

(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
23. Juni 2011 (23.06.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/073123 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 29/76 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/069476

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2010 (13.12.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
61/287718 18. Dezember 2009 (18.12.2009) US

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GROSSSCHMIDT, DIRK** [DE/DE]; H 7, 16, 68159 Mannheim (DE). **YIL-MAZ, Bilge** [US/US]; 1070 Morris Avenue, Suite 1337, Union, NJ 07083 (US). **KLINGLER, Dirk** [DE/DE]; Meerfeldstr. 41, 68163 Mannheim (DE). **ZOELS, Bernd** [DE/DE]; Birkenweg 12, 67283 Obrigheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(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, RO, RS, RU, 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, NA, 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, 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)

(54) Title: FERROUS ZEOLITE, METHOD FOR PRODUCING FERROUS ZEOLITES, AND METHOD FOR CATALYTICALLY REDUCING NITROUS OXIDES

(54) Bezeichnung : EISENHALTIGER ZEOLITH, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EISENHALTIGER ZEOLITHE UND VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN REDUKTION VON STICKOXIDEN

(57) Abstract: The present invention relates to a ferrous zeolite, wherein the number of iron centers, relative to the zeolite, is greater than the number of cation positions of the zeolite. The present invention further relates to a ferrous zeolite that can be produced by gas phase reaction with iron pentacarbonyl, comprising a greater specific surface area than analogous ferrous zeolites produced by ion exchange and/or more hydrothermally stable than analogous ferrous zeolites produced by ion exchange. The present invention further relates to a ferrous zeolite of BETA structure that can be produced by gas phase reaction with iron pentacarbonyl, wherein the number of iron clusters greater than 10 nm is less than 15 wt%, relative to the total amount of iron. The present invention further relates to a method for producing ferrous zeolithic material, characterized in that doping with iron takes place by means of a gas phase reaction using iron pentacarbonyl. The present invention further relates to a method for catalytically reducing nitrogen oxides by adding ammoniac and using catalysts comprising said ferrous zeolithic material.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen eisenhaltigen Zeolithen, wobei die Anzahl an Eisenzentren, bezogen auf den Zeolithen, größer ist als die Anzahl an Kationen-Positionen des Zeolithen. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung einen eisenhaltigen Zeolithen herstellbar durch Gasphasenreaktion mit Eisenpentacarbonyl, der eine größere spezifische Oberfläche aufweist als analog durch Ionenaustausch hergestellte eisenhaltige Zeolithe und/oder hydrothermal stabiler ist als analog durch Ionenaustausch hergestellte eisenhaltige Zeolithen. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung einen eisenhaltigen Zeolithen der Struktur BETA, herstellbar durch Gasphasenreaktion mit Eisenpentacarbonyl, wobei die Anzahl an Eisenclustern, die größer als 10 nm sind, kleiner als 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Eisen, beträgt. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von eisenhaltigen zeolithischen Materials, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Dotierung mit Eisen über eine Gasphasenreaktion unter Verwendung von Eisenpentacarbonyl erfolgt. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur katalytischen Reduktion von Stickoxiden unter Zusatz von Ammoniak und unter Verwendung von Katalysatoren enthaltend besagtes eisenhaltiges zeolithisches Material.



WO 2011/073123 A2

Eisenhaltiger Zeolith, Verfahren zur Herstellung eisenhaltiger Zeolithe und Verfahren zur katalytischen Reduktion von Stickoxiden

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen eisenhaltigen Zeolithen, wobei die Anzahl an Eisenzentren, bezogen auf den Zeolithen, größer ist als die Anzahl an Kationen-Positionen des Zeolithen. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung einen eisenhaltigen Zeolithen herstellbar durch Gasphasenreaktion mit Eisenpentacarbonyl, der eine größere spezifische Oberfläche aufweist als analog durch Ionenaustausch hergestellte eisenhaltige Zeolithe und/oder hydrothermal stabiler ist als analog durch Ionenaustausch hergestellte eisenhaltige Zeolithe.

15 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung einen eisenhaltigen Zeolithen der Struktur BE-TA, herstellbar durch Gasphasenreaktion mit Eisenpentacarbonyl, wobei die Anzahl an Eisenclustern, die größer als 10 nm sind, kleiner als 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Eisen, beträgt. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von eisenhaltigen zeolithischen Materials, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Dotierung mit Eisen über eine Gasphasenreaktion unter Verwendung von Eisenpentacarbonyl erfolgt. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur katalytischen Reduktion von Stickoxiden unter Zusatz von Ammoniak und unter Verwendung von Katalysatoren enthaltend besagtes eisenhaltiges zeolithisches Material.

