化剂的试剂最好在还原成铂（0）之前以及在溶液用碱金属乙酸盐，如乙酸钠或乙酸钾缓冲之后加入。

如果使用的毒物是一种能将铂（IV）还原成铂（II）的化合物（例如 Blankit），还原过程最初最好进行至铂（II）阶段。该反应的终点通常是明显的，可以从还原过程中测得的电位的明显改变而看出。然后再进行部分毒化过程，通常是加入一定量的毒物，该量超过将铂（IV）还原成铂（II）所要求的毒物的量。通常随后将铂还原沉积到预处理过的石墨载体上，使用将铂还原成金属态铂的还原剂。适宜的还原剂的例子是肼、甲醛、甲酸和甲酸碱金属盐，如甲酸钠。

如果所用的毒物是不能将铂（IV）还原成铂（II）的化合物，通常是使用一种上述还原剂将铂（IV）直接还原成铂（0）。

特别适合的铂（IV）化合物是无水化合物，如六氯铂酸和其碱金属盐和铵盐。

铂与还原剂的摩尔比通常是 1000: 1 至 10: 1，优选 100: 1 至 20: 1。

所用的含碳载体通常是悬浮石墨或活性炭，尤其是电炉石墨材料，特别优选粒径为 0.5-600 $\mu$ m，优选 2 - 50 $\mu$ m 的电炉石墨材料。铂的量通常是基于铂/石墨载体催化剂总重量的 0.2-2wt%，优选 0.5-1wt%。

铂的还原通常在水溶液中进行；通常水与铂的重量比为 1000: 1 至 100: 1，优选 500: 1 至 100: 1。

另外，还原优选在微酸性至中性 PH 值范围内进行，通常是在

4.5-7, 优选 5 至 6 的 PH 值。通常是通过加入缓冲盐, 如乙酸钠金属盐, 尤其是乙酸钠来控制 PH 值。

在一优选的实施方案中, 所用的还原剂是连二亚硫酸钠, 加入足够的连二亚硫酸钠刚好使得采用玻璃电极测得的溶液的电位为 420 - 500mV, 优选 440 - 480mV。当铂 (IV) 已还原成铂 (II) 时 (这通常从电位的明显改变可看出), 通常加入一定量的连二亚硫酸钠 (该量超过将铂(IV)还原成铂(II)所需的量) 直至达到一定的电位。这一电位表征了催化剂中毒的状态, 它通常是在 200 - 440mV, 优选 270 - 340mV。

在另一优选的实施方案中, 将催化剂进行部分毒化, 没有预先将铂 (IV) 还原成铂 (II), 部分毒化通过加入一传统的基于硫、硒、砷或碲的毒物, 如选自元素硫、连二亚硫酸钠、硫代硫酸碱金属盐、硫化氢、碱金属硫化物、碱金属多硫化物、硫脲、碲酸、或砷酸或其混合物。

铂与硫、硒、砷或碲毒物的摩尔比通常为 20: 1 - 3: 1, 优选 10: 1 至 5: 1。

通常采用已知方法, 如 DE - C4022853 中方法, 进行部分毒化。

如果进行了部分毒化, 随后将进行还原成金属态的铂的过程。还原剂与铂的摩尔比通常是 1000: 1 至 10: 1, 优选 100: 1 至 20: 1。

还原过程中的温度通常为 50 - 95 °C, 优选 60 - 90 °C。

另外, 还原过程在常压下顺利进行。

当还原完成时, 通常以传统方式对催化剂进行处理, 例如从反应混合物中滤除, 用水冲洗。

根据到目前为止的研究, 用新方法制得的催化剂适于有机和无机化合物的氢化过程。

新型催化剂优选用于烯属或炔属不饱和化合物的氢化, 另外适用于羧酸、醛类或酮类到相应醇的氢化或腈类到相应胺的氢化。另外该新型催化剂适用于无机物质如氧气的氢化, 但尤其适用于通过

在含水无机酸中一氧化氮的氢化来制备羟胺盐的过程。

该新型氢化催化剂或根据本发明制备的氢化催化剂可用于制备羟胺盐。

还发现了一种制备羟胺盐的方法，即在氢化催化剂的存在下，通过使用氢气将一氧化氮进行还原，其中采用的氢化催化剂为一种新型的氢化催化剂，或根据本发明制备的一种氢化催化剂。

在羟胺盐的制备过程中，通常维持氢气与一氧化氮的摩尔比为 1.5:1 至 6:1，优选 3.5-5:1。根据目前的研究，当保证反应区的氢气与一氧化氮的摩尔比为 3.5:1 至 5:1 时，能获得特别好的结果。

所用的酸最好为强无机酸，如硝酸、硫酸、或磷酸、或脂肪族  $C_1 - C_5$  - 一元羧酸，如甲酸，乙酸，丙酸，丁酸或戊酸，优选甲酸或乙酸。另外，酸盐也适合，如硫酸氢铵。通常，使用当量为 4 至 6 的酸水溶液，反应过程中酸浓度通常控制至不低于 0.2 当量。

