

(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
10. Oktober 2013 (10.10.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/150030 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 29/74 (2006.01) *G21C 19/317* (2006.01)
G21C 9/06 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/056943
- (22) Internationales Anmeldedatum:
2. April 2013 (02.04.2013)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2012 006 541.8 2. April 2012 (02.04.2012) DE
- (71) Anmelder: **CLARIANT PRODUKTE
(DEUTSCHLAND) GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt / Main (DE).
- (72) Erfinder: **MÜLLER, Patrick**; Florianweg 2, 83209 Prien
am Chiemsee (DE). **TISSLER, Arno**; Isarstrasse 23,
80333 München (DE). **KLOSE, Frank**; Wendelsteinstr. 2,
83026 Rosenheim (DE). **ALTHOFF, Roderik**; Bozener

Str. 11, 83024 Rosenheim (DE). **BÜTTNER, Olaf**,
Friedenstr. 6, 83059 Kolbermoor (DE).

(74) Anwalt: **STOLMÁR & PARTNER**; Blumenstr. 17,
80331 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HYDROGEN OXIDATION CATALYST, USE THEREOF, AND METHOD FOR HYDROGEN RECOMBINATION

(54) Bezeichnung : WASSERSTOFFOXIDATIONS-KATALYSATOR, VERWENDUNG DESSELBEN UND VERFAHREN ZUR
WASSERSTOFFREKOMBINATION

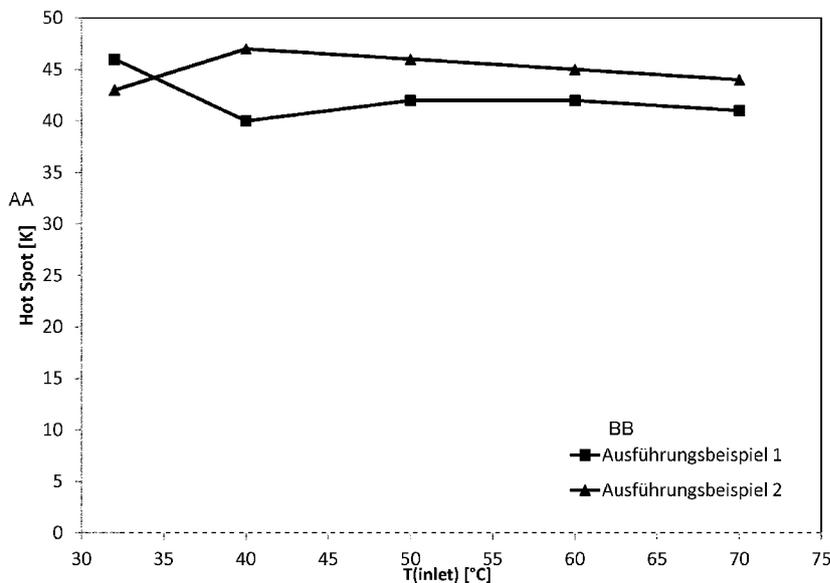


Fig. 1

(57) Abstract: A hydrogen oxidation catalyst is provided, comprising a zeolite that contains at least one catalytically active noble metal or a compound thereof, wherein said zeolite is a hydrophobic zeolite. A use of the catalyst and a method for hydrogen recombination in nuclear power plants, reprocessing plants or fuel element repositories is also specified.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Wasserstoffoxidationskatalysator bereitgestellt, umfassend einen Zeolithen, der mindestens ein katalytisch aktives Edelmetall oder eine Verbindung davon enthält, wobei der Zeolith ein hydrophober Zeolith ist. Es wird auch eine Verwendung des Katalysators und ein Verfahren zur Wasserstoffrekombination in Kernkraftwerken, Wiederaufbereitungsanlagen oder Brennelementlager angegeben.

AA Hot spot [K]
BB Embodiment 1
Embodiment 2
CC T(inlet) [°C]

WO 2013/150030 A1



RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)

5

**Wasserstoffoxidentskatalysator, Verwendung desselben und
Verfahren zur Wasserstoffrekombination**

10

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Wasserstoffoxidentskatalysator, eine Verwendung desselben und ein Verfahren zur Wasserstoffrekombination.

15

In Kernkraftwerken werden alle Bauteile, die mit radioaktiven Stoffen in Berührung kommen, in der sogenannten „Nuklearen Insel“ (Nuclear Island) zusammengefasst. Diese umfasst den Sicherheitsbehälter (Inneres Containment) mit Primärkreislauf, dem Flutbecken und dem Kernfänger. Im oberen Teil des Sicherheitsbehälters können katalytische Rekombinatoren bzw.

20

Rekombinatorenssysteme installiert sein, die den Wasserstoffanteil in der Atmosphäre begrenzen sollen, um Wasserstoffexplosionen zu verhindern.

25

In Kernkraftwerken, insbesondere in Druck- und Siedewasserreaktoren, aber auch in den Abklingbecken und allen anderen Bereichen, wo Wasser in Kontakt mit Kernbrennstäben kommt, können durch Radiolyse von Wasser an der Oberfläche heißer Brennstäbe signifikante Mengen an Wasserstoff und Sauerstoff entstehen. Auch an anderen Kontaktflächen zwischen heißem Metall

30

und Wasser(dampf) ist insbesondere in den Komponenten des Primärkreislaufes eine Wasserzersetzung zu Wasserstoff und Sauerstoff möglich. Sofern sich Wasserstoff in den Gebäuden der Nuklearen Insel anreichert, können explosive Atmosphären entstehen,

35

die im Falle der Explosion zur Zerstörung von Reaktor-druckbehälter und anderen Bereichen des Primärkreislaufs führen können, wobei dann mit der Freisetzung größerer Mengen radioaktiven Materials zu rechnen ist. Ein Beispiel für ein sol-

5 ches als Super-GAU einzustufendes Ereignis ist die Nuklearkatastrophe von Fukushima.

Um derartige Katastrophen zu vermeiden, werden in letzter Zeit Kernkraftwerke mit Rekombinator-Systemen ausgestattet bzw. nachgerüstet. Dabei handelt es sich um passive Systeme, deren Aufgabe es ist, bei Raumtemperatur unter Atmosphärenbedingungen gebildeten Wasserstoff katalytisch wieder zu Wasserdampf zu oxidieren und so die Entstehung explosiver Atmosphären zu vermeiden. Dieser Prozess muss ohne aktive Hilfselemente wie Heizungen, Gebläse usw. insbesondere auch bei einem Ausfall der Notstromversorgung selbsttätig an- und ablaufen und sich selbst weiter aufrechterhalten. Das Anspringen der Reaktion muss dabei für frisches Katalysatormaterial, wie auch für solches, welches gelagert oder den im Sicherheitsbehälter herrschenden Betriebszuständen ausgesetzt war, sicher erfolgen. Auch für Abklingbecken und Brennelementbehälter können Rekombinatoren verwendet werden, die dafür sorgen, dass der freigesetzte Wasserstoff zu Wasser abreagieren kann, bevor es zu einer explosiven Konzentration kommt. D.h. dieser Katalysator ist sowohl für aktive wie auch für stillgelegte Kernkraftwerke, Wiederaufbereitungsanlagen und Brennelementlager geeignet.

Für diesen Zweck ist ein mit 0,4-0,5 Gew.-% Pd dotierter Al_2O_3 -Schüttgutkatalysator bekannt, der in einem aufwendigen Verfahren mit siliziumorganischen Verbindungen hydrophobiert wird, damit auch unter hohen Wasserdampfkonzentrationen, wie sie in einem Störfall mit Temperaturanstieg zwangsläufig auftreten, die Rekombinationskatalyse ablaufen kann. Diese Herstellmethode ist teuer und weist schwerwiegende technische Probleme im Herstellungsprozess auf. Die hydrophobierende Schicht zersetzt sich zudem ab ca. 180 °C. Dies ist insoweit unbefriedigend, als dass sich im Normalbetrieb aus der Atmosphäre des Sicher-

5 heitsbehälters organische Stoffe auf dem Katalysator absetzen
können, die die Wirksamkeit des Katalysators durch Blockierung
der Oberfläche herabsetzen würden. Eine Regeneration des Katalysators durch Abbrennen der organischen Stoffe ist ohne Zerstörung der hydrophobierenden Schicht nicht möglich. Daher
10 bleibt nur der Austausch des Katalysators im Rahmen einer Revision, verbunden mit hohen Kosten für die Neubeschaffung und Entsorgung des Altkatalysators. Weiterhin kann eine Zersetzung der hydrophobierenden Schicht durch die dabei auftretende Exothermie gerade den Zündfunken für eine Explosion liefern.