25 Im Stand der Technik findet sich zahlreiche Literatur über die Verwendung von metallhaltigen Zeolithmaterialien als Katalysatoren oder als Adsorptionsmittel. Beispielweise kommen mit Metall dotierte Zeolithmaterialien als Katalysatoren bei der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von Stickoxiden zu Stickstoff und Wasser in der Abgasreinigungstechnik zum Einsatz.

30 Beispielsweise beschreibt US 4,961,917 die Verwendung von Eisen oder Kupfer dotierten Zeolithen im katalytischen Verfahren zur Reduzierung von Stickoxiden in Gegenwart von Ammoniak und Sauerstoff. Als Katalysator wird ein Zeolith mit einem Siliziumdioxid zu Aluminiumoxidverhältnis von wenigstens 10 beschrieben. Dieser Zeolith weist eine Porenstruktur auf, die in allen drei kristallographischen Dimensionen durch Poren verbunden ist, wobei die Poren einen durchschnittlichen kinetischen Porendurchmesser von wenigstens 7 Å aufweisen. Die Eisen- und/oder Kupferpromotoren liegen in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-% des Gesamtgewichts von Promotor plus Zeolith vor. Der Zeolith ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus USY, Beta und ZSM-20. Als Eisen oder Kupferquelle werden Sulfate eingesetzt.

40

Aufgrund der schädlichen Auswirkung von Stickoxidemissionen auf die Umwelt ist es ein wichtiges Anliegen, diese Emissionen weiter zu verringern. Für die nahe Zukunft

sind bereits deutlich tiefere NO_x-Grenzwerte für stationäre und KFZ Abgase als heutzutage üblich vorgesehen.

Die Entstickung von Verbrennungsgasen wird auch als DeNO_x, bezeichnet. In der Automobiltechnik ist die selektive katalytische Reduktion (SCR) eine der wichtigsten De-NO_x-Techniken. Als Reduktionsmittel dienen üblicherweise Kohlenwasserstoffe (HCSCR) oder Ammoniak (NH₃-SCR) bzw. NH₃-Vorläufer wie Harnstoff (Ad-Blue®). Dabei haben sich mit Metall dotierte Zeolithe als sehr aktive und in einem weiten Temperaturbereich einsetzbare SCR Katalysatoren erwiesen.

Übliche Verfahren, Zeolithe mit Metallen zu dotieren, umfassen beispielsweise Methoden wie flüssigen Ionenaustausch, Festphasenionenaustausch, Dampfphasenionenaustausch, mechanisch-chemische Verfahren, Imprägnierungsverfahren und die so genannten Ex-Gerüst-Verfahren.

Derzeit wird die Dotierung überwiegend via flüssigen Ionenaustausch vorgenommen. Zunächst wird das Zeolithmaterial in einer Hydrothermalsynthese hergestellt, kristallisiert und kalziniert. Durch die Kalzinierung werden die organischen Bestandteile abgebrannt, und das Zeolithmaterial wird üblicherweise in der H- oder Na-Form erhalten. Nach der Kalzination werden Ammoniumionen in das Zeolithmaterial eingetauscht, der Zeolith wird erneut kalziniert und es werden anschließend die gewünschten Metallionen eingetauscht.

Bekannt ist ferner das Dotieren von Zeolithen mit Eisen durch Festkörperionenaustausch (EP 0 955 080 B1), wobei eine Mischung aus dem gewünschten Zeolith, einer Metallverbindung und einer Ammoniumverbindung unter Schutzgasatmosphäre gesintert wird, so dass metallhaltige Katalysatoren mit einer erhöhten Langzeitstabilität erhalten werden.