一氧化氮的氢化通常在 30 - 80 °C 进行，优选 35 - 60 °C。另外，氢化过程中的压力通常为 1 - 30 巴，优选 1 - 20 巴（绝压）。

无机酸与催化剂的比通常为每升无机酸含 1 - 100g，优选 30 - 80g 铂/石墨催化剂。

在另一优选实施方案中，尤其是在羟胺盐的制备过程中，催化剂在进行氢化之前在酸性溶液中，便利地是在将进行氢化过程的无机酸中用氢气进行处理（“活化”）。

另外，还发现了一种含铂氢化催化剂的再生方法，其中将铂施加于含碳催化剂载体上，该方法通过使用一种新型催化剂载体或根据本发明制备的一种催化剂载体作为含碳催化剂载体以已知方式进行。

最后，催化剂的铂组分通常借助于酸或酸混合物溶解，任何不溶的组分被分离除去。随后对所得铂盐溶液进行中和，然后再按新方法处理铂盐。

根据目前的研究，该新型催化剂在用于相同目的时的选择性和使用寿命方面优于已知催化剂。该制备和再生氢化催化剂的新方法



优于已知方法，即更易操作，同时又降低了废产物的量。

### 实施例

使用 MALVERN Mastersizer 测定粒径（也参见 Verfahrenstechnik 24 (1990) p.36ff）。在 633nm 波长测定夫琅和费衍射。通过选择一焦距  $f$  为 300nm 的附加镜，在 1 - 600 $\mu$ m 范围内测定了粒径分布。

为了测定，将一小勺待分析粉末放入一升 0.1% 重量浓度的 Nekanil® 910 水溶液中（BASF AG；Nekanil® 910 是一种已与 9 - 10mol 环氧乙烷反应的壬基酚；性质是：水质透明的粘稠液体；非离子型，20 °C 下密度为 1.04g/cm<sup>3</sup>；倾点低于 - 10 °C；1 % 重量浓度下的 PH 值为 6.5 至 8.5）。在测试前，待分析的所得混合物进行超声波处理 1 分钟。

为了测定铂的比表面积，通过 H<sub>2</sub> 脉冲化学吸着作用分析新的添加了 Ti 的含碳催化剂（Pulse chemisorb 2700, 35 °C）。为了制备试样，待分析材料首先用氢气（30ml/min）在 200 °C 处理 30 分钟。然后在 250 °C 用氢气冲洗 30 分钟（30ml/min）。为了分析，将样品在 35 °C 经受流速为 16ml/min 的氢气脉冲（200 $\mu$ l/脉冲）直至样品不能吸收任何氢气。

所用的对比样是两种不含铂的石墨载体（类似于实施例 1 [Becker-pennrich] 或实施例 2 [Asbury] 的方法制备），但按照本发明用式 I 化合物处理：

a) 在(Becker-Pennrich)石墨的情况下，该石墨粒径为 28 - 50 $\mu$ m，不含铂，含基于载体材料总重量 0.064% 的 Ti，氢气的吸附低于检测极限（对于所述量的样品约为 0.2 $\mu$ mol/g）

b) 在(Asbury graphite)石墨的情况下，该石墨粒径为 2 - 50 $\mu$ m，不含铂，含基于载体物质总重量 0.064% 的 Ti，氢气的吸附低于检测极限。

### 例 1

将粒径 28 - 50 $\mu$ m 的 45g 石墨悬浮于 100ml 无水正丁醇中。将 0.16g Ti(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 加入至该悬浮液中，混合物搅拌 2 天。此后，

加入 0.1ml 的二次蒸馏水，再搅拌混合物 1 小时。滤出包覆的石墨，在  $N_2$  下在 110  $^{\circ}C$  干燥 12 小时。分析表明 Ti 含量为 0.064%（理论值 0.08%）。

将 40g 用钛预处理的粒径 29 - 50 $\mu m$  的石墨和 0.5310g 六氯铂（IV）酸六水合物与一 40ml 水溶液在 8  $^{\circ}C$  下搅拌过夜，其中的水溶液含 3.87ml 浓盐酸和 0.87ml 浓硝酸。所得悬浮液用碳酸钠处理直至达 2.75 的 PH 值。随后加入 2.5g 乙酸钠提供缓冲作用。然后加入 2.5mg 元素硫，约 1 分钟后，通过加入 14g 40% 重量浓度的甲酸钠溶液（5.63g 甲酸钠，约过量于铂的 81 倍）来沉淀铂。在 80  $^{\circ}C$  下再搅拌溶液 2 小时。此后，借助水合肼不再能检测出铂（在铂存在下，在碱性溶液中水合肼会产生黑色沉淀）。