15

Desweiteren sind Rekombinatorkatalysatoren auf Basis von Blechen mit rein anorganischen Beschichtungen (beispielsweise Pd auf Al_2O_3) bekannt, die nebeneinander hängend verbaut werden. Dadurch sinken der Druckverlust und die Gasgeschwindigkeit im
20 Rekombinator. Dies ist wichtig, da das Anspringen passiv über Autokonvektion erfolgen muss. Zum anderen können die Bleche durch Abbrennen bei der Revision regeneriert werden. Nachteilig ist jedoch, dass auf Grund der Hydrophilie des Al_2O_3 relativ hohe Mengen an Edelmetall benötigt werden, um dem inhibierenden und deaktivierenden Effekt einer hohen Wasserbeladung
25 entgegenzuwirken und die Funktionsfähigkeit des Rekombinatorkatalysators sicherzustellen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, einen Katalysator bereitzustellen, der in Rekombinator-Systemen auch bei hohen Wasserdampfgehalten eingesetzt werden kann, eine gute
30 Regenerierbarkeit besitzt und sich zudem bei gleicher Wirkungseffizienz durch eine geringere Edelmetalldotierung auszeichnet.

35

Diese Aufgabe wird gelöst durch einen Wasserstoffoxidationskatalysator nach Anspruch 1, eine Verwendung desselben nach Anspruch 12 und ein Verfahren zur Wasserstoffrekombination in

5 Kernkraftwerken, Wiederaufbereitungsanlagen oder Brennelement-
lager nach Anspruch 14.

In einer Ausführungsform ist ein Wasserstoffoxidationskataly-
sator angegeben, umfassend einen Zeolithen, der mindestens ein
katalytisch aktives Edelmetall oder eine Verbindung davon ent-
10 hält, wobei der Zeolith ein hydrophober Zeolith ist.

Eine andere Ausführungsform betrifft die Verwendung eines Was-
serstoffoxidationskatalysators, umfassend einen Zeolithen, der
mindestens ein katalytisch aktives Edelmetall oder eine Ver-
bindung davon enthält, wobei der Zeolith ein hydrophober
15 Zeolith ist, als Oxidationskatalysator und/oder zur Wasser-
stoffrekombination in Kernkraftwerken, Wiederaufbereitungsan-
lagen oder Brennelementlager.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden in einem Verfahren
zur Wasserstoffrekombination in Kernkraftwerken, Wiederaufbe-
20 reitungsanlagen oder Brennelementlager Wasserstoff und Sauer-
stoff mit einem Wasserstoffoxidationskatalysator, umfassend
einen Zeolithen, der mindestens ein katalytisch aktives Edel-
metall oder eine Verbindung davon enthält, wobei der Zeolith
ein hydrophober Zeolith ist, in Kontakt gebracht.

25 Überraschenderweise ermöglichen die erfindungsgemäßen Ausfüh-
rungsformen des Wasserstoffoxidationskatalysators, dass der
Katalysator bereits mit niedrigen Edelmetallkonzentrationen
eine hervorragende Aktivität in der Oxidation von Wasserstoff
und zudem eine ausgezeichnete Regenerierbarkeit aufweist. Die-
30 ser Effekt ist zum Beispiel dann zu beobachten, wenn bereits
der bei der Herstellung eingesetzte, nicht mit Edelmetall be-
ladene bzw. undotierte Zeolith an sich hydrophob ist, d.h.
wenn er eine hohe „intrinsische“ Hydrophobie besitzt, die in
einigen Beispielen darüber hinaus auch bei hohen Temperaturen
35 bis zur Zerstörung der Zeolithstruktur oberhalb von 1000°C er-
halten bleibt. Der Katalysator kann dabei sowohl als Schüttgut

5 verwendet werden, als auch auf Waben oder Bleche aufgebracht werden. Dadurch ist es möglich, einen Wasserstoffoxida-
bzw. Rekombinationskatalysator bereitzustellen, der sich auf-
grund der niedrigen Edelmetallbeladung durch einen vorteilhaf-
ten Beschaffungspreis auszeichnet.

10

Weitere Merkmale und Zweckmäßigkeiten ergeben sich aus der
folgenden Beschreibung von Ausführungsformen, den Figuren und
den Unteransprüchen.

15 Alle hier beschriebenen und sich nicht gegenseitig ausschlie-
ßenden Merkmale von Ausführungsformen können miteinander kom-
biniert werden. Elemente einer Ausführungsform können in den
anderen Ausführungsformen genutzt werden ohne weitere Erwäh-
nung. Ausführungsformen der Erfindung werden nun durch die
20 nachfolgenden Beispiele anhand von Figuren genauer beschrie-
ben, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Es zeigen:

Fig. 1 das Zündverhalten der Ausführungsbeispiele im Wasser-
stoffzündtest (0,67 % H₂ und 0,1 % H₂O in Luft; und

25

Fig. 2 das Zündverhalten des Vergleichsbeispiels im Wasser-
stoffzündtest (0,67 % H₂ und 0,1 % H₂O in Luft).

In der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsformen können
30 die Begriffe Wasserstoffoxidation und Wasserstoffrekombination
synonym verwendet werden. Ferner wird der Wasserstoffoxida-
tionskatalysator auch einfach Katalysator genannt. Zudem werden
in der folgenden Beschreibung die Begriffe Zeolith und
Zeolithmaterial synonym verwendet.

35

Ferner werden die Ausführungsformen der Erfindung im Folgenden
anhand eines Platin oder Platin und Palladium enthaltenden

5 hydrophoben Zeolithen beschrieben, ohne die Erfindung auf diese Edelmetalle zu begrenzen.

Der Begriff „umfassend“ beinhaltet in Ausführungsformen „im Wesentlichen bestehend aus“ oder „bestehend aus“ und kann
10 durch diese ersetzt werden. Für grammatikalische Abwandlungen des Wortes „umfassend“ gilt dies entsprechend. Ferner gilt hier für die Beschreibung von Wertebereichen, dass die Angabe eines breiten Bereichs mit engeren alternativen oder bevorzugten Bereichen auch Bereiche offenbart, die durch eine beliebige
15 Kombination angegebener unterer Bereichsgrenzen mit angegebenen oberen Bereichsgrenzen gebildet werden können.

In einer Ausführungsform wird ein Wasserstoffoxidationskatalysator bereitgestellt, umfassend einen Zeolithen, der mindestens ein katalytisch aktives Edelmetall oder eine Verbindung
20 davon enthält, wobei der Zeolith ein hydrophober Zeolith ist. Hydrophobe Zeolithe können sich dabei durch einen hohen SiO₂-Anteil auszeichnen, der beispielsweise 94 Gew.-% und bevorzugt 98 Gew.-% überschreitet. Der Begriff „ein katalytisch aktives Edelmetall oder eine Verbindung davon“ kann im Rahmen der Erfindung auch als eine Vorstufe des katalytisch aktiven Edelmetalls oder eine Verbindung einer Vorstufe des katalytisch aktiven Edelmetalls verstanden werden oder eine solche umfassen.
25

Überraschenderweise ermöglichen die erfindungsgemäßen Ausführungsformen des Katalysators, dass der Katalysator bereits mit niedrigen Edelmetallkonzentrationen eine hervorragende Aktivität in der Oxidation von Wasserstoff und zudem eine ausgezeichnete Regenerierbarkeit aufweist. Die hydrophoben Eigenschaften des in Ausführungsformen verwendeten Zeolithen mit
30 beispielsweise einem SiO₂-Anteil > 98 % bewirken, dass der das Edelmetall enthaltende Zeolith und damit auch der Katalysator von Ausführungsformen hydrophob sind. Dadurch kann erreicht werden, dass sowohl der frische, als auch der länger gelagerte

5 bzw. verwendete Katalysator ohne weitere Maßnahmen einsatzbe-
reit sind. Somit wird die Oxidation von Wasserstoff ohne über-
mäßige Verzögerung durch den Katalysator selbsttätig eingelei-
tet und katalysiert, sowie über längere Zeit aufrecht erhal-
ten.