Probleme ergeben sich insbesondere beim Dotieren bzw. Einbringen von der Dotierungsmetalle in den Zeolithen, da oftmals verschiedene Oxidationsstufen dieser katalytisch aktiven Metalle nebeneinander vorliegen und nicht immer die gewünschten katalytisch aktiven Spezies erhalten wird bzw. die katalytisch aktiven Spezies sich aufgrund der Reaktionsbedingungen des Dotierungsverfahrens zu katalytisch inaktiven Spezies umwandeln.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass bei praktisch sämtlichen bekannten Verfahren des Standes der Technik Cluster-Spezies der katalytisch aktiven Metalle durch den Metall-austausch im Innern des Zeolithen entstehen, die katalytisch inaktiv sind, bzw. die katalytische Aktivität extrem herabsetzen. Ferner wirken sich die Cluster negativ auf die Stabilität des Zeolithmaterial aus. Unter dem Begriff "Cluster" werden dabei mehrkerni-

ge verbrückte oder unverbrückte Metallverbindungen verstanden, die mindestens drei gleiche oder verschiedene Metallatome enthalten.

- 5 Inaktive Metallcluster erniedrigen darüber hinaus das Porenvolumen und hindern die Gasdiffusion oder führen zu unerwünschten Nebenreaktionen.

- WO 2008/141823 offenbart zum ersten Mal metallhaltige Zeolithe, bei denen im Inneren des Zeolithgerüsts keine Metallcluster nachgewiesen werden konnten. Es wird beschrieben, dass der metallausgetauschte Zeolith frei von katalytisch inaktiven bzw.
- 10 katalytisch weniger aktiven Metallclustern ist, so dass nur monomere oder dimere katalytisch hochaktive Metallspezies in der Porenstruktur vorliegen. Diese Zeolithe können erhalten werden, in dem zunächst eine wässrige bzw. Wasser enthaltende Aufschlammung eines Zeolithen hergestellt wird und anschließend a) Erhöhen des pH-Werts der Aufschlammung auf einen Wert im Bereich von 8 bis 10, bevorzugt unter
- 15 Verwendung von NH_4OH und Einstellens des Sauerstoffgehalts im Reaktionsgefäß auf einen Wert von $< 10\%$, b) Erniedrigens des pH-Werts auf einen Wert im Bereich von 1,5 bis 6, c) Zugabens eines Metallsalzes und Umsetzens über einen Zeitraum von 1 bis 15 Stunden, d) Abfiltrierens und Waschens des metallocdotierten Zeolithen.
- 20 Ein weiteres Problem des wässrigen Ionenaustausches ist, dass üblicherweise die Metallkonzentration an der Oberfläche höher ist als im Inneren des Zeolithmaterial. Folglich führt der wässrige Ionenaustausch zu einer inhomogenen Verteilung der Dotierungsmetalle im Zeolithmaterial.
- 25 Nachteilig an den beschriebenen Zeolith-Dotierungsverfahren ist allerdings, dass die jeweilige maximale Menge an aufzunehmenden Dotierungsmetallen durch die Anzahl an Kationen-Positionen der jeweiligen Zeolithe begrenzt ist. Hieraus folgt, dass für eine Anwendung, die eine bestimmte Menge an Dotierungsmetall benötigt, nicht alle Zeolithe zur Verfügung stehen, sondern nur solche, die die gewünschte Anzahl an Kationen-Positionen aufweisen. Nachteilig ist ferner, dass die Zeolithe, die eine höhere Anzahl an Kationen-Positionen aufweisen und demnach eine größere Menge an Dotierungsmetallen aufnehmen können, instabiler sind (z.B. nach einer Alterung) als solche mit einer niedrigeren Anzahl an Kationen-Positionen.
- 30
- 35 Nachteilig an den beschriebenen Zeolith-Dotierungsverfahren ist darüber hinaus, dass diese Dotierungsverfahren viele Reaktionsstufen aufweisen und jede Reaktionsstufe eine Schädigung des Zeolithgerüsts und folglich eine Verminderung der spezifischen Oberfläche und somit der hydrothermalen Stabilität bedeuten kann.
- 40 Bislang bleibt im Stand der Technik der DeNO_x SCR-Technologie unbeachtet, dass sich Eisenpentacarbonyl als Eisenquelle bei der Herstellung von Eisen dotierten Zeolithen eignet.

Bereits US 2,533,071 beschreibt die Herstellung von metallischen Eisen-Katalysatoren durch Erhitzen von Eisenpentacarbonyl auf einem Träger, so dass sich Eisenpentacarbonyl zu Eisen und CO zersetzt und sich Eisen auf dem Träger abscheidet. Der Katalysator wird zur Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂ eingesetzt. Als bevorzugter Träger werden synthetische Spinelle beschrieben. Ferner werden Kompositionen aus beispielsweise 12,5 % Siliciumoxid und 87,5 % Aluminiumoxid erwähnt.

