

WO 2009/138204 A2

(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
19. November 2009 (19.11.2009)


PCT


(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/138204 A2

<p>(51) Internationale Patentklassifikation: B01J 23/42 (2006.01)</p> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/003333</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Mai 2009 (11.05.2009)</p> <p>(25) Einreichungssprache: Deutsch</p> <p>(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch</p> <p>(30) Angaben zur Priorität: 10 2008 023 472.9 14. Mai 2008 (14.05.2008) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SÜD-CHEMIE AG [DE/DE]; Lenbachplatz 6, 80333 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWARZER, Hans-Christoph [DE/DE]; Arnikastrasse 6, 85635 Höhenkirchen-Siegertsbrunn (DE). TISSLER, Arno [DE/DE]; Isarstrasse 23, 93105 Tegernheim (DE). HUTT, Markus [DE/DE]; Sommerstrasse 4, 83026 Rosenheim (DE).</p> <p>(74) Anwälte: SCHEELE, Friedrich et al.; Stolmar Scheele & Partner, Blumenstrasse 17, 80331 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, ME, 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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.</p> <p>(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p>
--	---

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Titel: METHOD FOR PRODUCING A PLATINUM CATALYST PRECURSOR

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER PLATINKATALYSATOR-VORSTUFE

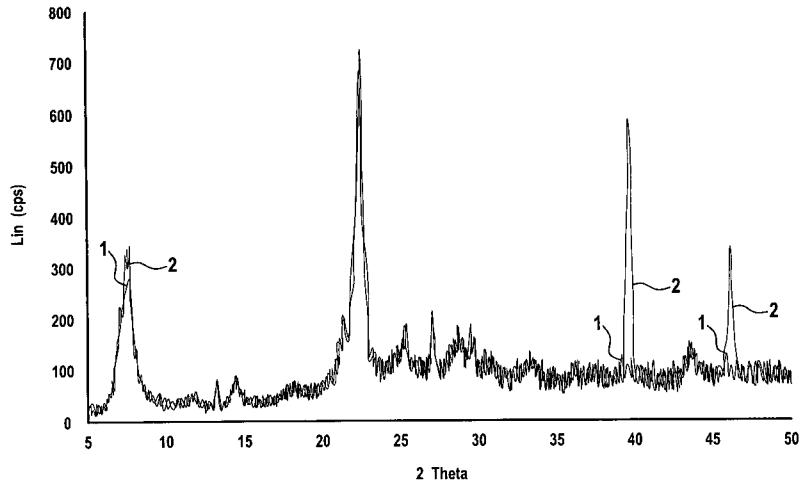


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a precursor of a supported platinum catalyst. The aim of the invention is to provide a method for producing a platinum catalyst precursor by which means supported platinum catalysts with a relatively high activity can be produced. To this end, the method according to the invention comprises the following steps: a) an open-cell carrier material is impregnated with platinum sulfite acid; and b) the impregnated zeolite material is calcinated under a protective gas.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Verfahren zur Herstellung einer Vorstufe eines geträgeren Platin-Katalysators. Um ein Verfahren zur Herstellung einer Platin-Katalysator-Vorstufe bereitzustellen, mittels welcher geträgerte Platin-Katalysatoren hergestellt werden können, die eine verhältnismäßig hohe Aktivität aufweisen, wird ein Verfahren vorgeschlagen, umfassend die Schritte: a) Imprägnieren eines offenporigen Trägermaterials mit Platin-Sulfatsäure; b) Kalzinieren des imprägnierten Zeolithmaterials unter einem Schutzgas.

10 **Verfahren zur Herstellung einer Platinkatalysator-Vorstufe**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren insbesondere zur Herstellung einer Vorstufe eines geträgernten Platinkatalysators.

15

Geträgernte Edelmetallkatalysatoren, bei denen verhältnismäßig kleine Edelmetallpartikel auf der Oberfläche eines festen Trägers abgeschieden sind, werden insbesondere in synthesechemischen und petrochemischen Prozessen eingesetzt, 20 um verschiedenste Edukte in gewünschte Zwischenprodukte oder Endprodukte umzusetzen bzw. um verschiedene Schnitte der Erdölaufarbeitung chemisch zu veredeln. Darüber hinaus werden geträgernte Edelmetallkatalysatoren insbesondere auch als Oxidationskatalysatoren in der Reinigung von Abgasen von 25 Verbrennungsmotoren eingesetzt.

Mit Edelmetall beladene Trägerkatalysatoren werden in der Regel mittels eines mehrstufigen Verfahrens hergestellt. Dabei wird beispielsweise in einem ersten Schritt ein Trägermaterial 30 mit einer Edelmetallsalzlösung des gewünschten Edelmetalls imprägniert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels vom Trägermaterial in einem nachfolgenden Schritt wird dann in einem weiteren Schritt das Trägermaterial kalziniert, wobei das Edelmetall durch die thermische Behandlung in eine 35 Oxidform überführt werden kann. Danach wird in einem weiteren Schritt die Edelmetallkomponente, beispielsweise mittels Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder nasschemischer Reduktionsmittel, in das katalytisch aktive, hochdisperse Edelmetall der Oxidationsstufe 0 überführt. Zu

5 Lagerungszwecken kann der geträgerete Edelmetallkatalysator in einem abschließenden Schritt stabilisiert werden, beispielsweise durch Nassstabilisierung mittels eines Öls oder durch Trockenstabilisierung mittels einer Anoxidierung (Passivierung) der abgeschiedenen Edelmetallpartikel.

10

Die Aktivität von geträgererten Edelmetallkatalysatoren ist in der Regel abhängig von der Größe der Edelmetallpartikel. Die im Stand der Technik bekannten geträgererten Edelmetallkatalysatoren weisen den Nachteil auf, dass sie im Laufe ihres Einsatzes aufgrund einer Sinterung der Edelmetallpartikel zu größeren Einheiten und einer damit einhergehenden Verringerung an katalytisch aktiver Oberfläche an Aktivität verlieren. Dabei ist die Geschwindigkeit dieses so genannten thermischen Alterungsprozesses abhängig von der Höhe der Temperatur, bei welcher der Katalysator eingesetzt wird. Und zwar nimmt mit steigender Einsatztemperatur die Geschwindigkeit des genannten Alterungsprozesses zu, wofür vermutlich eine erhöhte Mobilität der Edelmetallpartikel auf der Trägermaterialoberfläche und eine damit einhergehende erhöhte Sinterungstendenz ursächlich ist.

Im Stand der Technik ist bereits eine Vielzahl von Versuchen unternommen worden, Katalysatoren herzustellen, die bei Hochtemperaturanwendungen eine hohe Aktivität aufweisen und einem nur geringen thermischen Alterungsprozess unterliegen. Kubanek et al. „Microporous and Mesoporous Materials 77 (2005) 89-96“ beispielsweise beschreiben die Herstellung eines geträgerten Platinkatalysators durch Imprägnieren eines Zeolithen vom Strukturtyp MFI (SH27) mit der Pt-Vorläuferverbindung $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ und anschließender Kalzinierung des mit der Vorläuferverbindung beladenen Zeolithen unter einer Schutzgasatmosphäre. Bei der Verwendung von $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ kommt es zu einer Autoreduktion bei relativ hohen Temperaturen. Der so hergestellte geträgerete

5 Platinkatalysator weist jedoch eine verhältnismäßig geringe Aktivität sowie eine verhältnismäßig hohe Tendenz zur thermischen Alterung auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren
10 insbesondere zur Herstellung einer Platinkatalysator-Vorstufe bereitzustellen, mittels welcher geträgerte Platinkatalysatoren hergestellt werden können, die gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Platinkatalysatoren eine erhöhte Aktivität aufweisen.

15 Desweiteren ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer Platinkatalysator-Vorstufe bereitzustellen, mittels welcher geträgerte Platinkatalysatoren hergestellt werden können, die eine verhältnismäßig geringe Tendenz zur thermischen Alterung
20 zeigen und entsprechend über lange Standzeiten hinweg ihre katalytische Aktivität nahezu unverändert beibehalten.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, umfassend die
25 Schritte:

- a) Imprägnieren eines offenporigen Trägermaterials mit Platinsulfitsäure;
- 30 b) Kalzinieren des imprägnierten Trägermaterials unter einem Schutzgas.

Überraschenderweise wurde aufgefunden, dass mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Platinkatalysator-Vorstufe
35 erhältlich ist, aus der nach der Überführung der Platinkomponente in die Oxidationsstufe 0 ein geträgerter Platinkatalysator resultiert, der sich durch eine erhöhte Aktivität auszeichnet.

5 Darüber hinaus wurde überraschenderweise festgestellt, dass
mittels Imprägnieren eines offenporigen Trägermaterials mit
Platinsulfitsäure und Kalzinieren des imprägnierten
Trägermaterials unter einer Schutzgasatmosphäre eine
Platinkatalysator-Vorstufe erhältlich ist, mittels derer durch
10 Reduktion der Platinkomponente in die Oxidationsstufe 0 ein
geträgerter Platinkatalysator hergestellt werden kann, der bei
verhältnismäßig hohen Temperaturen eine sehr geringe Tendenz
zur thermischen Alterung zeigt und über verhältnismäßig lange
Standzeiten hinweg seine katalytische Aktivität weitgehend
15 unverändert beibehält.

Diese Vorteile eines über den Weg des erfindungsgemäßen
Verfahrens hergestellten Platinkatalysators kommen
insbesondere bei Hochtemperaturanwendungen zum Tragen, wie
20 beispielsweise in der Oxidationskatalyse, in welchen
entsprechende, auf herkömmlichem Wege hergestellte
Platinkatalysatoren aufgrund einer durch die herrschenden
hohen Temperaturen bewirkten hohen Mobilität der
Platinpartikel und einer damit einhergehenden erhöhten
25 Sinterungstendenz zu einer schnellen thermischen Alterung
neigen.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können
Platinkatalysator-Vorstufen und hieraus nach Reduzierung
30 letztlich geträgerte Platinkatalysatoren hergestellt werden,
d.h. geträgerte Platinkatalysatoren, die Pt der
Oxidationsstufe 0 umfassen. Bei den Platinkatalysatoren kann
es sich dabei sowohl um Metallkatalysatoren handeln, die neben
Pt der Oxidationsstufe 0 ein oder mehrere zusätzliche
35 Übergangsmetalle beliebiger Oxidationsstufe oder der
Oxidationsstufe 0 enthalten, vorzugsweise Edelmetalle, als
auch um reine Platinkatalysatoren, die als katalytisch aktives
Metall nur Pt der Oxidationsstufe 0 enthalten. Liegt in dem
Platinkatalysator neben Pt noch ein weiteres Übergangsmetall

5 der Oxidationsstufe 0 vor, so können die Metalle in Form von Partikel reinen Metalls oder in Form von Legierungspartikel vorliegen. Zur Herstellung von Platin-Katalysatoren, die neben Pt zumindest noch ein weiteres Übergangsmetall der Oxidationsstufe 0 umfassen, z.B. Ag, kann im Rahmen des
10 erfindungsgemäßen Verfahrens das offenporige Trägermaterial beispielsweise mit Platin-Sulfitsäure und mit einer weiteren entsprechenden Übergangsmetallverbindung imprägniert werden, bevor die Metallkomponenten in die Oxidationsstufe 0 überführt werden.

