

WO 2012/101567 A2

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/101567 A2

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
2. August 2012 (02.08.2012)

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB2012/050303

(22) Internationales Anmeldedatum:  
23. Januar 2012 (23.01.2012)

(74) Anwalt: SCHUCK, Alexander; Isenbruck Bösl Hörschler LLP Patentanwälte, EASTSITE ONE, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, 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.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(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, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,

(30) Angaben zur Priorität:  
11151958.3 25. Januar 2011 (25.01.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(71) Anmelder (nur für MN): BASF CHINA COMPANY LIMITED [CN/CN]; 300 Jiang Xin Sha Road, Pudong, Shanghai 200137 (CN).

(72) Erfinder; und

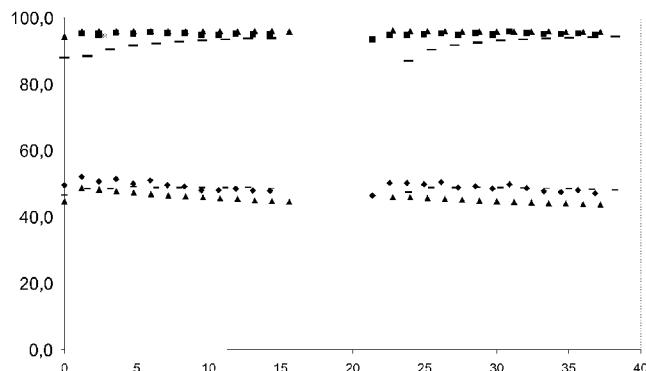
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HANNEMANN, Stefan [DE/DE]; Schwetzingen Strasse 56, 68165 Mannheim (DE). STUETZER, Dieter [DE/DE]; Carl-Zimmermann-Strasse 21, 67373 Dudenhofen (DE). SCHINDLER, Goetz-Peter [DE/DE]; Christoph-Kroewerath-Strasse 64, 67071 Ludwigshafen (DE). PFAB, Peter [DE/US]; 2938 Green Road, Shaker Heights, Ohio 44122 (US). KLEINE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CATALYST SUPPORT PRODUCED BY FLAME SPRAY PYROLYSIS AND CATALYST FOR AUTOTHERMAL PROPANE DEHYDROGENATION

(54) Bezeichnung : KATALYSATORTRÄGER AUS DER FLAMMEN-SPRAYPYROLYSE UND KATALYSATOR FÜR DIE AUTOTHERME PROPANDEHYDRIERUNG

Figur 1



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing catalyst support particles containing zirconium dioxide and optionally silicon dioxide, comprising the following steps: (i) a solution containing precursor compounds of zircon dioxide and optionally silicon dioxide is prepared; (ii) the solution(s) is/are converted into an aerosol; (iii) the aerosol is introduced into a pyrolysis zone that is directly or indirectly heated; (iv) pyrolysis is carried out; (v) the catalyst particles that have been formed are separated from the pyrolysis gas.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatorträgerpartikeln, enthaltend Zirkondioxid und optional Siliciumoxid, umfassend die Schritte: (i) Bereitstellung einer Lösung enthaltend Vorläuferverbindungen von Zirkondioxid und optional von Siliciumdioxid; (ii) Überführung der Lösung(en) in ein Aerosol; (iii) Einbringen des Aerosols in eine direkt oder indirekt beheizte Pyrolysezone; (iv) Durchführung der Pyrolyse; (v) Abscheidung der gebildeten Katalysatorpartikel aus dem Pyrolysegas.



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:**

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

## Katalysatorträger aus der Flammen-Spraypyrolyse und Katalysator für die Autotherme Propandehydrierung

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft oxidische Katalysatorträger und daraus hergestellte Katalysatorpartikel, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung der Katalysatorpartikel als Dehydrierkatalysator.

