(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
2. März 2006 (02.03.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/021366 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: B01J 23/30, 21/06, 21/04, C10G 45/60, B01J 23/40

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/008953

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. August 2005 (18.08.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 040 522.0 20. August 2004 (20.08.2004) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **SÜD-CHEMIE AG** [DE/DE]; Lenbachplatz 6, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **HAUSINGER, Günther** [DE/DE]; Untertaxetweg 29, 82131 Gauting (DE). **REIMER, Alfred** [DE/DE]; Jägerweg 2, 93437 Furth im Wald (DE).

(74) Anwalt: **WESTENDORP, M.**; Splanemann Reitzner Baronetzky Westendorp, Rumfordstr. 7, 80469 München (DE).

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

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

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, 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:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

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

(54) **Title:** ACID TUNGSTEN-CONTAINING CATALYST

(54) **Bezeichnung:** SAURER WOLFRAMHALTIGER KATALYSATOR

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a preferably shaped catalyst comprising the following steps: a) intensive mixing or kneading of at least one zirconium oxide constituent and/or zirconium hydroxide constituent together with at least one tungsten-containing constituent and subsequently, without prior calcining, together with at least one aluminum oxide constituent and/or aluminum hydroxide constituent; b) shaping the mixture, and; c) calcining at temperatures higher than 700 °C, particularly higher than 800 °C. The invention also relates to a catalyst that can be obtained according to this method and to the use thereof, particularly for isomerizing hydrocarbons.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines vorzugsweise geformten Katalysators, umfassend: a) intensives Vermischen bzw. Verkneten mindestens einer Zirkonoxid- und/oder - hydroxidkomponente mit mindestens einer wolframhaltigen Komponente, und anschließend, ohne vorherige Calcinierung, mit mindestens einer Aluminiumoxid- und/oder -hydroxidkomponente; b) Formen des Gemisches; c) Calcinierung bei Temperaturen über 700°C, insbesondere über 800°C. Beschrieben wird weiterhin ein nach diesem Verfahren erhältlichen Katalysator sowie dessen Verwendung, insbesondere zur Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen.

WO 2006/021366 A1

Saurer wolframhaltiger Katalysator

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, insbesondere zur heterogenen Katalyse von säurekatalysierten Reaktionen, einen nach diesem Verfahren erhältlichen, vorzugsweise geformten Katalysator sowie dessen Verwendung.

Im Stand der Technik sind eine Reihe von sauren oxidischen Zr- und/oder W-Katalysatoren bekannt. Viele dieser Katalysatoren werden unter anderem zur Isomerisierung von Paraffinen, insbesondere Leichtparaffinen, nach herkömmlichen Raffinerieprozessen verwendet.

Beispielsweise betrifft die WO 95/03121 einen modifizierten oxidischen Katalysator, der insbesondere zur Isomerisierung von C_4- zu C_8-Paraffinen verwendet wird.

Bei den dort beispielsweise beschriebenen Zirkonoxid/Wolframoxid-Katalysatoren handelt es sich um pulverförmige, imprägnierte Katalysatoren. In späteren Druckschriften, wie der US 5,510,309 oder der 5,719,079, werden entsprechende copräzipitierte Katalysatoren aufgrund der höheren Aktivität bevorzugt.

Es besteht jedoch ein ständiger Bedarf nach sauren wolframhaltigen Katalysatoren, die eine hohe Selektivität und eine hohe Aktivität bei guter Standzeit aufweisen, und entsprechenden Verfahren zur Herstellung solcher Katalysatoren.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Demnach betrifft ein erster Aspekt der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines geformten Katalysators, umfassend die folgenden Schritte: a) intensives Vermischen bzw. Verkneten mindestens einer Zirkonoxid- und/oder -hydroxidkomponente mit mindestens einer wolframhaltigen Komponente, und anschließend, ohne vorherige Calcinierung, mit mindestens einer Aluminiumoxid- und/oder -hydroxidkomponente; b) Formen des so erhaltenen Gemisches; c) Calcinieren, vorzugsweise bei Temperaturen über 700°C, insbesondere über 800°C.