15

Es wird darauf verwiesen, dass die über den Weg des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlichen Katalysatoren nicht auf Katalysatoren beschränkt sind, in denen als Metall nur Pt vorliegt. Es ist auch denkbar, dass neben Platin auch schwer
20 reduzierbare Metalloxide vorliegen.

In einem Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das offenporige Trägermaterial mit Platin-Sulfitsäure imprägniert. Platin-Sulfitsäure ist im Stand der Technik bekannt und wird
25 dort häufig als „PSA“ (Platinum Sulfite Acid) bezeichnet. Platin-Sulfitsäure ist die Chemical Abstract Number 61420-92-6 zugeordnet und ist im Handel frei erhältlich, beispielsweise bei Heraeus, Hanau, Deutschland als 10,4 %ige Platin-Sulfitsäure-Lösung.

30

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Platin-Sulfitsäure bevorzugt in Form einer wässrigen Platin-Sulfitsäure-Lösung enthaltend 0,01 bis 15 Gew.-% Pt (Metall) eingesetzt. Weiter bevorzugt ist es, die Platin-Sulfitsäure in Form einer
35 wässrigen Platin-Sulfitsäure-Lösung enthaltend 0,1 bis 8 Gew.-% Pt (Metall) in das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzen, mehr bevorzugt in Form einer wässrigen Platin-Sulfitsäure-Lösung enthaltend 1 bis 6 Gew.-% Pt (Metall) und besonders bevorzugt in Form einer wässrigen Platin-Sulfitsäure-Lösung

5 enthaltend 2,5 bis 3,5 Gew.-% Pt (Metall). Am meisten bevorzugt ist es, die Platinsulfitsäure in Form einer wässrigen Platinsulfitsäure-Lösung enthaltend 2,8 bis 3,3 Gew.-% Pt (Metall) in das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzen.

10

Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verfahren ferner den Schritt: Überführen der Platinkomponente der kalzinierten Platinsulfitsäure in die Oxidationsstufe 0. Dabei wird das mit 15 Platinsulfitsäure imprägnierte Trägermaterial nach der Kalzinierung einem Reduktionschritt unterworfen. Für den Fall, dass das erfindungsgemäße Verfahren den vorgenannten Schritt des Überführens der Platinkomponente der kalzinierten Platinsulfitsäure in die Oxidationsstufe 0 umfasst, betrifft 20 dass erfindungsgemäße Verfahren ein Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Platinkatalysators, wobei der Platinkatalysator neben Pt der Oxidationsstufe 0 ein oder mehrere weitere Übergangsmetalle, insbesondere Edelmetalle, der Oxidationsstufe 0 umfassen kann.

25

Das Überführen der Platinkomponente der kalzinierten Platinsulfitsäure in die Oxidationsstufe 0 kann sowohl auf nasschemischem Wege erfolgen, das heißt mittels einer reduzierend wirkenden Lösung, als auch auf trockenchemischem 30 Wege, dass heißt mittels eines reduzierend wirkenden Gases. Erfindungsgemäß bevorzugt ist, dass das Überführen der Platinkomponente der kalzinierten Platinsulfitsäure in die Oxidationsstufe 0 auf trockenchemischem Wege erfolgt. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, die Reduktion auf 35 verfahrenstechnisch einfache Weise bei verhältnismäßig hohen Temperaturen durchzuführen, was eine schnelle und vollständige Reduktion der Platinkomponente begünstigt.

- 5 Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäß Verfahrens ist es vorgesehen, dass das Überführen der Platinkomponente der kalzinierten Platinsulfitsäure in die Oxidationsstufe 0 bei einer Temperatur von zumindest 100 °C erfolgt. In diesem
- 10 Zusammenhang ist es bevorzugt, dass die Reduktion der Platinkomponente bei einer Temperatur von 100 °C bis 400 °C durchgeführt wird, mehr bevorzugt bei einer Temperatur von 200 °C bis 350 °C, weiter bevorzugt bei einer Temperatur von 275 °C bis 325 °C und besonders bevorzugt bei einer Temperatur von
- 15 300 °C.

- Wie bereits vorstehend ausgeführt wurde, kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, dass das Überführen der Platinkomponente der kalzinierten Platinsulfitsäure in die
- 20 Oxidationsstufe 0 auf trockenchemischem Wege erfolgt. Dabei kann grundsätzlich jedes gasförmige oder vergasbare Reduktionsmittel zum Einsatz kommen, mittels welchem die Platinkomponente reduziert werden kann, wie beispielsweise Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Ethen bzw. Methanol, Ethanol etc.
- 25 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäß Verfahrens ist es vorgesehen, dass das Überführen der Platinkomponente der kalzinierten Platinsulfitsäure in die Oxidationsstufe 0 mittels Wasserstoff erfolgt.

- 30 Wird als Reduktionsmittel Wasserstoff verwendet, so kann es bevorzugt sei, dass der Wasserstoff mit einem Inertgas wie beispielsweise Stickstoff oder einem Edelgas wie Helium, Neon, Argon, Krypton und/oder Xenon verdünnt ist, wobei Stickstoff
- 35 besonders kostengünstig und entsprechend erfindungsgemäß bevorzugt ist. Erfindungsgemäß bevorzugt ist beispielsweise das Überführen der Platinkomponente der kalzinierten Platinsulfitsäure in die Oxidationsstufe 0 durch Reduktion unter einer Atmosphäre bestehend aus 0,1 Gew.-% bis 100 Gew.-%

5 Wasserstoff, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-% Wasserstoff, und Rest Inertgas.

Ferner erfindungsgemäß bevorzugt ist beispielsweise das Überführen der Platinkomponente der kalzinierten

10 Platinsulfitsäure in die Oxidationsstufe 0 durch Reduktion unter einer Atmosphäre bestehend aus 10 Gew.-% bis 60 Gew.-% Wasserstoff, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% Wasserstoff, und Rest Inertgas.

15 Um den Gehalt des aus dem Verfahren der Erfindung resultierenden Platinkatalysators an Schwefel weitgehend zu minimieren, kann es gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehen sein, dass die Schritte des Kalzinierens des imprägnierten
20 Trägermaterials unter Schutzgas und des Überführens der Platinkomponente der kalzinierten Platinsulfitsäure in die Oxidationsstufe 0 mehrmals durchgeführt werden. Beispielsweise können die beiden genannten Verfahrensschritte jeweils 2, 3, 4 oder 5 Mal durchgeführt werden, wobei nach einem jeden
25 Kalzinierungsschritt das Überführen der Platinkomponente in die Oxidationsstufe 0 durchgeführt wird.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es weiter bevorzugt, dass die Reduktion für eine Dauer von mindestens 1 Minute, 30 bevorzugt mindestens 30 Minuten, weiter bevorzugt mindestens 1 Stunde und am meisten bevorzugt von mindestens 3 Stunden durchgeführt wird, wobei eine Dauer von 4 oder 5 Stunden am meisten bevorzugt ist.

35 Das Imprägnieren des offenporigen Trägermaterials mit Platinsulfitsäure im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann im Prinzip nach jeder dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten und als geeignet erachteten Methode erfolgen. Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugte Methoden sind das

5 Aufsprühen einer Platinsulfitsäure-Lösung auf das
Trägermaterial, das Eintauchen des Trägermaterials in eine
Platinsulfitsäure-Lösung oder die so genannte Incipient-
Wetness Methode (Porenfüllmethode), bei welcher das
Trägermaterial mit einem seinem Porenvolumen entsprechenden
10 Lösungsvolumen versetzt wird.

Soll das Auftragen der Platinsulfitsäure-Lösung durch
Aufsprühen der Lösung auf das Trägermaterial erfolgen, so kann
gemäß der vorliegenden Erfindung das Aufsprühen durch jede dem
15 Fachmann aus dem Stand der Technik bekannte Sprühmethode
erfolgen.

Ist es vorgesehen, dass das Auftragen der Platinsulfitsäure-
Lösung durch Eintauchen des Trägermaterials in die Lösung
20 erfolgen soll, so erfolgt dies, indem das Trägermaterial in
die Platinsulfitsäure-Lösung erst eingetaucht und danach -
beispielsweise durch Absaugen - von nicht an der
Trägermaterialoberfläche haftender Lösung befreit wird.

25 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist es, dass das
Imprägnieren des Trägermaterials mit Platinsulfitsäure mittels
der Incipient-Wetness-Methode erfolgt. Bei dieser Methode wird
das offenporige Trägermaterial mit einer Lösung des
Imprägnierungsmittels - hier Platinsulfitsäure- beladen, wobei
30 das Volumen der Lösung dem Porenvolumen des Trägermaterials
entspricht, weshalb das Zeolithmaterial nach der Beladung mit
der Lösung äußerlich trocken und damit rieselfähig ist. Die
Incipient-Wetness-Methode ist dem Fachmann auch unter der
Bezeichnung Pore-Filling-Methode bekannt.

35 Bei dem offenporigen Trägermaterial der vorliegenden Erfindung
handelt es sich um jedes Trägermaterial, das dem Fachmann als
für den erfindungsgemäßen Zweck als geeignet bekannt ist.

5 Bevorzugt handelt es sich bei dem offenporigen Trägermaterial um ein anorganisches offenporiges Trägermaterial.

Weiter ist es bevorzugt, dass es sich bei dem offenporigen Trägermaterial um ein Trägermaterial mit monomodaler oder mit
10 polymodaler Porenverteilung handelt.

Entsprechend einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Trägermaterial ein Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titanoxid; γ -
15 α - oder Δ - Aluminiumoxid; Ceroxid; Siliziumoxid; Zinkoxid; Magnesiumoxid; Aluminium-Siliziumoxid; Siliziumcarbid und Magnesiumsilikat oder eine Mischung von zwei oder mehr der vorgenannten Materialien. Ferner kann es bevorzugt sein, dass das Trägermaterial aus einem der vorgenannten Materialien oder
20 Mischungen besteht.

Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorgesehen, dass das Trägermaterial ein Zeolithmaterial ist. Unter einem
25 Zeolithmaterial wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung gemäß einer Definition der International Mineralogical Association (D.S. Coombs et al., Can. Mineralogist, 35, 1997, 1571) eine kristalline Substanz mit einer durch ein Gerüst aus miteinander verbundenen Tetraedern charakterisierte Struktur
30 verstanden. Dabei besteht jedes Tetraeder aus vier Sauerstoffatomen, die ein Zentralatom umgeben, wobei das Gerüst offene Hohlräume in Form von Kanälen und Käfigen enthält, die normalerweise von Wassermolekülen und Extragerüstkationen, welche häufig ausgetauscht werden können,
35 besetzt sind. Die Kanäle des Materials sind dabei groß genug, um Gastverbindungen den Zugang zu erlauben. Bei den hydratisierten Materialien erfolgt die Dehydratisierung meistens bei Temperaturen unterhalb von etwa 400 C° und ist zum größten Teil reversibel.

5

Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorgesehen, dass das Zeolithmaterial ein mikroporöses oder ein mesoporöses Zeolithmaterial ist. Dabei sollen unter den Begriffen 10 „mikroporöses Zeolithmaterial“ und „mesoporöses Zeolithmaterial“ gemäß der Einteilung poröser Festkörper gemäß IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) Zeolithmaterialien verstanden werden, deren Poren einen Durchmesser von kleiner als 2 nm bzw. einen Durchmesser von 2 15 nm bis 50 nm aufweisen.

Das in das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzende Zeolithmaterial kann vorzugsweise einem der nachstehenden Strukturtypen entsprechen: ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, 20 AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EON, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, EZT, FAR, FAU, FER, FRA, GIS, 25 GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, IHW, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LIT, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MOZ, MSE, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, NSI, OBW, OFF, OSI, OSO, OWE, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, 30 RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SGT, SIV, SOD, SOS, SSY, STF, STI, STT, SZR, TER, THO, TON, TSC, TUN, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG und ZON, wobei Zeolithmaterialien vom Strukturtyp Beta (BEA) besonders 35 bevorzugt sind. Die vorstehende Dreibuchstabencode-Nomenklatur entspricht dabei der „IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature“.

5 Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt sind die Mitglieder mesoporöser Zeolithmaterialien der Familie, die in der Literatur unter der Bezeichnung „MCM“ zusammengefasst werden, wobei es sich bei dieser Bezeichnung nicht um einen bestimmten Strukturtypus handelt (vgl. <http://www.iza-structure.org/databases>). Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind mesoporöse Silikate, welche als MCM-41 oder MCM-48 bezeichnet werden. MCM-48 besitzt eine 3D-Struktur aus Mesoporen, wodurch das katalytisch aktive Metall in den Poren besonders leicht zugänglich ist. MCM-41 ist insbesondere bevorzugt und weist eine hexagonale Anordnung von Mesoporen mit einheitlicher Größe auf. Das MCM-41-Zeolithmaterial hat ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von vorzugsweise größer als 100, mehr bevorzugt von größer als 200 und am meisten bevorzugt von größer als 300. Weitere bevorzugte mesoporöse

10 Zeolithmaterialien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind solche, welche in der Literatur als MCM-1, MCM-2, MCM-3, MCM-4, MCM-5, MCM-9, MCM-10, MCM-14, MCM-22, MCM-35, MCM-37, MCM-49, MCM-58, MCM-61, MCM-65 oder MCM-68 bezeichnet werden.

25

Welches Zeolithmaterial in dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzen ist, hängt in erster Linie von dem Anwendungszweck des mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens herzustellenden Katalysators ab. Im Stand der Technik sind eine Vielzahl von Methoden bekannt, um die Eigenschaften von Zeolithmaterialien, beispielsweise den Strukturtyp, den Porendurchmesser, den Kanaldurchmesser, die chemische Zusammensetzung, die Ionenaustauschfähigkeit sowie Aktivierungseigenschaften, auf einen entsprechenden Anwendungszweck hin maßzuschneidern.

30

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Zeolithmaterial kann beispielsweise ein Silikat, ein Aluminiumsilikat, ein Aluminiumphosphat, ein Siliciumaluminiumphosphat, ein Metallaluminiumphosphat, ein

- 5 Metallaluminumphosphosilikat, ein Galliumaluminumsilikat, ein Galliumsilikat, ein Boroaluminumsilikat, ein Borsilikat oder ein Titansilikat sein, wobei Aluminiumsilikate und Titansilikate besonders bevorzugt sind.
- 10 Unter dem Begriff „Aluminumsilikat“ wird gemäß der Definition der International Mineralogical Association (D.S.Coombs et al., Can. Mineralogist, 35, 1997, 1571) eine kristalline Substanz mit Raumnetzstruktur der allgemeinen Formel $M^{n+}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]_xH_2O$ verstanden, die aus $SiO_{4/2}^-$ und $AlO_{4/2}^-$ Tetraeder aufgebaut sind, die durch gemeinsame Sauerstoffatome zu einem regelmäßigen dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Das Atomverhältnis von $Si/Al=y/x$ beträgt immer größer/gleich 1 gemäß der sogenannten „Löwenstein-Regel“, die das benachbarte Auftreten zweier benachbarter negativ geladener $AlO_{4/2}^-$ -Tetraeder verbietet. Dabei stehen bei einem geringen Si/Al -Atomverhältnis zwar mehr Austauschplätze für Metalle zur Verfügung, der Zeolith wird jedoch zunehmend thermisch instabiler.
- 20 25 Die oben genannten Zeolithmaterialien können im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl in der Alkali-Form, beispielsweise in der Na- und/oder K-Form, als auch in der Erdalkali-Form, Ammonium-Form oder in der H-Form in das Verfahren eingesetzt werden. Darüber hinaus ist es auch möglich, dass Zeolithmaterial in einer Misch-Form einzusetzen.
- 30 35 Entsprechend einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorgesehen sein, dass zwischen Schritt a) und Schritt b) ein Trocknungsschritt erfolgt.

Der Trocknungsschritt wird zwischen dem Imprägnieren und dem Kalzinieren durchgeführt. Die Trocknungstemperatur liegt bevorzugt zwischen 25 °C und 250 °C, mehr bevorzugt zwischen

- 5 50 °C und 200 °C, weiter bevorzugt zwischen 100 °C und 180 °C und besonders bevorzugt bei 120 °C.

Getrocknet wird bevorzugt über einen Zeitraum von mehr als 1 min, mehr bevorzugt über einen Zeitraum von mehr als 1 h, 10 weiter bevorzugt über einen Zeitraum von mehr als 5 h und noch mehr bevorzugt über einen Zeitraum von mehr als 12 h, wobei eine Trocknungszeit von 10 h besonders bevorzugt sein kann. In diesem Zusammenhang kann es überdies vorteilhaft sein, wenn die Dauer des Trocknungsschritts einen Zeitraum von 48 h nicht 15 überschreitet, bevorzugt einen Zeitraum von 24 h nicht überschreitet.

Unter dem Begriff „Kalzinieren“ wird allgemein ein Erhitzen bei hohen Temperaturen verstanden mit dem Ziel, das behandelte 20 Material oder eine Komponente davon beispielsweise stofflich oder strukturell zu verändern. Durch eine Kalzinierung kann beispielsweise ein thermischer Abbau, ein Phasenübergang oder die Entfernung von flüchtigen Substanzen erzielt werden.

25 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Kalzinierung bevorzugt in einem Temperaturbereich von 300 °C bis 1200 °C durchgeführt, mehr bevorzugt in einem Temperaturbereich von 300 °C bis 1000 °C, weiter bevorzugt in einem Temperaturbereich von 400 °C bis 950 °C, besonders bevorzugt 30 in einem Temperaturbereich von 700 bis 900 °C und am meisten bevorzugt in einem Temperaturbereich von 730 °C bis 900 °C.

Es ist überdies besonders bevorzugt, dass die Kalzinierung bei einer Temperatur von zumindest 750 °C durchgeführt wird. Bei 35 einer Kalzinierung bei einer Temperatur von zumindest 750 °C können mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens geträgerzte Platinatkatalysatoren erhalten werden, die trotz hoher Platinbeladung von beispielsweise 3 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Platins und des offenporigen Trägermaterials

- 5 weitgehend frei von Schwefel sind. So können mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens beispielsweise Platinenkatalysatoren hergestellt werden, die 1 bis 5 Gew.-% Platin enthalten bezogen auf das Gewicht des Platins und des Trägermaterials und einen Schwefelgehalt von kleiner 0,004
- 10 Gew.-% aufweisen bezogen auf das Gewicht des Platins und des Trägermaterials. Ein geringer Gehalt an Schwefel ist besonders vorteilhaft, da Schwefel insbesondere bezüglich Edelmetalle als Katalysatorgift wirkt.
- 15 Die Aufheizrate bei der Kalzinierung liegt bevorzugt bei 0,5 °C/min bis 5 °C/min, mehr bevorzugt bei 1 °C/min bis 4 °C/min und besonders bevorzugt bei 2 °C/min.

Die Dauer der Kalzinierung bei maximaler Temperatur liegt

20 bevorzugt in einem Bereich von 1 min bis 48 h, mehr bevorzugt in einem Bereich von 30 min bis 12 h und besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 h und 7 h, wobei eine Kalzinierdauer von 5 h oder 6 h besonders bevorzugt ist.

25 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Kalzinierung unter einem Schutzgas durchgeführt. Unter Schutzgas werden dabei Gase oder Gasgemische verstanden, die als inerte schützende Atmosphäre verwendet werden können, beispielsweise zur Vermeidung unerwünschter chemischer Reaktionen. Im Rahmen

30 der vorliegenden Erfindung können als Schutzgas insbesondere die Edelgase Helium, Neon, Argon, Krypton oder Xenon eingesetzt werden oder Gemische von zwei oder mehr der vorgenannten, wobei Argon als Schutzgas besonders bevorzugt ist. Neben den Edelgasen oder zusätzlich zu diesen kann

35 beispielsweise auch Stickstoff als Schutzgas eingesetzt werden.

Ein typisches, durch die vorliegende Erfindung bereitgestelltes Verfahren, umfasst die Schritte:

5

- a) Imprägnieren eines offenporigen Trägermaterials, insbesondere eines Zeolithmaterials, insbesondere eines Zeolithmaterials vom Strukturtyp BEA oder eines Zeolithmaterials aus der MCM-Familie, vorzugsweise eines Aluminiumsilikat- oder eines Titansilikat-Zeolithmaterials, mit Platinsulfitsäure, insbesondere mit einer Platinsulfitsäure-Lösung, vorzugsweise nach der Incipient-Wetness-Methode;
- 10 b) Kalzinieren, vorzugsweise bei einer Temperatur oberhalb von 750 °C, des imprägnierten Trägermaterials unter Schutzgas, vorzugsweise unter Argon;
- 15 c) gegebenenfalls Überführen der Platinkomponente der kalzinierten Platinsulfitsäure in die Oxidationsstufe 0, bevorzugt durch Reduktion mittels Wasserstoff, vorzugsweise bei einer Temperatur von zumindest 100 °C.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner eine Katalysator-
25 Vorstufe oder einen Katalysator, erhältlich gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren. Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können geträgerte Platinkatalysatoren erhalten werden, die sich im Vergleich zu den entsprechenden im Stand der Technik bekannten Platinkatalysatoren durch eine erhöhte
30 Aktivität sowie durch eine erhöhte thermische Alterungsbeständigkeit auszeichnen, bzw. Katalysator-Vorstufen erhalten, die zu Platinkatalysatoren mit den genannten Vorteilen umgesetzt werden können.