Es ist bekannt, Dehydrierkatalysatoren durch Tränkprozesse oder Sprühtrocknung herzustellen. Bei diesen Verfahren werden auf einen oxidischen Träger oder einen Silikatträger die katalytisch aktiven Metalle durch Tränkprozesse aufgebracht oder der Katalysator durch Sprühtrocknung von gemeinsam gefällten Oxidvorläufern hergestellt.

DE-A 196 54 391 beschreibt die Herstellung eines Dehydrierkatalysators durch Tränkung von im Wesentlichen monoklinem  $ZrO_2$  mit einer Lösung von  $Pt(NO_3)_2$  und  $Sn(OAc)_2$  bzw. durch Tränkung des  $ZrO_2$  mit einer ersten Lösung von  $Pt(NO_3)_2$  und anschließend einer zweiten Lösung von  $La(NO_3)_3$ . Die imprägnierten Träger werden getrocknet und anschließend calciniert. Die so erhaltenen Katalysatoren werden als Dehydrierkatalysatoren, z.B. für die Dehydrierung von Propan zu Propen eingesetzt.

Die Herstellung der Katalysatorträger erfolgt üblicher Weise nach dem Sol-Gel-Verfahren, Fällung der Salze, Entwässern der entsprechenden Säuren, Trockenmischen, Aufschlämmen oder Sprühtrocknen. Zum Beispiel kann zur Herstellung eines  $ZrO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ -Mischoxides zunächst ein wasserreiches Zirkonoxid der allgemeinen Formel  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  durch Fällung eines geeigneten Zirkon enthaltenden Precursors hergestellt werden. Geeignete Precursoren des Zirkons sind zum Beispiel  $Zr(NO_3)_4$ ,  $ZrOCl_2$ , oder  $ZrCl_4$ . Die Fällung selbst erfolgt durch Zugabe einer Base wie zum Beispiel  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Na_2CO_3$  und  $NH_3$  und ist beispielsweise in der EP-A 0 849 224 beschrieben.

Zur Herstellung eines  $ZrO_2 \cdot SiO_2$ -Mischoxides kann der Zirkon enthaltende Precursor mit einem Silizium enthaltenden Precursor gemischt werden. Gut geeignete Precursoren für  $SiO_2$  sind zum Beispiel wasserhaltige Sole des  $SiO_2$  wie Ludox<sup>TM</sup>. Die Mischung der beiden Komponenten kann beispielsweise durch einfaches mechanisches Vermischen oder durch Sprühtrocknen in einem Sprühturm erfolgen.

Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung von Metallkatalysatoren durch Flammen-Spray-Pyrolyse wird in Pisduangnawakij et al., Applied Catalysis A: General 370 1-6, 2009 beschrieben. Dabei wird eine Lösung enthaltend Vorläuferverbindungen von Platin und Zinn sowie von Aluminiumoxid als Träger in Xylol in ein Aerosol überführt, dieses in einem inneren Trägergas in einem Pyrolysereaktor bei einer Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur der Precursorverbindungen behandelt und anschließend das gebildete feinteilige Metall vom Trägergas abgetrennt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein kostengünstiges und zeitsparendes Verfahren zur Herstellung von oxidischen Trägern für Dehydrierkatalysatoren bereitzustellen, wobei die erhaltenen Dehydrierkatalysatoren hinsichtlich Aktivität und Selektivität mit den ausschließlich durch Tränkprozesse bzw. Sprühtrocknung hergestellten Katalysatoren des Standes der Technik vergleichbar sein sollen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatorträgerpartikeln, enthaltend Zirkondioxid und optional Siliciumoxid, umfassend die Schritte

- (i) Bereitstellung einer Lösung enthaltend Vorläuferverbindungen von Zirkondioxid und optional von Siliciumoxid,
- (ii) Überführung der Lösung(en) in ein Aerosol,
- (iii) Einbringen des Aerosols in eine direkt oder indirekt beheizte Pyrolysezone,
- (iv) Durchführung der Pyrolyse, und
- (v) Abscheidung der gebildeten Katalysatorpartikel aus dem Pyrolysegas.