Ferner beschreibt US 4,003,850 ein Verfahren zur Herstellung von Eisenoxid-Katalysatoren, wobei ein geeigneter Träger Eisenpentacarbonyl absorbiert und anschließend das Eisenpentacarbonyl zu Eisenoxid oxidiert wird. Als Träger werden unter anderen Zeolithe beschrieben. Es wird die Verwendung zur Reduktion von Stickoxiden aus Abgasen mit Hilfe von Kohlenstoffmonoxid bei einem Druck von größer gleich 1 bar beschrieben. In den Beispielen der US 4,003,850 werden Alcoa H-151 (aktivierter Aluminiumoxid), Harshaw AL-1602 (Silizium-Aluminiumoxid mit 91 Al₂O₃, 6 SiO₂), Alcoa F-1 4-10 (aktivierter Aluminiumoxid), Linde 13X (Zeolith mit Na₂O.Al₂O₃.2,5SiO₂) und Hatshaw Fe-0301(eisenhaltiger aktivierter Aluminiumoxid) eingesetzt.

CN 101099932 A beschreibt die Herstellung von Eisen dotierten Katalysatoren, wobei die Eisenpartikel eine Partikelgröße von kleiner als 100 nm aufweisen. Die Katalysatoren werden unter Verwendung von Eisenpentacarbonyl, das in situ in Eisen zerfällt, hergestellt. Als Verwendung dieser Eisen dotierten Katalysatoren werden chemische Verfahren zur Kohleumwandlung (z.B. Kohleverflüssigung), das Petroleumrefining und die Ammoniaksynthese genannt. Das Verfahren zur Herstellung dieser Eisen dotierten Katalysatoren enthält mehrere Stufen: (i) Überführen des Katalysatorträgers in einen Autoklaven, diesen unter Vakuum setzen oder die Luft im Autoklaven durch Stickstoff oder Inertgas ersetzen; (ii) Hinzufügen von Eisenpentacarbonyl; (iii) Aufheizen bis zu einer Temperatur und Halten bei dieser Temperatur, bei der Eisenpentacarbonyl evaporiert und in den Katalysatorträger penetriert; (iv) weiteres Aufheizen oder Stickstoff oder ein anderes inertes Gas mittels hohem Druck einführen, so dass das Eisenpentacarbonyl, das im Träger vorliegt, in situ in Eisen, das Partikelgrößen im Nanometerbereich aufweist, zerfällt. Als mögliche Träger werden Zeolithe, Aktivkohle, γ -Al₂O₃, Kieselgur und Kohle genannt.

WO 98/57743 beschreibt die Verwendung von Eisen dotierten Zeolithen, die u.a. unter Verwendung von Eisencarbonylen als Eisenquelle hergestellt wurden, als Katalysator bei der Umwandlung von Synthesegas zu Olefinen, insbesondere Ethylen, Propylen und Buten. In den Beispielen werden ZSM-5, SAPO-34 und SAPO-17 eingesetzt.

Trotz umfangreicher Literatur auf dem Gebiet der Dotierung von Trägern via Gasphasenreaktion, wurde bislang noch keine Verwendung dieses Verfahrens für die Herstellung von SCR-Katalysatoren beschrieben. Ferner wurde bislang noch nicht das Poten-

tial der Gasphasenreaktion in Hinblick auf eine über die durch die Kationen-Positionen limitierte Beladung hinausgehende Beladung mit Dotierungsmetallen entdeckt.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren bereitzustellen, dass eine Dotierung von Zeolithen ermöglicht, wobei die Menge an Dotierungsmetall unabhängig von dem zu dotierenden Zeolithen, d.h. seinen Kationen-Positionen, ist. Ferner war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein eisenhaltiges zeolitisches Material bereitzustellen, dass eine hohe spezifische Oberfläche aufweist und folglich eine hohe hydrothermale Stabilität besitzt. Darüber hinaus war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein eisenhaltiges zeolitisches Material bereitzustellen, das eine homogene Verteilung des Eisens und keine Eisenagglomerate/Eisencluster im zeolitisches Material aufweist. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein eisenhaltiges zeolitisches Material bereitzustellen, das nur minimale Ablagerungen von Eisen außerhalb der Poren aufweist. Darüber hinaus war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein im Vergleich zum wässrigen Ionenaustausch kostengünstiges Verfahren aufzuzeigen. Ferner war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen SCR-Katalysator bereitzustellen, der eine im Vergleich zum Stand der Technik verbesserte NO_x Umsatz aufweist.