35 Im speziellen betrifft die vorliegende Erfindung eine Katalysator-Vorstufe, erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte:

- 5 a) Imprägnieren eines offenporigen Trägermaterials, insbesondere eines Zeolithmaterials, vorzugsweise eines Zeolithmaterials vom Strukturtyp BEA oder eines Zeolithmaterials aus der MCM-Familie, mit Platinsulfitsäure nach der Incipient-Wetness-Methode;
- 10 b) Trocknen des imprägnierten Trägermaterials über einen Zeitraum von 12 h bei einer Temperatur von 120 °C;
- 15 c) Kalzinieren des imprägnierten und getrockneten Trägermaterials über einen Zeitraum von 5 h bei 790 °C unter Argon.

Im speziellen betrifft die vorliegende Erfindung darüber hinaus einen geträgerten Pt-Katalysator, erhältlich durch ein 20 Verfahren umfassend die Schritte:

- a) Imprägnieren eines offenporigen Trägermaterials, insbesondere eines Zeolithmaterials, vorzugsweise eines Zeolithmaterials vom Strukturtyp BEA oder eines Zeolithmaterials aus der MCM-Familie, mit Platinsulfitsäure nach der Incipient-Wetness-Methode;
- 25 b) Trocknen des imprägnierten Trägermaterials über einen Zeitraum von 12 h bei einer Temperatur von 120 °C;
- 30 c) Kalzinieren des imprägnierten und getrockneten Trägermaterials über einen Zeitraum von 5 h bei 790 °C unter Argon;
- 35 d) Überführen der Platinkomponente der kalzinierten Platinsulfitsäure in die Oxidationsstufe 0 durch Reduzieren der Platinkomponente mittels eines Gases bestehend aus 5 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff über einen Zeitraum von 5 h bei einer Temperatur von 300 °C.

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner einen Katalysator, umfassend ein offenporiges Trägermaterial, bei dem es sich bevorzugt um ein Zeolithmaterial handelt, sowie Platin der Oxidationsstufe 0, wobei das XRD-Spektrum des Katalysators 10 frei von Signalen elementaren Platins ist. Derartige Katalysatoren können mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden. Es wird vermutet, dass das XRD-Spektrum des Katalysators frei von Pt-Signalen ist, da die äußere Oberfläche des Trägermaterials im Wesentlichen frei oder 15 vollständig frei von Metallpartikel einer Größe ist, die Röntgenstrahlung entsprechend dem Beugungsmuster des Platins beugen können.

Das Zeolithmaterial des erfindungsgemäßen Katalysators kann 20 gemäß einer Definition der International Mineralogical Association (D.S. Coombs et al., Can. Mineralogist, 35, 1997, 1571) eine kristalline Substanz mit einer durch ein Gerüst aus miteinander verbundenen Tetraedern charakterisierte Struktur verstanden. Dabei besteht jedes Tetraeder aus vier 25 Sauerstoffatomen, die ein Zentralatom umgeben, wobei das Gerüst offene Hohlräume in Form von Kanälen und Käfigen enthält, die normalerweise von Wassermolekülen und Extragerüstkationen, welche häufig ausgetauscht werden können, besetzt sind. Die Kanäle des Materials sind dabei groß genug, 30 um Gastverbindungen den Zugang zu erlauben. Bei den hydratisierten Materialien erfolgt die Dehydratisierung meistens bei Temperaturen unterhalb von etwa 400 C° und ist zum größten Teil reversibel.

35 Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators ist es vorgesehen, dass das Zeolithmaterial ein mikroporöses oder ein mesoporöses Zeolithmaterial ist. Dabei sollen unter den Begriffen „mikroporöses Zeolithmaterial“ und „mesoporöses

5 Zeolithmaterial“ gemäß der Einteilung poröser Festkörper gemäß IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) Zeolithmaterialien verstanden werden, deren Poren einen Durchmesser von kleiner als 2 nm bzw. einen Durchmesser von 2 nm bis 50 nm aufweisen.

10

Das Zeolithmaterial des erfindungsgemäßen Katalysators kann vorzugsweise einem der nachstehenden Strukturtypen entsprechen: ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EON, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, EZT, FAR, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, IHW, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWF, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LIT, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MOZ, MSE, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, NSI, OBW, OFF, OSI, OSO, OWE, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SGT, SIV, SOD, SOS, SSY, STF, STI, STT, SZR, TER, THO, TON, TSC, TUN, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG und ZON, wobei Zeolithmaterialien vom Strukturtyp Beta (BEA) besonders bevorzugt sind. Die vorstehende Dreibuchstabencode-Nomenklatur entspricht dabei der „IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature“.

Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt sind die Mitglieder mesoporöser Zeolithmaterialien der Familie, die in der Literatur unter der Bezeichnung „MCM“ zusammengefasst werden, wobei es sich bei dieser Bezeichnung nicht um einen bestimmten Strukturtypus handelt (vgl. <http://www.iza-structure.org/databases>). Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind mesoporöse Silikate, welche als MCM-41 oder MCM-48

5 bezeichnet werden. MCM-48 besitzt eine 3D-Struktur aus Mesoporen, wodurch das katalytisch aktive Metall in den Poren besonders leicht zugänglich ist. MCM-41 ist insbesondere bevorzugt und weist eine hexagonale Anordnung von Mesoporen mit einheitlicher Größe auf. Das MCM-41-Zeolithmaterial hat
10 ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von vorzugsweise größer als 100, mehr bevorzugt von größer als 200 und am meisten bevorzugt von größer als 300. Weitere bevorzugte mesoporöse Zeolithmaterialien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind solche, welche in der Literatur
15 als MCM-1, MCM-2, MCM-3, MCM-4, MCM-5, MCM-9, MCM-10, MCM-14, MCM-22, MCM-35, MCM-37, MCM-49, MCM-58, MCM-61, MCM-65 oder MCM-68 bezeichnet werden.

Welches Zeolithmaterial in dem erfindungsgemäßen Katalysator
20 enthalten ist, hängt in erster Linie von dem Einsatzzweck des erfindungsgemäßen Katalysators ab. Im Stand der Technik sind eine Vielzahl von Methoden bekannt, um die Eigenschaften von Zeolithmaterialien, beispielsweise den Strukturtyp, den Porendurchmesser, den Kanaldurchmesser, die chemische
25 Zusammensetzung, die Ionenaustauschfähigkeit sowie Aktivierungseigenschaften, auf einen entsprechenden Anwendungszweck hin maßzuschneidern.

Das Zeolithmaterial des erfindungsgemäßen Katalysators kann
30 beispielsweise ein Silikat, ein Aluminiumsilikat, ein Aluminiumphosphat, ein Siliciumaluminiumphosphat, ein Metallaluminiumphosphat, ein Metallaluminiumphosphosilikat, ein Galliumaluminiumsilikat, ein Galliumsilikat, ein Boroaluminiumsilikat, ein Borsilikat oder ein Titansilikat
35 sein, wobei Aluminiumsilikate und Titansilikate besonders bevorzugt sind.

Unter dem Begriff „Aluminiumsilikat“ wird gemäß der Definition der International Mineralogical Association (D.S.Coombs et

5 al., Can. Mineralogist, 35, 1997, 1571) eine kristalline Substanz mit Raumnetzstruktur der allgemeinen Formel $M^{n+}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]_xH_2O$ verstanden, die aus $SiO_{4/2-}$ und $AlO_{4/2-}$ Tetraeder aufgebaut sind, die durch gemeinsame Sauerstoffatome zu einem regelmäßigen dreidimensionalen Netzwerk verknüpft .
10 sind. Das Atomverhältnis von $Si/Al=y/x$ beträgt immer größer/gleich 1 gemäß der sogenannten „Löwenstein-Regel“, die das benachbarte Auftreten zweier benachbarter negativ geladener $AlO_{4/2-}$ -Tetraeder verbietet. Dabei stehen bei einem geringen Si/Al -Atomverhältnis zwar mehr Austauschplätze für
15 Metalle zur Verfügung, der Zeolith wird jedoch zunehmend thermisch instabiler.

Die oben genannten Zeolithmaterialien können in dem erfindungsgemäßen Katalysator sowohl in der Alkali-Form, 20 beispielsweise in der Na- und/oder K-Form, als auch in der Erdalkali-Form, Ammonium-Form oder in der H-Form vorliegen. Darüber hinaus ist es auch möglich, dass das Zeolithmaterial in einer Misch-Form vorliegt, beispielsweise in einer Alkali-/Erdalkali-Mischform.

25 Entsprechend einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators ist es vorgesehen, dass der Katalysator 1 bis 10 Gew.-% Platin umfasst bezogen auf das Gewicht des Platins und des Trägermaterials. Es konnte
30 festgestellt werden, dass mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens geträgerte Platinkatalysatoren erhältlich sind, deren XRD-Spektren trotz verhältnismäßig hoher Platinbeladung frei von Signalen des Platins sind und die trotz verhältnismäßig hoher Platinbeladung eine hohe thermische
35 Alterungsbeständigkeit aufweisen. Überdies kann es in diesem Zusammenhang gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators vorgesehen sein, dass der Katalysator 1 bis 10 Gew.-% Platin umfasst bezogen auf das Gewicht des Platins und des Trägermaterials, bevorzugter 2 bis

5 5 Gew.-%, weiter bevorzugt 2,2 bis 4,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 3,5 Gew.-% und am meisten bevorzugt 3 Gew.-%.

10 Entsprechend einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators ist es vorgesehen, dass der Katalysator frei von weiteren Metallen der Oxidationsstufe 0 ist.

15 Wie bereits vorstehend ausgeführt, ist gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators das Trägermaterial ein Zeolithmaterial vom Strukturtyp Beta oder ein Zeolithmaterial aus der MCM-Familie.