Die oxidbildenden Vorläuferverbindungen werden der Pyrolysezone als Aerosol zugeführt. Es ist zweckmäßig, der Pyrolysezone ein Aerosol zuzuführen, das durch Vernebelung nur einer Lösung erhalten wurde, welche alle oxidbildenden Vorläuferverbindungen enthält. Auf diese Weise ist in jedem Fall gewährleistet, dass die Zusammensetzung der erzeugten Partikel homogen und konstant ist. Bei der Zubereitung der in ein Aerosol zu überführenden Lösung werden die einzelnen Komponenten also vorzugsweise so gewählt, dass die in der Lösung enthaltenen oxidbildenden Vorstufen bis zum Vernebeln der Lösung homogen gelöst nebeneinander vorliegen. Alternativ ist es auch möglich, dass mehrere verschiedene Lösungen, die zum einen die oxidbildenden Vorstufen enthalten, eingesetzt werden. Die Lösung bzw. Lösungen können sowohl polare als auch apolare Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische enthalten.

In der Pyrolysezone kommt es zur Zersetzung und/oder Oxidation der Oxid-Vorstufen unter Bildung des Oxids. Als Ergebnis der Pyrolyse werden meist sphärische Partikel mit variierender spezifischer Oberfläche erhalten.

Die Temperatur in der Pyrolysezone liegt bei einer für die Oxid-Bildung ausreichenden Temperatur, üblicherweise im Bereich zwischen 500 und 2000 °C. Vorzugsweise wird die Pyrolyse bei einer Temperatur von 900 bis 1500 °C durchgeführt.

Der Pyrolysereaktor kann indirekt von außen, beispielsweise mittels eines elektrischen Ofens beheizt werden. Wegen des bei der indirekten Beheizung erforderlichen Temperaturgradienten von außen nach innen muss der Ofen wesentlich heißer sein als es der für die Pyrolyse erforderlichen Temperatur entspricht. Eine indirekte Beheizung erfordert ein temperaturstables Ofenmaterial und eine aufwendige Reaktorkonstruktion, die benötigte Gesamtgasmenge ist andererseits niedriger als im Falle eines Flammenreaktors.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Pyrolysezone durch eine Flamme beheizt (Flammen-Sprühpyrolyse). Die Pyrolysezone umfasst dann eine Zündvorrichtung. Zur direkten Beheizung können übliche Brenngase eingesetzt werden, vorzugsweise werden jedoch Wasserstoff, Methan oder Ethylen verwendet. Durch das Verhältnis von Brenngas- zur Gesamtgasmenge kann die Temperatur in der Pyrolysezone gezielt eingestellt werden. Um die Gesamtgasmenge niedrig zu halten und dennoch eine möglichst hohe Temperatur zu erzielen, kann der Pyrolysezone anstelle von Luft als O<sub>2</sub>-Quelle für die Verbrennung des Brenngases auch reiner Sauerstoff zugeführt werden. Die Gesamtgasmenge umfasst auch das Trägergas für das Aerosol sowie das verdampfte Lösungsmittels des Aerosols. Das oder die der Pyrolysezone zugeführten Aerosole werden zweckmäßigerweise unmittelbar in die Flamme geleitet. Während als Trägergas für das Aerosol meistens Luft bevorzugt wird, ist es auch möglich, Stickstoff, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> oder ein Brenngas, also beispielsweise Wasserstoff, Methan, Ethylen, Propan oder Butan zu verwenden.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Pyrolysezone durch ein elektrisches Plasma oder ein induktives Plasma beheizt.

Eine Flammen-Sprühpyrolysevorrichtung umfasst im Allgemeinen einen Vorratsbehälter für die zu vernebelnde Flüssigkeit, Zuleitungen für Trägergas, Brenngas und sauerstoffhaltiges Gas, eine zentrale Aerosoldüse, sowie einen um diese herum angeordneten ringförmigen Brenner, eine Vorrichtung zur Gas-Feststofftrennung umfassend ein Filterelement und eine Entnahmeverrichtung für den Feststoff sowie einen Auslass für das Abgas. Die Abkühlung der Partikel erfolgt mittels eines Quenchgases, z.B. Stickstoff oder Luft.