10

Der mit Edelmetall dotierte Zeolith kann in Ausführungsformen
der Erfindung sowohl als Schüttgut verwendet werden als auch
auf Waben oder Bleche aufgebracht werden. Dadurch und aufgrund
seiner niedrigen Edelmetallkonzentrationen ist es möglich, ei-
15 nen Wasserstoffoxidations- bzw. Rekombinationskatalysator be-
reitzustellen, der sich auf Grund der niedrigen Edelmetallbe-
ladung durch einen vorteilhaften Beschaffungspreis auszeich-
net.

20 Ferner sind aufgrund der hydrophoben Eigenschaften des in Aus-
führungsformen eingesetzten Zeolithen keine äußere Beschich-
tung, z.B. mit siliziumorganischen Verbindungen, oder andere
Maßnahmen erforderlich, um den mit Edelmetall beladenen
Zeolithen bzw. den Katalysator hydrophob zu machen. Dies hat
25 zur Folge, dass eine Regeneration des Katalysators durch Ab-
brennen von auf dem Katalysator abgesetzten (organischen)
Stoffen ermöglicht wird. Die hydrophoben Eigenschaften des
Zeolithen werden in Ausführungsformen der Erfindung nicht
durch das Abbrennen beeinträchtigt. Außerdem wird die Menge der
30 dabei durch das Abbrennen erzeugten Zersetzungsprodukte im
Vergleich zu Katalysatoren, die hydrophobe Beschichtungen auf-
weisen, deutlich reduziert.

Unter einem Zeolithen bzw. einem Zeolithmaterial wird im Rah-
men der vorliegenden Erfindung gemäß einer Definition der In-
35 ternational Mineralogical Association (D.S. Coombs et al.,
Can. Mineralogist, 35, 1997, 1571) eine kristalline Substanz
mit einer durch ein Gerüst aus miteinander verbundenen Tetra-
edern charakterisierten Struktur verstanden. Dabei besteht je-

5 des 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 ausgetauscht werden können, be-
setzt sind. Die Kanäle des Materials sind dabei groß genug, um
10 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.

15 Das in Ausführungsformen einsetzbare Zeolithmaterial kann beispielsweise ein Silikat, ein Aluminiumsilikat, ein Siliziumaluminiumphosphat, ein Metallaluminiumphosphosilikat, ein Galliumaluminiumsilikat, ein Boroaluminiumsilikat, ein
oder ein Titano-Siliziumaluminiumphosphat (TAPSO) sein, wobei
20 Aluminiumsilikate, auch aluminiumsilikatische Zeolithe genannt, besonders bevorzugt sind.

Unter dem Begriff „Aluminiumsilikat“ wird gemäß der Definition der International Mineralogical Association (D.S. Coombs et
25 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 $AlO_{4/2}^-$ Tetraedern aufgebaut ist, die durch gemeinsame Sauerstoffatome zu einem regelmäßigen dreidimensionalen Netzwerk verknüpft
30 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. Das Verhältnis SiO_2/Al_2O_3 in einem aluminiumsilikatischen Zeolithen wird auch als Modul bezeichnet.
35 net.

Der im Katalysator von Ausführungsformen eingesetzte Zeolith ist bevorzugt ein intrinsisch hydrophober Zeolith, d.h. der

5 nicht mit Edelmetall beladene Zeolith ist bereits hydrophob. Dies führt dazu, dass bei der Auswahl eines geeigneten, nach dem Stand der Technik bekannten Dotierverfahrens auch der das Edelmetall enthaltende Zeolith und damit auch der Katalysator von Ausführungsformen ohne weitere Hilfsmittel oder Maßnahmen
10 hydrophob sind. Damit erübrigt sich eine Behandlung des eingesetzten Zeolithen, um dessen hydrophobe Eigenschaften herbeizuführen oder zu verstärken.

In weiteren Ausführungsformen des Katalysators ist der Zeolith ein Aluminiumsilikat und/oder besitzt einen SiO_2 -Anteil > 94
15 Gew.-%, bevorzugt > 98 Gew.-%. Bevorzugt sind Ausführungsformen, in denen aluminiumsilikatische Zeolithe mit einem ungefähren SiO_2 -Anteil > 94 Gew.-%, bevorzugt > 98 Gew.-% eingesetzt werden. Die ungefähren SiO_2 -Anteile als Funktion des Moduls $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sind:

20	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Gew.-% SiO_2
	10	85
	20	92
	30	94
	50	97
25	100	98
	150	99

In Ausführungsformen der Erfindung besitzt der verwendete Zeolith ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - bevorzugt > 30 , noch bevorzugter > 50 ,
30 insbesondere > 100 . Es hat sich überraschend herausgestellt, dass erst ein derartig hohes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis ausreichend hydrophobe Eigenschaften des mit Edelmetall nicht beladenen und/oder mit Edelmetall beladenen Zeolithen, wie auch des gesamten Katalysators bewirkt. Gemäß einigen Ausführungsformen
35 liegt das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des verwendeten Zeolithen im Bereich > 100 oder > 140 , z.B. zwischen 100 und 250 oder zwischen 130 und 170.

5 Wird gemäß einer Ausführungsform der Katalysator als Wabe oder
Formkörper hergestellt, der mit einem Washcoat, den edelme-
tallhaltigen Zeolithen enthaltend, beschichtet wird, kann der
Zeolith 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-%, weiter
bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% Edelmetall enthalten. Im fertigen,
10 als Wabe oder Formkörper ausgeführten Katalysator kann der Ge-
halt an Edelmetall 0,01 bis 5 g/l, bevorzugt 0,1 bis 3 g/l und
besonders bevorzugt 0,3 bis 1,0 g/l betragen. Wird gemäß ei-
ner weiteren Ausführungsform der Katalysator als Schüttgut
oder schüttbares bzw. schüttfähiges Extrudat hergestellt, kann
15 der Gehalt an Edelmetall 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,02
bis 0,4 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,03-0,3 Gew.-%, bezo-
gen auf den edelmetallhaltigen Zeolithen, betragen. Überra-
schenderweise besitzt der Katalysator von Ausführungsformen
bereits bei derartig geringer Edelmetallbeladung eine hervor-
20 ragende Aktivität bei der Oxidation von Wasserstoff.

Das in Ausführungsformen verwendete Zeolithmaterial kann vor-
zugsweise 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,
25 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, IWV, IWW, JBW, KFI, LAU,
30 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,
35 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 mit
einem 12-Ring-Porensystem (BEA, FAU) und besonders bevorzugt

5 vom Strukturtyp Beta (BEA) sind. Die vorstehende Dreibuchsta-
bencode-Nomenklatur entspricht dabei der „IUPAC Commission of
Zeolite Nomenclature“. Zudem kann gemäß Ausführungsformen der
Erfindung der Zeolith ausgewählt sein aus der Gruppe, beste-
hend aus AFI, AEL, BEA, CHA, EUO, FAU, FER, KFI, LTL, MAZ,
10 MOR, MEL, MTW, OFF, TON und MFI. Die genannten Zeolith-
Strukturtypen eignen sich für die Zwecke der Erfindung, da mit
ihnen die gewünschten hydrophoben Eigenschaften und/oder die
gewünschte Aktivität bei geringer Edelmetallbeladung des Kata-
lysatoren besonders vorteilhaft verwirklicht werden können.

15

In Ausführungsformen kann das Edelmetall ausgewählt sein aus
der Gruppe bestehend aus Rhodium, Iridium, Palladium, Platin,
Ruthenium, Osmium, Gold und Silber oder Kombinationen der ge-
nannten Edelmetalle. Diese Edelmetalle zeigen in Ausführungs-
20 formen der Erfindung eine besonders erwünschte Aktivität bei
der Katalyse der Wasserstoffoxidation.

Die BET-Oberfläche des Katalysators von Ausführungsbeispielen
kann 10 bis 1000 m²/g, bevorzugt 300 bis 900 m²/g, besonders
bevorzugt 500 bis 700 m²/g betragen und/oder das integrale Po-
25 renvolumen des Katalysators kann größer als 100 mm³/g, bevor-
zugt größer als 200 mm³/g sein. Durch diese Eigenschaften ein-
zeln oder in Kombination kann die katalytische Aktivität des
Wasserstoffoxidationskatalysators günstig beeinflusst werden.