20 Ferner kann es gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators vorgesehen sein, dass die BET-Oberfläche des Zeolithmaterials 100 bis 1500 m²/g beträgt, bevorzugt 150 bis 1000 m²/g und mehr bevorzugt 200 bis 600 m²/g. Die BET-Oberfläche ist dabei nach der Ein-Punkt-Methode durch Adsorption von Stickstoff nach DIN 66132 zu bestimmen.

25 25 Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators kann es vorgesehen sein, dass der Katalysator als Pulver, als Formkörper oder als Monolith ausgebildet ist. Bevorzugte Formkörper sind beispielsweise 30 Kugeln, Ringe, Zylinder, Lochzylinder, Triloben oder Kegel und ein bevorzugter Monolith ist beispielsweise ein Wabenkörper.

35 Unter der Dispersion eines geträgerten Metallkatalysators wird das Verhältnis der Anzahl aller Oberflächenmetallatome aller Metallpartikel eines Trägers zu der Gesamtzahl aller Metallatome der Metallpartikel verstanden. Im Allgemeinen ist es bevorzugt, wenn der Dispersionswert verhältnismäßig hoch ist, da in diesem Fall möglichst viele Metallatome für eine katalytische Reaktion frei zugänglich sind. Das heißt, dass

- 5 bei einem verhältnismäßig hohen Dispersionswert eines geträgerten Metallkatalysators eine bestimmte katalytische Aktivität desselben mit einer verhältnismäßig geringen Menge an eingesetztem Metall erreicht werden kann. Entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des
- 10 erfindungsgemäßen Katalysators beträgt die Dispersion der Platinpartikel 50 bis 100 %, vorzugsweise 55 bis 90 %, weiter vorzugsweise 60 bis 90 %, besonders bevorzugt 75 bis 85 %. Dabei sind die Werte der Dispersion mittels Wasserstoff gemäß DIN 66136-2 zu bestimmen.
- 15 Grundsätzlich ist es vorteilhaft, wenn das Platin in dem erfindungsgemäßen Katalysator in möglichst kleinen Partikeln vorliegt, da die Platinpartikel dann einen sehr hohen Dispersionsgrad aufweisen. Ein günstiger mittlerer
- 20 Partikeldurchmesser hängt aber auch von der Anwendung ab, in welcher der Katalysator eingesetzt werden soll, sowie von der Porenverteilung und insbesondere der Porenradien und Kanalradien des Trägermaterials. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators weisen die
- 25 Metallpartikel einen mittleren Durchmesser auf, der kleiner ist als der Porendurchmesser und der größer ist als der Kanaldurchmesser des Trägermaterials. Dadurch werden die Metallpartikel in dem Trägermaterial mechanisch gefangen, was zu einer hohen thermischen Alterungsbeständigkeit des
- 30 erfindungsgemäßen Katalysators führt. Beispielsweise weisen die Metallpartikel einen mittleren Durchmesser von 0,5 bis 5 nm auf, bevorzugt einen mittleren Durchmesser von 0,5 bis 4 nm, mehr bevorzugt einen mittleren Durchmesser von 0,5 bis 3 nm und besonders bevorzugt einen mittleren Durchmesser von 0,5 bis 2 nm. Der mittlere Partikeldurchmesser ist vorzugsweise durch Aufschluss des Trägermaterials und Vermessung der verbleibenden Pt-Partikel mittels Transmission Electron
- 35 Microscopie (TEM) zu bestimmen.

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines erfindungsgemäßen Katalysators in einem Katalyseprozess, der oberhalb einer Temperatur von 700 °C durchgeführt wird.

10 Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung ist der Katalyseprozess eine Reinigung von Industrie- oder Fahrzeugabgasen, wie vorzugsweise Auto-, Schiff-, Zugabgasen etc.

5

Die nachfolgenden Beispiele dienen im Zusammenhang mit der Zeichnung der Erläuterung der Erfindung. Es zeigen:

Fig. 1: XRD-Spektrum eines gemäß des erfindungsgemäß 10 Verfahrens hergestellten ersten erfindungsgemäß Katalysators (1) sowie eines ersten Vergleichskatalysators (2);

Fig. 2: Propan-Umsatz des ersten Katalysators (Quadrate), des 15 ersten Katalysators nach Alterung (Kreise) und des ersten Vergleichskatalysators (Dreiecke) in der Aufheizphase in Abhängigkeit von der Temperatur;

Fig. 3: Propan-Umsatz des ersten Katalysators (Quadrate) und 20 des ersten Vergleichskatalysators (Dreiecke) in der Temperaturhaltephase (550 °C) in Abhängigkeit von der Zeit;

Fig. 4: Propan-Umsatz des ersten Katalysators (Quadrate) und 25 des ersten Vergleichskatalysators (Dreiecke) in der Abkühlphase in Abhängigkeit von der Temperatur;

Fig. 5: XRD-Spektren (ausschnittsweise) eines gemäß des erfindungsgemäß Verfahrens hergestellten zweiten erfindungsgemäß Katalysators (11) sowie eines zweiten (13) und dritten (12) Vergleichskatalysators; 30

5 Fig. 6: Propan-Umsatz des zweiten erfindungsgemäßen
Katalysators (11), des zweiten Vergleichskatalysators
(13) und des dritten Vergleichskatalysators (12) in
der Aufheizphase in Abhängigkeit von der Temperatur.

10 Beispiel 1:

Ein pulvriges Aluminiumsilikat-Zeolithmaterial (20 g) vom
Strukturtyp Beta (BEA) in der H-Form mit einem Si/Al2-
Atomverhältnis von 35 wurde mit 21,9 ml einer wässrigen
15 Platinulfitsäure-Lösung enthalten 3,2 Gew.-% Pt (berechnet
als Metall) mittels der Incipient-Wetness-Methode imprägniert.
Die Wasseraufnahme von getrocknetem BEA ist (bei 120 °C über
Nacht) 9,2 g H₂O/10g BEA. Zu der PSA-Lösung wurden 12,96 g H₂O
gegeben. Die Lösung hatte eine Pt-Konzentration von 3,2 Gew.-%
20 (mit dieser Lösung wurde die Imprägnierung durchgeführt).

Nach der Imprägnierung wurde das Zeolithmaterial über Nacht
bei einer Temperatur von 120 °C getrocknet.

25 Nach dem Trocknen wurde das imprägnierte Zeolithmaterial unter
einer Argonatmosphäre über einen Zeitraum von 5 h bei einer
Temperatur von 770 °C kalziniert. Die Aufheizrate betrug 2
°C/min und der Argon-Volumenstrom während der Aufheiz- und
Kalzinierphase betrug 2 l/min.

30 Nach dem Kalzinieren wurde das mit Platin beladene
Zeolithmaterial bei einer Temperatur von 300 °C mittels eines
Gases enthaltend 5 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff (2 l/min)
über einen Zeitraum von 5 h reduziert. Die Aufheizrate betrug
35 2 °C/min.

Beispiel 2:

- 5 Der gemäß Beispiel 1 erhaltene Katalysator wurde zur Alterung für einen Zeitraum von 10 h bei einer Temperatur von 650 °C an der Luft kalziniert (Aufheizrate: 10 °C/min).

Vergleichsbeispiel 1:

10

Es wurde ein Katalysator anlog dem Beispiel 1 hergestellt, mit dem einzigen Unterschied, dass das Kalzinieren an Luft erfolgte.

15 XRD-Messung 1:

Der gemäß Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 hergestellte Katalysator wurde röntgendiffraktometrisch vermessen. Die gemessenen XRD-Spektren sind in der Figur 1 abgebildet, wobei 20 das Spektrum des Beispiels 1 und des Vergleichsbeispiels 1 mit den Bezugszeichen 1 bzw. 2 belegt sind.

Das XRD-Spektrum des gemäß Beispiel 1 (Kalzinierung unter Argon) hergestellten Katalysators zeigt keine Pt-Signale, 25 wohingegen das XRD-Spektrum des gemäß Vergleichsbeispiel 1 (Kalzinierung an der Luft) hergestellten Katalysators deutliche Pt-Signale zeigt. Und zwar ist das Signal bei einem 2 theta-Wert von ungefähr 40 ° der Pt(110)-Reflex (110 sind die Millerschen-Indizes), das Signal bei einem 2 theta-Wert 30 von ungefähr 46,5 ° der Pt(200)-Reflex.

Das Fehlen der Pt-Reflexe bei dem Katalysator gemäß Beispiel 1 ist ein Indiz dafür, dass trotz der verhältnismäßig hohen Kalzinierungstemperatur keine größeren Platincluster auf der 35 äußeren Oberfläche des Zeolithmaterials entstanden sind und sich das Platin in hochdisperser Form überwiegend in dem Zeolithmaterial befindet.

Elementaranalyse:

5

- Im Rahmen einer durchgeföhrten Elementaranalyse wurde festgestellt, dass der Katalysator gemäß Beispiel 1 einen Anteil an Schwefel von kleiner als 0,004 Gew.-% aufweist, während der gemäß Vergleichsbeispiel 1 hergestellte
- 10 Katalysator einen Anteil an Schwefel von 0,155 Gew.-% aufweist.

Aktivitätstest 1:

- 15 Die gemäß der Beispiele 1 und 2 sowie der gemäß des Vergleichsbeispiels 1 hergestellte Katalysator wurde einer Umsetzung von Propan als Aktivitätstest unter den nachstehenden Testbedingungen unterworfen.

- 20 Testbedingungen:

Partikelgröße:	0,5-1,25 mm
Temperaturprofil:	Raumtemperatur (RT) → 550 °C (5 h) → RT
Aufheizrate:	10 °C/min
25 Abkühlrate:	20 °C/min
CO-Konzentration:	800 ppm
Propan-Konzentration:	200 ppm
Gasraumgeschwindigkeit (GHSV):	100 000 h ⁻¹
Einwaage:	7 g
30 Katalysator-Volumen:	14 ml

- Figur 2 zeigt die Kurvenverläufe der gemessenen Propan-Umsätze in der Aufheizphase in Abhängigkeit von der Temperatur, Figur 3 die Kurvenverläufe der Propan-Umsätze während der
- 35 Temperaturhaltephase in Abhängigkeit von der Zeit und Figur 4 zeigt die Kurvenverläufe der Propan-Umsätze in der Abkühlphase in Abhängigkeit von der Temperatur, wobei die Kurvenverläufe der Katalysatoren der Beispiele 1 und 2 und des

- 5 Vergleichsspiels 1 durch Quadrate, Kreise bzw. Dreiecke gekennzeichnet sind.