Um ein ausgeglichenes Temperaturprofil zu erzeugen, wird der Brennraum, der vorzugsweise rohrförmig ausgebildet ist, wärmeisoliert.

Als Ergebnis der Pyrolyse wird ein Pyrolysegas erhalten, das sphärische Partikel mit variierender spezifischer Oberfläche enthält. Die Größenverteilung der erhaltenen Partikel ergibt

sich unter anderem aus dem Tröpfchengrößenspektrum des der Pyrolysezone zugeführten Aerosols und der Konzentration der eingesetzten Lösung oder Lösungen.

Vorzugsweise wird das Pyrolysegas vor dem Abscheiden der gebildeten Partikel aus dem Pyrolysegas soweit abgekühlt, dass ein Sintern der Partikel ausgeschlossen wird. Die Pyrolysezone umfasst aus diesem Grund vorzugsweise eine Kühlzone, die sich an den Brennraum des Pyrolysereaktors anschließt. Im Allgemeinen ist eine Abkühlung des Pyrolysegases und der darin enthaltenen Katalysatorpartikel auf eine Temperatur von etwa 100 - 500 °C erforderlich, abhängig von dem verwendeten Filterelement. Vorzugsweise findet eine Abkühlung auf ca. 100 - 150°C statt. Das die Katalysatorpartikel enthaltende und teilweise abgekühlte Pyrolysegas tritt nach Verlassen der Pyrolysezone in eine Vorrichtung zur Abtrennung der Partikel vom Pyrolysegas, welche ein Filterelement umfasst, ein. Zur Abkühlung wird ein Quenchgas, beispielsweise Stickstoff, Luft oder ein mit Wasser befeuchtes Gas eingeleitet.

Geeignete Zirkoniumdioxid bildende Vorläuferverbindungen sind Alkoholate, wie Zirkonium(IV)-ethanolat, Zirkonium(IV)-n-propanolat, Zirkonium(IV)-isopropanolat, Zirkonium(IV)-n-butanolat und Zirkonium(IV)-tert-butanolat. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als  $ZrO_2$ -Vorläuferverbindung Zirkonium(IV)-propanolat, welches vorzugsweise als Lösung in n-Propanol vorliegt, eingesetzt.

Geeignete Zirkoniumdioxid bildende Vorläuferverbindungen sind weiterhin Carboxylate, wie Zirkoniumacetat, Zirkoniumpropionat, Zirkoniumoxalat, Zirkoniumoctoat, Zirkonium-2-ethyl-hexanoat, Zirkoniumacetat, Zirconpropionat, Zirkoniumoxalat, Zirkoniumoctanoat, Zirkonium-2-ethylhexanoat, Zirkoniumneodecanoat, Zirkoniumstearat und Zirkoniumpropionat. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Vorläuferverbindung Zirkonium(IV)-acetylacetonat eingesetzt.

In einer Ausführungsform umfassen die Vorläuferverbindungen zusätzlich eine Siliziumdioxid-Vorläuferverbindung. Als Vorstufe für Siliziumdioxid kommen Organosilane sowie Umsetzungsprodukte von  $SiCl_4$  mit niederen Alkoholen oder niederen Carbonsäuren in Frage. Es können auch Kondensate der genannten Organosilane beziehungsweise -silanole mit Si-O-Si Gliedern eingesetzt werden. Bevorzugt werden Siloxane verwendet. Der Einsatz von  $SiO_2$  ist ebenso möglich. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfassen die Vorläuferverbindungen als Siliziumdioxid bildende Vorläuferverbindung Hexamethyldisiloxan.