So wurde überraschend gefunden, dass durch intensives Vermischen bzw. Verkneten einer Zirkonoxid- und/oder -hydroxidkomponente, einer Aluminiumoxid und/oder -hydroxidkomponente sowie einer wolframhaltigen Komponente und anschließendes gemeinsames Formen und Calcinieren der Mischung besonders aktive und selektive Katalysatoren erzeugt werden können, die einen hohen Produktumsatz ermöglichen.

Es wurde weiterhin gefunden, dass dabei die gemeinsame Calcinierung der vorstehenden Komponenten von großer Bedeutung ist. So zeigt ein Katalysator, bei dem die Aluminiumoxid- und/ oder -

hydroxidkomponente erst nach der Calcinierung des Katalysators in herkömmlicher Weise als Binder zugesetzt wird, keine bzw. eine geringere Aktivität.

Weiterhin wurde gefunden, dass bei der Verwendung einer frisch co-präzipitierten W-oxid/Zr-oxid-Komponente, die gemäß der US 5,510,309 oder der 5,719,079 einem mit W-oxid imprägniertem Zr-oxid aufgrund der höheren Aktivität bevorzugt wird, der Zusatz einer Aluminiumoxid oder -hydroxid-Komponente einen stark negativen Einfluss hat und zu einem nahezu inaktiven Katalysator führt.

Somit wurde überraschend gefunden, dass die Al-Komponente auf Zr-oxid/W-oxid, insbesondere bezüglich der Aktivität und Selektivität des Katalysators bei der Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen einen unerwartet starken Einfluss hat, und zwar in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Zugabe der Al-Komponente. Selbst das Verhältnis der Aktivitäten bei Verwendung einer co-präzipitierten W-oxid/Zr-oxid-Komponente im Vergleich zu einem Katalysator, der aus isolierten W- und Zr-Komponenten hergestellt wird, kehrt sich in Anwesenheit der Al-Komponente um, so dass durch Zugabe der Al-Komponente zu den isolierten W- und Zr-Komponenten der bezüglich Aktivität und Selektivität beste Katalysator erhalten wird.

Erfindungsgemäß ist es somit wichtig, dass die mindestens eine Zirkonoxid- und/oder -hydroxidkomponente mit mindestens einer wolframhaltigen Komponente, und anschließend mit mindestens einer Aluminiumoxid- und/oder -hydroxidkomponente intensiv vermischt bzw. verknetet wird, ohne dass zuvor eine Calcinierung erfolgt. Es wird angenommen, ohne dass die Erfindung auf die Richtigkeit dieser Annahme beschränkt ist, dass durch die Calcinierung nach dem intensiven Vermischen bzw. Verkneten der vorstehenden Al-, Zr- und W-haltigen Komponenten vorteilhafte

Grenzflächen erzeugt werden, wobei beim Calcinieren keramische Bindungen entstehen, die zu Synergien der Al-, Zr- und W-haltigen Komponenten führen.

Diese Ergebnisse der Erfinder legen nahe, dass die Wirkung der Al-Komponente über die herkömmliche Binderwirkung bei der Formung des Katalysators hinausgeht und die aktiven Zentren des Zr-oxid/W-oxid positiv beeinflusst werden.

Als Zr-haltige Komponente kann insbesondere Zirkonoxid bzw. Zirkonhydroxid oder deren Gemisch verwendet werden. Als Al-Komponente kann insbesondere Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid oder deren Gemisch eingesetzt werden.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbaren wolframhaltigen Komponenten sind dem Fachmann geläufig und umfassen insbesondere, ohne hierauf beschränkt zu sein, Wolframatsalze. Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden bei der Verwendung von Metawolframat als wolframhaltiger Komponente erzielt.

Das intensive Vermischen bzw. Verkneten kann nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform in einem Kneter wie einem Z-Kneter, einer Mühle wie einer Kugelmühle, einem Turrax-Mischer oder einem Dispergator erfolgen. Der Einsatz solcher Vorrichtungen zum intensiven Vermischen bzw. Verkneten ist als solches dem Fachmann bekannt und muss nicht näher erläutert werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines Kneters.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform erfolgt das intensive Vermischen bzw. Verkneten mindestens einer Zirkonoxid- und/oder -hydroxidkomponente mit mindestens einer wolframhaltigen Komponente, und (vorzugsweise unmittelbar) anschließend, ohne vorherige Calcinierung, mit mindestens einer Aluminiumoxid- und/oder -hydroxidkomponente in ein und demselben

Behälter (z.B. Kneter). Dadurch ist sowohl eine einfache Handhabung als auch eine besonders vorteilhafte Vermischung sichergestellt.