In einer bevorzugten Ausführung des Wasserstoffoxidationskata-
30 lysators kann sich das Edelmetall im Wesentlichen in den Poren
des Zeolithen befinden. Dadurch wird ebenfalls die Oxidation
von Wasserstoff begünstigt, da das hoch dispers in den Poren
des Zeolithen vorliegende katalysierende Edelmetall besonders
leicht mit dem Wasserstoff in Kontakt kommt. Ferner wird da-
35 durch eine Agglomeration der Edelmetallpartikel bei hohen Tem-
peraturen deutlich verlangsamt oder verhindert, die zu einem
Verlust an katalytisch wirksamer Oberfläche und damit an Per-

5 performance führen würde. Im Falle hoher zu oxidierender Wasserstoffmengen bleibt somit der Katalysator wirksam.

Das Edelmetall oder die Edelmetalle kann/können beispielsweise durch Ionenaustausch oder durch Imprägnierung in den Zeolithen eingebracht sein. Die Edelmetalle können sowohl in Form von
10 Edelmetallpartikeln als auch in Form von Edelmetalloxidpartikeln oder Mischphasen aus Metall und Metalloxid im Zeolithen vorliegen. Des Weiteren sind damit die Edelmetallpartikel vorzugsweise XRD-amorph und haben damit einen mittleren Durchmesser von weniger als 5 nm.

15

Gemäß Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Katalysators ist es bevorzugt, dass der Katalysator als Vollkatalysator oder als Beschichtungskatalysator vorliegt. Ein Vollkatalysator kann beispielsweise ein extrudierter Formkörper, beispielsweise
20 se ein Monolith sein.

In einigen Ausführungsformen kann der Katalysator als Voll-Extrudat oder als Formkörper ausgebildet sein. Der Katalysator kann in weiteren Ausführungsformen einen Träger umfassen, auf
25 dem der Zeolith oder ein den Zeolithen enthaltender Washcoat aufgebracht ist. Außerdem kann der Katalysator und/oder der Träger wabenförmig oder plattenförmig ausgebildet sein. In diesen Fällen kann der Gehalt an Edelmetall 0,01 bis 5 g/l, insbesondere bezogen auf das Katalysatorvolumen, betragen.

30

Der Katalysator von Ausführungsbeispielen kann als Schüttgut ausgebildet sein. Der Katalysator kann ferner beispielsweise als Extrudat, als Formkörper oder als mit dem Zeolithen beschichteter Partikel ausgebildet sein. In Ausführungsformen
35 kann der Katalysator zu einem schüttfähigen Material oder Formkörper extrudiert worden sein. Zum Beispiel kann das Schüttgut aus Formkörpern oder Pellets bestehen, die durch Pressen oder Extrusion einer Suspension des mit Edelmetall be-

5 ladenen Zeolithen erzeugt worden sind. In diesen Fällen kann der Gehalt an Edelmetall 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf den edelmetallhaltigen Zeolithen, betragen.

10 Als beispielhafte geometrische Form des Katalysators bzw. der Formkörper sind Kugeln, Ringe, Zylinder, Lochzylinder, Triloben oder Kegel, wobei besonders bevorzugt ein Monolith ist, beispielsweise ein monolithischer Wabenkörper, zu erwähnen.

15 Ferner kann der Katalysator, wie bereits erwähnt, einen Träger umfassen, auf dem der Zeolith oder ein den Zeolithen enthaltender Washcoat aufgebracht ist. Als Washcoat dient z.B. eine Suspension oder eine Aufschlammung des Zeolithen in einem Suspensionsmittel, z.B. in Wasser, ggf. unter Zusatz eines bevorzugt silikatischen Binders. Der Zeolith kann beispielsweise
20 durch Beschichten mit einer Suspension bzw. mit dem Washcoat oder durch Aufwachsen aus einer Lösung auf den Träger aufgebracht werden.

25 Der Katalysator und/oder der Träger kann, wie bereits erwähnt, wabenförmig oder plattenförmig, z.B. als Bleche, ausgebildet sein. Die plattenförmige Variante ermöglicht eine parallele Installation mehrerer Wasserstoffoxidationskatalysatoren im oberen Bereich der Sicherheitsbehälter von Kernkraftwerken,
30 wodurch eine gute Durchströmung der Katalysatoren mit dem Wasserstoffgas erzielt werden kann.

In Verbindung mit einem Washcoat ist es darüber hinaus bevorzugt, wenn der Katalysator, sofern er als Katalysatorwabe ausgeprägt ist, eine Edelmetallbeladung von 0,01 bis 5,0 g/l,
35 mehr bevorzugt 0,1 bis 3,0 g/l, und am meisten bevorzugt 0,3 bis 1,0 g/l, bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers enthält.

5 In Ausführungsformen kann der Träger als Trägermaterial ein
Metalloxid umfassen, vorzugsweise ein Titanoxid, ein Ceroxid,
ein Aluminiumoxid, ein Zinnoxid, ein Zirkoniumoxid, ein
Siliziumoxid, ein Zinkoxid, ein Aluminiumoxid-Siliziumoxid
10 oder ein Magnesiumsilikat oder eine Mischung von zwei oder
mehr der vorgenannten Oxide beinhaltet. Es können Träger oder
Tragkörper aus keramischem Material Verwendung finden. Häufig
handelt es sich bei dem keramischen Material um ein inertes
Niedrigoberflächenmaterial wie Cordierit, Mullit, alpha-
15 Aluminiumoxid, Siliciumcarbid oder Aluminiumtitanat. Jedoch
kann der eingesetzte Tragkörper auch aus hochoberflächigem Ma-
terial wie gamma-Aluminiumoxid oder TiO_2 bestehen. Auch Metalle
sind als Trägermaterial einsetzbar. Daher sind ebenfalls be-
vorzugte Träger bzw. Tragkörper beispielsweise aus einem
20 Blech, aus einem beliebigen Metall oder einer Metalllegierung
gebildet, die eine Metallfolie oder Sintermetallfolie oder ein
Metallgewebe aufweisen und zum Beispiel durch Extrusion, Auf-
wickeln oder Stapeln hergestellt werden.

Ferner kann es im Falle metallischer Träger von Vorteil sein,
25 den Träger bei bevorzugt 500-900 °C vorzukalzinieren und/oder
ihn mit Hilfe von geeigneten, dem Stand der Technik nach be-
kannten physikalischen, chemischen und/oder elektrochemischen
Methoden, z.B. Anätzen mit Säuren, Beschichtung mit Metalloxi-
den wie Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 und Mischungen davon, mit einer oxid-
30 ischen Haftschrift zu versehen.

Insbesondere kann der Katalysator von Ausführungsformen als
Oxidationskatalysator und/oder zur Wasserstoffrekombination in
Kernkraftwerken, Wiederaufbereitungsanlagen oder Brennelement-
35 lager verwendet werden, z.B. in Sicherheitsbehältern oder Ab-
klingbecken von Kernkraftwerken oder in Behältern für
unbestrahlte, bestrahlte oder abgebrannte Brennelemente, gene-
rell in allen Gasräumen über Bereichen, wo Nuklearbrennstoff

5 mit Wasser gekühlt werden muss. Dabei kann der Katalysator von Ausführungsformen in Systemen eingesetzt werden, in denen hei-
ße Oberflächen, z.B. Metalloberflächen, mit Wasser in Berüh-
rung kommen.

10 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Wasserstoffre-
kombination in Kernkraftwerken, Wiederaufbereitungsanlagen
oder Brennelementlager, bei dem Wasserstoff und Sauerstoff mit
einem Katalysator nach einem der vorstehenden Ausführungsfor-
men in Kontakt gebracht wird. Dabei werden die oben erläutere-
15 ten Vorteile erzielt.

Der Katalysator von Ausführungsbeispielen kann durch Verfahren
hergestellt werden, in denen das Edelmetall in ein
Zeolithmaterial eingebracht wird. Wie bereits erläutert, kann
20 dabei als Zeolithmaterial ein intrinsisch hydrophober Zeolith,
wie er oben beschrieben wurde, verwendet werden.

