(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
15. April 2004 (15.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/030817 A2

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: B01J 37/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010788

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. September 2003 (29.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 45 963.0 30. September 2002 (30.09.2002) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **IKO MINERALS GMBH** [DE/DE]; schmielenfeldstrasse 78, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KOCH, Dietrich** [DE/DE]; Rheinlandstrasse 22, 45665 Recklinghausen (DE). **KESORE, Kisnaduth** [MU/DE]; Ringerottstrasse 67, 45772 Marl (DE). **TOMLINSON, A.A.G.** [IT/IT]; Via Salaria KM29.5 C.P.10, 00016 Monterotondo-Staz (IT).

(74) Anwalt: **ROHMANN, Michael**; Andrejewski, Honke & Sozien, Theaterplatz 3, 45127 Essen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

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:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF CATALYTICALLY ACTIVE LAYER SILICATES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KATALYTISCH WIRKENDE SCHICHTSILIKATEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the production of catalytically active layer silicates with one or more intermediate layers, especially Al and/or Ti-pillared clays, wherein a metal solution is added to the layer silicate and the mixture is dried, thereby producing metal atom columns supporting the corresponding intermediate layer. A metal salt is admixed dry to the resulting dry substance. The ensuing dry mixture is finally heated so that the metal atoms or the transition metal atoms become deposited in the intermediate layer.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von katalytisch wirkenden Schichtsilikaten mit einer oder mehreren Zwischenschichten, insbesondere Al- und/oder Tipillared clays. Dabei wir dem Schichtsilikat eine Metalllösung hinzugefügt und dann das Gemisch unter Erzeugung von die jeweilige Zwischenschicht stützenden Metallatompfeilern getrocknet. Im Anschluss daran wird zu der solchermassen entstandenen Trockensubstanz ein Metallsalz trocken hinzugemisch. Die sich einstellende Trockenmischung wird abschliessend erhitzt, so dass die Metallatome bzw. Übergangsmetallatome in der Zwischenschicht einlagern.

WO 2004/030817 A2

Verfahren zur Herstellung von katalytisch wirkenden Schichtsilikaten

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von katalytisch wirkenden Schichtsilikaten mit einer oder mehreren Zwischenschichten, insbesondere Al- und/oder Ti-pillared clays.

Katalysatoren, insbesondere Denox-Katalysatoren, also solche zur Entfernung von Stickoxiden (NO_X) in Abgasen, werden in großem Stil bei der Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen eingesetzt. Im Fall der katalytischen Nachverbrennung bestehen die Katalysatoren aus einem Trägermaterial mit aktiver Beschichtung und schüttelfester, temperaturisolierter Lagerung in einem Gehäuse. Als Trägermaterialien kommen Granulat und aus Al_2O_3 gesinterte Monolite zum Einsatz. Die aktive Katalysatorschicht besteht aus kleinen Mengen an Edelmetallen (Pt, Rh, Pd) und ist bekanntermaßen bleiempfindlich.

Solche Kraftfahrzeug- oder auch Dreiwege- bzw. Selektivkatalysatoren haben sich bewährt und dienen dazu, in einem ersten Schritt NO unter Erzeugung von NH_3 zu reduzieren. Nach Zugabe von Sekundärluft kann dann in einem zweiten Schritt die fast vollständige Oxidation von CO und HC ablaufen. Dabei verbrennt auch NH_3 wieder zu NO.

Derartige Katalysatoren werden seit langem eingesetzt, vermögen jedoch unter Umwelt- und Medizinaspekten nicht rundherum zu überzeugen. Das hat sich erst anhand neuerer Fahr

BESTÄTIGUNGSKOPIE

zeugstudien an Benzin- und Dieselmotoren gezeigt und wird zudem durch Verkehrsemissionsstudien sowie die aktuelle Gesetzgebung reflektiert. Denn bei solchen Katalysatoren kommt es im Laufe der Zeit zur Ablösung der aktiven Katalysatorschicht aus beispielsweise Platin (Pt), welches in die Umgebungsluft abgegeben wird. Infolgedessen lassen sich Platinanreicherungen im menschlichen Körper beobachten, über deren möglicherweise negative Auswirkungen noch Unklarheit herrscht. Jedenfalls besteht ein Bedürfnis daran, gleichsam emissionsfreie Katalysatoren zur Verfügung zu stellen.

Darüber hinaus wurde erst kürzlich davon berichtet, dass sich toxische Komponenten durch Reaktion von Kohlenmonoxid in platinbasierten Katalysatoren bilden. Diese Komponenten können zu Zellmutationen führen (vgl. "Chemical and Engineering News", Juli 2002, Seite 8).

Zwar wurden im Stand der Technik alternative Katalysatorkonzepte z. B. auf Basis von Zeolithen diskutiert. Diese Zeolithe sind mit Übergangsmetallen behandelt worden. Allerdings hat man auch hier die Entstehung von gesundheitsschädlichen Nebenprodukten, z. B. in Gestalt von HCNO beobachtet. Außerdem verfügen die beschriebenen Katalysatoren nicht über die geforderte Resistenz im Vergleich zu Wasser, Schwefeloxiden und Schwermetallen.