Nach einer weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird bei der Herstellung des Katalysators keine Schwefelkomponente zugegeben. Unter Schwefelkomponente wird hier vorzugsweise jegliche schwefelhaltige Komponente verstanden, die der Sulfatierung des Zirkonoxids dienen kann. So wurde überraschend gefunden, dass eine Sulfatierung des Zirkonoxids bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform nicht erforderlich ist, um optimale saure Zentren für die bevorzugte Verwendung des Katalysators, z.B. bei der Isomerisierung, Alkylierung oder zum Hydrocracken von Kohlenwasserstoffen bereitzustellen.

Die Formung des Gemischs aus der Zirkonoxid- und/oder -hydroxid-Komponente, der Aluminiumoxid- und/oder -hydroxidkomponente sowie der wolframhaltigen Komponente erfolgt vorzugsweise unter herkömmlicher Extrusion des Gemisches, wobei die bevorzugte Größe und Form des Extrudates frei gewählt werden kann.

Es sind jedoch auch andere, dem Fachmann geläufige Vorrichtungen zum Formen des vorstehenden Gemisches im Rahmen der vorliegenden Erfindung denkbar.

Die gemäß Schritt b) von Anspruch 1 erhaltenen geformten Mischungen werden bei verhältnismäßig hohen Temperaturen über etwa 700°C, insbesondere über etwa 800°C, calciniert. Übliche Calcinierzeiten bewegen sich zwischen etwa 1 und etwa 5 Stunden. Dabei besteht selbstverständlich eine Wechselwirkung zwischen der Calciniertemperatur und der Calcinierzeit derart, dass bei höheren Calciniertemperaturen eine kürzere Calcinierzeit ausreichend sein kann, und umgekehrt.

Es wurde gefunden, dass verhältnismäßig hohe Calciniertemperaturen über etwa 700°, insbesondere über etwa 800 bis etwa 890°C, vorzugsweise bis etwa 850°C, besonders vorteilhafte Katalysatoren ergeben.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der Katalysator weiterhin eine Hydrier-/Dehydrierkomponente. Diese ist vorzugsweise in einer Menge zwischen etwa 0,001 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des (fertigen) Katalysators, vorhanden.

Nach einer vorteilhaften erfindungsgemäßen Ausführungsform umfasst die Hydrier/Dehydrierkomponente eine Metallkomponente aus den Gruppen VIII, IX und X des Periodensystems. Besonders bevorzugt sind Edelmetalle, wie Platin und Palladium.

Nach einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform kann die Hydrier-/Dehydrierkomponente jedoch weiterhin ein Nicht-Edelmetall in Form mindestens eines Oxids, Hydroxids oder Metalls mindestens eines Elements, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle der Gruppen VIII, VIa, Vb und VIIb, enthalten.

Vorzugsweise wird die Hydrier-/Dehydrierkomponente auf den Träger aus der Zr-, Al- und W-Komponente aufgebracht. Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird dabei der vorstehende Träger mit einem Salz der Hydrier-/Dehydrierkomponente nach der Calcinierung imprägniert.

Wie vorstehend erwähnt, zeichnen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Katalysatoren durch einen erheblich höheren Umsatz im Vergleich zu nach herkömmlichen Verfahren hergestellten Katalysatoren gleicher Selektivität bei der Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen aus.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft daher einen Katalysator, insbesondere einen geformten Katalysator, der nach dem vorstehenden Verfahren erhältlich ist.

