



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 261 104 A5

4(51) B 01 J 21/16
 B 01 J 21/06
 B 01 J 23/10
 B 01 J 23/16
 B 01 D 53/36

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP B 01 J / 293 599 4
 (31) P3529060.9
 P3532226.8

(22) 12.08.86
 (32) 13.08.85
 10.09.85

(44) 19.10.88
 (33) DE

(71) siehe (73)
 (72) Schneider, Michael, Dr. Dipl.-Chem.; Kochloefl, Karl, Dr. Dipl.-Ing.; Maletz, Gerd, Dr. Dipl.-Chem.; Wernicke, Hans-Jürgen, Dr. Dipl.-Chem., DE
 (73) Süd-Chemie AG, 8000 München 2, DE
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Katalysator zur Verringerung des Stickoxidgehalts von Verbrennungsabgasen

(55) hohe Aktivität, besonders wirtschaftliche Ausnutzung der teuren Katalysatorkomponenten und Reduktionsmittel, hohe SO_x-Beständigkeit

(57) Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Verringerung des Stickoxidgehaltes von Verbrennungsabgasen, enthaltend mindestens eines der Metalle Ti, Zr, V, W, Mo oder Ce in Form eines oder mehrerer ihrer Oxide in Kombination mit einem Silikat mit Dreischichtstruktur. Der erfindungsgemäße Katalysator ist durch folgende Merkmale gekennzeichnet.:

- a) das Dreischichtsilikat ist säureaktiviert, seine kristalline Struktur ist noch teilweise erhalten;
- b) es hat vor der Säureaktivierung ein Kationenaustauschvermögen von ≥ 30 mVal/100 g;
- c) die Konzentration der Zwischenschicht-Kationen ist erniedrigt, die BET-Oberfläche ist gegenüber derjenigen vor der Säureaktivierung um mindestens 15 %, vorzugsweise um mindestens 50 %, erhöht;
- d) das Atomverhältnis zwischen dem im säureaktivierten Dreischichtsilikat enthaltenen Silicium und den in den Oxiden enthaltenen Metallen beträgt 0,2 bis 50, vorzugsweise 0,4 bis 25.

Patentansprüche:

1. Katalysator zur Verringerung des Stickoxidgehalts von Verbrennungsabgasen, enthaltend mindestens eines der Metalle Ti, Zr, V, W, Mo oder Ce in Form eines oder mehrerer ihrer Oxide, in Kombination mit einem Silikat mit Dreischichtstruktur (Dreischichtsilikat), **gekennzeichnet durch** folgende Merkmale:
 - a) das Dreischichtsilikat ist ein säureaktiviertes Dreischichtsilikat, dessen kristalline Schichtstruktur noch teilweise erhalten ist;
 - b) das Dreischichtsilikat hat vor der Säureaktivierung ein Kationenaustauschvermögen von $\geq 30 \text{ mVal}/100 \text{ g}$;
 - c) aufgrund der Säureaktivierung ist die Konzentration der Zwischenschicht-Kationen erniedrigt, und die BET-Oberfläche ist um mindestens 15%, vorzugsweise um mindestens 50%, bezogen auf die BET-Oberfläche des Dreischichtsilikats vor der Säureaktivierung, erhöht;
 - d) das Atomverhältnis zwischen dem im säureaktivierten Dreischichtsilikat enthaltenen Silicium und dem (den) in dem (den) Oxid(en) enthaltenen Metall(en) beträgt 0,2 bis 50, vorzugsweise 0,4 bis 25.
2. Katalysator nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Konzentration der Zwischenschicht-Kationen durch die Säureaktivierung gegenüber der Konzentration der Zwischenschicht-Kationen im Dreischichtsilikat vor der Säureaktivierung um mindestens 12% erniedrigt ist.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der SiO_2 -Gehalt des säureaktivierten Dreischichtsilikats gegenüber dem des Ausgangsmaterials um mindestens 5%, vorzugsweise um mindestens 10%, erhöht ist.
4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des Porenvolumens, welcher auf Makroporen mit einem Durchmesser von $> 80 \text{ nm}$ entfällt, mindestens 25% beträgt.
5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metalloxide einzeln in folgenden Konzentrationsbereichen vorliegen:

$\text{TiO}_2 = 10 \text{ bis } 80 \text{ Gew.}\%$
 $\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 = 1 \text{ bis } 25 \text{ Gew.}\%$
 $\text{V}_2\text{O}_5 = 0,1 \text{ bis } 25 \text{ Gew.}\%$
 $\text{CeO}_2 = 1 \text{ bis } 25 \text{ Gew.}\%$,
 wobei das säureaktivierte Dreischichtsilikat den Rest der wirksamen Komponente darstellt.
6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metalloxide in einer der folgenden Zweierkombinationen vorliegen:
 - (a) $(\text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5) = 10 \text{ bis } 80 \text{ Gew.}\%$
 - (b) $(\text{TiO}_2 + \text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3) = 10 \text{ bis } 80 \text{ Gew.}\%$
 - (c) $(\text{TiO}_2 + \text{CeO}_2) = 10 \text{ bis } 80 \text{ Gew.}\%$
 - (d) $(\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5) = 2 \text{ bis } 25 \text{ Gew.}\%$
 - (e) $(\text{CeO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5) = 1 \text{ bis } 25 \text{ Gew.}\%$
 - (f) $(\text{ZrO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5) = 1 \text{ bis } 25 \text{ Gew.}\%$,
 wobei das säureaktivierte Dreischichtsilikat jeweils den Rest der wirksamen Komponente darstellt.
7. Katalysator nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis zwischen den Metalloxiden der Zweierkombinationen jeweils folgende Bereiche umfaßt:
 - (a) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 = 0,001 \text{ bis } 0,2$
 - (b) $\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3/\text{TiO}_2 = 0,1 \text{ bis } 0,25$
 - (c) $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 = 0,1 \text{ bis } 0,3$
 - (d) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 = 0,1 \text{ bis } 2,5$
 - (e) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2 = 0,1 \text{ bis } 1,0$
 - (f) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2 = 0,1 \text{ bis } 1,0$.
8. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metalloxide in einer der folgenden Dreierkombinationen vorliegen:
 - (a) $(\text{TiO}_2 + \text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5) = 10 \text{ bis } 80 \text{ Gew.}\%$
 - (b) $(\text{TiO}_2 + \text{CeO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5) = 10 \text{ bis } 80 \text{ Gew.}\%$
 - (c) $(\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5) = 10 \text{ bis } 80 \text{ Gew.}\%$
 - (d) $(\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5) = 10 \text{ bis } 25 \text{ Gew.}\%$