Im Stand der Technik, von dem die vorliegende Erfindung ausgeht, wird die Herstellung von katalytisch wirkenden Schichtsilikaten, sogenannten pillared clays und Zeolith-Typkatalysatoren beschrieben, wobei die ladungskompen-

sierenden Kationen in den Zwischenschichten der jeweiligen Schichtsilikate durch größere anorganische Hydroxymetallkationen ersetzt werden. Das geschieht in einer zumeist wässrigen Lösung. Anschließend wird die resultierende Substanz getrocknet und kalziniert (vgl. den Aufsatz von R.Q. Long und R.T. Yang "The promoting role of rare earth oxides on Fe-exchanged TiO_2-pillared clay for selective catalytic reduction on nitric oxide by ammonia"; Applied Catalysis B: Environmental 27 (2000) 87-95). Das ist vom Verfahrensverlauf her aufwendig. Hier will die Erfindung insgesamt Abhilfe schaffen.

Der Erfindung liegt das technische Problem zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von katalytisch wirkenden Schichtsilikaten anzugeben, mit dessen Hilfe auf einfache Art und Weise ein weitestgehend emissionsfreier Katalysatorgrundwerkstoff produziert werden kann.

Zur Lösung dieser Aufgabenstellung ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von katalytisch wirkenden Schichtsilikaten, insbesondere Nanokompositschichtsilikaten, mit einer oder mehreren Zwischenschichten, insbesondere Al- und/oder Ti-pillared clays, wonach dem Schichtsilikat eine Metalllösung, vorzugsweise polykationische Metalllösung, hinzugefügt und dann das Gemisch unter Erzeugung von die jeweilige Zwischenschicht stützenden Metallatompfeilern getrocknet wird, wonach ferner zu der solchermaßen entstandenen Trockensubstanz ein Metallsalz, insbesondere Übergangsmetallsalz, unter Erzeugen einer Trockenmischung hinzugegeben wird, und wonach abschließend die Trockenmischung erhitzt wird, so dass sich

die Metallatome bzw. Übergangsmetallatome unter Gasfreisetzung in die Zwischenschicht einlagern. Es findet in den Zwischenschichten folglich ein Kationenaustausch durch trockene Vermischung und Erhitzung statt.

Bei den katalytisch wirkenden Schichtsilikaten handelt es sich in der Regel um sogenannte Nanokompositschichtsilikate, also solche Schichtsilikate, bei welchen der beschrieben Festkörperionenaustausch bzw. die Einlagerung der Metallatome oder Übergangsmetallatome im Nanometerbereich stattfindet. Gleiches gilt für die Ausbildung der die jeweilige Zwischenschicht stützenden Metallatompfeiler. Hierunter fallen hauptsächlich Metalloxide bzw. Metallpolyoxide, also grundsätzlich Metallverbindungen (mit Sauerstoff), die für die stützende Wirkung durch die Ausbildung von Pfeilern in der jeweiligen Zwischenschicht sorgen.

Um nun diese Zwischenschicht herzustellen, wird dem Schichtsilikat die betreffende Metalllösung bzw. polykationische Metalllösung oder Metallionenkomplexlösung hinzugefügt und dann das Gemisch unter Erzeugung von die jeweilige Zwischenschicht stützenden Pillars oder Pfeilern getrocknet, kalziniert und nötigenfalls in Amoniumform versetzt. Das geschieht in der Regel in alkalischem Milieu, wobei zumeist Natronlauge zur Darstellung der Metalllösung eingesetzt wird.

Bei der beschriebenen nasschemischen Modifikation des Schichtsilikates wird das zuvor in Lösung befindliche Natriumhydroxid oder Aluminiumhydroxid ausgeschieden und die Metallionen bzw. Metallkomplexionen lagern sich in den

Zwischenschichten ab oder auf den Oberflächen der Schichtsilikate an. Sie bilden in der Zwischenschicht Pfeiler im Nanometerbereich nach der Trocknung. Hierdurch werden die Zwischenschichten bzw. Zwischenräume zwischen den Silikatschichten nicht nur aufgeweitet, sondern auch hinsichtlich des Schichtabstandes definiert eingestellt.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, als Metalllösung eine Aluminium- und/oder Titan- und/oder Eisenlösung einzusetzen. Darüber hinaus können Kupfer- und/oder Chromlösungen bzw. eine Polyoxidmischung dieser Metalle Verwendung finden. Grundsätzlich eignen sich hierzu besonders jedwede Übergangsmetalle in reiner Form oder als Mischungen. Vorzugsweise ist die Verwendung von Titanchlorid in Kombination mit Natriumhydroxid möglich. Vergleichbares gilt für die Kombination von Eisenchlorid mit Natriumhydroxid. Dabei entsteht beispielsweise Aluminiumhydroxid ($Al(OH)_3$), wenn man betreffende Lösungen der Aluminiumsalze (hier: Aluminiumchlorid) mit Natronlauge bzw. Natriumhydroxid (NAOH) in Wasser versetzt. Insgesamt wird das ansonsten schwer lösliche Aluminiumhydroxid aus der Lösung ausgeschieden.