In der Aufheizphase zeigen die beiden Katalysatoren gemäß Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 die gleiche Aktivität und 10 erreichen einen Umsatz von circa 95 % (Figur 2). Während der Temperaturhaltephase verringert sich die Aktivität des an Luft kalzinierten Katalysators gemäß Vergleichsbeispiel 1 deutlich, wohingegen der gemäß Beispiel 1 unter Argon kalzinierte Katalysator über die gesamte Temperaturhaltephase hinweg 15 nahezu die gleiche Aktivität zeigt (Figur 3). In der Abkühlphase zeigt der Katalysator gemäß Beispiel 1 gegenüber dem des Vergleichsbeispiels 1 ebenfalls eine erhöhte Aktivität (Figur 4). Die Kurvenverläufe für den Katalysator gemäß Beispiel 1 sind in der Aufheiz- und der Abkühlphase nahezu 20 identisch (Figuren 2 und 4).

Der thermisch gealterte Katalysator gemäß Beispiel 2 zeigt 25 eine deutlich verringerte Aktivität im Bereich niedrigerer Temperaturen, erreicht aber den Umsatz des nicht gealterten Katalysators gemäß Beispiel 1 bei einer Temperatur von 550 °C (Figur 2). Die

Vergleichsbeispiel 2:

30 20 g pulvriges Aluminiumsilikat-Zeolithmaterial vom Strukturtyp MFI (ZSM-5) in der Ammonium-Form mit einem Si/Al-Atomverhältnis von 27 wurden mit 3 Gew.-% Platin (berechnet als Metall und bezogen auf das Gewicht des Zeolithmaterials und des Platins) in Form von $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ mittels der 35 Incipient-Wetness-Methode imprägniert.

Nach der Imprägnierung wurde das Zeolithmaterial über Nacht bei einer Temperatur von 120 °C getrocknet.

- 5 Nach dem Trocknen wurde das imprägnierte Zeolithmaterial unter einer Argonatmosphäre über einen Zeitraum von 5 h bei einer Temperatur von 790 °C kalziniert. Die Aufheizrate von Raumtemperatur auf 300 °C betrug 0,3 °C/min, die Aufheizrate von 300 °C auf 790 °C betrug 4 °C/min und der Argon-
10 Volumenstrom während der Aufheiz- und Kalzinierphase betrug 2 l/min. Die Zersetzung des $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ verläuft reduktiv, so dass bei der Kalzinierung Pt der Oxidationsstufe 0 entsteht.

Vergleichsbeispiel 3:

- 15 Es wurde ein Katalysator anlog dem Vergleichsbeispiel 2 hergestellt, mit dem einzigen Unterschied, dass als Zeolithmaterial ein pulvriges Aluminiumsilikat-Zeolithmaterial vom Strukturtyp Beta (BEA) in der H-Form mit einem Si/Al2-
20 Atomverhältnis von 35 eingesetzt wurde.

Beispiel 3:

- Es wurde ein Katalysator anlog dem Vergleichsbeispiel 2 hergestellt, mit den Unterschieden, dass als Zeolithmaterial ein pulvriges Aluminiumsilikat-Zeolithmaterial vom Strukturtyp Beta (BEA) in der H-Form mit einem Si/Al2-Atomverhältnis von 35 eingesetzt wurde, dass die Aufheizrate von Raumtemperatur auf 790 °C 2 °C/min betrug und dass nach dem Kalzinieren das 25 mit Platin beladene Zeolithmaterial bei einer Temperatur von 300 °C mittels eines Gases enthaltend 5 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff (2 l/min) über einen Zeitraum von 5 h reduziert 30 wurde. Die Aufheizrate betrug 2 °C/min.

35 XRD-Messung 2:

Der gemäß Beispiel 3 und die gemäß der Vergleichsbeispiele 2 und 3 hergestellten Katalysatoren wurden röntgendiffraktometrisch vermessen. Die gemessenen XRD-

5 Spektren sind in der Figur 5 ausschnittsweise abgebildet, wobei das Spektrum des Beispiels 3 und der Vergleichsbeispiele 2 und 3 mit den Bezugszeichen 11, 13 bzw. 12 belegt sind.

Das XRD-Spektrum des gemäß Beispiel 3 hergestellten Katalysators zeigt keine Pt-Reflexe bei einem 2 theta-Wert von ungefähr 40 °, wohingegen die XRD-Spektren der gemäß der Vergleichsbeispiele 2 und 3 hergestellten Katalysatoren deutliche Pt-Reflexe zeigen. Und zwar ist das Signal bei einem 2 theta-Wert von ungefähr 40 ° der Pt(110)-Reflex.

15 Das Fehlen der Pt-Reflexe bei dem Katalysator gemäß Beispiel 3 ist ein Indiz dafür, dass keine größeren Platinpartikel auf der äußeren Oberfläche des Zeolithmaterials entstanden sind und sich das Platin in hochdisperser Form überwiegend in dem 20 Zeolithmaterial befindet.

Aktivitätstest 2:

Der gemäß Beispiel 3 sowie die gemäß der Vergleichsbeispiele 25 und 3 hergestellten Katalysatoren wurden einer Umsetzung von Propan als Aktivitätstest unter den nachstehenden Testbedingungen unterworfen.

Testbedingungen:

30 Partikelgröße:	0,5-1,25 mm
Temperaturprofil:	Raumtemperatur (RT) → 550 °C
Aufheizrate:	10 °C/min
CO-Konzentration:	800 ppm
Propan-Konzentration:	200 ppm
35 Gasraumgeschwindigkeit (GHSV):	100 000 h ⁻¹
Einwaage:	7 g
Katalysator-Volumen:	14 ml

5 Figur 6 zeigt die Kurvenverläufe der gemessenen Propan-Umsätze in der Aufheizphase in Abhängigkeit von der Temperatur, wobei der Kurvenverlauf des Katalysators gemäß Beispiel 3 sowie die gemäß der Vergleichsbeispiele 2 und 3 mit den Bezugszeichen 11, 13 bzw. 12 belegt sind. Der Aktivitätstest zeigt deutlich
10 die erhöhte Aktivität des mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten erfindungsgemäßen Katalysators.

Die LO-Temperaturen, bei welcher 50 % des eingesetzten Propans umgesetzt wird, betragen für den gemäß Beispiel 3
15 hergestellten Katalysator 243 °C und für die gemäß der Vergleichsbeispiele 2 und 3 hergestellten Katalysatoren 498 °C bzw. 356 °C.

5

Patentansprüche

1. Verfahren, umfassend die Schritte:

10 a) Imprägnieren eines offenporigen Trägermaterials mit Platinsulfitsäure;

b) Kalzinieren des imprägnierten Trägermaterials unter einem Schutzgas.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ferner den Schritt umfasst:

Überführen der Platinkomponente der kalzinierten
20 Platinsulfitsäure in die Oxidationsstufe 0.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Überführen der Platinkomponente der kalzinierten Platinsulfitsäure in die Oxidationsstufe 0 bei einer
25 Temperatur von zumindest 100 °C erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Überführen der Platinkomponente der kalzinierten Platinsulfitsäure in die Oxidationsstufe 0 mittels
30 Wasserstoff erfolgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte des Kalzinierens des imprägnierten Trägermaterials unter Schutzgas und des
35 Überführens der Platinkomponente der kalzinierten Platinsulfitsäure in die Oxidationsstufe 0 mehrmals durchgeführt werden.

- 5 6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Imprägnieren mittels der Incipient-Wetness-Methode erfolgt.
- 10 7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein anorganisches Trägermaterial ist.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein Material umfasst ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titanoxid; γ -, θ - oder Δ -Aluminiumoxid; Ceroxid; Siliziumoxid; Zinkoxid; Magnesiumoxid; Aluminium-Siliziumoxid; Siliziumcarbid und Magnesiumsilikat oder eine Mischung von zwei oder mehr der vorgenannten Materialien.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein Zeolithmaterial ist.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Zeolithmaterial ein mikroporöses oder ein mesoporöses Zeolithmaterial ist.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Zeolithmaterial ein Zeolithmaterial vom Strukturtyp Beta ist.
- 35 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Zeolithmaterial ein Zeolithmaterial aus der MCM-Familie ist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Zeolithmaterial ein Aluminiumsilikat oder ein Titansilikat ist.

5

14. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Schritt a) und Schritt b) ein Trocknungsschritt erfolgt.

10 15. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Kalzinieren bei einer Temperatur von zumindest 750 °C erfolgt.

16. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch
-15 gekennzeichnet, dass das Schutzgas Argon ist.

17. Katalysator-Vorstufe oder Katalysator, erhältlich nach
einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16.

20 18. Katalysator, umfassend ein offenporiges Trägermaterial
sowie Platin der Oxidationsstufe 0, dadurch gekennzeichnet,
dass das XRD-Spektrum des Katalysators frei von Signalen
elementaren Platins ist.

25 19. Katalysator nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass
der Katalysator 1 bis 5 Gew.-% Platin umfasst.

20. Katalysator nach Anspruch 18 oder 19, dadurch
gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein Zeolithmaterial
30 vom Strukturtyp Beta ist.

21. Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 17
bis 20 in einem Katalyseprozess, der oberhalb einer
Temperatur von 700 °C durchgeführt wird.

35

22. Verwendung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass
der Katalyseprozess eine Reinigung von Industrie- oder
Fahrzeugabgasen ist.