- (e) $(\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5) = 10 \text{ bis } 25 \text{ Gew.}\%$, wobei das säureaktivierte Dreischichtsilikat jeweils den Rest der wirksamen Komponente darstellt.
9. Katalysator nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis zwischen den Metalloxiden der Dreierkombination jeweils folgende Bereiche umfaßt:
- (a) $\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3/\text{TiO}_2 = 0,01 \text{ bis } 0,25$
 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 = 0,01 \text{ bis } 0,11$
 - (b) $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 = 0,05 \text{ bis } 0,23$
 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 = 0,01 \text{ bis } 0,11$
 - (c) $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2 = 0,01 \text{ bis } 0,24$
 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 = 0,01 \text{ bis } 0,11$
 - (d) $\text{CeO}_2/\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 = 0,1 \text{ bis } 5,0$
 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 = 0,1 \text{ bis } 2,5$
 - (e) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 = 0,1 \text{ bis } 2,5$
 $\text{ZrO}_2/\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 = 0,1 \text{ bis } 10.$
10. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß er als Formkörper, insbesondere in Form von Kugeln, Tabletten, Strangpreßlingen, langgestreckten oder flachen Wabenkörpern, Stäben, Rohren, Ringen, Wagenrädern oder Sattelkörpern vorliegt.
11. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß er durch Tränken des säureaktivierten Dreischichtsilikats mit einer Lösung, die eines oder mehrere der genannten Metalle in Form von Salzen und/oder Komplexverbindungen enthält, und anschließendes Calcinieren erhältlich ist.
12. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß er durch mechanisches Vermischen des säureaktivierten Dreischichtsilikats mit einem Oxid oder Salz eines oder mehrerer der genannten Metalle, anschließendes Tränken mit einer Lösung, die eines oder mehrere der genannten Metalle in Form von Salzen und/oder Komplexverbindungen enthält, und anschließendes Calcinieren erhältlich ist.
13. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß er durch Aus- und Umfällen mindestens einer Verbindung, die eines oder mehrere der genannten Metalle enthält, in Gegenwart einer Suspension des säureaktivierten Dreischichtsilikats, Auswaschen der Fremdionen und anschließendes Calcinieren erhältlich ist.
14. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß er durch Aus- oder Umfällen mindestens einer Verbindung, die eines oder mehrere der genannten Metalle enthält, in Gegenwart einer Mischsuspension des säureaktivierten Dreischichtsilikats und eines Oxids oder Salzes einer oder mehrerer der genannten Metalle, Auswaschen der Fremdionen und anschließendes Calcinieren erhältlich ist.
15. Anwendung des Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß er zur reduktiven Verringerung des Stickoxidgehaltes von Verbrennungsabgasen, welche neben den üblichen Abgasbestandteilen auch Schwefeloxide enthalten, eingesetzt wird, wobei als Reduktionsmittel NH_3 verwendet wird.
16. Anwendung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie im Temperaturbereich von 200 bis 600°C, vorzugsweise von 250 bis 430°C, erfolgt und bei einer Raumgeschwindigkeit im Bereich von 500 bis 20 000 Liter Verbrennungsabgase je Stunde und Liter Katalysator.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Verringerung des Stickoxidgehaltes von Verbrennungsabgasen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe werden sowohl aus stickstoffhaltigen Komponenten als auch aus dem Luftstickstoff Stickoxide (NO_x) gebildet, welche in die Atmosphäre gelangen und eine ernste Umweltbeeinträchtigung darstellen. Es ist bekannt, daß Stickoxide durch NH_3 in N_2 und H_2O überführt werden können und daß diese Reaktion in einem weiteren Temperaturbereich ziemlich selektiv ist, d. h. in Gegenwart eines hohen Sauerstoffüberschusses (wie er in Verbrennungsabgasen gewöhnlich vorhanden ist) ohne allzu hohe Ammoniakverluste infolge Oxydation abläuft, so daß nur relativ geringe Mengen an Reduktionsmittel erforderlich sind. Es sind weiterhin bereits verschiedene Katalysatoren für die NO_x -Reduktion mittels Ammoniak bekannt.

So ist z. B. aus der DE-AS 2410175 ein derartiger Katalysator aus Oxiden des Vanadiums, Molybdäns und/oder Wolframs der Stöchiometrie $V_{12-x-y}MO_xW_y$ bekannt, wobei x und y durch die Beziehungen $0 \leq x \leq 8,0$, $0 \leq y \leq 5$ und $0,3 \leq (x + y) \leq 8$ festgelegt sind.

Es ist weiterhin aus der DE-PS 2458888 ein Verfahren zur reduktiven Zerstörung von Stickoxiden in Abgasen bekannt, bei dem ein Stickoxide, molekularen Sauerstoff und Ammoniak enthaltendes Gasgemisch mit einer Katalysatorzusammensetzung in Berührung gebracht wird, die als wesentliche Bestandteile (A) Titan in Form von Oxiden in einem innigen Gemisch mit (B) Eisen oder Vanadium in Form von Oxiden enthält.

Diese Katalysatoren haben den Nachteil, daß die als katalytisch aktive Komponenten enthaltenen relativ teuren Übergangsmetallverbindungen nur zu einem geringen Grad ausgenutzt werden, da ihre Verteilung nicht optimal ist. Es ist zwar vorgesehen, die Aktivkomponente durch inerte, feste Träger zu strecken, wodurch die Wirtschaftlichkeit zweifellos verbessert wird, doch besteht bei einer Verdünnung mit inertem Material die Gefahr, daß die katalytische Aktivität stark vermindert wird. Diese Katalysatoren haben den Nachteil, daß sie auch das im Rauchgas häufig enthaltene SO_2 zu SO_3 oxidieren, was zum Beispiel zu Salzablagerungen in nachgeschalteten Anlageteilen führen kann.