Jedenfalls führt die beschriebene nass-chemische Modifikation des Schichtsilikates dazu, dass sich die zuvor in Lösung befindlichen Metallatome (beispielsweise Al-, Fe-, Ti-Atome usw.) in der oder den Zwischenschichten der Schichtsilikate ablagern und hier die Zwischenschicht stützende Metallatompfeiler nach der Trocknung bilden. Auf diese Weise werden die Zwischenräume zwischen den Silikat-

schichten nicht nur aufgeweitet, sondern auch hinsichtlich des Schichtabstandes definiert eingestellt.

In diesem Zusammenhang sei ergänzend betont, dass als katalytisch wirkendes Schichtsilikat auch getrennt hergestellte Mischungen zum Einsatz kommen können. So sind nachträgliche Mischungen von Al-pillared clays und Ti-pillared clays denkbar. Auf diese Weise trägt die solchermaßen hergestellte Trockensubstanz bzw. Mischung der unterschiedlichen katalytischen Wirkung von einerseits beispielsweise mit Kupfer belegten Titanmetallatompfeilern und andererseits mit Kupfer belegten Aluminiummetallatompfeilern Rechnung. Im erstgenannten Fall der mit Kupfer belegten Titanmetallatompfeiler ergibt sich eine besonders ausgeprägte katalytische Wirkung im niedrigen Temperaturbereich, während die mit Kupfer belegten Aluminiummetallatompfeiler besonders wirksam bei hohen Temperaturen sind. Durch die Mischung der jeweils unterschiedlichen Pillaring-Prozessen unterworfenen Schichtsilikate zu der Trockensubstanz kann folglich die katalytische Wirkung über einen weiten Temperaturbereich optimal eingestellt werden. Die aus den beiden zunächst unterschiedlich vorbehandelten Schichtsilikaten erzeugte Trockensubstanz wird im Anschluss daran wie beschrieben einer Festkörper/Festkörperreaktion in Verbindung mit dem Metallsalz bzw. Übergangsmetallsalz unterzogen. Sofern hier ein Kupfersalz zum Einsatz kommt, stellt sich der beschriebene Überzug bzw. die Einlagerung der Kupferatome in die Zwischenschicht ein.

Diese Metallatome bzw. Übergangsmetallatome, bei denen es sich in der Regel um Kupferatome, handelt, werden primär -

in Verbindung mit den zuvor erzeugten Metallatompfeilern – für die katalytische Wirkung verantwortlich gemacht. Durch den Rückgriff auf ein Übergangsmetallsalz bzw. Übergangsmetallatome lassen sich nicht nur die Kosten des solchermaßen hergestellten katalytisch wirkenden Schichtsilikates gering halten. Sondern insbesondere bei Kupfer besteht auch nicht (mehr) die Gefahr, dass sich dieses bei den in einem Katalysator herrschenden hohen Temperaturen verflüchtigt und an die Umgebung abgegeben wird. Das ist ein klarer Unterschied zu den bislang eingesetzten Edelmetallen wie Platin.

Es versteht sich, dass dem betreffenden Trocknungsvorgang verschiedene Verfahrensschritte vorgeschaltet sein können. So empfiehlt die Erfindung, das Gemisch aus Schichtsilikat und erster Polyhydroxid-Kationenkomplexlösung nach Zugabe der Metalllösung zunächst zu waschen, danach zu filtrieren und erst im Anschluss langsam, beispielsweise auf 100° C, zu erhitzen, wobei die Reaktion zur Ausbildung der hydratisierten Nano-Pillars bzw. Metallatompfeiler an sich bei Raumtemperatur stattfindet.

Dagegen wird der anschließende Trocknungsvorgang bei einer raschen bzw. schockartigen Temperaturerhöhung, beginnend bei ca. 100° C, (beispielsweise 100° C in ca. 10 Minuten oder mehr) bis zu ca. 500° C (oder auch darüber) durchgeführt, so dass sich die beschriebenen Metallatompfeiler in der jeweiligen Zwischenschicht festsetzen. Tatsächlich kommt es an dieser Stelle sogar zu einer mehr oder minder ausgeprägten Wanderung der Metallatompfeiler in den Zwischenschichten, wobei nach Beendigung des Trocknungsvor-

ganges eine homogene Verteilung der dehydratisierten, also von gegebenenfalls Wasser und (Natrium-)Hydroxid befreiten, Metallatompfeilern in den Zwischenschichten vorliegt. Dabei besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der thermischen Dehydratisierung und der sich daran anschließenden Rekombination der Metallatompfeiler. Diese Rekombination ist weitesgehend irreversibel.

Denn es hat sich gezeigt, dass das solchermaßen modifizierte Schichtsilikat bis etliche 100° C die notwendige Temperaturstabilität aufweist, um als Katalysator eingesetzt werden zu können.

Zuvor müssen jedoch noch in die mit Hilfe der Metallatompfeiler präparierte Zwischenschicht die katalytisch wirkenden Kationen in Gestalt von zumeist Übergangsmetallionen aus beispielsweise Titan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink etc. eingelagert werden. Grundsätzlich ist es natürlich auch denkbar, an dieser Stelle auf Kationen aus Nichtübergangsmetallatomen, also solchen der Hauptgruppen, zurückzugreifen, wie z. B. Natrium, Kalium, Rubidium etc.. Auch Lanthan ist denkbar. Ebenso Edelmetallionen, beispielsweise Gold oder auch Silber, die in zumeist geringfügigen Konzentrationen als Salze den Übergangsmetallsalzen zugegeben werden können. Diese (Edel-)Metallionen mögen für eine gleichsam Dotierung der zumeist eingelagerten Übergangsmetallionen sorgen.