20 Zeolith:
Überraschenderweise wurden eisenhaltige Zeolithe gefunden, wobei die Anzahl an Eisenzentren bezogen auf den Zeolithen größer ist als die Anzahl an Kationen-Positionen des Zeolithen.

25 Ferner betrifft die vorliegenden Erfindung einen eisenhaltigen Zeolithen herstellbar durch Gasphasenreaktion mit Eisenpentacarbonyl, der eine größere spezifische Oberfläche aufweist als analog durch Ionenaustausch hergestellte eisenhaltige Zeolithe und/oder hydrothermal stabiler ist als analog durch Ionenaustausch hergestellte eisenhaltige Zeolithe.

30 Eisenhaltige Zeolithen der Struktur BETA:
Die vorliegende Erfindung betrifft ferner einen eisenhaltigen Zeolithen der Struktur BETA, herstellbar durch Gasphasenreaktion mit Eisenpentacarbonyl, wobei die Anzahl an Eisenclustern, die größer als 10 nm sind, kleiner als 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Eisen, beträgt.

Die Anzahl an Eisenclustern ist vorteilhaft kleiner als 10 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt kleiner als 2 Gew.-%, insbesondere kleiner als 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Eisen. Die Anzahl an Eisenclustern kann
40 beispielsweise mit Hilfe von UV-VIS Messungen durchgeführt werden (z.B. Capek et al., Microporous and Mesoporous Materials 80 (2005) 279-289).

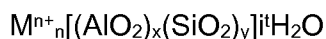
Der erfindungsgemäße eisenhaltige Zeolith der Struktur BETA weist vorteilhaft einen Eisengehalt von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des BETA, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-% auf.

- 5 Der Porendurchmesser des Zeoliths der Struktur BETA liegt vorteilhaft zwischen 5 und 10 Å. Das Eisen liegt vorteilhaft in den Poren des Zeoliths vor.

Verfahren zur Herstellung des zeolithischen Materials:

- 10 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines eisenhaltigen zeolithischen Materials (z.B. eisenhaltiger Zeolith der Struktur BETA oder CHA), das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Dotierung mit Eisen über eine Gasphasenreaktion unter Verwendung von Eisenpentacarbonyl erfolgt.

- 15 Unter dem Begriff "Zeolith" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung gemäß der Definition der International Mineralogical Association (D.S. Coombs et al., Can. Mineralogist, 35, 1997, 1571) eine kristalline Substanz aus der Gruppe der Aluminiumsilikate mit Raumnetzstruktur der allgemeinen Formel



20

verstanden, die aus SiO_4/AlO_4 Tetraedern bestehen, die durch gemeinsame Sauerstoffatome zu einem regelmäßigen dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Weitere Ausführungen finden sich beispielsweise in WO 2008/141823 auf den Seiten 5 bis 6.

- 25 Grundsätzlich kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedes beliebige zeolithische Material verwendet werden. Erfindungsgemäß bevorzugt sind zeolithische Materialien mit den Topologien BETA, BEA, CHA, LEV (zum Beispiel RUB-50 oder ZSM-45), ZSM. Ganz besonders bevorzugt ist zeolithisches Material der topologischen Strukturen BETA und CHA. Vorteilhaft sind die Zeolithen Linde 13X, ZSM-5, SAPO-34 und SAPO-17 ausgenommen.
- 30

Weiter sind so genannte Silikoaluminiumphosphate (SAPOs) erfindungsgemäß verwendbar, die aus isomorph ausgetauschten Aluminiumphosphaten entstanden sind.

- 35 Das zeolithische Material weist vorteilhaft eine spezifische Oberfläche BET von 10 bis 1000 g/m^2 auf, bevorzugt 150 bis 800 g/m^2 , insbesondere 300 bis 700 g/m^2 .

- Bei einem zeolithischen Material beinhalten Silizium und Aluminium liegt das Siliziumdioxid-Aluminiumoxid-Verhältnis vorteilhaft bei größer 1, bevorzugt bei 3 bis 500, insbesondere bei 6 bis 60.
- 40

Die Zeolithe weisen vorteilhaft einen mittleren Porendurchmesser von 0,2 bis 2 nm auf, bevorzugt 0,3 bis 1 nm insbesondere 0,35 bis 0,8 nm.