Ferner ist aus der DE-OS 3438367 ein Katalysator zur Verringerung des Stickoxidgehalts von Verbrennungsabgasen durch selektive Reduktion bekannt, der aus (A) 80 bis 95 Gew.-% eines schwefeloxidhaltigen katalytischen Oxids, das u. a. durch thermische Behandlung einer wäßrigen Oxidverbindung des Titans oder des Siliciums erhältlich ist, (B) 0 bis 5 Gew.-% eines Vanadiumoxid enthaltendes katalytischen Oxids und (C) 1 bis 15 Gew.-% eines katalytischen Oxids, z. B. des Wolframs, besteht. Als wesentlich für diesen Katalysator wird die Bildung einer aus SiO_2 und TiO_2 zusammengesetzten Feststoffsäure angesehen, deren Acidität durch die Behandlung mit Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat modifiziert wird. Man betrachtet die Feststoffsäureverteilung als maßgeblich für die Steuerung der NH_3 -Adsorption an der Katalysatoroberfläche und damit für die Verbesserung der katalytischen Aktivität.

SiO_2 wird dabei in Form von Kieselöl eingesetzt. Bekanntlich erhält man aus SiO_2 -Solen Kieselgele, welche sich durch hohe BET-Oberflächen bei gleichzeitig hoher Porosität auszeichnen, wobei aber der Makroporenanteil gering ist, was negative Auswirkungen auf den Stofftransport und damit auf die katalytische Wirksamkeit hat.

Schließlich ist aus der DE-OS 2748471 eine Katalysatormasse zur Anwendung bei der Dampfphasenreduktion von Stickoxiden mit Ammoniak, insbesondere zur Verringerung des Stickoxidgehaltes von Verbrennungsabgasen, bekannt, die im wesentlichen aus einem Oxid oder Sulfat eines der Metalle Kupfer, Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen oder Cer auf einem geformten Träger, der Titanoxid und ein Tonmineral mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,1 bis 100 μm enthält, besteht. Es können Tonminerale vom Typ des Montmorillonits, des Kaolins, des Halloysits, des Pyrophyllits und des Sericits verwendet werden. Bei diesen Tonmineralien handelt es sich um Aluminosilikate mit Schichtstruktur, teilweise um Dreischichtsilikate. Durch Verwendung dieser Tonminerale in Mengen von bis zu 15 Gew.-% soll lediglich eine Erhöhung der Festigkeit der Katalysatoren bezweckt werden. Bezüglich der katalytischen Wirksamkeit spielen diese Zusätze in den angegebenen Mengen keine Rolle. In größeren Mengen wirken sie sich in dieser Hinsicht sogar negativ aus; außerdem vermindern sie die Beständigkeit des Katalysators gegenüber SO_x -haltigen Abgasen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von verbesserten Katalysatoren zur Verringerung des Stickoxidgehaltes von Verbrennungsabgasen mit erhöhter Aktivität gegenüber den bekannten Entstickungskatalysatoren bei gleichzeitiger, besonders wirtschaftlicher Ausnutzung der teuren oxidischen Katalysatorkomponenten und des Reduktionsmittels.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine neue Katalysatorzusammensetzung mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden, die sich insbesondere durch eine hohe Aktivität bei der Verminderung des NO_x -Gehaltes von Abgasen sowie durch eine hohe SO_x -Beständigkeit auszeichnet.

Es wurde nun gefunden, daß durch Verwendung von in bestimmter Weise modifizierten Silikaten mit Dreischichtstruktur, die mit weiteren oxidischen Katalysatorkomponenten in synergetische Wechselwirkungen treten, Katalysatoren der vorstehend angegebenen Gattung erhalten werden können, deren Aktivität verbessert ist und mit deren Hilfe der Stickoxidgehalt von Verbrennungsabgasen bei gleichzeitiger besonders wirtschaftlicher Ausnutzung der teuren oxidischen Katalysatorkomponenten sowie des Reduktionsmittels weitgehend entfernt werden kann. Ferner wird eine höhere SO_x -Beständigkeit erreicht.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Katalysator zur Verringerung des Stickoxidgehalts von Verbrennungsabgasen, enthaltend mindestens eines der Metalle Ti, Zr, V, W, Mo oder Ce in Form eines oder mehrerer ihrer Oxide, in Kombination mit einem Silikat mit Dreischichtstruktur (Dreischichtsilikat).

Dieser Katalysator ist durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

- das Dreischichtsilikat ist eine säureaktiviertes Dreischichtsilikat, dessen kristalline Schichtstruktur noch teilweise erhalten ist;
- das Dreischichtsilikat hat vor der Säureaktivierung ein Kationenaustauschvermögen $\geq 30 \text{ mVal}/100 \text{ g}$;
- aufgrund der Säureaktivierung ist die Konzentration der Zwischenschicht-Kationen erniedrigt, und die BET-Oberfläche ist um mindestens 15%, vorzugsweise um mindestens 50%, bezogen auf die BET-Oberfläche, des Dreischichtsilikats vor der Säureaktivierung, erhöht;
- das Atomverhältnis zwischen dem im säureaktivierten Dreischichtsilikat enthaltenen Silicium und dem (den) in dem (den) Oxid(en) enthaltenen Metall(en) beträgt 0,2 bis 50, vorzugsweise 0,4 bis 25.

Unter einer „Säureaktivierung“ des Dreischichtsilikats versteht man erfindungsgemäß eine Behandlung, die über den Austausch der ein- oder zweiwertigen Kationen in den Zwischenschichten durch Wasserstoffionen hinausgeht. Es wurde nämlich festgestellt, daß bei Verwendung von Dreischichtsilikaten, bei denen nur ein derartiger Ionenaustausch stattgefunden hat, keine Katalysatoren mit ausreichend hoher Aktivität erhalten werden können. Ferner ergeben Katalysatoren, die unter Verwendung von natürlichen Dreischichtsilikaten in der H-Form erhalten wurden, keine ausreichend hohen Aktivitäten und sind gegenüber

SO_x nicht beständig. In gleicher Weise unbefriedigend sind auch die natürlichen und die alkalisch aktivierten Dreischichtsilikate (Alkalimetalle sind für die hier in Frage kommenden Katalysatoren, Katalysatorgifte) sowie die Fullererden und die natürlich vorkommenden sauren Tone, z. B. die japanischen Niigata-Tone.

Die Säureaktivierung führt wahrscheinlich dazu, daß die Silikatschichten von den Rändern her angegriffen und die Ionen aus den Oktaederschichten herausgelöst werden. Die übrigbleibenden SiO₄-Tetraederbänder verursachen durch eine gewisse Keilwirkung und sterische Hinderung, insbesondere beim Trocknen, eine Desorientierung der Schichten. Die kristalline Schichtstruktur wird aber hierbei im wesentlichen nicht zerstört. Erreicht wird ein Zwischenzustand zwischen der kristallinen Struktur des ursprünglichen bzw. bereits in der H-Form vorliegenden Dreischichtsilikats und der vollständig zerstörten kristallinen Struktur der amorphen Kieselsäure.