Bewährt hat sich an dieser Stelle besonders die Einlagerung von Kupfer-Kationen in die jeweiligen Zwischenschichten. Denn diese Kationen sind in der Lage, Stickoxide (NO_X) bei

erhöhter Temperatur im Wesentlichen in Stickstoff (N_2) und Sauerstoff (O_2) aufzuspalten. Dabei ist es natürlich grundsätzlich möglich, zusätzlich ein Reduktionsmittel im Betrieb zuzuführen, wie z. B. Methan. Das Hauptziel ist jedenfalls die selektiv katalytische chemische Reduktion der NO_x-Gase mit Hilfe unterschiedlicher Reduktionsmittel, wie z. B. HC und/oder CO und/oder NH_3.

Im Detail wird das Metall als Metallsalz mit der zuvor präparierten Trockensubstanz aus den Schichtsilikaten mit eingelagerten Metallatompfeilern trockengemischt. Dabei haben sich als Metallsalze besonders Kupfernitrat ($Cu(NO_3)_2$) oder auch Kupferacetat sowie Kupfer-II-Sulfat ($CuSO_4$) als günstig erwiesen. Die genannte Trockenmischung wird gegebenenfalls gemahlen und im Anschluss daran (trocken) erhitzt, und zwar auf Temperaturen von zumeist mehr als 300° C, in der Regel zwischen 450° C und 700° C. Dadurch kommt es zur Aufspaltung des Metallsalzes bzw. Kupfersalzes unter Freisetzung von Stickstoffoxiden (Stickstoffdioxid (NO_2) bzw. Schwefeldioxid (SO_2) im Beispielfall. Abhängig von den jeweils gebildeten Metallatompfeilern kann ein Festkörperaustausch stattfinden und/oder eine Belegung der Zwischenschichten und/oder inneren/äußeren Oberflächen mit den gewünschten Metallatomen bzw. Metallatomclustern.

Unter dem Strich verbleiben also Metall- bzw. Kupferatome bzw. -ionen und/oder Metallatomcluster bzw. Kupferatomcluster, die sich überwiegend in die Zwischenschicht einlagern. Die verbleibenden Metallatome bzw. Metallionen oder Metallatomcluster belegen die äußeren Oberflächen. Folglich

findet zumindest teilweise ein thermischer Austausch der ladungskompensierenden Kationen in den Zwischenschichten der Schichtsilikate durch die vorerwähnten Metallatome bzw. Metallionen statt, welche im Wesentlichen zur katalytischen Wirkung des solchermaßen hergestellten Schichtsilikates beitragen. Dabei kommt es in den Zwischenschichten überwiegend zu einer gleichmäßigen Verteilung der Metallatome.

Im Gegensatz zu den vorbekannten Verfahrensweisen gelingt die Herstellung besonders einfach, weil auf eine Metalllösung bzw. Übergangsmetalllösung verzichtet wird, die mit der zuvor modifizierten Trockensubstanz gemischt wird. Etwaige Filtrier- und Aufbereitungsmaßnahmen dieser Lösung entfallen also erfindungsgemäß, weil eben eine Trockenmischung hergestellt wird. Hinzu kommt, dass die obligatorische Erhitzung dieser Trockenmischung gleichzeitig für eine Kalzinierung sorgt, also ein vom Stand der Technik vorgesehener weiterer separater Verfahrensschritt entfällt. Wie üblich sorgt das Kalzinieren dafür, dass in der Trockenmischung eventuell vorhandenes Kristallwasser oder andere Lösungsmittel entfernt werden und gleichzeitig Kohlendioxid eine Abspaltung erfährt.

Die resultierende Substanz bzw. das Endprodukt kann etwas angefeuchtet werden, um beliebige Formen gegebenenfalls unter Zugabe eines Bindemittels sowie optional eines Weichmachers einzunehmen. Bei diesem Bindemittel mag es sich eben um Wasser, Aluminiumoxid oder einen Keramikwerkstoff handeln. Das Endprodukt lässt sich problemlos formen und bearbeiten, beispielsweise im Rahmen eines Extrusionsvorganges. Auf diese Weise können einfache monolithische

Strukturen oder sogenannte Pellets, d. h. kleine Formkörper, hergestellt werden, die sich unmittelbar für den Einsatz als Autoabgaskatalysatoren eignen. Zuvor ist es jedoch noch erforderlich, dass solchermaßen hergestellte Extrudat bzw. die Pellets zu erhitzen und zu trocknen.