Zur Herstellung der zur Aerosolbildung erforderlichen Lösung bzw. Lösungen können sowohl polare als auch apolare Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische verwendet werden.

Bevorzugte polare Lösungsmittel sind Wasser, Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, tert.-Butanol, n-Propanon, n-Butanon, Diethylether, tert.-Butylmethylether, Tetrahydrofuran, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäuren, Essigsäureethylester sowie deren Gemische.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden eine oder mehrere der Vorläuferverbindungen, bevorzugt alle Vorläuferverbindungen in einem Gemisch aus Essigsäure, Ethanol und Wasser gelöst. Bevorzugt enthält dieses Gemisch 30 bis 75 Gew.-% Essigsäure, 30 bis 75 Gew.-% Ethanol und 0 bis 20 Gew.-% Wasser. Insbesondere werden Zirkonium(IV)-acetylacetonat, Hexamethyldisiloxan in einem Gemisch aus Essigsäure, Ethanol und Wasser gelöst.

Bevorzugte apolare Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, n-Heptan, n-Pantan, Octan, Isooctan, Cyclohexan, Methyl-, Ethyl- oder Butylacetat oder deren Gemische. Kohlenwasserstoffe oder Gemische aus Kohlenwasserstoffen mit 5 bis 15 C-Atomen sind ebenso geeignet. Insbesondere bevorzugt ist Xylol.

Insbesondere werden Zr(IV)-ethylhexanoat und Hexamethyldisiloxan in Xylol gelöst.

Die durch Spray-Pyrolyse erhaltenen Katalysatorträgerpartikel haben vorzugsweise eine spezifische Oberfläche von 36 bis 70 m<sup>2</sup>/g.

Die erhaltenen Katalysatorträgerpartikel werden anschließend mit einer oder mehreren Lösungen enthaltend Verbindungen von Platin, Zinn und mindestens einem weiteren Element, ausgewählt aus Lanthan und Cäsium, imprägniert. Die imprägnierten Katalysatorträgerpartikel werden getrocknet und calciniert.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatorpartikeln umfassend Platin und Zinn sowie mindestens ein weiteres Element, ausgewählt aus Lanthan und Cäsium, auf einem Zirkondioxid enthaltenden Träger, wobei das Verfahren die Schritte (i) bis (v) und zusätzlich die Schritte

- (vi) Imprägnierung der gebildeten Katalysatorträgerpartikel mit einer oder mehreren Lösungen enthaltend Verbindungen von Platin, Zinn und dem mindestens einen weiteren Element, ausgewählt aus Lanthan und Cäsium,

## (vii) Trocknen und Calcinieren der imprägnierten Katalysatorträgerpartikel

umfasst.

Als Precursor-Verbindungen verwendet man in der Regel Verbindungen, die sich durch Calcinieren in die entsprechenden Oxide umwandeln lassen. Geeignet sind zum Beispiel Hydroxide, Carbonate, Oxalate, Acetate, Chloride oder gemischte Hydroxycarbonate der entsprechenden Metalle.

Die Aufbringung der dehydrieraktiven Komponente erfolgt in der Regel durch Tränkung. Statt durch Tränkung kann die dehydrieraktive Komponente aber auch durch andere Verfahren wie beispielsweise Aufsprühen des Metallsalzprecursors erfolgen. Bevorzugt wird Platin als  $H_2PtCl_6$  oder  $Pt(NO_3)_2$  eingesetzt. Als Lösungsmittel eignen sich Wasser genauso wie organische Lösungsmittel. Besonders geeignet sind Wasser und niedere Alkohole wie Methanol und Ethanol.

Geeignete Precursoren bei der Verwendung von Edelmetallen als dehydrieraktive Komponente sind auch die entsprechenden Edelmetallsole, die nach einem der bekannten Verfahren, zum Beispiel durch Reduktion eines Metallsalzes in Gegenwart eines Stabilisators wie PVP mit einem Reduktionsmittel hergestellt werden können. Die Herstelltechnik wird in der deutschen Patentanmeldung DE 195 00 366 ausführlich behandelt.