Die Säureaktivierung führt zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche, die im allgemeinen nach der BET-Methode bestimmt wird. Eine angemessen hohe spezifische Oberfläche bleibt auch nach der innigen Vermischung des säureaktivierten Schichtsilikats mit den oxidischen Komponenten des Katalysators erhalten, auch wenn diese in größeren Mengen verwendet werden. Andererseits darf die Säureaktivierung wie schon gesagt, so weit geführt werden, daß nur noch amorphe Kieselsäure vorliegt, da in diesem Fall offenbar keine Wechselwirkung mit den oxidischen Komponenten des Katalysators mehr stattfindet, erkennbar an einer starken Abnahme der katalytischen Aktivität bei steigendem Kieselsäuregehalt.

Ein weiteres wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Katalysators ist ferner die Verwendung eines Dreischichtsilikats, das vor der Säureaktivierung ein Kationenaustauschvermögen $\geq 30 \text{ mVal}/100 \text{ g}$ aufweist. Der Grund, warum mit derartigen Ausgangsmaterialien besonders aktive Katalysatoren erhalten werden, ist zwar im einzelnen noch nicht geklärt, kann jedoch auf die besonders günstige kristalline Struktur der säureaktivierten Dreischichtsilikate zurückgeführt werden. Das säureaktivierte Dreischichtsilikat geht mit den Metalloxiden eine synergetische Wechselwirkung ein. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann zwar noch keine eindeutige mechanistische Erklärung für diese Wechselwirkung gegeben werden, doch scheint das Vorliegen einer durch die Säureaktivierung umorientierten silikatischen Schichtstruktur eine notwendige Voraussetzung zu sein. Verwendet man nämlich anstelle der erfindungsgemäßen säureaktivierten Dreischichtsilikate zur Umsetzung mit den oxidischen Metallkomponenten z. B. ein Kieselgel entsprechender BET-Oberfläche, so resultiert eine deutliche Abnahme der katalytischen Aktivität.

Die spezifische Oberfläche des erfindungsgemäß verwendeten säureaktivierten Dreischichtsilikats liegt vorzugsweise zwischen etwa 80 und 400 m²/g.

Bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren ist die Konzentration der Zwischenschicht-Kationen (insbesondere Na, K, Mg und Ca) aufgrund der Säureaktivierung gegenüber der Konzentration der Zwischenschichtkationen im Dreischichtsilikat vor der Säureaktivierung vorzugsweise um mindestens 12% herabgesetzt.

Bei der Säureaktivierung werden zunächst die Kationen aus den Zwischenschichten entfernt. Bei der weiteren Säureaktivierung werden auch Kationen aus Gitterplätzen, insbesondere Aluminium und Eisen, entfernt. Damit einher geht eine Änderung der Silikatstruktur. Die Silikatschichten werden von den Rändern her von der Säure angegriffen. Es entstehen wahrscheinlich SiO₄-Tetraederbänder, die durch eine gewisse Keilwirkung eine Desorientierung des Dreischichtsilikats verursachen, wodurch die oxidische Katalysatorkomponente offenbar eine Wechselwirkung mit dem säureaktivierten Dreischichtsilikat eingehen kann.

Der Säureaufschluß wird im allgemeinen so weit durchgeführt, bis der SiO₂-Gehalt des säureaktivierten Dreischichtsilikats gegenüber dem des Ausgangsmaterials um mindestens 5%, vorzugsweise um mindestens 10%, zugenommen hat. Je nach Ausgangsmaterial beträgt der SiO₂-Gehalt dann 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%. Der Säureaufschluß wird hierbei nicht so weit geführt, daß nur noch röntgenamorphes SiO₂ hinterbleibt. Vielmehr wird der Säureaufschluß dann unterbrochen, wenn ein bestimmter Kristallinitätsgrad des säureaktivierten Dreischichtsilikats bzw. ein Anteil von nicht mehr als 45% an extrahierbarem Silikat vorliegt. Der Anteil an extrahierbarem Silikat wird dadurch bestimmt, daß man den nach Durchführung des Säureaufschlusses erhaltenen gewaschenen und getrockneten Filterkuchen mit Sodaaufschluß behandelt, wie von Y. Otsubo, Jap. J. Chem. **72** (1951) 573, beschrieben.

Vorzugsweise beträgt der Anteil des Porenvolumens, welcher auf Makroporen mit einem Durchmesser von $> 80 \text{ nm}$ entfällt, mindestens 25%. Das Porenvolumen wird hierbei nach der Quecksilberporosimetrie bestimmt.

Die Säureaktivierung der Dreischichtsilikat enthaltenden Ausgangsmaterialien kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden, wobei vorzugsweise wäßrige Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, verwendet werden. Man kann aber auch organische Säuren, wie Ameisensäure und Essigsäure, verwenden. Die Säurekonzentration liegt im Bereich von 1 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Trockensubstanzgehalt, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 40 Gew.-%. Eine vorhergehende Naßklassierung des Rohmaterials kann sich als vorteilhaft erweisen. Die säurebehandelte Masse wird mit gegebenenfalls angesäuertem Wasser gewaschen und abfiltriert.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnen sich auch durch eine hohe Beständigkeit gegenüber Schwefeloxiden bzw. Schwefelsäure aus, die durch die Säureaktivierung des Dreischichtsilikats bedingt ist. Es wurde festgestellt, daß Katalysatoren, die unter Verwendung von unbehandelten, H-ionenausgetauschten oder alkalisch aktivierten Dreischichtsilikaten hergestellt wurden, einem starken Angriff durch Schwefeloxide bzw. Schwefelsäure unterlagen, der zu einer mechanischen Zerstörung und zu einer vorzeitigen Alterung des Katalysators führte. Dies ist wahrscheinlich auch durch den relativ hohen Gehalt an Alkalien, die als Katalysatorgifte wirken, bedingt.

Andererseits sind Katalysatoren, die unter Verwendung von amorpher Kieselsäure hergestellt wurden, zwar gegenüber Schwefeloxiden und Schwefelsäure beständig, ihre NO_x-Aktivität ist jedoch deutlich schlechter.