Die monolithischen Strukturen und die Pellets bieten den Vorteil, das sie über ihr gesamtes Volumen gesehen, katalytisch aktiv sind. Das ist dann anders, wenn das nach dem beschriebenen Verfahren hergestellte katalytisch wirkende Schichtsilikat als Beschichtung in Verbindung mit einem (inerten) Trägermaterial, wie z. B. Coatin, eingesetzt wird. Eine solche Beschichtung lässt sich beispielsweise durch Auftropfen einer Lösung des erfindungsgemäßen Schichtsilikates auf das Trägermaterial darstellen. Da die Metallatome in den Zwischenschichten weitmaschig verteilt angeordnet sind, besteht nicht die Gefahr, dass es beim Einsatz eines solchen beschichteten Trägermaterials als Katalysator im Betrieb zu unerwünschten Sintervorgängen kommt, die die katalytische Wirkung herabsetzen. Dieser Vorteil ist natürlich noch ausgeprägter, wenn auf monolithische Katalysatoren aus dem erfindungsgemäßen Schichtsilikat oder Pellets, also ein mehr oder minder grobkörniges Granulat, zurückgegriffen wird.

Als Schichtsilikat können grundsätzlich Zweischichtminerale wie Kaolinit oder Alumosilikate zum Einsatz kommen. Bevorzugt findet die Erfindung jedoch Anwendung bei Dreischichtmineralien oder sogar Vierschichtmineralien. Als geeignetes Dreischichtmineral hat sich dabei Montmorillonit bzw. Ben-

tonit erwiesen. Weitere vorteilhafte Maßnahmen werden in den Patentansprüchen 15 beschrieben.

Beispiel:

Als Ausgangsmaterial wird Bentonit, insbesondere Kalziumbentonit mit dem Hauptbestandteil Montmorillonit verwendet, welches sich aus ca. 57 Gew.-% SiO_2, ca. 23 Gew.-% Al_2O_3, ca. 3 Gew.-% Fe_2O_3 sowie ca. 10 Gew.-% H_2O zusammensetzt. Dieses Ausgangsmaterial wird feinvermahlen, um die spezifische innerkristalline Oberfläche zu vergrößern. Durch die Feinvermahlung lässt sich die Effektivität des daraus hergestellten Katalysatorgrundwerkstoffes erhöhen.

Im Anschluss daran erfolgt das sogenannte "Pillaring", d. h. die nasschemische Einlagerung von Pfeiler(metall)-atomen in die beiden Zwischenschichten des eingesetzten Dreischichtminerals. Zuvor wird das feingemahlene Mineralpulver in Wasser dispergiert, was jedoch nicht zwingend ist, weil ohnehin dem Pulver bzw. der Dispersion eine Aluminiumhydroxid-Lösung (AlOH) hinzugefügt wird. Anhand der Aluminiumhydroxid-Lösung in der Dispersion lässt sich das Verhältnis der Masse an Bentonit im Vergleich zum Volumen der Gesamtsuspension bestimmen und einstellen. Dieses Verhältnis stellt ein Maß für die Konzentration des Pillaring-Systems dar, also ein Maß dafür, wie viele an Pfeileratomen in den Zwischenschichten letztlich benötigt werden.

Dabei kommt dem Aluminiumgehalt im Vergleich zum Bentonit eine besondere Bedeutung zu. Denn wenn zuviel Aluminium bezogen auf den Bentonitgehalt in der Lösung vorhanden ist,

führt dies dazu, dass die spezifische innere Oberfläche in Folge verstärkter Bildung von Aluminiumpfeilern sinkt. Genauso bewirkt ein zu niedriger Aluminiumgehalt im Vergleich zur Bentonit-Konzentration in der Lösung nach der Dispergierung den Effekt, dass die Zwischenschicht nicht die erforderliche Stabilität aufweist, was sich insbesondere bei Temperaturerhöhung bemerkbar machen kann.

Es existiert also ein optimaler Bereich für das Verhältnis von Aluminium zu Bentonit, welcher sich im Wesentlichen anhand der erreichten spezifischen inneren Oberfläche bemisst. Selbstverständlich muss für diese Versuche das OH/Al-Verhältnis konstant gehalten werden. Jedenfalls lassen sich die Endprodukte anhand der spezifischen inneren Oberfläche und des erreichten Porenvolumens bewerten, welches bei einem optimalen Verhältnis von Aluminium zu Bentonit ein Maximum erreicht. Das kommt in der nachfolgenden Tabelle zum Ausdruck, wo ein Aluminium/Bentonit-Verhältnis von ca. 3,0 bis ca. 5,0 zu Maximalwerten hinsichtlich der spezifischen inneren Oberfläche und dem Porenvolumen führt.

Ergebnisse einzelner Parameter für verschiedene Al/Bentonit-Verhältnisse, gemessen in mmol (6,8 g Bentonit/1)

mmol Al/g	Leitfähigkeit [mS/cm]	Sedimentvolumen 24 h. [ml]	Oberfläche [m^2/g]	Porenvolumen [µl/g]	Mikroporenvolumen [µl/g]	d-Wert [Å]
1.0	2.3	19	109	97	60	16.9
2.0	4.3	22	136	88	75	17.0

3.0	6.2	20	309	279	143	18.6
5.0	9.7	19	290	258	131	17.5
6.8	10.5	18	246	99	135	19.1
8.0	15.1	17	128	106	116	18.5
10.0	15.2	16	125	95	66	17.5

Man erkennt anhand dieser Tabelle 1, dass bei dem bereits angesprochenen Al/Bentonit-Verhältnis von ca. 3,0 bis 5,0 nicht nur die spezifische innere Oberfläche und auch das Porenvolumen ein relatives Maximum erreichen, sondern dies auch für das Mikroporenvolumen gilt. Gleichzeitig nimmt die Dicke der Zwischenschicht (d-Wert) bestimmte vorgegebene Werte zwischen 17 Å und 19 Å an, welche die abschließende Einlagerung von Kupferatomen begünstigen.