Der Gehalt der Katalysatoren an Platin als dehydrieraktiver Komponente beträgt 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

Daneben enthält der Katalysator mindestens Zinn in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-%. Geeignete Zinnverbindungen sind Carboxylate wie Zinn(II)acetat, Zinn-2-ethylhexanoat oder Zinn(II)chlorid.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Beladung mit Pt 0,05 bis 1 Gew.-% und die Beladung mit Sn 0,05 bis 2 Gew.-%.

Weiterhin kann die Aktivmasse folgende weitere Komponenten enthalten, wobei mindestens Cäsium oder Lanthan enthalten sind:

- Cäsium und gegebenenfalls Kalium mit einem Gehalt zwischen 0,1 und 10 Gew.-%. Als Cäsium- bzw. Kalimoxidprecursoren verwendet man Verbindungen, die sich

durch Calcinieren in die Oxide umwandeln lassen, beispielsweise die Hydroxide, Carbonate, Oxalate, Acetate oder Formate.

- Lanthan und gegebenenfalls Cer mit einem Gehalt zwischen 0,1 und 10 Gew.-%. Wird Lanthan verwendet, so sind als Precursorsalze beispielsweise Lanthanoxidcarbonat,  $\text{La(OH)}_3$ ,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , Lanthanformiat, Lanthanacetat und Lanthanoxalat geeignet.

Nach dem Aufbringen der Aktivkomponenten auf den Katalysatorträger erfolgt die Calcinierung bei Temperaturen von 400 bis 1000°C, bevorzugt von 500 bis 700°C, besonders bevorzugt bei 550 bis 650°C.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Träger und Katalysatorpartikel. Diese haben vorzugsweise eine spezifische Oberfläche von 20 bis 70  $\text{m}^2/\text{g}$ .

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Katalysatorträger folgende prozentuale Zusammensetzung auf: 30 bis 99,5 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ , 0,5 bis 25 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ . Die Katalysatorpartikel enthalten weiterhin 0,1 bis 1 Gew.-% Pt, 0,1 bis 10 Gew.-% Sn, La und/oder Cs, bezogen auf die Masse des Trägers, wobei mindestens Sn und mindestens La oder Cs enthalten sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der Katalysatorpartikel als Hydrierkatalysatoren oder Dehydrierkatalysatoren. Bevorzugt dehydriert werden Alkane, wie Butan und Propan, aber auch Ethylbenzol.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Dehydrierung von Propan zu Propen.

Die Erfindung wird durch das nachstehende Beispiel näher erläutert.

### **Beispiel**

#### Verwendete Chemikalien

Zirkoniumacetylacetonate  $\text{Zr}(\text{acac})_2$  (98 %)

Zirkonium(IV)-propoxid  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$  (70 % in 1-Propanol)

Hexamethyldisiloxan (HMDSO) (98 %)

$\text{CsNO}_3$

$\text{KNO}_3$

$\text{SnCl}_2 \bullet 2 \text{H}_2\text{O}$

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \bullet 6 \text{H}_2\text{O}$

Gemisch aus Essigsäure (100 %), Ethanol (96%) und Wasser (entionisiert)

Xylol (Isomerengemisch)

#### Herstellung der Lösungen der Vorläuferverbindungen

Das Lösungsmittel ist  $\text{HoAc} : \text{EtOH} : \text{H}_2\text{O}$  im Masse-Verhältnis 4,6 zu 4,6 zu 1. Das Essigsäure-Ethanol-Gemisch wird frisch hergestellt. Darin löst man die Vorläuferverbindungen für Si und Zr. Alternativ wird Xylol verwendet.