Ein Beispiel eines Verfahrens zur Herstellung des Katalysators
umfasst: a) Einbringen einer Edelmetallverbindung, auch Me-
25 tallverbindung genannt, in ein Zeolithmaterial; b) Nassvermah-
len des mit Metallverbindung beladenen Zeolithmaterials mit
einem porösen Trägermaterial; c) Kalzinieren des Gemisches um-
fassend das beladene Zeolithmaterial und das Trägermaterial;
und d) Überführen des Metalls der Metallverbindung, mit der
30 das Zeolithmaterial beladen ist, in seine metallische Form,
die aus Metallpartikeln bestehen kann. Dabei kann nach dem
Schritt a) und vor dem Schritt b) ein Fixierungsschritt erfol-
gen, der ein Kalzinieren des mit Metallverbindung beladenen
Zeolithmaterials beinhaltet, in welchem das Metall der Metall-
35 verbindung an dem Zeolithmaterial fixiert wird. Der Fixie-
rungsschritt kann die Umwandlung des Metalls der Metallverbin-
dung in seine metallische oder oxidische Form oder in metal-
lisch-oxidische Mischphasen beinhalten. Ferner kann ein Stabi-

5 lisierungsschritt zur Stabilisierung des geträgerten Metallkatalysators durchgeführt werden. Die Kalzinierung kann beispielsweise bei einer Temperatur von 200 bis 800 °C erfolgen. Auf diese Weise ist ein geträgerter Metallkatalysator erhältlich, umfassend ein poröses Trägermaterial sowie ein
10 Zeolithmaterial, dessen innere Oberfläche mit Metallpartikeln beladen ist.

Unter „geträgerten Katalysatoren“, auch Coat- oder Beschichtungskatalysatoren genannt, werden im Rahmen dieser Erfindung
15 Feststoff-Katalysatoren verstanden, die durch Beschichten eines Trägerkörpers mit einer typischerweise porösen Schicht enthaltend die eigentlich katalytisch aktive Spezies hergestellt werden.

20 Das Einbringen der Edelmetallverbindung, hier auch Metallverbindung genannt, in das Zeolithmaterial bzw. in den Zeolithen kann zur Erzeugung von Ausführungsformen der Erfindung mittels Feststoffeintausch bzw. Festkörperionenaustausch durchgeführt werden. Beispielsweise erfolgt das Einbringen mittels Vermischen des Zeolithmaterials mit der Metallverbindung im trockenen Zustand in einer Kugelmühle und mit anschließender Temperierung bei höheren Temperaturen, vorzugsweise bei einer Temperatur von 450 bis 650 °C. Alternativ erfolgt das Einbringen der Metallverbindung durch Imprägnieren des Zeolithmaterials
25 mit einer Lösung der Metallverbindung, beispielsweise durch Aufsprühen der Lösung auf das Zeolithmaterial. Das Imprägnieren kann auch in einer Kammer durchgeführt werden, in welcher eine durch eine Besaugung der Kammer bewirkte turbulente Strömung sowie ein Unterdruck herrscht. Gemäß einem anderen Verfahren zur Herstellung von Ausführungsform erfolgt das Einbringen der Metallverbindung durch Imprägnieren des Zeolithmaterials mit einer Lösung der Metallverbindung mittels der
30 Pore-filling-Methode. Dabei wird das Zeolithmaterial mit einer

5 Menge an Lösung in Kontakt gebracht, deren Volumen dem Porenvolumen des eingesetzten Zeolithmaterials entspricht.

Als Edelmetallverbindungen können im Herstellungsverfahren des Katalysators die entsprechenden Nitrate, Acetate, Oxalate,
10 Tartrate, Formeate, Amine, Sulfite, Carbonate, Halogenide oder Hydroxide eingesetzt werden.

Bei der Herstellung des Katalysators gemäß Ausführungsformen kann ferner das Zeolithmaterial ein mikroporöses oder ein
15 mesoporöses Zeolithmaterial sein, beispielsweise vom Strukturtyp Beta oder aus der MCM-Familie.

Der Katalysator gemäß Ausführungsformen kann beispielsweise ein mikroporöses edelmetallhaltiges Zeolithmaterial und einen
20 porösen, bevorzugt SiO₂-haltigen Binder umfassen, wobei der Katalysator einen Anteil an Mikroporen, z.B. mit einem Durchmesser < 1 nm, von mehr als 70 %, bezogen auf das Gesamtporenvolumen des Katalysators, aufweisen kann. Ferner kann das Zeolithmaterial einen Aluminiumanteil von weniger als 2 Mol-%
25 besitzen. Das Gewichtsverhältnis Zeolithmaterial/Binder kann 99:1 bis 50:50 betragen. Als SiO₂-haltigen Binder kann ein reiner SiO₂-Bindereingesetzt werden, z.B. Bindzil 2034 DI-Suspension (Eka-Chemicals AB, Bohus/Schweden).

30 Ein derartiger Katalysator von Ausführungsformen ist herstellbar durch a) Einbringen einer Edelmetall-Vorläuferverbindung in ein mikroporöses Zeolithmaterial; b) Kalzinieren des mit der Edelmetall-Vorläuferverbindung beladenen Zeolithmaterials;
c) Vermischen des so entstandenen, mit Edelmetall beladenen
35 Zeolithmaterials mit einem porösen SiO₂-haltigen Binder und einem Lösungsmittel; und d) Trocknen und Kalzinieren des Gemisches umfassend das mit der Edelmetallverbindung beladene Zeolithmaterial und den Binder. Dabei kann die in Schritt c)

5 erhaltene Mischung auf einen Träger, auch Tragkörper genannt,
aufgebracht oder extrudiert werden. Ferner kann dabei ein
Überführen des Metalls der Edelmetallverbindung, mit der das
Zeolithmaterial beladen ist, in seine metallische Form durch-
geführt werden. Die Umwandlung der Edelmetallverbindung in das
10 entsprechende Edelmetall erfolgt üblicherweise durch thermi-
sche Zersetzung, z.B. während einer der Kalzinierungsschritte,
oder durch Reduktion, z.B. mittels Wasserstoff.

In einem weiteren Verfahren zur Herstellung des Katalysators
15 von Ausführungsformen wird ein bimetallischer Katalysator er-
zeugt. Dieses Beispiel wird anhand der Herstellung eines Pt-
und Pd-haltigen Katalysators beschrieben, der erhalten werden
kann durch: Imprägnieren eines zeolithischen Trägermaterials
mit schwefelfreien Pt- und Pd-Vorläuferverbindungen, Trocknen
20 des imprägnierten zeolithischen Trägermaterials an Luft, und
Kalzinieren des imprägnierten und getrockneten zeolithischen
Trägermaterials unter Luft. Dabei können als Pt- und Pd- Vor-
läuferverbindungen Lösungen der Nitrate verwendet werden. Zu-
dem kann das Kalzinieren bei Temperaturen von 350 bis 650 °C
25 erfolgen. Insbesondere kann das Trocknen des imprägnierten
zeolithischen Trägermaterials unterhalb des Zersetzungspunktes
der Pt- und Pd- Vorläuferverbindungen durchgeführt werden. In
diesem Verfahren können desweiteren die folgenden Schritte
enthalten sein: Herstellen eines Washcoats aus dem imprägnier-
30 ten und kalzinierten zeolithischen Trägermaterial, Beschichten
eines Trägerkörpers mit dem Washcoat, Trocknen und Kalzinieren
des beschichteten Trägerkörpers an Luft. Das Kalzinieren er-
folgt vorzugsweise bei Temperaturen von 300 bis 600 °C, mehr
bevorzugt bei 400 bis 550 °C. Die Kalzinierdauer beträgt vor-
35 zugsweise 1 bis 8 h, mehr bevorzugt 2 bis 6 h und insbesondere
etwa 3 bis 5 h.

5 Auf diese Weise ist ein Katalysator gemäß Ausführungsformen
herstellbar, wobei der Katalysator eine bimetallische kataly-
tisch aktive Zusammensetzung enthaltend Pt und Pd auf einem
zeolithischen Trägermaterial enthält. Die bimetallische kataly-
tisch aktive Zusammensetzung kann dabei eine BET-Oberfläche
10 von mehr als 400 m²/g aufweisen.