Es hat sich nun noch ergänzend gezeigt, dass bei dem zuvor bereits angegebenen Al-Bentonit-Verhältnis von ca. 3,0 bis 5,0 auch ein besonders günstiges Dichtespektrum der gebildeten Metallatompfeiler vorliegt. Damit ist gemeint, dass unter Berücksichtigung mehr oder minder fixer Werte für die Zwischenschicht (d-Wert) die Anzahl der Metallatompfeiler je Flächeneinheit variiert und nahezu einer Gaußverteilung folgt. Dieses Spektrum der Dichteverteilung der Metallatompfeiler begünstigt die katalytische Wirkung. Denn die Aufspaltung der Stickoxide geschieht üblicherweise nicht einstufig sondern mehrstufig. Dabei kommt den kleinen Poren, d. h. Bereichen mit einer großen Flächendichte der Metallatompfeiler, die hauptsächliche Bedeutung zu, dass NO zunächst in NO_2 umgewandelt wird. In den größeren Poren, d. h., bei geringerer Flächendichte der Metallatompfeiler,

findet nun die Umwandlung des NO_2 in im Wesentlichen Stickstoff (N_2) und Sauerstoff (O_2) statt. Folgerichtig unterstützt die sich bei dem angegebenen Al-Bentonit-Verhältnis von ca. 3,0 bis 5,0 einstellende Dichteverteilung der Metallatompfeiler die mehrstufige Aufspaltung der Stickoxide.

Bevor jedoch die Kupferatome eingelagert werden wird das mit Aluminiumpfeilern in der Zwischenschicht modifizierte Bentonit getrocknet, und zwar so wie dies bereits beschrieben wurde. Zu dieser Trockensubstanz wird als Metallsalz Kupfernitrat oder Kupfersulfat trocken hinzugemischt. Diese Trockenmischung wird abschließend auf 450° C bis 550° C erhitzt, so dass Stickstoffdioxid bzw. Schwefeldioxid entweichen und die verbleibenden Kupferatome bzw. Kupferionen sich in die zuvor gebildete Zwischenschicht mit den Aluminiumatompfeilern einlagern.

Im Ergebnis wird die Modifikation von an sich bekannten Schichtsilikaten beschrieben, welche auf einen Abgasstrom katalytisch wirken und hierzu auf in die Zwischenschicht eingelagerte Metallatome aus beispielsweise Kupfer zurückgreifen. Diese Kupferatome im elektrischen Feld der Zwischenschicht sind in der Lage, insbesondere Stickoxide aufspalten zu können. Das alles gelingt durch relativ einfache nass- und trockenchemische Behandlungsmethoden und Mahlvorgänge. Dabei wird das verwendete Schichtsilikat mit einer großen spezifischen Oberfläche ausgerüstet.

Da die in dem von der umgebenden Zwischenschicht gebildeten elektrischen Feld katalytisch wirkenden eingebauten

Kationen fest in das Kristallgefüge integriert sind, lassen sich Negativeffekte, wie sie der Stand der Technik nicht verhindern kann, praktisch ausschließen. Das heißt, die im Rahmen der Erfindung hergestellten katalytisch wirkenden Schichtsilikate neigen zu keinen umwelt- oder gesundheitsgefährdenden Emissionen - auch nicht bei erhöhten Temperaturen, wie sie allgemein bei Kraftfahrzeugabgaskatalysatoren beobachtet werden.

Dabei lässt sich die resultierende Substanz unmittelbar oder durch gegebenenfalls Zugabe eines Bindemittels einfach formen, beispielsweise mit Hilfe eines Extrusionsvorganges. Komplizierte formgebende Verfahren entfallen also. Folglich wird ein praktisch emissionsfreies Katalysatorbasismaterial zur Verfügung gestellt, welches sich zudem kostengünstig und praktisch beliebig formen lässt.

Dabei hat sich schließlich noch herausgestellt, dass das im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte modifizierte Schichtsilikat nicht nur als Katalysatorbasismaterial eingesetzt werden kann, sondern sich zudem auch zur Rußfilterung bei Dieselkraftfahrzeugen eignet. Hier nehmen die Zwischenschichten die einzelnen Rußpartikel auf, wobei die im Abgas befindlichen Stickoxide (NO_X) dafür sorgen, dass der solchermaßen realisierte Rußfilter sich nicht zusetzt. Denn die Stickoxide oxidieren bei den entstehenden Temperaturen den Kohlenstoff der Rußpartikel zu Kohlendioxid (CO_2) welcher gasförmig den betreffenden Rußfilter verlässt. Es findet also nicht nur eine Aufspaltung der Stickoxide statt, sondern werden gleichzeitig Rußpartikel gefiltert und chemisch umgesetzt.