Tabelle 1: Zusammensetzungen der Lösungen der Vorläuferverbindungen für apolare Ansatz (Xylol)

[g]	Substanz	Reinheit [Gew.-%]
374,40	Zr(IV)-ethylhexanoat	97
10,11	Hexamethyldisiloxan	99

#### Herstellung der Katalysatorträgerpartikel durch Flammen-Spraypyrolyse

Die Lösung enthaltend die Vorläuferverbindungen wurde mit Hilfe einer Kolbenpumpe über eine Zweistoff-Düse zugeführt und mit einer entsprechenden Menge an Luft verdüst. Um die entsprechenden Temperaturen zu erreichen, wurde teilweise eine Stützflamme aus einem Ethylen-Luft-Gemisch, welches über einen um die Düse befindlichen Ringbrenner dosiert wurde, verwendet. Der Druckabfall wurde konstant bei 1,1 bar gehalten.

In Tabelle 2 sind die Flammensynthese-Bedingungen zusammengefasst.

Tabelle 2: Versuchsparameter Trägern aus der Flammensprühpyrolyse

Lösungsmittel	$c_{\text{Zr}}$ [mol/kg Lösung]	Vorläufer- verbindungsfluss [ml/h]	Gasamtgasfluss [l/h]	Dispersiongasfluss [l/h]
Xylol	1	310	3500	1200

Zur Abscheidung der Partikel wurde ein Baghousefilter verwendet. Zum Abreinigen dieser Filter konnten die Filtersäcke mit 5 bar Druckstößen von Stickstoff beaufschlagt werden.

#### Imprägnierung des flammensynthetisierten Trägers

Die Imprägnierung wurde entsprechend Beispiel 4 der EP 1 074 301 durchgeführt. Der flammensynthetisierte  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Träger der Siebfaktion 1 – 2 mm wurde mit einer Lösung von  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in Ethanol übergossen. Die überschüssige Lösung wurde im Rotationsverdampfer entfernt, der Feststoff getrocknet und calciniert. Dazu wurde eine wässrige Lösung aus  $\text{CsNO}_3$  und  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  gegeben und der Überstand entfernt. Der Katalysator wurde nach Trocknung und Calcinieren mit einer BET-Oberfläche von  $23 \text{ m}^2$  erhalten.

#### Referenzkatalysator

Der Referenzkatalysator nach EP 1 074 301 besteht aus 95 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ , 5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  (Träger), 0,5 Gew.-% Pt, 1 Gew.-% Sn, 3 % La, 0,5 Gew.-% Cs und 0,2 Gew.-% K (Aktiv- und Promotormetalle bezogen auf die Masse des Trägers), hergestellt nach Beispiel 4 auf nasschemischem Wege. Der Träger wurde durch Sprühtrocknung des nach dem Sol/Gel-Verfahren durch Fällung erhaltenen Oxidgemischs hergestellt.

#### Katalytische Messungen

Die Propandehydrierung wurde bei ca.  $600^\circ\text{C}$  durchgeführt. 21 Nl/h Gesamtgas (20 Nl/h Propan, 1 Nl/h Stickstoff als interner Standard), 5 g/h Wasser. Die Regeneration wird bei  $400^\circ\text{C}$  vorgenommen: 2 Stunden 21 Nl/h  $\text{N}_2$  + 4 Nl/h Luft; 2 Stunden 25 Nl/h Luft; 1 Stunde 25 Nl/h Wasserstoff.

In den katalytischen Tests wurde der Umsatz, die Langzeitstabilität sowie die Selektivität der Propenbildung untersucht. Der erhaltene Katalysator aus der Flammensynthese mit anschließender Tränkung zeigte bei optimalem Betriebszustand 48 % Umsatz sowie 95 % Selektivität in der autothermen Dehydrierung von Propan zu Propen.

Figur 1 zeigt zum Vergleich die Aktivitäten und Selektivitäten des Referenzkatalysators (-) mit durch Fällung und Sprühtrocknung hergestelltem Träger und des erfindungsgemäßen Katalysators, dessen Träger aus der Flammensynthese stammt (■), wobei die weiteren Elemente jeweils durch Tränkung aufgebracht wurden. Die Ergebnisse für einen ausschließlich flammensynthetisierten Katalysators gleicher Zusammensetzung (▲) sind ebenfalls gezeigt. Auf der Abszisse ist die Zeit in Stunden aufgetragen, auf

der Ordinate sind Umsätze (40 bis 50 %) und Selektivitäten (> 80 %) für die autotherme Dehydrierung von Propan zu Propen aufgetragen.