Vorzugsweise wird ein säureaktiviertes Dreischichtsilikat vom Smektittyp, insbesondere vom Montmorillonittyp, verwendet. Das wichtigste montmorillonithaltige natürliche Mineral ist der Bentonit, der in Form von Calcium- oder Natriumbentonit vorliegen kann. Weitere Mineralien vom Smektittyp sind Hectorit und Nontronit.

Als Ausgangsverbindungen für die Metalloxid-Komponente des erfindungsgemäßen Katalysators verwendet man einmal die entsprechenden Metalloxide und zum anderen die in die Metalloxide überführbaren Substanzen, z. B. die Metalle, die Hydroxide und insbesondere die Salze, Komplexverbindungen und/oder die Sauerstoffsäuren bzw. die von diesen Säuren abgeleiteten Salze. Diese können gegebenenfalls zusammen mit einem als Reduktionsmittel und/oder Komplexbildner wirkenden Zusatz verwendet werden.

Cer kann z. B. ausgehend von Ce₂O₃, CeO₂, Ce(SO₄)₂ und Ce₂(C₂O₄)₃ eingesetzt werden. Geeignete Ausgangsstoffe für Zirkonoxid sind neben den Oxidhydraten z. B. die Zirkon- und Zirkonylsalze, wie Zr(SO₄)₂, ZrCl₄, ZrOCl₂ und Zr(C₂O₄)₂.

Als Ausgangssubstanzen für die Wolframkomponente eignen sich z. B. Wolframoxide, wie WO_3 , $\text{W}_{10}\text{O}_{29}$, W_4O_{11} , WO_2 , Mono- und Polywolframsäuren, Heteropolysäuren, Wolframate, Wolframhalogenide und -oxyhalogenide. Statt der genannten Wolframverbindungen können auch entsprechende Molybdänverbindungen eingesetzt werden. Im Falle des Vanadiums stellen u. a. V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 und VO geeignete Ausgangsverbindungen dar, sowie Ortho- und Polyvanadinsäure, bzw. -vanadate, Vanadiumhalogenide und -oxyhalogenide, wie z. B. VOCl_3 , verschiedene Vanadium- bzw. Vanadylsalze.

Geeignete Titanverbindungen sind neben den Oxiden und Oxidhydraten die Titan- oder Titanylsalze, insbesondere die Halogenide und die Sulfate. Vorzugsweise wird Titanylsulfat verwendet. Es können auch metallorganische Verbindungen verwendet werden, z. B. Ester der Titansäure, wie Isopropyltitanat.

Es wurde gefunden, daß besonders vorteilhafte Ergebnisse erzielt werden, wenn die Metalloxide einzeln in folgenden Konzentrationsbereichen vorliegen:

$\text{TiO}_2 = 10\text{--}80 \text{ Gew.-%}$

WO_3 und/oder $\text{MoO}_3 = 1\text{--}25 \text{ Gew.-%}$

$\text{V}_2\text{O}_5 = 0,1\text{--}25 \text{ Gew.-%}$

$\text{CeO}_2 = 1\text{--}25 \text{ Gew.-%}$,

wobei das säureaktivierte Dreischichtsilikat den Rest der wirksamen Komponente darstellt.

Bei den bevorzugten Katalysatoren liegen die Metalloxide in Zweierkombinationen oder in Dreierkombinationen vor. In einer bevorzugten Zweierkombination liegen die Metalloxide in folgenden Anteilen vor:

(a) $(\text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5) = 10\text{--}80 \text{ Gew.-%}$

(b) $(\text{TiO}_2 + \text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3) = 10\text{--}80 \text{ Gew.-%}$

(d) $(\text{TiO}_2 + \text{CeO}_2) = 10\text{--}80 \text{ Gew.-%}$

(d) $(\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5) = 2\text{--}25 \text{ Gew.-%}$

(e) $(\text{CeO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5) = 1\text{--}25 \text{ Gew.-%}$

(f) $(\text{ZrO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5) = 1\text{--}25 \text{ Gew.-%}$

wobei das säureaktivierte Dreischichtsilikat jeweils den Rest der wirksamen Komponente darstellt.

Das Gewichtsverhältnis zwischen den Metalloxiden der Zweierkombinationen umfaßt vorzugsweise jeweils folgende Bereiche:

(a) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 = 0,001\text{--}0,2$

(b) $\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3/\text{TiO}_2 = 0,1\text{--}0,25$

(c) $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 = 0,1\text{--}0,3$

(d) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 = 0,1\text{--}2,5$

(e) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2 = 0,1\text{--}1,0$

(f) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2 = 0,1\text{--}1,0$.

In den Dreierkombinationen liegen die Metalloxide in folgenden bevorzugten Mengenanteilen vor:

(a) $(\text{TiO}_2 + \text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5) = 10\text{--}80 \text{ Gew.-%}$

(b) $(\text{TiO}_2 + \text{CeO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5) = 10\text{--}80 \text{ Gew.-%}$

(c) $(\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5) = 10\text{--}80 \text{ Gew.-%}$

(d) $(\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 + \text{CeO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5) = 10\text{--}25 \text{ Gew.-%}$

(e) $(\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5) = 10\text{--}25 \text{ Gew.-%}$

wobei das säureaktivierte Dreischichtsilikat jeweils den Rest der wirksamen Komponente darstellt.

Das Gewichtsverhältnis zwischen den Metalloxiden der Dreierkombination umfaßt vorzugsweise jeweils folgende Bereiche:

(a) $\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3/\text{TiO}_2 = 0,01\text{--}0,25$

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 = 0,01\text{--}0,11$

(b) $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 = 0,05\text{--}0,23$

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 = 0,01\text{--}0,11$

(c) $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2 = 0,01\text{--}0,24$

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 = 0,01\text{--}0,11$

(d) $\text{CeO}_2/\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 = 0,1\text{--}5,0$

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 = 0,1\text{--}2,5$

(e) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 = 0,1\text{--}2,5$

$\text{ZrO}_2/\text{WO}_3 \text{ und/oder } \text{MoO}_3 = 0,1\text{--}10$

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind beispielsweise durch Tränken des säureaktivierten Dreischichtsilikats mit einer Lösung, die eines oder mehrere der genannten Metalle in Form von Salzen und/oder Komplexverbindungen enthält, und anschließendes Calcinieren erhältlich.