Wird gemäß einer Ausführungsform die katalytisch aktive Zusam-
mensetzung als Washcoat auf eine Wabe oder einen anderen Form-
körper beschichtet, kann die bimetallische katalytisch aktive
15 Zusammensetzung 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-%,
weiter bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% Edelmetall bezogen auf den
edelmetallhaltigen Zeolith enthalten. Wird gemäß einer weite-
ren Ausführungsform der Katalysator als Schüttgut oder schütt-
bares Extrudat hergestellt, beträgt der Gehalt der
20 bimetallischen katalytischen Zusammensetzung an Edelmetall
0,01 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 0,4 Gew.-% und beson-
ders bevorzugt 0,03-0,3 Gew.-% wiederum bezogen auf den edel-
metallhaltigen Zeolith. Die bimetallische katalytisch aktive
Zusammensetzung kann in beiden vorgenannten Ausführungsformen
25 ein Pd/Pt-Gewichtsverhältnis von 6:1 bis 1:1 besitzen. Pt und
Pd kann sich im Katalysator dieses Beispiels ferner im Wesent-
lichen in den Poren des zeolithischen Trägermaterials befinden
und in Aggregaten von < 5 nm vorliegen.

30

Messmethoden

Elementanalytik mit ICP:

Die ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission
35 spectroscopy) zur Ermittlung der Elementzusammensetzung bzw.
des SiO₂/Al₂O₃-Verhältnisses wurde mit dem Gerät ICP Spectro
Modula/Arcos durchgeführt. Als Chemikalien wurden dabei einge-

5 setzt: Schwefelsäure 98% p.A., Flusssäure 37% p.A, Salzsäure 37% p.A. Die Probe war fein gemahlen.

Für Si und Al wurden 100 mg Probe in einen 100 ml Plastikbe-
cher eingewogen und mit 1 ml Schwefelsäure und mit 4 ml Fluss-
10 säure versetzt. Im Wasserbad wurde 5 Min. lang bei 85°C aufge-
schlossen bis eine klare Lösung entstand. Nun wurde tempe-
riert, aufgefüllt und geschüttelt. Alle Elemente wurden am ICP
gemessen, ebenso entsprechende Standards. Si wurde mit folgen-
den Einstellungen gemessen: Wellenlänge: 288, 158 nm. Al wurde
15 gemessen mit folgenden Einstellungen: Wellenlänge: 396, 152
nm.

Für Pt und/oder Pd wurde soviel Probe eingewogen, dass sich
ungefähr 3 mg Pt bzw. Pd darin befanden. Anschließend wurden
20 jeweils 6 ml Flusssäure und Salzsäure zugegeben. Nun wurde un-
ter Rühren 30 Min. lang auf 180°C erhitzt, um eine klare Lö-
sung zu erzeugen. Nun wurde temperiert, aufgefüllt und ge-
schüttelt. Alle Elemente wurden am ICP gemessen, ebenso ent-
sprechende Standards. Pt wurde mit folgenden Einstellungen ge-
25 messen: Wellenlänge: 214, 423 nm. Für Pd betragen die Wellen-
längen: 324, 270 nm.

Alle Standards waren angepasst mit HF und HCl bzw. H₂SO₄. Die
Auswertung folgte folgender Berechnung: $w(E^* \text{ in Prozent}) =$
30 $\beta(E^* \text{-Messwert in mg/l}) \times V(\text{Messkolben in l}) \times 100 /$
 $m(\text{Einwaage in mg})$ (E*= jeweiliges Element).

BET-Oberfläche:

Die Bestimmung erfolgt nach der BET-Methode gemäss DIN 66131;
eine Veröffentlichung der BET-Methode findet sich auch in J.
35 Am. Chem. Soc. 60,309 (1938). Die zu bestimmende Probe wurde
in einem U-förmigen Quarzreaktor bei 200 °C unter Ar-
Atmosphäre getrocknet (F = 50 ml(min) für 1,5 h). Der Reaktor

5 wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt, evakuiert und in ein Dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff getaucht. Die Stickstoff-Adsorption wurde bei 77 K mit einem RXM 100 Sorptionssystem (Advanced Scientific Design, Inc.) durchgeführt.

Porenvolumen und Porengröße:

10 Das integrale Porenvolumen wurde gemäß DIN 66134, einer Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche mesoporöser Feststoffe durch Stickstoffsorption gemäß BJH (Verfahren nach Barrett, Joyner und Halenda) bestimmt.

15

Ausführungsbeispiel 1

1. Herstellung des edelmetallhaltigen Zeolithpulvers Pt-BEA-150

20

H-BEA-150-Pulver ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 150$) wurde mit $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung verdünnt mit Wasser in einem Mischer der Firma Netzsch mit Butterflyrührer imprägniert und anschließend bei 120 °C für 6 h getrocknet. Danach wurde der Pt-Zeolith bei 550 °C/5 h (Aufheizrate 60 K/h) unter Argon (Durchfluss 50 l/h) kalziniert. Der Pt-Gehalt des Pt-BEA-150-Pulvers betrug 1,8 Gew.-%.

25

2. Herstellung des Washcoats und Wabenbeschichtung

30 650 g des wie oben erläutert hergestellten Pt-BEA-150-Pulvers wurden mit 432 g Bindzil 2034 DI-Suspension (Eka-Chemicals AB, Bohus/Schweden) zur Erzeugung einer Suspension in 950 g Wasser mit einem Ultra-Turax-Rührer ca. 10 min. dispergiert, bis kein Bodensatz mehr vorhanden war. Anschließend wurde ein 200 cpsi-Corderit-Träger für 30 s in die Suspension getaucht. Nach dem Herausnehmen wurde der 30,2 g Washcoat beschichtete Träger mit Druckluft ausgeblasen und bei 150 °C über Nacht getrocknet.

35

5 Abschließend wurde für 3 h bei 550 °C im Umluftofen kalziniert.

Ausführungsbeispiel 2

10 1. Herstellung des edelmetallhaltigen Zeolithpulvers PtPd-BEA-150

H-BEA-150-Pulver ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 150$) wurde mit einer Lösung aus $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ verdünnt mit Wasser in einem Mischer der
15 Firma Netzsch mit Butterflyrührer imprägniert und anschließend bei 90 °C für 6 h getrocknet. Danach wurde der Pt-Zeolith bei 550 °C/5 h (Aufheizrate 60 K/h) unter Luft kalziniert. Der Pt-Gehalt des Pt-BEA-150-Pulvers betrug 0,8 Gew.-%, der Pd-Gehalt 2,3 Gew.-%.

20

2. Herstellung des Washcoats und Wabenbeschichtung

650 g des wie oben erläutert hergestellten PtPd-BEA-150-Pulvers wurden mit 432 g Bindzil 2034 DI-Suspension (Eka-
25 Chemicals AB, Bohus/Schweden) zur Erzeugung einer Suspension in 950 g Wasser mit einem Ultra-Turax-Rührer ca. 10 min. dispergiert, bis kein Bodensatz mehr vorhanden war. Anschließend wurde ein 200 cpsi-Corderit-Träger für 30 s in die Suspension getaucht. Nach dem Herausnehmen wurde der 27,1 g Washcoat be-
30 schichtete Träger mit Druckluft ausgeblasen und bei 150 °C über Nacht getrocknet. Abschließend wurde für 3 h bei 550 °C im Umluftofen kalziniert.

Vergleichsbeispiel

35

Als Vergleichsbeispiel wurde ein mit Pd dotierter Al_2O_3 -Katalysator, nämlich E2051 PGB der Süd-Chemie AG, verwendet. Dabei handelt es sich um einen Schüttgutkatalysator mit einem

5 Partikeldurchmesser von 4–6 mm und einer Pd-Dotierung von 0,4
– 0,5 Gew.-%, der mittels einer aufgetragenen Schicht aus
Triethoxy-propyl-silan hydrophobe Eigenschaften besitzt. Die
aufgetragene Schicht aus Triethoxy-propyl-silan ist ab 180°C
thermisch zersetzbar.

10

Tabelle 1: Katalytische Testbedingungen (Wasserstoffzündtest
mit 0,67 % H₂ und 0,1 % H₂O in Luft)

	Ausführungs- beispiel 1	Ausführungs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel
Katalysatorform	200 cpsi Wabe	200 cpsi Wabe	Schüttgut mit 4–6 mm Partikeldurch- messer
Katalysator- volumen [ml]	39,8	39,8	200
Edelmetalldichte	0,42 g/l Pt	0,17 g/l Pt und 0,49 g/l Pd	2,88 g/l Pd
Gesamtstrom des Testgases [l/h]	920	920	1500
GHSV [h ⁻¹]	25000	25000	7500
Lineargeschwin- digkeit des Test- gases [m/s]	0,64	0,64	2,61

15

Die katalytische Aktivität der hergestellten Katalysatoren
wurde in einem mit Quarzrohr ausgekleideten Festbettreaktor
untersucht. Als Äquivalent zum Umsatz wurde die Temperaturdif-
ferenz zwischen Katalysatoreinlass und Katalysatorauslass mit
Hilfe von Thermoelementen gemessen. Beträgt die Differenz zwi-
20 schen Katalysatoreinlass und Katalysatorauslass < 5 K, gilt
die zu katalysierende Reaktion, nämlich die Oxidation von Was-
serstoff, als „nicht gezündet“. Bei einer Differenz > 40 K
gilt die Oxidation von Wasserstoff als „durchgezündet“, d.h.
25 angelaufen und eigenständig ablaufend.