Der erfindungsgemäße Katalysator kann allgemein zur heterogenen Katalyse von säurekatalysierten Reaktionen eingesetzt werden.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft die Verwendung des Katalysators zur Umwandlung, insbesondere zur Isomerisierung, Alkylierung oder zum Hydrocracken von Kohlenwasserstoffen. Bevorzugt wird das Hydrocracken bei milden Bedingungen durchgeführt, insbesondere mit Fischer-Tropsch Wachs. Was unter Fischer-Tropsch Wachs und mildem Hydrocracking zu verstehen ist, ist dem Fachmann geläufig und muss deshalb hier nicht näher erläutert werden. Kurz gesagt handelt es sich bei Fischer-Tropsch Wachs um wachsartige Paraffin-Produkte der Fischer-Tropsch Synthese. Als nicht-beschränkendes Beispiel typischer milder Hydrocracking-Bedingungen können folgende genannt werden: Druck = 50 - 80 bar; Temperatur = 370 / 430 °C (SOR/EOR); LHSV = 0.5 - 1.0 h^{-1}; H_2/Oil-Ratio = 500 - 1000 Nm^3/m^3; Severity = 30 / 20 % (SOR/EOR).

Beispielsweise beschreibt die US Patent 4,738,767 solch ein Verfahren zum Hydrocracken unter milden Bedingungen. Verfahren zum Hydrocracken unter milden Bedingungen von Fischer-Tropsch Wachsen sind auch z. B. im Übersichtsartikel von L.P Dancuart, R. de Haan und A. de Klerk in A. Steynberg und M. Dry (Hsg.) „Fischer-Tropsch Technology", Studies in Surface Science and Catalysis 152, Elsevier 2004, S.482ff (ab Seite 509) beschrieben. Eine weitere beispielhafte Beschreibung geeigneter Bedingungen liefert auch die US-A-2002144929. Die diesbezügliche Offenbarung der vorstehenden Druckschriften wir ausdrücklich durch Bezugnahme in die vorliegende Beschreibung aufgenommen.

Eine besonders bevorzugte Verwendung betrifft die Isomerisierung von C_4- bis C_{10}-Kohlenwasserstoffen, insbesondere die C_7/C_8-Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen.

Bei der Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen wurde gefunden, dass solche erfindungsgemäßen Katalysatoren bevorzugt sind, die eine BET-Oberfläche von nicht mehr als etwa 150 m^2/g aufweisen. Die BET-Oberfläche der Katalysatoren wurde dabei gemäß DIN 66131 bestimmt. Als nicht-beschränkendes Beispiel typischer Isonmerisierungsbedingungen können folgende genannt werden: Druck = 15 - 30 bar; Temperatur = 150 - 300 °C; LHSV = 0,5 - 4 h^{-1}. Durch Anwendung eines solchen Verfahrens unter Verwendung von z.B. Leichtbenzin als Einsatzstoff können Produkte mit RON/MON über 90 erhalten werden. Im Artikel von H. Weyda und E. Köhler in Catalysis Today 81 (2003) Seite 51 wird z.B. die Isomerisierung von Leichtbenzin beschrieben, wobei die diesbezügliche Offenbarung ausdrücklich durch Bezugnahme in die vorliegende Beschreibung aufgenommen wird.

Die Erfindung wird nun anhand der nachstehenden nicht-beschränkenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1 (Vergleich): (WO_3/ZrO_2)

1000 g Zirkoniumhydroxid (MEL XZO632/03) werden in einem Kneter (Werner & Pfleiderer, Z-Kneter) mit einer Lösung von 300 g Ammoniummetawolframat ($(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$) in 200 ml Wasser gemischt und 10 min geknetet. Dann werden zu der Mischung nacheinander unter Kneten 50 g Methocel (Cellulose-Ether DOW), 70 g Steatitöl und 180 g VE-Wasser gegeben. Die erhaltene Mischung wird 45 min mit

kalter Luft angeblasen, bis die Masse eine Konsistenz erreicht, damit sie extrudiert werden kann.

Die erhaltene Mischung wird extrudiert (Extruder von Fuji Paudal Co. Ltd.; Model: EXKFS-1, Geschwindigkeitseinstellung 0,4). Der Durchmesser der Extrudate ist 1,6 mm.

Die Extrudate werden 15 h bei 40°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend mit folgendem Temperaturprogramm calciniert:

Aufheizen von RT auf 800°C mit einer Heizrate von 150°C/h.
Halten von 800°C für 3 h
Abkühlen von 800°C auf RT mit einer Rate von 150°C/h

Das so erhaltene Produkt wird als Katalysator 1 bezeichnet.

Die Extrudate können optional mit einer Lösung von Hexachloroplatinsäure in Wasser in der Weise getränkt werden, dass ein Pt-Gehalt auf dem fertigen calcinierten Katalysator von 0,5 Gew.-% erreicht wird.