Nach einer anderen Variante kann der Katalysator dadurch erhalten werden, daß das säureaktivierte Dreischichtsilikat mit einem Oxid oder Salz eines oder mehrerer der genannten Metalle mechanisch vermischt wird (z. B. durch Vermahlen in einer Kugelmühle); anschließend wird das Gemisch gegebenenfalls mit einer Lösung getränkt, die eines oder mehrere der genannten Metalle in Form von Salzen und/oder Komplexverbindungen enthält, worauf eine Calcinierung erfolgt. Ferner können die erfindungsgemäßen Katalysatoren durch Aus- oder Umfällen mindestens einer Verbindung, die eines oder mehrere der genannten Metalle enthält, in Gegenwart einer Suspension des säureaktivierten Dreischichtsilikats, Auswaschen der Fremdionen und anschließendes Calcinieren erhalten werden.

Die Aus- oder Umfällung der Verbindung(en) die eines oder mehrere der genannten Metalle enthält (enthalten), kann auch in Gegenwart einer Mischsuspension des säureaktivierten Dreischichtsilikats und eines Oxids oder Salzes einer oder mehrerer der genannten Metalle erfolgen. Nach dem Auswaschen der Fremddionen erfolgt wieder eine Calcinierung.

Auf diese Weise erreicht man eine nahezu optimale innige Mischung der oxidischen Metallkomponenten mit dem säureaktivierten Dreischichtsilikat.

Besteht die oxidische Metallkomponente aus mehreren Metalloxiden, so können die jeweiligen Ausgangsverbindungen entweder gemeinsam oder in mehreren Arbeitsgängen nacheinander gefällt werden, wobei die Reihenfolge der Fällungsschritte in der Regel die katalytische Aktivität beeinflusst und im Einzelfall optimiert werden muß. Es kann sich allerdings auch als zweckmäßig erweisen, das Dreischichtsilikat, gegebenenfalls nach einem oder mehreren Fällungsschritten, mit der Lösung einer entsprechenden Übergangsverbindung zu imprägnieren. Die Imprägnierung kann dabei sowohl vor als auch nach der Formgebung und der Calcinierung des Katalysators erfolgen.

Der erfindungsgemäße Katalysator kann auch ein inertes Trägermaterial enthalten. Der Katalysator liegt üblicherweise als Formkörper vor, insbesondere in Form von Kugeln, Tabletten, Strangpreßlingen, langgestreckten oder flachen Wabenkörpern (letztere werden als „Kanalgitter“ bezeichnet), Stäben, Rohren, Ringen, Wagenrädern oder Sattelkörpern. Diese Formkörper können z. B. durch Tablettieren oder Strangpressen der Katalysatormasse erhalten werden, wobei gegebenenfalls Zusätze, die die Formbarkeit verbessern, beigemischt werden können. Derartige Zusätze sind beispielsweise Graphit oder Aluminiumstearat. Es können auch Zusätze, die die Oberflächenstruktur verbessern, beigemischt werden. Hierbei handelt es sich z. B. um organische Substanzen, die bei der anschließenden Calcinierung unter Zurücklassung einer porösen Struktur verbrennen.

Die Verwendung von Zusätzen, die die Verformbarkeit verbessern, ist nicht unbedingt erforderlich, da das als Ausgangsmaterial verwendete Dreischichtsilikat, auch wenn es in einer innigen Vermischung mit der Metallkomponente vorliegt, eine plastische Verformbarkeit besitzt. Es können aber noch neutrale Bentonite oder andere Bindemittel, wie Kaolin oder Zemente, zugesetzt werden. Die Formgebung erfolgt im allgemeinen unter Zusatz von Wasser oder organischen Lösungsmitteln, z. B. von ein- oder mehrwertigen Alkoholen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden in der Regel nach erfolgter Formgebung getrocknet und bei Temperaturen von etwa 200 bis 700°C, vorzugsweise von 300 bis 550°C calciniert. Zur Festigkeitserhöhung können außerdem anorganische faserartige Materialien vor der Verformung zugesetzt werden. Durch die Calcinierung wird der Katalysator aktiviert und erreicht auf diese Weise seine vorteilhaften Eigenschaften, insbesondere, wenn die vorstehend angegebenen Temperaturbereiche eingehalten werden.

Typische Arbeitsweisen bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren sind in den Beispielen beschrieben. Gegenstand der Erfindung ist auch die Anwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren zur reduktiven Verringerung des Stickoxidgehalts von Verbrennungsabgasen, welche neben den üblichen Abgasbestandteilen auch Schwefeloxide (SO_x) enthalten, wobei als Reduktionsmittel NH_3 verwendet wird.

Bei der Reduktion mit NH_3 wird der Stickoxidgehalt der Verbrennungsabgase dadurch verringert, daß sich N_2 und H_2O bilden. Als Stickoxide (NO_x) werden die verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs bezeichnet, wie z. B. NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 ; es handelt sich jedoch vorwiegend um NO und NO_2 , wobei NO überwiegt.

Die NO_x -Konzentration der zu reinigenden Abgase kann in weiten Grenzen variieren; sie liegt im allgemeinen im Bereich von 100 Vol.-ppm bis 5 Vol.-%. Das molare Verhältnis $\text{NH}_3:\text{NO}_x$ beträgt im allgemeinen 0,3 bis 3, vorzugsweise 0,6 bis 1,5, und kann durch regelungstechnische Maßnahmen in der Weise eingestellt werden, daß maximale NO_x -Umsätze bei möglichst niedrigem NH_3 -Schlupf erzielt werden. Das NH_3 kann sowohl gasförmig als auch in Form einer wäßrigen Lösung eindosiert werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnen sich gegenüber bekannten Katalysatoren durch eine sehr weitgehende selektive Umsetzung des für die Reduktion der Stickoxide bevorzugt verwendeten Ammoniaks aus. Bei bekannten Verfahren wird, insbesondere bei höheren Betriebstemperaturen, ein beträchtlicher Teil des Ammoniaks nicht zur gewünschten NO_x -Entfernung verbraucht, sondern selbst durch den im Abgas vorhandenen Sauerstoff oxidiert. Dies führt zu einer zusätzlichen Stickstoffbildung bzw. vermindert den zwischen Reaktoreintritt und -austritt beobachteten NO_x -Umsatz und führt zu unnötigem NH_3 -Verbrauch.