1 / 6

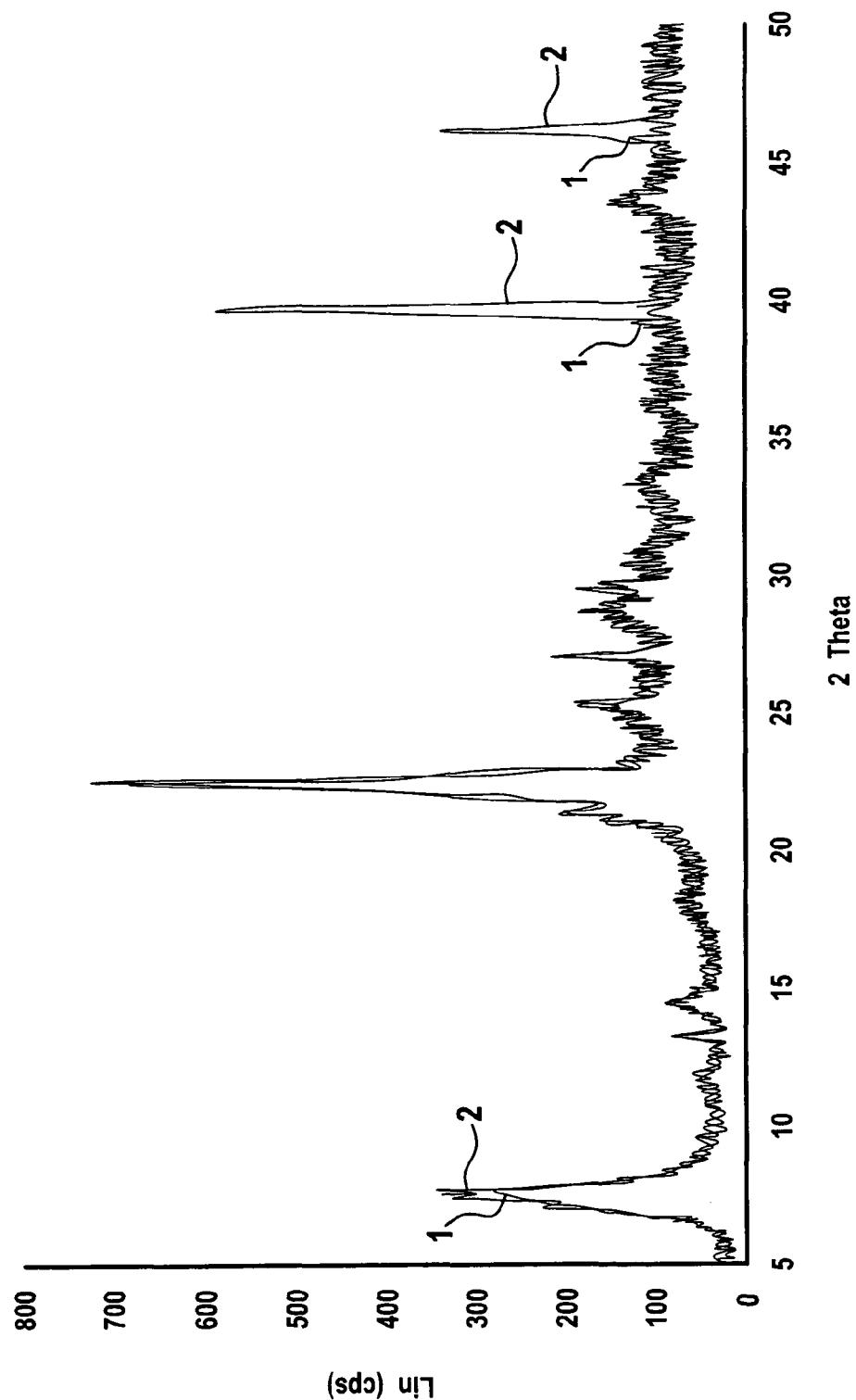


Fig. 1

2 / 6

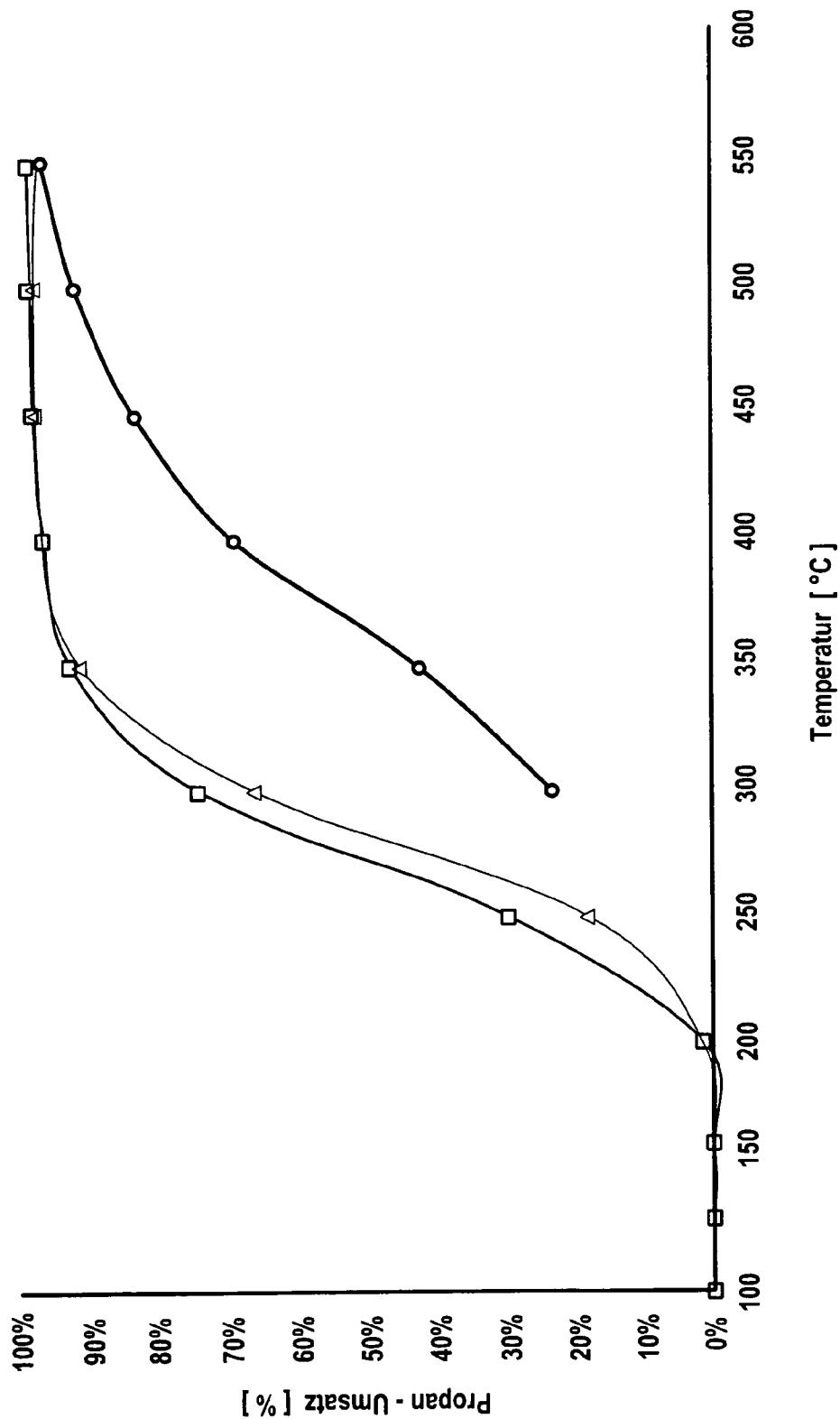


Fig. 2

3 / 6

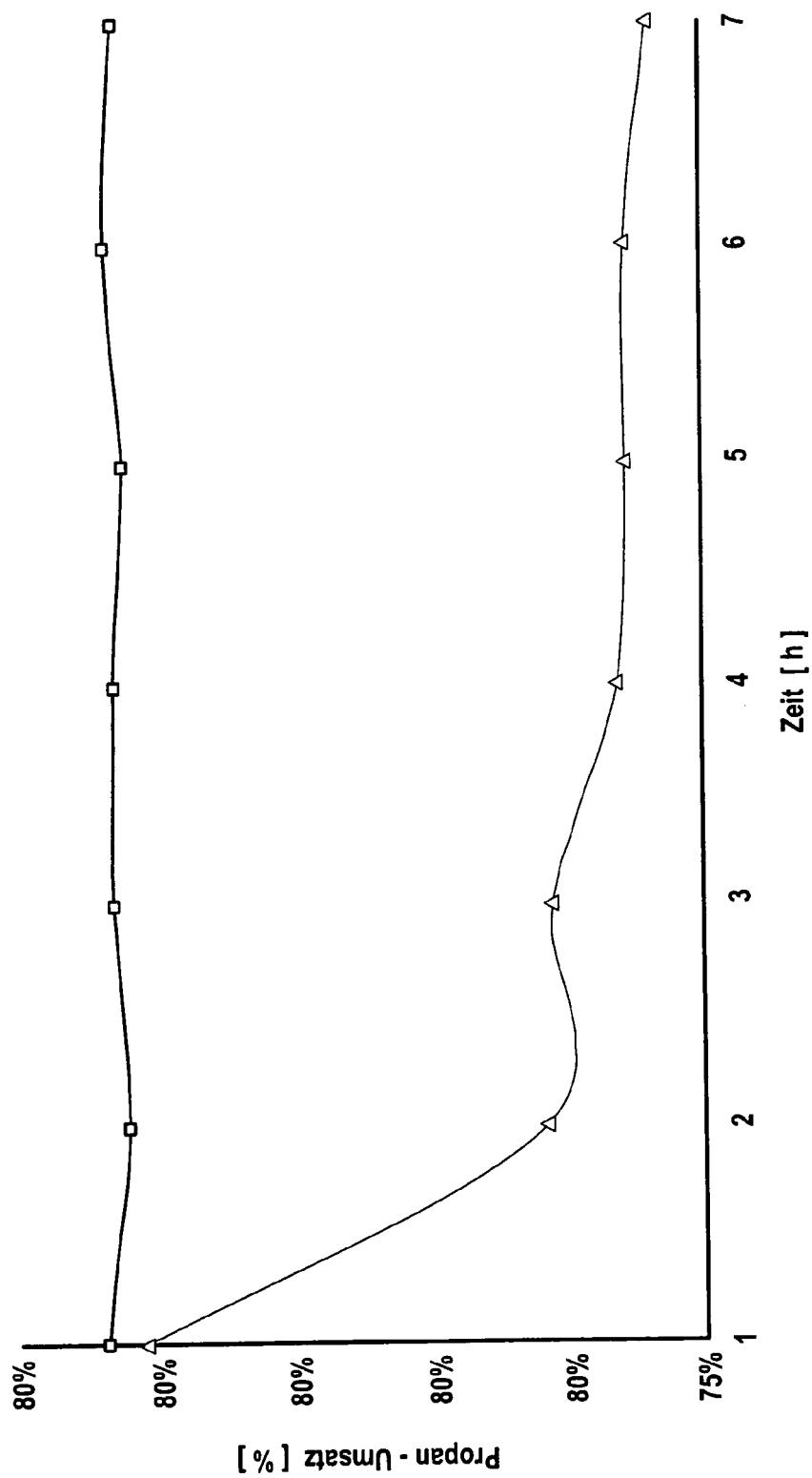


Fig. 3