Anschließend werden die Extrudate nochmals 15 h bei 40°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend mit folgendem Temperaturprogramm calciniert:

Aufheizen von RT auf 550°C mit einer Heizrate von 200°C/h
Halten von 550°C für 3 h
Abkühlen von 550°C auf RT mit einer Rate von 200°C/h.

Das so erhaltene Produkt wird als Katalysator 1/Pt bezeichnet.

Beispiel 2: ($WO_3/ZrO_2/Al_2O_3$)

500 g Zirkoniumhydroxid (MEL XZO632/03) werden in einem Kneter (Werner & Pfleiderer, Z-Kneter) mit einer Lösung von 150 g Ammoniummetawolframat ($(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$) in 100 ml Wasser gemischt und 10 min geknetet. Dann werden zu der Mischung nacheinander unter Kneten 500 g Pural SCF 55 (Al-Binder von Condea), 30 g Steatitöl und 400 g VE-Wasser gegeben. Die erhaltene Mischung wird 45 min mit kalter Luft angeblasen, bis die Masse eine Konsistenz erreicht, damit sie extrudiert werden kann.

Die erhaltene Mischung wird extrudiert (Extruder von Fuji Paudal Co. Ltd.; Model: EXKFS-1, Geschwindigkeitseinstellung 0,4). Der Durchmesser der Extrudate ist 1,6 mm.

Die Extrudate werden 15 h bei 40°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend mit folgendem Temperaturprogramm calciniert:

Aufheizen von RT auf 800°C mit einer Heizrate von 150°C/h
Halten von 800°C für 3 h
Abkühlen von 800°C auf RT mit einer Rate von 150°C/h.

Das so erhaltene Produkt wird als Katalysator 2 bezeichnet.

Die Extrudate können optional mit einer Lösung von Hexachloroplatinsäure in Wasser in der Weise getränkt werden, dass ein Pt-Gehalt auf dem fertigen calcinierten Katalysator von 0,5 Gew.-% erreicht wird.

Anschließend werden die Extrudate nochmals 15 h bei 40°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend mit folgendem Temperaturprogramm calciniert:

Aufheizen von RT auf 550°C mit einer Heizrate von 200°C/h
Halten von 550°C für 3 h
Abkühlen von 550°C auf RT mit einer Rate von 200°C/h.

Das so erhaltene Produkt wird als Katalysator 2/Pt bezeichnet.

Beispiel 3 (Vergleich): ($\frac{1}{2}WO_3/ZrO_2$)

1000 g Zirkoniumhydroxid (MEL XZO632/03) werden in einem Kneter (Werner & Pfleiderer, Z-Kneter) mit einer Lösung von 150 g Ammoniummetawolframat ($(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$) in 100 ml Wasser gemischt und 10 min geknetet. Dann werden zu der Mischung nacheinander unter Kneten 50 g Methocel (Cellulose-Ether DOW), 70 g Steatitöl und 160 g VE-Wasser gegeben. Die erhaltene Mischung wird 45 min mit kalter Luft angeblasen, bis die Masse eine Konsistenz erreicht, damit sie extrudiert werden kann.

Die erhaltene Mischung wird extrudiert (Extruder von Fuji Paudal Co. Ltd.; Model: EXKFS-1, Geschwindigkeitseinstellung 0,4). Der Durchmesser der Extrudate ist 1,6 mm.

Die Extrudate werden 15 h bei 40°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend mit folgendem Temperaturprogramm calciniert:

Aufheizen von RT auf 800°C mit einer Heizrate von 150°C/h
Halten von 800°C für 3 h
Abkühlen von 800°C auf RT mit einer Rate von 150°C/h.

Das so erhaltene Produkt wird als Katalysator 3 bezeichnet.

Die Extrudate können optional mit einer Lösung von Hexachloroplatinsäure in Wasser in der Weise getränkt werden, dass ein Pt-

Gehalt auf dem fertigen calcinierten Katalysator von 0,5 Gew.-% erreicht wird.

Anschließend werden die Extrudate nochmals 15 h bei 40°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend mit folgendem Temperaturprogramm calciniert:

Aufheizen von RT auf 550°C mit einer Heizrate von 200°C/h
Halten von 550°C für 3 h
Abkühlen von 550°C auf RT mit einer Rate von 200°C/h.