Für die Entstickungsreaktion eignen sich prinzipiell sämtliche üblicherweise für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen verwendete Reaktoren, sofern die Konstruktionsmerkmale des Reaktors den Durchsatz entsprechend hoher Rauchgasvolumenströme gestatten. Zulässige Raumgeschwindigkeiten (RG) liegen im Bereich von 500 bis 20 000, vorzugsweise zwischen 1 000 und 15 000 Liter Gas je h und Liter Katalysator, wobei diese Raumgeschwindigkeiten sich auf ein Gas bei 0°C und 1 bar beziehen. Die Raumgeschwindigkeit wird nachstehend der Einfachheit halber mit der Dimension h^{-1} bezeichnet. Geeignete Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von etwa 200 bis 600°C, vorzugsweise von 250 bis 430°C. Bei erheblich höheren Temperaturen kann eine Oxidation des Ammoniaks durch den im Abgas enthaltenen Sauerstoff stattfinden, wodurch der Ammoniak der Reaktion mit den Stickoxiden entzogen wird, so daß der Entstickungsgrad sinken kann. Dieser nachteilige Effekt ist jedoch bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren nicht so stark wie bei bekannten Katalysatoren.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Im folgenden werden typische Beispiele für die Herstellung und Anwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren aufgeführt.

Die Wirksamkeit der Katalysatoren hinsichtlich der Beseitigung von Stickstoffoxiden aus Gasgemischen, welche u. a. auch Sauerstoff und Schwefeloxide enthalten, wird festgestellt durch Kontaktieren des Katalysators mit einem Gasstrom, welcher durch ein diesen Katalysator als Schüttgut enthaltendes, von außen elektrisch beheiztes Rohr geleitet wird. Das verwendete Gasgemisch hat folgende Zusammensetzung:

O_2	32 Vol.-%
H_2O	10 Vol.-%
NO	750 Vol.-ppm

NO ₂	50 Vol-ppm
NH ₃	800 Vol-ppm
SO ₂	950 Vol-ppm
SO ₃	50 Vol-ppm
N ₂	Differenz bezüglich 100 Vol.-%.

Die Konzentration der Komponenten NO und NO₂ im Gasgemisch wurde vor und nach dem Passieren der Katalysatorschüttgutschicht durch einen geeichten Analysator (Chemolumineszenzverfahren) kontinuierlich gemessen. Als Maß für die Wirksamkeit der Katalysatoren bezüglich der Reduktion der Stickoxide dient die Angabe der Umsatzgrade der Komponenten NO und NO₂ nach Einstellung des stationären Zustandes, definiert durch die folgenden Beziehungen:

$$\text{NO-Umsatz (U}_{\text{NO}}) = \frac{C_{\text{NO}}^{\text{E}} - C_{\text{NO}}^{\text{A}}}{C_{\text{NO}}^{\text{E}}} \cdot 100 (\%)$$

$$\text{NO}_2\text{-Umsatz (U}_{\text{NO}_2}) = \frac{C_{\text{NO}_2}^{\text{E}} - C_{\text{NO}_2}^{\text{A}}}{C_{\text{NO}_2}^{\text{E}}} \cdot 100 (\%)$$

Dabei bezeichnen die Symbole C_{NO} und C_{NO₂} die Konzentrationen von NO und NO₂, wobei sich die Superskripte E und A auf den Zustand des Gasgemisches vor bzw. nach Passieren des Katalysators beziehen.

Beispiel 1

(a) 2 kg einer durch Hydroklassieren in wäßriger Suspension erhaltenen Rohbentonitfraktion mit einer durchschnittlichen Korngröße von 50 µm, einem Kationenaustauschvermögen von 79 mVal/100g, einer BET-Oberfläche von 69 m²/g und der in Tabelle I angegebenen chemischen Zusammensetzung werden mit 8 Liter einer wäßrigen HCl-Lösung 6 Stunden bei 80°C gerührt. Der HCl-Gehalt beträgt etwa 21 Gew.-%, bezogen auf die Trockensubstanz. Man saugt ab und wäscht den Filterkuchen reichlich mit angesäuertem Wasser (mittels HCl auf einen pH-Wert von 3,5 eingestellt). Der erhaltene säureaktivierte Bentonit (nachstehend SAB genannt) hat nach dem Trocknen bei 200°C eine BET-Oberfläche von 210 m²/g. Seine chemische Zusammensetzung ist ebenfalls in Tabelle I angegeben. Daraus errechnet sich eine Erniedrigung der Konzentration der Zwischenschicht-Kationen um 75%.

(b) In eine Suspension von 320 g des in Stufe (a) erhaltenen SAB in 5 Liter Wasser trägt man unter Rühren 160 g TiOSO₄ ein und neutralisiert durch Zugabe von halbkonzentriertem Ammoniak. Der Feststoff wird abgesaugt, sulfatfrei gewaschen und nach Zusatz von 10 ml Glycerin zu Strangpreßlingen von 3 mm Durchmesser extrudiert. Diese werden 15 h bei 450°C calciniert. Die Formgebung, Trocknung und Calcinierung wird in der gleichen Weise mit den Katalysatormassen nach den folgenden Beispielen durchgeführt.

Die Zusammensetzung der Katalysatoren, die Reaktionstemperaturen und die NO- bzw. NO₂-Umsätze bei einer Raumgeschwindigkeit von 5000 h⁻¹ sind in Tabelle II angegeben. Für die Durchführung der Reaktionen wurde das vorstehend angegebene Gasgemisch verwendet; die NO- und NO₂-Umsätze wurden nach den vorstehend angegebenen Formeln berechnet.

Beispiele 2 und 3

Man verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch 640 g (Beispiel 2) bzw. 1 600 g TiOSO₄ (Beispiel 3).

Beispiel 4

Eine Mischung von 400 g SAB (Stufe a von Beispiel 1) und einer Lösung von 106 g Ammoniummetawolframat in 350 ml Wasser wird gründlich geknetet.

Beispiel 5

Man gibt 32 g NO₄VO₃ portionsweise zu einer Lösung von 52 g Oxalsäuredihydrat in 350 ml Wasser und verknetet gründlich mit 475 g SAB (Stufe a von Beispiel 1).

Beispiel 6

In eine Suspension von 400 g SAB (Stufe a von Beispiel 1) in 5 Liter Wasser trägt man unter Rühren 180 g TiOSO₄ ein und neutralisiert mit halbkonzentriertem Ammoniak. Man saugt ab, wäscht sulfatfrei und vermischt innig mit einer Lösung von 10,8 g Wolframsäure in 30 ml halbkonzentriertem Ammoniak.

Beispiel 7

Man verfährt wie nach Beispiel 6, setzt jedoch die Ausgangsstoffe in folgenden Mengen ein: 250 g SAB, 450 g TiOSO₄, 27,0 g Wolframsäure.