Es zeigt sich eine vergleichbare Performance der drei Katalysatoren. Der Referenz-Katalysator weist geringere Anfangsselektivitäten auf. Über die Versuchszyklen einiger Wochen gleicht er sich jedoch an. Somit verhalten sich der flammensynthetisierte Katalysator und der flammensynthetisierte Träger nach nasschemischer Aufbringung der weiteren Elemente (erfindungsgemäß) wie ein gealterter Katalysator, der dessen Träger durch Sprühtrocknung hergestellt wurde.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorträgerpartikeln, enthaltend Zirkondioxid und optional Siliciumoxid, umfassend die Schritte
  - (i) Bereitstellung einer Lösung enthaltend mindestens eine Vorläuferverbindung von Zirkondioxid und optional von Siliciumdioxid,
  - (ii) Überführung der Lösung(en) in ein Aerosol,
  - (iii) Einbringen des Aerosols in eine direkt oder indirekt beheizte Pyrolysezone,
  - (iv) Durchführung der Pyrolyse,
  - (v) Abscheidung der gebildeten Katalysatorpartikel aus dem Pyrolysegas.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Pyrolysezone durch eine Flamme beheizt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zirkondioxid-Vorläuferverbindung Zirkon(IV)-ethylhexanoat umfasst.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliciumdioxid-Vorläuferverbindung Hexamethyldisiloxan umfasst.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zirkondioxid-Vorläuferverbindung Zirkon(IV)-propoxylat umfasst.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere der Vorläuferverbindungen in einem Gemisch aus Essigsäure, Ethanol und Wasser gelöst sind.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere der Vorläuferverbindungen in Xylol gelöst sind.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Pyrolyse bei einer Temperatur von 900 bis 1500 °C durchgeführt wird.
9. Katalysatorträgerpartikel erhältlich durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorpartikeln, umfassend Platin und Zinn sowie mindestens ein weiteres Element, ausgewählt aus Lanthan und Cäsium auf einem Zirkondioxid enthaltenden Träger, umfassend die Schritte (i) bis (v) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, und zusätzlich die Schritte
  - (vi) Imprägnierung der gebildeten Katalysatorträgerpartikel mit einer oder mehreren Lösungen enthaltend Verbindungen von Platin, Zinn und dem mindestens einem weiteren Element, ausgewählt aus Lanthan und Cäsium,
  - (vii) Trocknen und Calcinieren der imprägnierten Katalysatorträgerpartikel.
11. Katalysatorpartikel erhältlich durch das Verfahren nach Anspruch 10.
12. Katalysatorpartikel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,05 bis 1 Gew.-% Pt und 0,05 bis 2 Gew.-% Sn enthalten.
13. Katalysatorpartikel nach Anspruch 11 oder 12 mit einer spezifische Oberfläche von 20 bis 70 m<sup>2</sup>/g.
14. Katalysatorpartikel nach einem der Ansprüche 11 bis 13, umfassend 30 bis 99,5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>, 0,5 bis 25 Gew.-% SiO<sub>2</sub> als Träger und 0,1 bis 1 Gew.-% Pt, 0,1 bis 10 Gew.-% Sn, La und/oder Cs, bezogen auf die Masse des Trägers, wobei mindestens Sn und mindestens La oder Cs enthalten sind.
15. Verwendung der Katalysatorpartikel nach einem der Ansprüche 11 bis 14 als Dehydrierkatalysator.
16. Verwendung nach Anspruch 15 der Katalysatorpartikel zur Dehydrierung von Propan zu Propen oder von Butan zu Buten.

Figur 1