Das so erhaltene Produkt wird als Katalysator 3/Pt bezeichnet.

Beispiel 4 (Vergleich): (copräzipitiertes WO_3/ZrO_2 + Al-Binder)

1000 g frisch copräzipitiertes WO_3/ZrO_2 werden analog der US-Patentschrift 5,510,309 Example 2 hergestellt und noch feucht nach dem Abfiltrieren in einen Kneter (Werner & Pfleiderer, Z-Kneter) gegeben. Dazu werden nacheinander unter Kneten 500 g Pural SCF 55 (Al-Binder der Fa. Condea), 30 g Steatitöl und 100 g VE-Wasser gegeben und 10 min geknetet. Die erhaltene Mischung wird 45 min mit kalter Luft angeblasen, bis die Masse eine Konsistenz erreicht, damit sie extrudierbar erscheint.

Die erhaltene Mischung wird extrudiert (Extruder von Fuji Paudal Co. Ltd.; Model: EXKFS-1, Geschwindigkeitseinstellung 0,4). Der Durchmesser der Extrudate ist 1,6 mm.

Die Extrudate werden 15 h bei 40°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend mit folgendem Temperaturprogramm calciniert:

Aufheizen von RT auf 800°C mit einer Heizrate von 150°C/h
Halten von 800°C für 3 h
Abkühlen von 800°C auf RT mit einer Rate von 150°C/h.

Das so erhaltene Produkt wird als Katalysator 4 bezeichnet.

Die Extrudate können optional mit einer Lösung von Hexachloroplatinsäure in Wasser in der Weise getränkt werden, dass ein Pt-Gehalt auf dem fertigen calcinierten Katalysator von 0,5 Gew.-% erreicht wird.

Anschließend werden die Extrudate nochmals 15 h bei 40°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend mit folgendem Temperaturprogramm calciniert:

Aufheizen von RT auf 550°C mit einer Heizrate von 200°C/h
Halten von 550°C für 3 h
Abkühlen von 550°C auf RT mit einer Rate von 200°C/h.

Das so erhaltene Produkt wird als Katalysator 4/Pt bezeichnet.

Beispiel 5: C5-Isomerisierung

Die hergestellten Katalysatoren werden in der Isomerisierung von n-Pentan zu Iso-pentan getestet. Dabei entstehen als Nebenprodukte leichtere Alkane, die nicht erwünscht sind.

Der Test wird in einem Mikroreaktor mit folgenden Versuchsbedingungen durchgeführt:

- 8 mm Reaktor
- 2 g Katalysator (0,5 - 1mm Siebfraktion)

- 20,71 Nml/min Wasserstoff
- 0,107 Nml/min n-Pentan
- 20 barg
- Reaktortemperatur 200°C
- H_2 : HC = 1 : 1 mol : mol
- LHSV = 2 1/h

Die Analytik erfolgt mittels eines Online-GC, bei dem alle 15 min ein Messpunkt erfasst wird.

Testergebnisse

Definitionen:

%Umsatz = 100% - Gew.-% n-Pentan

%Selektivität = Gew.-% iso-Pentan/(100 - Gew.-% n-Pentan)*100%

Testergebnisse C_5-Isomerisierung bei 230°C:

Katalysator	% Selektivität	% Umsatz
Katalysator 1	100 %	1 %
Katalysator 2	98 %	51 %
Katalysator 3	100 %	2 %
Katalysator 4	-	0 %

Katalysator 2 ist deutlich aktiver als die Katalysatoren ohne Binder.

Beispiel 6: C_7-Isomerisierung

Die hergestellten Katalysatoren werden in der Isomerisierung von n-Heptan zu iso-Heptan getestet. Durchführung und Auswertung erfolgen analog dem Anwendungsbeispiel 1, nur dass hier 0,107 ml/min n-Heptan als Feed zugegeben werden.