5 Figur 1 zeigt das Zündverhalten der Ausführungsbeispiele 1 und
2 im Wasserstoffzündtest (0,67 % H₂ und 0,1 % H₂O in Luft), wo-
bei die Differenz zwischen Katalysatorauslass und Katalysator-
einlass, d. h. im vorliegenden Beispiel der „Hot Spot“, gegen
die Temperatur des Katalysatoreinlasses aufgetragen ist. Figur
10 2 stellt das Zündverhalten des Vergleichsbeispiels im Wasser-
stoffzündtest (0,67 % H₂ und 0,1 % H₂O in Luft) dar, wobei die
Temperaturen des Katalysatoreinlasses (untere Kurve) und Kata-
lysatorauslasses (obere Kurve) gegen die Zeitdauer ab Testbe-
ginn aufgetragen sind.

15

In den Figuren 1 und 2 ist zu erkennen, dass sowohl beide Aus-
führungsbeispiele 1 und 2 als auch das Vergleichsbeispiel bei
32 °C Eintrittstemperatur durchzündeten, obwohl bei den Aus-
führungsbeispielen 1 und 2 nur 14 % bzw. 23 % der Edelmetall-
20 menge des Vergleichsbeispiels eingesetzt wurden. Dies bedeutet,
dass der Katalysator gemäß Ausführungsformen bereits mit nied-
rigen Edelmetallkonzentrationen eine hervorragende Aktivität
in der Oxidation von Wasserstoff besitzt und damit zu einer
deutlichen Kostenersparnis führt.

25

Die in den Ausführungsbeispielen 1 und 2 eingesetzten edelme-
talldotierten BEA-150-Zeolithe und die entsprechenden Kataly-
satoren zeichnen sich zudem durch eine hohe Temperaturbestän-
digkeit aus, was z.B. die hohen Kalzinierungstemperaturen
30 (550°C) anzeigen. Dies gilt insbesondere im Vergleich zum Ver-
gleichsbeispiel, das durch Aufbringen einer bereits bei 180°C
thermisch zersetzbaren siliziumorganischen Schicht mit hydro-
phoben Eigenschaften versehen ist. Daher ist mit dem Katalysa-
tor gemäß Ausführungsformen auch eine Regeneration der
35 Rekombinator-Systeme durch Abbrennen organischer Ablagerungen
möglich. Auch dies ist ein deutlicher Vorteil gegenüber dem
Katalysator des Vergleichsbeispiels, bei dem die Schicht aus
einer siliziumorganischen Verbindung beim Abbrennen zersetzt

5 wird und somit die hydrophoben Eigenschaften des Katalysators reduziert werden oder sogar verschwinden.

5

Patentansprüche

1. Wasserstoffoxidationskatalysator, umfassend einen Zeolithen, der mindestens ein katalytisch aktives Edelmetall oder eine Verbindung davon enthält, wobei der Zeolith ein hydrophober Zeolith ist.
10
2. Katalysator gemäß Anspruch 1, bei dem der Zeolith ein intrinsisch hydrophober Zeolith ist und/oder ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis > 10 , bevorzugt > 30 , noch bevorzugter > 100 , besitzt.
15
3. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der Zeolith ein Aluminiumsilikat ist und/oder einen SiO_2 -Anteil > 94 Gew.-%, bevorzugt > 98 Gew.-%, besitzt.
4. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der Zeolith ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus AFI, AEL, BEA, CHA, EUO, FAU, FER, KFI, LTL, MAZ, MOR, MEL, MTW, OFF, TON und MFI.
20
5. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Edelmetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Ruthenium, Osmium, Gold und Silber oder Kombinationen der genannten Edelmetalle.
25
6. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die BET-Oberfläche des Katalysators 10 bis 1000 m^2/g , bevorzugt 300 bis 900 m^2/g , besonders bevorzugt 500 bis 700 m^2/g beträgt und/oder das integrale Porenvolumen des Katalysators größer als 100 mm^3/g ist.
30
7. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem sich das Edelmetall im Wesentlichen in den Poren des Zeolithen befindet.
35

- 5 8. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche,
bei dem der Katalysator als Schüttgut ausgebildet ist;
und/oder
bei dem der Katalysator als mit dem Zeolithen beschichte-
ter Partikel ausgebildet ist; und/oder
10 bei dem der Katalysator zu einem schüttfähigen Material
extrudiert worden ist.
9. Katalysator nach Anspruch 8, bei dem der Gehalt an Edel-
metall 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf den edelmetallhal-
tigen Zeolithen, beträgt.
- 15 10. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
bei dem der Katalysator als Voll-Extrudat oder als Form-
körper ausgebildet ist; und/oder
bei dem der Katalysator einen Träger umfasst, auf dem der
Zeolith oder ein den Zeolithen enthaltender Washcoat auf-
20 gebracht ist; und/oder
bei dem der Katalysator und/oder der Träger wabenförmig
oder plattenförmig ausgebildet ist.
11. Katalysator nach Anspruch 10, bei dem der Gehalt an Edel-
metall 0,01 bis 5 g/l beträgt.
- 25 12. Verwendung des Katalysators nach einem der vorstehenden
Ansprüche als Oxidationskatalysator und/oder zur Wasser-
stoffrekombination in Kernkraftwerken, Wiederaufberei-
tungsanlagen oder Brennelementlager.
13. Verwendung nach Anspruch 12, bei der der Katalysator in
30 Systemen eingesetzt wird, in denen heiße Metalloberflä-
chen mit Wasser in Berührung kommen und/oder in denen
Nuklearbrennstoff mit Wasser gekühlt wird.
14. Verfahren zur Wasserstoffrekombination in Kernkraftwer-
ken, Wiederaufbereitungsanlagen oder Brennelementlager,
35 bei dem Wasserstoff und Sauerstoff mit einem Katalysator

5 nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in Kontakt gebracht wird.