- 5 Vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren in zwei Teilschritten, (i) Gasphasenbeladung und (ii) thermische Zersetzung durchgeführt.

Bevorzugt wird der Gasphasenprozess (i) folgendermaßen durchgeführt:

- 10 Im ersten Schritt (i) wird das zeolithische Material von gasförmigem Eisenpentacarbonyl durchströmt. Das Eisenpentacarbonyl kann vorteilhaft in einem Trägergas vorliegen. Als Trägergase werden vorteilhaft inerte Gase wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Helium oder Argon oder deren Mischungen verwendet. Besonders bevorzugt werden Kohlenmonoxid oder Stickstoff eingesetzt.

- 15 Die Konzentration an Eisenpentacarbonyl im Gasstrom liegt vorteilhaft bei 0,1 bis 100 Vol.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Vol.-%, insbesondere bei 1 bis 5 Vol.-%.

- 20 Die Temperatur des Verfahrensschritts (i) liegt vorteilhaft bei 10 bis 250°C, bevorzugt 20 bis 200°C, insbesondere 50 bis 150°C.

- 20 Der Druck des Verfahrensschritts (i) liegt vorteilhaft bei 0,1 bis 10 bar, bevorzugt 0,5 bis 2 bar, insbesondere 0,9 bis 1,2 bar, wobei der Druck stromabwärts des Zeolithbetts gemessen wird.

- 25 Die Reaktionszeit des Verfahrensschritts (i) liegt vorteilhaft bei 0,1 min bis 10 h, bevorzugt 0,5 min bis 5 h, insbesondere 1 bis 120 min.

- 30 Im zweiten Schritt (ii) wird das mit Eisenpentacarbonyl beladene zeolithische Material von heißem Trägergas durchströmt. Als Trägergas werden vorteilhaft Luft oder inerte Gase wie Stickstoff oder Argon oder deren Mischungen eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Stickstoff oder Luft eingesetzt.

- 35 Die Temperatur des Trägergases des Verfahrensschritts (ii) liegt vorteilhaft bei 10 bis 500°C, bevorzugt 50 bis 400°C, insbesondere 100 bis 350°C.

- 35 Der Druck des Verfahrensschritts (ii) (Druck stromabwärts des Zeolithbetts) liegt vorteilhaft bei 0,1 bis 10 bar, bevorzugt 0,5 bis 2 bar, insbesondere 0,9 bis 1,2 bar.

- 40 Die Reaktionszeit des Verfahrensschritts (ii) liegt vorteilhaft bei 0,1 min bis 10 h, bevorzugt 0,5 min bis 5 h, insbesondere 1 bis 120 min.

Für zeolithisches Material mit einem Porendurchmesser kleiner 0,5 bis 0,7 nm schliesst sich vorteilhaft ein dritter Schritt (iii) an, bei welchem das zeolithische Material von heißem Trägergas mit höherer Temperatur als in Schritt (ii) durchströmt wird. Außerhalb der Poren abgelagertes Eisen wird hierüber in die Poren getrieben.

5

Als Trägergas werden Wasserdampf, Luft oder inerte Gase wie Stickstoff, Helium oder Argon oder deren Mischungen eingesetzt. Bevorzugt werden Wasserdampf, Luft oder Stickstoff eingesetzt.

- 10 Die Temperatur des Verfahrensschritts (iii) liegt vorteilhaft bei 500 bis 1000°C, bevorzugt 600 bis 900°C, insbesondere 650 bis 850°C.

Der Druck des Verfahrensschritts (iii) (Druck stromabwärts des Zeolithbetts) liegt vorteilhaft bei 0,1 bis 10 bar, bevorzugt 0,5 bis 2 bar, insbesondere 0,9 bis 1,2 bar.

15

Die Reaktionszeit des Verfahrensschritts (i) liegt vorteilhaft bei 1 min bis 240 h. Unter Verwendung von niedrigen Temperaturen im Bereich 500 bis 750°C liegt die Reaktionszeit bevorzugt bei 1 h bis 240 h, insbesondere bei 2 h bis 150 h. Unter Verwendung von hohen Temperaturen im Bereich 750 bis 1000°C liegt die Reaktionszeit bevorzugt bei 1 min bis 150 h, insbesondere bei 10 min bis 100 h.

20

Verwendung des zeolitischen Materials:

- 25 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten eisenhaltigen zeolithischen Materials als Katalysator in Transformationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen, in Oxidationsreaktionen, in der Fischer-Tropsch-Reaktion und in der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden.