Testergebnisse C_7-Isomerisierung:

Katalysator	% Selektivität	% Umsatz	Temperatur (°C)
Katalysator 1/Pt	77 %	65 %	240°C
Katalysator 2/Pt	75 %	80 %	240°C
Katalysator 2/Pt	87 %	60 %	230°C
Katalysator 3/Pt	75 %	60 %	240°C
Katalysator 4/Pt	-	0 %	240°C

Katalysator 2 ist deutlich aktiver als die Katalysatoren ohne Binder oder der Katalysator mit dem co-präzipitierten W-Oxid/Zr-Oxid. Deshalb kann bei gleichem Umsatz bei tieferer Temperatur gefahren werden, was in einer deutlich höheren Selektivität resultiert.

Beispiel 7: C_8-Isomerisierung

Katalysator 2 wurde zusätzlich in der Isomerisierung von n-Octan zu iso-Octan getestet. Durchführung und Auswertung erfolgen analog dem Anwendungsbeispiel 1, nur dass hier 0,107 ml/min n-Octan als Feed zugegeben werden.

Testergebnisse C_8-Isomerisierung:

Katalysator	%Selektivität	%Umsatz	Temperatur (°C)
Katalysator 2/Pt	83 %	70 %	220°C

Aus den vorstehenden Versuchsergebnissen ist ersichtlich, dass der erfindungsgemäß hergestellte Katalysator auch bei der C_8-Isomerisierung sehr gute Ergebnisse zeigte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines geformten Katalysators, umfassend die folgenden Schritte:

a) intensives Vermischen bzw. Verkneten mindestens einer Zirkonoxid- und/oder -hydroxidkomponente mit mindestens einer wolframhaltigen Komponente, und anschließend, ohne vorherige Calcinierung, mit mindestens einer Aluminiumoxid- und/oder -hydroxidkomponente;
b) Formen des Gemisches;
c) Calcinierung bei Temperaturen über 700°C, insbesondere über 800°C.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das intensive Vermischen bzw. Verkneten gemäß Schritt a) von Anspruch 1 in einem (dem selben) Behälter durchgeführt wird, insbesondere in einem Kneter, einer Mühle oder einem Dispergator.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der wolframhaltigen Komponente um ein Wolframat, insbesondere ein Metawolframat, handelt.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass keine Schwefelkomponente zugegeben wird.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) von Anspruch 1 extrudiert wird.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem Katalysator eine Hydrier-/Dehydrierkomponente zugegeben wird.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrier-/Dehydrierkomponente mit 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, vorliegt.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrier-/Dehydrierkomponente eine Metallkomponente aus den Gruppen VIII, IX oder X des Periodensystems oder ein Gemisch aus solchen Metallkomponenten darstellt.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrier-/Dehydrierkomponente weiterhin mindestens ein Nicht-Edelmetall in der Form mindestens eines Oxids, Hydroxids oder Metalls mindestens eines Elements, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle der Gruppe VIII, IVa, Vb und VIIb enthält.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrier-/Dehydrierkomponente von dem zirkon-, wolfram- und aluminiumhaltigen Träger getragen wird.

11. Katalysator, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

12. Katalysator gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass er eine BET-Oberfläche von nicht mehr als 150 m^2/g aufweist.

13. Verwendung eines Katalysators gemäß Anspruch 11 oder 12 oder eines nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis

10 hergestellten Katalysators zur Katalyse säurekatalysierter Reaktionen.

14. Verwendung nach Anspruch 13 zur Isomerisierung, Alkylierung oder zum Hydrocracken von Kohlenwasserstoffen.

15. Verwendung gemäß Anspruch 13 oder 14 zur Isomerisierung von C_4- bis C_{10}-Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur C_7/C_8-Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen.

16. Verwendung gemäß Anspruch 13 oder 14 zum milden Hydrocracken von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Fischer Tropsch Wachs.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/008953

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J23/30 B01J21/06 B01J21/04 C10G45/60 B01J23/40

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 C10G

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 1 491 613 A (JAPAN ENERGY CORPORATION) 29 December 2004 (2004-12-29) claim 1 page 7, paragraph 43-46	1-8, 10-15
X	EP 1 402 947 A (HALDOR TOPSOE A/S) 31 March 2004 (2004-03-31) claims 1,4,5 example 1 page 3, paragraph 16	1-8,10, 11,13-15
Y	WO 97/18892 A (HYDROCARBON TECHNOLOGIES, INC) 29 May 1997 (1997-05-29) abstract claims 1,9,11,13	9,16