Im Rahmen des anliegenden Flussdiagramms nach Fig. 1 werden die einzelnen Verfahrensschritte noch einmal dargestellt.

Zunächst wird das Schichtmaterial bzw. das Ausgangsmaterial (Rohbentonit) im Rahmen des Schrittes 1.1 gegebenenfalls gesiebt und getrocknet. Auch ein Mahlvorgang ist im Rahmen der Verfahrensmaßnahme 1.1 denkbar.

Im Anschluss daran wird dieses Ausgangsmaterial beispielsweise in Wasser dispergiert, wie dies im Schritt 1.2 angedeutet ist. Es entsteht im Beispielfall also eine Bentonitdispersion.

Parallel hierzu wird die Metalllösung unter 2.1 hergestellt, indem ein Metallsalz (Aluminiumsalz) unter Zugabe von Natronlauge gelöst wird und die gewünschte Metalllösung (Aluminiumhydroxid-Lösung) nach 2.2 formt.

Anschließend werden die Ausgangsdispersion bzw. Bentonitdispersion 1.2 und die Metallsalzlösung bzw. Aluminiumhydroxid-Lösung 2.2 für den "pillaring"-Prozess miteinander gemischt. Das kann mit oder ohne Ultraschallunterstützung zur Verbesserung der Mischung stattfinden, und zwar im Rahmen des Verfahrensschrittes 3.1. Die solchermaßen hergestellte Lösung bzw. Mischung wird anschließend im Schritt 3.2 gewaschen und filtriert und dann im Rahmen der Maßnahme 4.1 getrocknet bzw. kalziniert. Das geschieht in der Regel bei Temperaturen zwischen 400° C und 600° C innerhalb einer Zeitdauer von einer bis zwölf Stunden.

Hieran schließt sich ein Siebvorgang an, welcher eine Trockensubstanz im Rahmen des Schrittes 4.2 ausschleust, die Korngrößen kleiner 500 µm beinhaltet. Diese Trockenmischung wird nun im Schritt 5.1 mit dem Metallsalz, beispielsweise Kupfersalz, oder auch anderen Metallsalzen intensiv trocken gemischt.

Anschließend kommt es zur Einlagerung der katalytisch wirkenden Metallatome bzw. Übergangsmetallatome in die Zwischenschicht im Rahmen der Vorgehensweise 6.1, wo diese Trockenmischung erhitzt bzw. kalziniert wird, und zwar während einer Dauer von einer bis zwölf Stunden. Schließlich folgt zum Abschluss noch ein Formungsprozess im Rahmen der Maßnahme 6.2 mit oder ohne zusätzlichen Einsatz von Bindermaterialen oder Weichmachern. Am Schluss steht dann das Fertigprodukt monolithisch, als Pellets oder als Lösung zur Beschichtung eines Trägermaterials zur Verfügung. In jedem Fall ist das Endprodukt besonders wasserdampfresistent, was es für den Einsatz in der Abgasanlage eines Kraftfahrzeuges zur katalytischen Abgasreinigung prädestiniert.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von katalytisch wirkenden Schichtsilikaten, insbesondere Nanokompositschichtsilikaten, mit einer oder mehreren Zwischenschichten, insbesondere Al- und/oder Ti-pillared clays, wonach dem Schichtsilikat eine Metalllösung, vorzugsweise polykationische Metalllösung, hinzugefügt (3.1) und dann das Gemisch unter Erzeugung von die jeweilige Zwischenschicht stützenden Metallatompfeilern getrocknet wird (4.1), wonach ferner zu der solchermaßen entstandenen Trockensubstanz ein Metallsalz, insbesondere Übergangsmetallsalz, unter Erzeugen einer Trockenmischung hinzugegeben wird (5.1), und wonach abschließend die Trockenmischung erhitzt wird, so dass sich die Metallatome bzw. Übergangsmetallatome in die Zwischenschicht einlagern (6.1).

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Metalllösung eine Al-, Ti-, Fe-, Cu-, Cr-Lösung oder eine Polyoxidmischung dieser oder ähnlicher Metalle verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Trockenmischung auf Werte von mehr als 300° C, insbesondere zwischen 450° C und 700° C, erhitzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus dem Schichtsilikat und der Metalllösung zunächst gewaschen, dann filtriert und erst danach langsam erhitzt wird, wobei die Reaktion zur

Ausbildung der Metallatompfeiler an sich bei Raumtemperatur stattfindet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die beschriebene Trocknung die Substanz schockartig erhitzt wird, um eine homogene Verteilung der dehydratisierten Metallatompfeiler in den Zwischenschichten zu erreichen.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturgradient für das schockartige Erhitzen so eingestellt ist, dass eine Temperaturerhöhung von ca. 100° C/10 Minuten oder auch mehr erreicht wird, beispielsweise die Temperatur von 100° C auf 500° C in 30 Minuten erhöht wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsilikat nach Ausbildung der Metallatompfeiler in den Zwischenschichten durch eine Säurebehandlung in einen kationischen oder eine alkalische Behandlung in einen anionischen Zustand gebracht, anschließend gewaschen und getrocknet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallsalz bzw. Übergangsmetallsalz als Salz basierend auf Übergangsmetallen wie z. B. Kupfer, Titan, Indium, Cer, Lanthan oder dergleichen ausgebildet ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Metallsalz um Kupfernitrat oder Kupfersulfat handelt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Trockenmischung resultierende Substanz durch gegebenenfalls Zugabe eines Bindemittels, z. B. Aluminiumoxid, geformt wird, beispielsweise im Zuge eines Extrusionsvorganges.