通过流经玻璃料过滤器板的过滤从反应混合物中分离出按上述方法制备的催化剂，再用蒸馏水冲洗直至冲洗水的 PH 值不再在酸性范围。干燥催化剂含 0.5% 重量的铂。

通过脉冲化学吸着作用检测铂表面。为此催化剂在 200  $^{\circ}C$  在氢气流下预处理 30 分钟，以及在氩气流下预处理 30 分钟，两种情况下的气体流速都为 30ml/min。H<sub>2</sub> 脉冲化学吸着作用给出了 2.4 ( $\pm$  0.1) $\mu mol/g$  的氢气吸附，对应于 18.5  $\pm$  0.5% 的分散度。

b) 将 a) 中制备的 4.8g 催化剂悬浮于 120ml 4.3N 的硫酸中，在 40  $^{\circ}C$  在强烈搅拌（3500rpm）下将 7.75l/h 的一混合物通入该悬浮液中，其中的混合物含 35 % 体积的一氧化氮和 65 % 体积的氢气。4 小时后，分离出催化剂，对液相进行分析。随后将催化剂与 120ml 4.3N 的硫酸混合，继续进行反应。每 4 小时重复一次该过程。当一氧化二氮的选择性超过了 10 % 的设定上限时，终止反应。实验结果列于下表。

#### 对比例 1

方法类似于例 1，但使用粒径 28 - 50 $\mu m$  未处理的石墨，加入 6mg 的元素硫进行毒化。干燥催化剂含 0.5% 重量的铂。

H<sub>2</sub> 脉冲化学吸着作用给出了 0.3 ( $\pm$  0.1) $\mu mol/g$  的氢气吸附，对应于 2  $\pm$  0.5% 的分散度。所得结果列于下表，表明含碳载体的

新处理方法极大地增加了铂的可用表面积（参见例 1a）。

### 例 2

将粒径 2 - 50 $\mu\text{m}$  的 45g 石墨(Asbury)悬浮于 100ml 无水正丁醇中。将 0.16g  $\text{TiCl}_4$  加入至该悬浮液中，混合物搅拌 2 天。此后，加入 0.1ml 的二次蒸馏水，再搅拌混合物 1 小时。滤出包覆的石墨，在  $\text{N}_2$  下在 110  $^\circ\text{C}$  干燥 12 小时。分析表明 Ti 含量为 0.065%（理论值 0.06%）。

将 40g 用钛预处理的粒径 2 - 50 $\mu\text{m}$  的石墨和 0.5310g 六氯铂（IV）酸六水合物与一 40ml 水溶液在 80  $^\circ\text{C}$  下搅拌过夜，其中的水溶液含 3.87ml 浓盐酸和 0.87ml 浓硝酸。所得悬浮液用碳酸钠处理直至达 2.75 的 PH 值。随后加入 2.5g 乙酸钠提供缓冲作用。然后加入 6mg 元素硫，约 1 分钟后，通过加入 14g 40%重量浓度的甲酸钠溶液（5.63g 甲酸钠，约过量于铂的 81 倍）来沉淀铂。在 80  $^\circ\text{C}$  下再搅拌溶液 2 小时。此后，借助水合肼不再能检测出铂（在铂存在下，在碱性溶液中水合肼会产生黑色沉淀）。

通过流经玻璃料过滤器板的过滤从反应混合物中分离出按上述方法制备的催化剂，再用蒸馏水冲洗直至冲洗水的 PH 值不再在酸性范围。干燥催化剂含 0.5%重量的铂。

b) 将 a) 中制备的 4.8g 催化剂悬浮于 120ml 4.3N 的硫酸中，在 40  $^\circ\text{C}$  在强烈搅拌（3500rpm）下将 7.75l/h 的一混合物通入该悬浮液中，其中的混合物含 35 % 体积的一氧化氮和 65 % 体积的氢气。4 小时后，分离出催化剂，对液相进行分析。随后催化剂与 120ml 4.3N 的硫酸混合，继续进行反应。每 4 小时重复一次该过程。在 50 次间歇后终止反应。实验结果列于下表。

### 对比例 2

方法类似于例 2，但使用粒径 2 - 50 $\mu\text{m}$  未处理的石墨，加入 5mg 的元素硫进行毒化。

实验结果列于下表：

实施例	1	对比	2	对比
-----	---	----	---	----

		例 1		例 2
循环次数	19	12	50	50
对 NH <sub>2</sub> OH 的选择性[%]	86.77	86.36	91.96	89.90
对 NH <sub>3</sub> 的选择性[%]	10.64	8.02	6.66	9.34
对 N <sub>2</sub> O 的选择性[%]	2.58	5.62	1.38	0.76
NO 的转化率	91.12	90.27	96.64	95.87
时空产率[mol NH <sub>2</sub> OH/升 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·小时]	0.798	0.788	0.897	0.870

从表中可以看出，例 1 催化剂的使用寿命明显长于对比例催化剂的使用寿命（19 对 12 次循环）。

对于同样 50 个周期的使用寿命，例 2 催化剂比对比例 2 催化剂具有更高的 HA 选择性（羟胺选择性）和更高的时空产率。

（由于粒径分布的不同，例 1 和例 2 的结果仅能分别与对比例 1 和对比例 2 进行比较。）