4 / 6

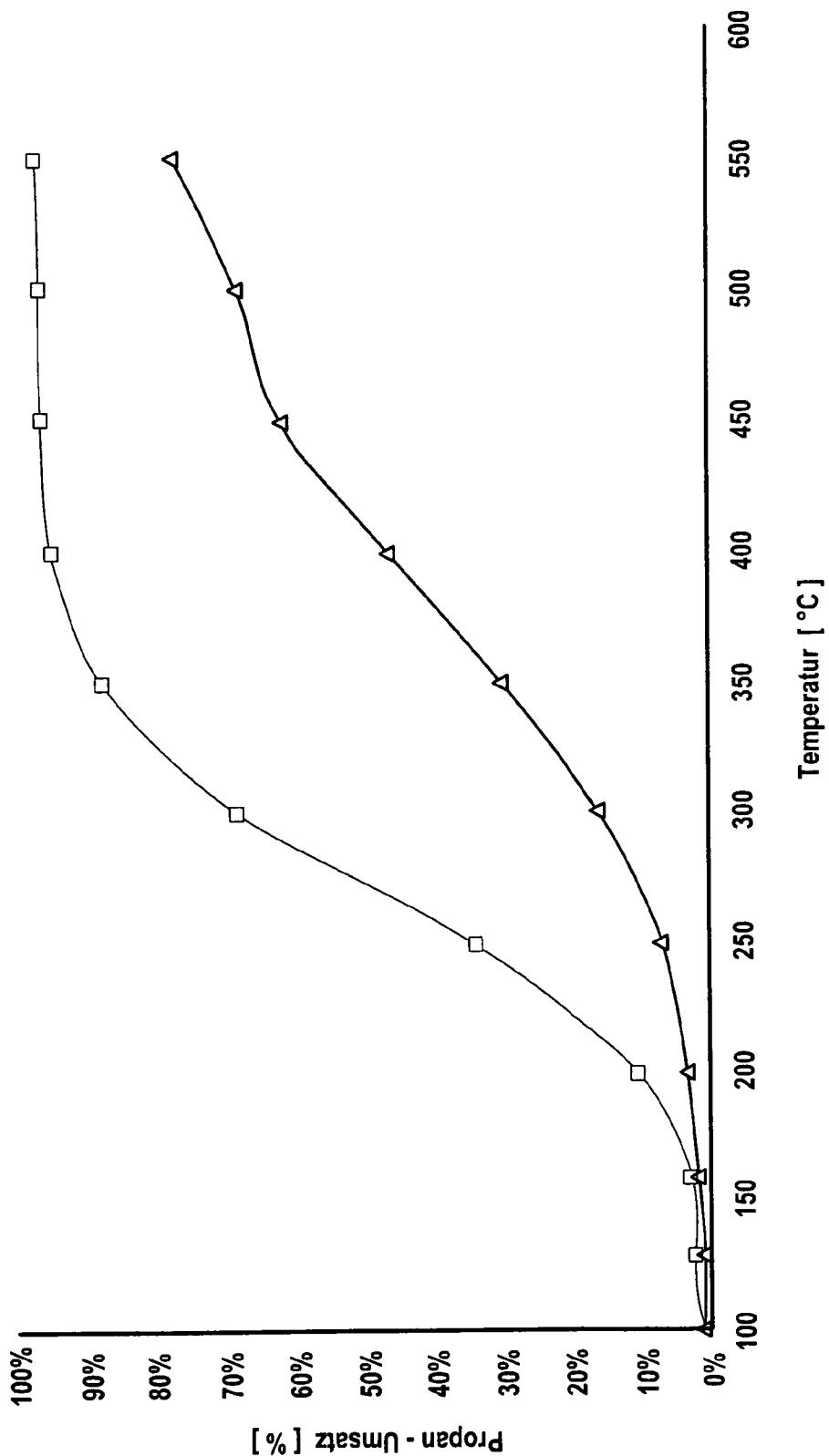


Fig. 4

5 / 6

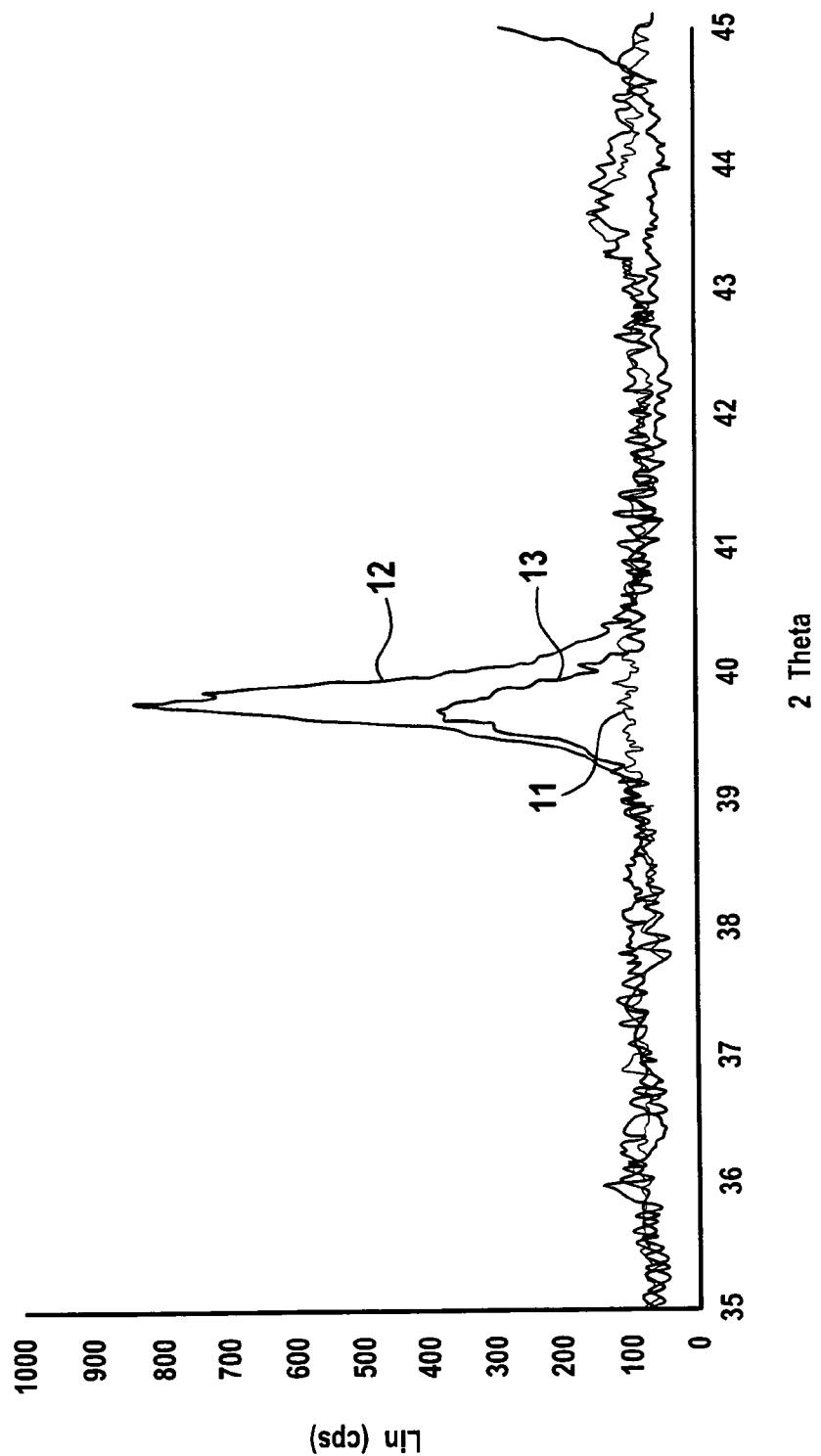


Fig. 5

6 / 6

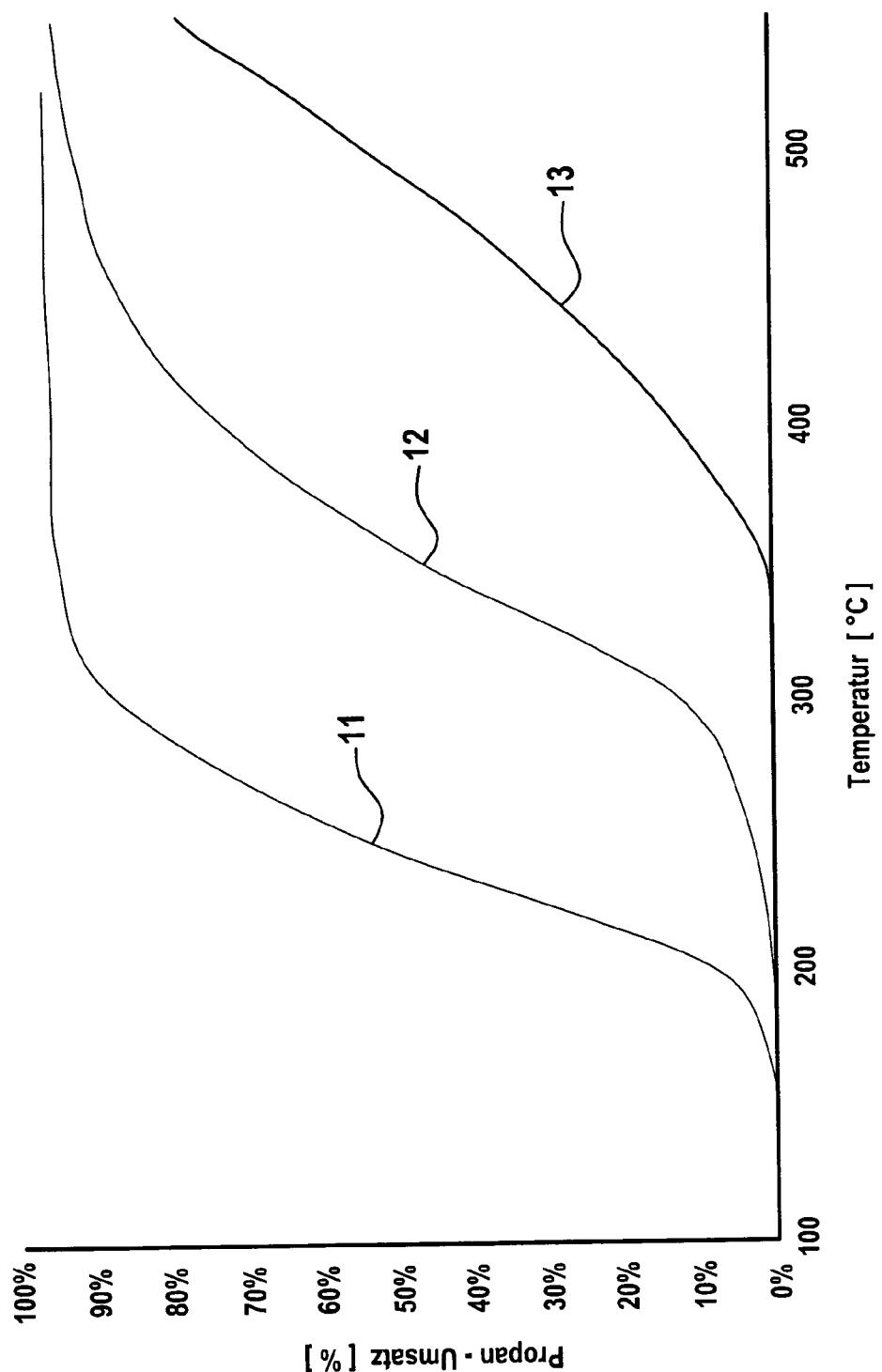


Fig. 6