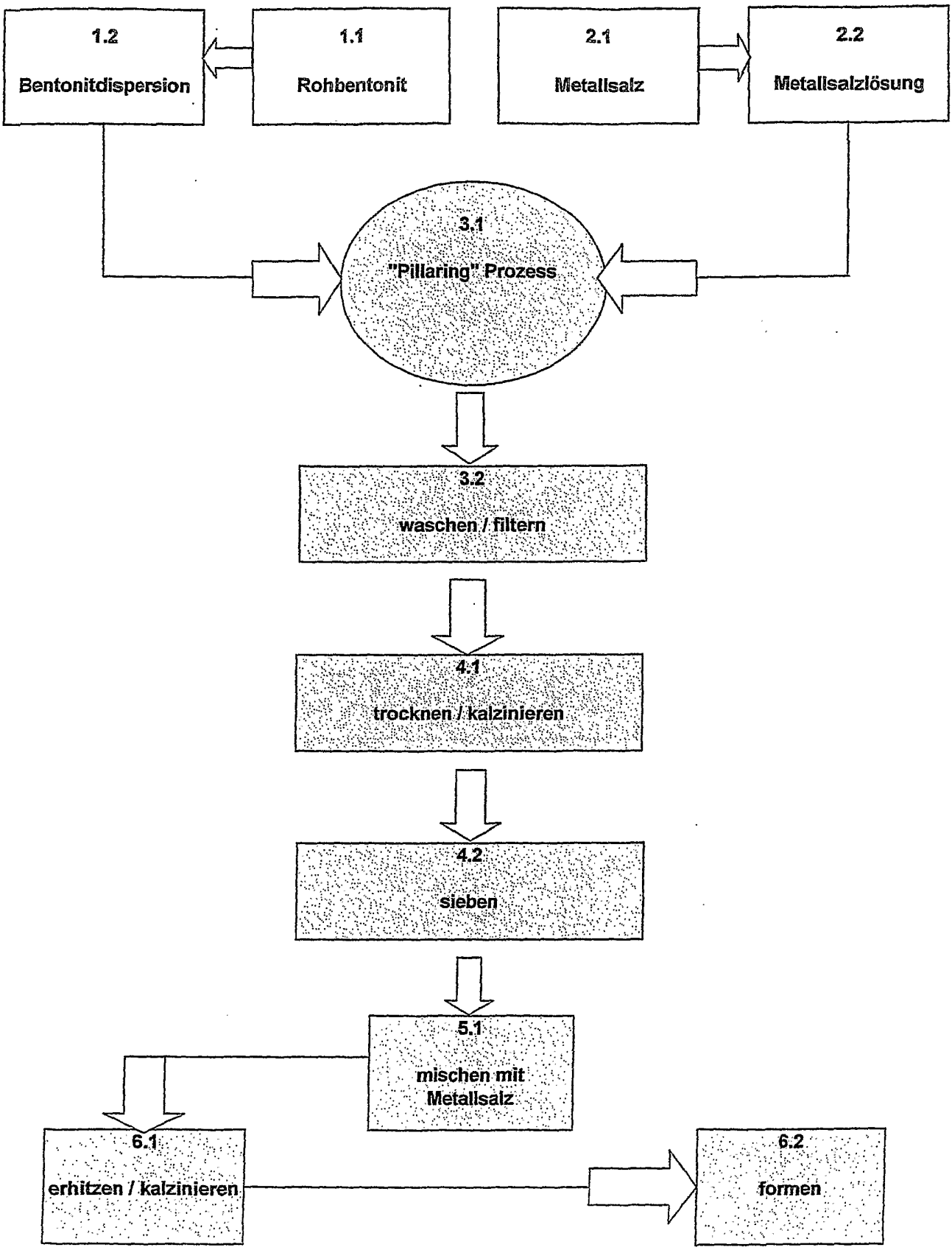
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das solchermaßen gewonnene Extrudat getrocknet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Schichtsilikat ein Zweischicht- und/oder Dreischichtmineral eingesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die innere Oberfläche des hergestellten Schichtsilikates Werte von ca. 300 m^2/g und mehr beträgt.

14. Modifiziertes Schichtsilikat, welches nach dem Verfahren entsprechend den Ansprüchen 1 bis 13 hergestellt worden ist.

15. Verwendung eines modifizierten Schichtsilikates nach Anspruch 14, zur katalytischen Umsetzung von Gasen, vorzugsweise Verbrennungsgasen in insbesondere Kraftfahrzeugen.


1.2
Bentonitdispersion
1.1
Rohbentonit
2.1
Metallsalz
2.2
Metallsalzlösung
3.1
"Pillaring" Prozess
3.2
waschen / filtern
4.1
trocknen / kalzinieren
4.2
sieben
5.1
mischen mit Metallsalz
6.1
erhitzen / kalzinieren
6.2
formen