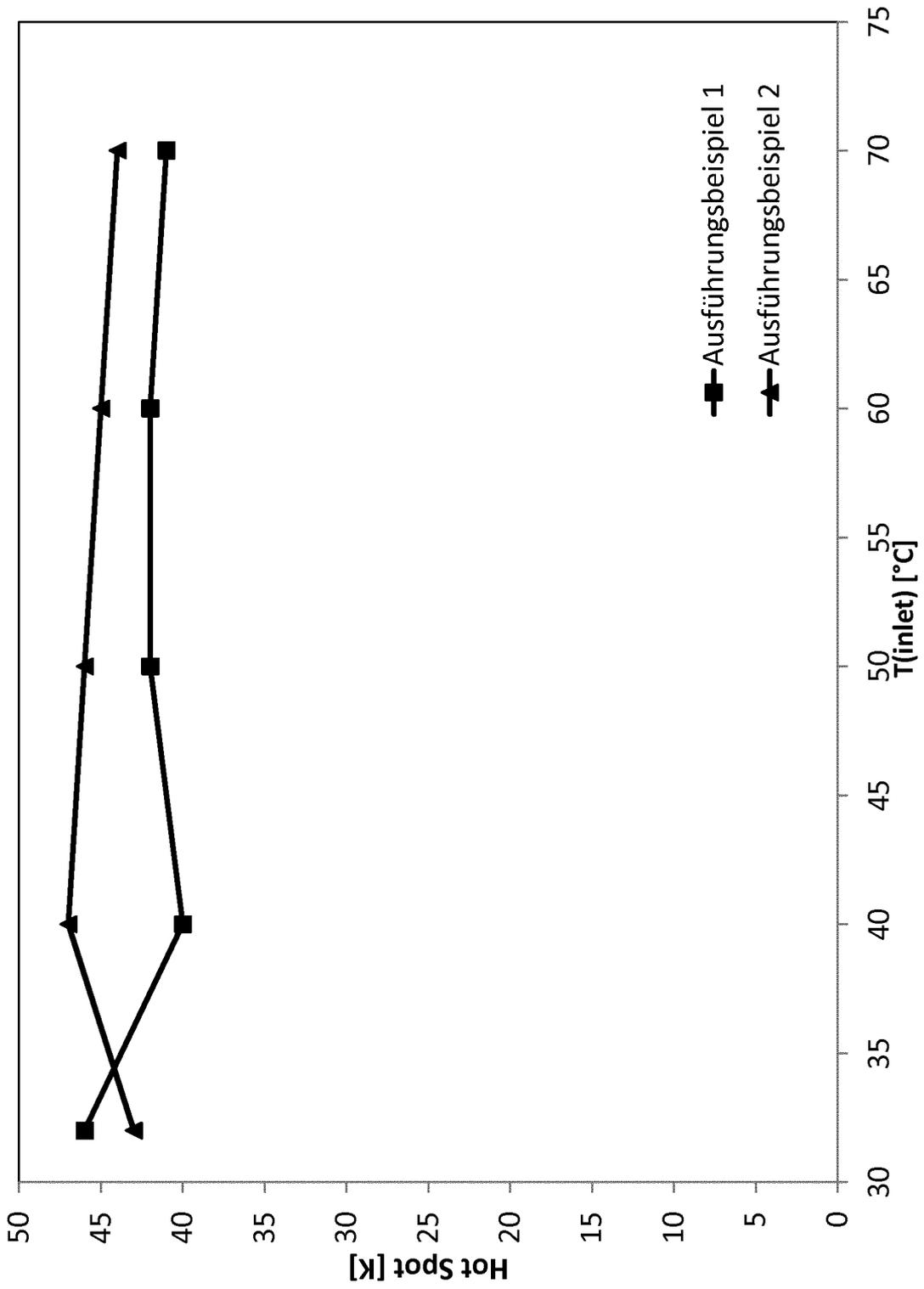


Fig. 1

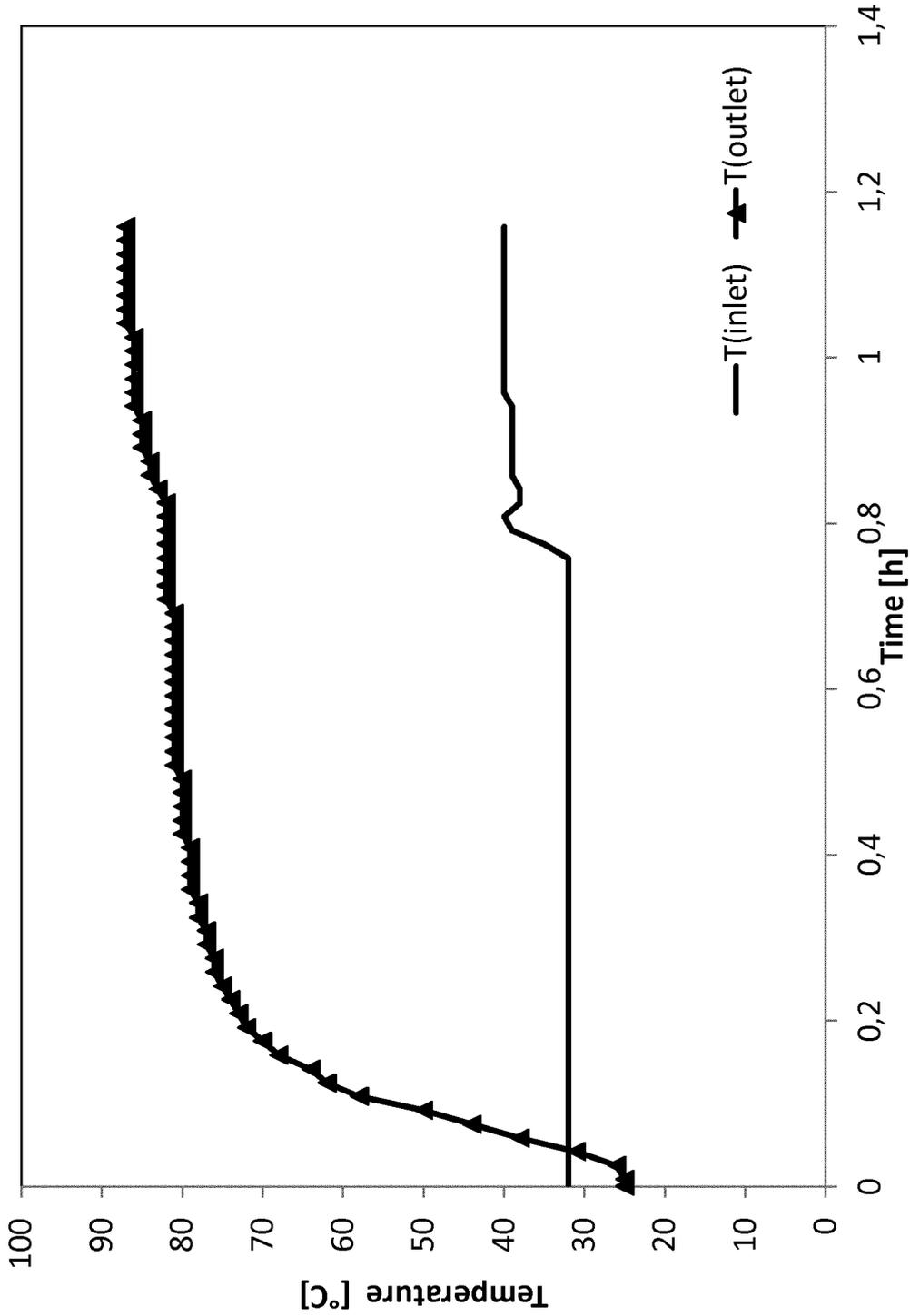


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/056943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J29/74 G21C9/06 G21C19/317
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J G21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 466 396 A1 (ATOMIC ENERGY OF CANADA LTD [CA]) 15 January 1992 (1992-01-15) claims; examples -----	1-14
X	US 5 228 979 A (WARD JOHN W [US]) 20 July 1993 (1993-07-20) example 1 -----	1-11
A	US 2011/268242 A1 (IIZUKA HIDEHIRO [JP] ET AL) 3 November 2011 (2011-11-03) the whole document -----	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 2 September 2013	Date of mailing of the international search report 11/09/2013
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schoofs, Bart
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/056943

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0466396	A1	15-01-1992	CA 2020482 A1	06-01-1992
			DE 69118258 D1	02-05-1996
			DE 69118258 T2	22-08-1996
			EP 0466396 A1	15-01-1992
			IE 912085 A1	15-01-1992
			US 5157005 A	20-10-1992

US 5228979	A	20-07-1993	US 5228979 A	20-07-1993
			WO 9428090 A1	08-12-1994

US 2011268242	A1	03-11-2011	DE 102011017732 A1	19-01-2012
			JP 2011230064 A	17-11-2011
			US 2011268242 A1	03-11-2011

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/056943

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J29/74 G21C9/06 G21C19/317 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J G21C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 466 396 A1 (ATOMIC ENERGY OF CANADA LTD [CA]) 15. Januar 1992 (1992-01-15) Ansprüche; Beispiele -----	1-14
X	US 5 228 979 A (WARD JOHN W [US]) 20. Juli 1993 (1993-07-20) Beispiel 1 -----	1-11
A	US 2011/268242 A1 (IIZUKA HIDEHIRO [JP] ET AL) 3. November 2011 (2011-11-03) das ganze Dokument -----	1-14
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">2. September 2013</div>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">11/09/2013</div>
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Schoofs, Bart</div>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/056943

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0466396	A1	15-01-1992	CA 2020482 A1 06-01-1992
			DE 69118258 D1 02-05-1996
			DE 69118258 T2 22-08-1996
			EP 0466396 A1 15-01-1992
			IE 912085 A1 15-01-1992
			US 5157005 A 20-10-1992

US 5228979	A	20-07-1993	US 5228979 A 20-07-1993
			WO 9428090 A1 08-12-1994

US 2011268242	A1	03-11-2011	DE 102011017732 A1 19-01-2012
			JP 2011230064 A 17-11-2011
			US 2011268242 A1 03-11-2011