-/--

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

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 November 2005	25/11/2005

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/008953

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 415 480 A (MURRELL ET AL) 15 November 1983 (1983-11-15) abstract; claim 1	16
Y	WO 95/03121 A (MOBIL OIL CORPORATION) 2 February 1995 (1995-02-02) cited in the application claim 6	9
A	US 6 184 430 B1 (VENKATESH KOPPAMPATTI R ET AL) 6 February 2001 (2001-02-06) claims 21,26	1-16
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198434 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 1984-210999 XP002353354 & JP 59 123538 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD) 17 July 1984 (1984-07-17) abstract	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/008953

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1491613 A	29-12-2004	AU 2003213408 A1	08-10-2003
		CA 2477617 A1	02-10-2003
		WO 03080768 A1	02-10-2003
		US 2005222480 A1	06-10-2005
EP 1402947 A	31-03-2004	JP 2004269847 A	30-09-2004
		US 2004059174 A1	25-03-2004
WO 9718892 A	29-05-1997	AU 7736596 A	11-06-1997
		CA 2238034 A1	29-05-1997
		EP 0873191 A1	28-10-1998
US 4415480 A	15-11-1983	NONE	
WO 9503121 A	02-02-1995	AU 688351 B2	12-03-1998
		AU 7333194 A	20-02-1995
		CA 2166288 A1	02-02-1995
		DE 69420849 D1	28-10-1999
		DE 69420849 T2	20-04-2000
		EP 0710152 A1	08-05-1996
		ES 2136201 T3	16-11-1999
		JP 9501867 T	25-02-1997
		US 5780382 A	14-07-1998
US 6184430 B1	06-02-2001	NONE	
JP 59123538 A	17-07-1984	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/008953

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
B01J23/30 B01J21/06 B01J21/04 C10G45/60 B01J23/40

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J C10G

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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 1 491 613 A (JAPAN ENERGY CORPORATION) 29. Dezember 2004 (2004-12-29) Anspruch 1 Seite 7, Absatz 43-46	1-8, 10-15
X	EP 1 402 947 A (HALDOR TOPSOE A/S) 31. März 2004 (2004-03-31) Ansprüche 1,4,5 Beispiel 1 Seite 3, Absatz 16	1-8,10, 11,13-15
Y	WO 97/18892 A (HYDROCARBON TECHNOLOGIES, INC) 29. Mai 1997 (1997-05-29) Zusammenfassung Ansprüche 1,9,11,13	9,16

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. November 2005	25/11/2005

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/008953

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 415 480 A (MURRELL ET AL) 15. November 1983 (1983-11-15) Zusammenfassung; Anspruch 1	16
Y	WO 95/03121 A (MOBIL OIL CORPORATION) 2. Februar 1995 (1995-02-02) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 6	9
A	US 6 184 430 B1 (VENKATESH KOPPAMPATTI R ET AL) 6. Februar 2001 (2001-02-06) Ansprüche 21,26	1-16
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198434 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 1984-210999 XP002353354 & JP 59 123538 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD) 17. Juli 1984 (1984-07-17) Zusammenfassung	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/008953

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1491613	A	29-12-2004	AU	2003213408 A1	08-10-2003
			CA	2477617 A1	02-10-2003
			WO	03080768 A1	02-10-2003
			US	2005222480 A1	06-10-2005
EP 1402947	A	31-03-2004	JP	2004269847 A	30-09-2004
			US	2004059174 A1	25-03-2004
WO 9718892	A	29-05-1997	AU	7736596 A	11-06-1997
			CA	2238034 A1	29-05-1997
			EP	0873191 A1	28-10-1998
US 4415480	A	15-11-1983	KEINE		
WO 9503121	A	02-02-1995	AU	688351 B2	12-03-1998
			AU	7333194 A	20-02-1995
			CA	2166288 A1	02-02-1995
			DE	69420849 D1	28-10-1999
			DE	69420849 T2	20-04-2000
			EP	0710152 A1	08-05-1996
			ES	2136201 T3	16-11-1999
			JP	9501867 T	25-02-1997
			US	5780382 A	14-07-1998
US 6184430	B1	06-02-2001	KEINE		
JP 59123538	A	17-07-1984	KEINE		