- 30 Die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden wird vorteilhaft unter Zusatz von Ammoniak oder Ammoniak-Vorläufern wie beispielsweise Harnstoff durchgeführt. Vorteilhaft wird ein eisenhaltiger Zeolith der Struktur BETA als SCR-Katalysator eingesetzt.

Vorteile:

- 35 Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich eisenhaltige zeolithische Materialien herstellen, die einen Eisengehalt aufweisen, der über dem durch die Kationen-Positionen limitierten Eisengehalt liegt. Ferner lassen sich eisenhaltige zeolithische Materialien herstellen, die eine höhere spezifische Oberfläche aufweisen als analog hergestellte eisenhaltige zeolithische Materialien via Ionenaustauschreaktion. Folglich besitzen die erfindungsgemäßen eisenhaltigen Zeolithe eine größere hydrothermale
- 40 Stabilität. Darüber hinaus lassen sich eisenhaltige zeolithische Materialien mit homogener und selektiver Verteilung des metallischen Eisens in den Poren herstellen. Desweiteren wird keine Ablagerung von Eisen außerhalb der Poren erhalten. Zudem kann

gegenüber herkömmlichen nasschemischen Verfahren die Herstellung kostengünstiger in den zwei Teilschritten Gasphasenbeladung und thermische Zersetzung erfolgen. Ferner zeichnet sich das erfindungsgemäße eisenhaltige zeolitische Material durch eine hohe Abgas-Abbauaktivität im DENOX-Verfahren aus.

5

Beispiele

1. Herstellung des eisenhaltigen zeolitischen Materials

10 Beispiel 1

Beladung von Zeolith Beta mit 2,4 Gew.-% Fe

15 g Zeolith Beta wurden bei 115°C und leichtem Unterdruck (-15 mbar) für 31 min mit einem Gasstrom aus 1,2 Vol.-% Eisenpentacarbonyl in Kohlenmonoxid durchströmt. Danach wurde der Schüttungsbehälter mit dem Zeolithen außen auf 200°C geheizt und
15 bei leichtem Unterdruck (-15 mbar) von Argon bei 200°C für 25 min durchströmt. Der erhaltene Katalysator zeigte in einer TEM (Transmissionselektronenmikroskop) Untersuchung keine Ablagerung von Eisen außerhalb der Poren. Röntgenspektroskopiemessungen EDX belegen eine homogene Verteilung des Eisens auf dem Zeolithträger.

20 Beispiel 2

Beladung von Zeolith Beta mit 1,6 Gew.-% Fe

14 g Zeolith Beta wurden bei leichtem Unterdruck (-15 mbar) für 31 min mit einem 150°C heißen Gasstrom aus 1,2 Vol.-% Eisenpentacarbonyl in Argon durchströmt. Bei diesem Versuch wurde der Schüttungsbehälter mit dem Zeolithen von Anfang an außen auf 200°C geheizt. Danach wurde die Schüttung direkt bei leichtem Unterdruck (-15 mbar) von Argon bei 200°C für 28 min durchströmt.
25

Beispiel 3

Beladung von Zeolith Beta mit 5 Gew.-% Fe

30 12 g Zeolith Beta wurden bei 115°C und leichtem Unterdruck (-15 mbar) für 27 min mit einem Gasstrom aus 1,2 Vol.-% Eisenpentacarbonyl in Kohlenmonoxid durchströmt. Danach wurde der Schüttungsbehälter mit dem Zeolithen außen auf 200°C geheizt und bei leichtem Unterdruck (-15 mbar) von Argon bei 200°C für 22 min durchströmt. Der

35 Beispiel 4

Beladung von Chabazit SSZ-13 mit 1,4 Gew.-% Fe

11 g Zeolith Beta wurden bei 115°C und leichtem Unterdruck (-15 mbar) für 31 min mit einem Gasstrom aus 1,2 Vol.-% Eisenpentacarbonyl in Kohlenmonoxid durchströmt. Danach wurde der Schüttungsbehälter mit dem Zeolithen außen auf 200°C geheizt und
40 bei leichtem Unterdruck (-15 mbar) von Argon mit 200°C für 22 min durchströmt. Der Katalysator wurde anschließend für 48h mit Wasserdampf bei 700°C behandelt.

2. Katalytischer Test

Der Umsatz wurde mit Hilfe einer Gasmischung von 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5 % H₂O in He mit volumenbasierten Raumgeschwindigkeit (volume-based gas hourly space velocity GH) 80000 h⁻¹ über eine Pulverschüttung im Ofen bestimmt. Als

- 5 Referenzkatalysator wurde ein über Ionenaustausch nach Standardvorschrift hergestellter Zeolith Beta mit 1,4 Gew.-% Fe und 0,15 Gew.-% CeO₂ verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 dargestellt:

Tabelle 1:

10

	Umsatz bei 200°C [%]	Umsatz bei 400°C [%]	Umsatz bei 500°C [%]
Referenz	13	49	42
Beispiel 1	22	58	57
Beispiel 2	27	62	62
Beispiel 3	26	62	61
Beispiel 4	18	48	45

3. Stabilitätsvergleich von eisenhaltigen zeolitischen Material

- 15 Es wurde die spezifische Oberfläche (i) eines eisenhaltigen Betas hergestellt via Gasphasenreaktion (1,2 Gew.-% Fe) und (ii) eines eisenhaltigen Betas hergestellt via Ionenaustauschreaktion (1,5 Gew.-% Fe) nach einer Alterung bei 750°C und 10 % Wasserdampf für 24 Stunden bestimmt (DIN 66135).

	Langmuir [m ² /g] nach Alterung
(i) eisenhaltiger Beta via Gasphasenreaktion	714,3
(ii) eisenhaltiger Beta via Ionenaustauschreaktion	610,6

Patentansprüche

1. Eisenhaltiger Zeolith, wobei die Anzahl an Eisenzentren, bezogen auf den Zeolithen, größer ist als die Anzahl an Kationen-Positionen des Zeolithen.
- 5 2. Eisenhaltiger Zeolith, herstellbar durch Gasphasenreaktion mit Eisenpentacarbonyl, der eine größere spezifische Oberfläche aufweist als analog durch Ionenaustausch hergestellte eisenhaltige Zeolithe und/oder hydrothermal stabiler ist als analog durch Ionenaustausch hergestellte eisenhaltige Zeolithe.
- 10 3. Eisenhaltiger Zeolith der Struktur BETA, herstellbar durch Gasphasenreaktion mit Eisenpentacarbonyl, wobei die Anzahl an Eisenclustern, die größer als 10 nm sind, kleiner als 15 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Eisen beträgt.
- 15 4. Eisenhaltiger Zeolith der Struktur BETA gemäß Anspruch 3, wobei die Anzahl an Eisenclustern, die größer als 10 nm sind, kleiner als 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Eisen, beträgt.
- 20 5. Eisenhaltiger Zeolith der Struktur BETA nach Anspruch 3 oder 4, wobei der Eisengehalt in metallischer Form 0,01 bis 20 Gew.-% bezogen auf das zeolithische Material beträgt.
- 25 6. Verfahren zur Herstellung eines eisenhaltigen zeolithischen Materials, dadurch gekennzeichnet, dass die Dotierung mit Eisen über eine Gasphasenreaktion unter Verwendung von Eisenpentacarbonyl erfolgt und die Dotierung mit Eisen in zwei Teilschritten (i) Gasphasenbeladung und (ii) thermische Zersetzung durchgeführt wird.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Teilschritt (i) das zeolithische Material von gasförmigen Eisenpentacarbonyl mit einer Konzentration von Eisenpentacarbonyl im Gasstrom von 0,1 bis 100 Vol.-% bei einer Temperatur von 10 bis 250°C, einem Druck von 0,1 bis 10 bar für eine Dauer von 0,1 min bis 10 h durchströmt wird.
- 35 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Teilschritt (ii) das mit Eisenpentacarbonyl beladene zeolithische Material mit Trägergas durchströmt wird, wobei die Temperatur des Schritt (ii) 10 bis 500°C, der Druck 0,1 bis 10 bar und die Reaktionszeit 0,1 min bis 10 h beträgt.
- 40 9. Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in einem weiteren Teilschritt (iii), das zeolithische Material von einem Trägergas mit Temperaturen von 500 bis 1000°C bei einem Druck von 0,1 bis 10 bar durchströmt wird.

10. Verwendung von eisenhaltigem zeolitischen Material nach Anspruch 1, 2 oder 3 bis 5 zur katalytischen Reduktion von Stickoxiden unter Zusatz von Ammoniak oder Ammoniak-Vorläufern.