Beispiel 8

Der Katalysator wird nach der Arbeitsweise von Beispiel 6 hergestellt aus:

100 g SAB, 720 g TiOSO₄, 43,2 g Wolframsäure.

Beispiel 9

196 g TiOSO₄ werden unter Rühren in eine Suspension von 400 g SAB in 5 Liter Wasser eingetragen. Man neutralisiert mit Ammoniak, wäscht sulfatfrei und verknetet gründlich mit einer Lösung, erhalten aus 4,2 g Oxalsäuredihydrat, 2,6 g NH₄VO₃ und 50 ml Wasser.

Beispiel 10

Die Arbeitsweise von Beispiel 9 wird mit der Abwandlung wiederholt, daß man 250 g SAB, 490 g TiOSO_4 , 10,2 g Oxalsäuredihydrat und 6,4 g NH_4VO_3 verwendet.

Beispiel 11

Anstelle der Substanzmengen von Beispiel 9 setzt man 100 g SAB, 784 g TiOSO_4 , 16,3 g Oxalsäuredihydrat sowie 10,2 g NH_4VO_3 ein.

Beispiel 12

Man löst 46 g Oxalsäuredihydrat in 350 ml Wasser und fügt portionsweise 25,6 g NH_4VO_3 hinzu. Nach Zusatz von 84,6 g Ammoniummetawolframat trägt man 400 g SAB ein und verknetet die erhaltene Masse.

Beispiel 13

450 g SAB werden mit den aus 25,6 g Oxalsäuredihydrat und 16 g NH_4VO_3 in 200 ml Wasser sowie aus 86,6 g basischem Cernitrat in 170 ml Wasser erhaltenen Lösungen versetzt und innig vermischt.

Beispiel 14

Eine Lösung von 25,6 g Oxalsäuredihydrat und 16 g NH_4VO_3 in 350 ml Wasser vermischt man nach Zusatz von 130,5 g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit 450 g SAB.

Beispiele 15 bis 23

Die Katalysatoren nach den Beispielen 15 bis 23 werden in der nachstehend angegebenen Weise hergestellt, wobei die jeweils einzusetzenden Mengen nachstehend tabellarisch aufgeführt sind.

In eine Suspension des SAB (Stufe a von Beispiel 1) in 5 Liter Wasser trägt man unter Rühren das TiOSO_4 ein, neutralisiert mit Ammoniak und saugt ab. Der Feststoff wird sulfatfrei gewaschen, 15 h bei 120°C getrocknet und mit einer ammoniakalischen Wolframsäurelösung sowie der durch Reduktion des Ammoniummetavanadats mit 1,6-fachem Überschuß Oxalsäuredihydrat erhaltenen Lösung verknetet. Die Lösungsmittelmengen werden so gewählt, daß leicht knetbare pastöse Massen entstehen.

Beispiel	SAB (g)	Titanyl- sulfat (g)	Wolfram- säure (g)	Ammo- niummeta- vanadat (g)
15	400	180	9,7	1,3
16	400	160	19,4	2,6
17	400	180	5,4	6,4
18	250	450	24,3	3,2
19	250	400	48,6	6,4
20	250	450	13,5	16,0
21	100	720	38,9	5,1
22	100	640	77,8	10,2
23	100	720	21,6	25,6

Der Anteil des mittels Hg-Posimetrie bestimmten Porenvolumens, welcher auf Makroporen mit einem Durchmesser von > 80 nm entfällt, betrug bei dem Katalysator nach Beispiel 18 67,6%. Werte in ähnlicher Größenordnung wurden bei den anderen Katalysatoren gefunden.

Beispiel 24

Man vermischt 400 g SAB gründlich mit einer Lösung von 75,6 g Wolframsäure und 300 ml halbkonzentriertem Ammoniak, trocknet die erhaltene Masse 15 h bei 120°C und calciniert 3 h bei 500°C. Anschließend versetzt man nacheinander mit einer Lösung von 46,2 g $\text{Ce}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 175 ml Wasser sowie mit dem gleichen Volumen einer aus 20,5 g Oxalsäuredihydrat und 12,8 g NH_4VO_3 erhaltenen Lösung.

Beispiel 25

Der Katalysator wird in Analogie zum Beispiel 24 hergestellt, wobei jedoch das basische Cernitrat durch 69,6 g Zirkonnitratpentahydrat ersetzt wird.

Beispiele 26–28

Die Katalysatoren nach den Beispielen 26 bis 28 werden auf folgende Weise hergestellt:

Unter ständigem Rühren gibt man TiOSO_4 zu einer SAB-Suspension (Stufe a von Beispiel 1) und neutralisiert mit Ammoniak. Der abgesaugte und sulfatfrei gewaschene Feststoff wird gründlich mit 400 ml einer Lösung vermischt, welche man durch Zugabe von basischem Cernitrat zu einer aus NH_4VO_3 und Oxalsäuredihydrat (1:1,6) erhaltenen Lösung herstellt.

Die Einsatzmengen der Ausgangskomponenten sind nachstehend tabellarisch aufgeführt.

Beispiel	SAB (g)	Titanylsulfat (g)	bas. Cernitrathydrat (g)	NH_4 -meta- vanadat (g)
26	400	184	13,9	2,6
27	250	460	34,7	6,4
28	100	736	55,4	10,2

Beispiele 29–31

Die Katalysatormassen nach den Beispielen 29 bis 31 werden wie in den Beispielen 26 bis 28 angegeben, erhalten. Man ersetzt jedoch das basische Cernitrat durch Zirkonnitrathydrat (Beispiel 29: 20,9 g; Beispiel 30: 52,2 g; Beispiel 31: 83,5 g) und verwendet die übrigen Komponenten in den angegebenen Mengen, wobei sich die Beispiele 26 und 29, 27 und 30 sowie 28 und 31 entsprechen.

Tabelle I: Zusammensetzung der Schichtsilikate

Schichtsilikat	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Glühverlust (%)
Rohbentonit von Beispiel 1 (Fullererde)	54,4	15,5	6,1	5,9	4,5	0,3	1,8	11,5
SAB ⁺ von Beispiel 1	70,1	16,0	4,3	0,2	2,0	0,2	0,8	5,9
mit Na ₂ CO ₃ aktivierter Bentonit	62,8	18,6	4,3	1,6	2,8	2,2	0,5	7,0
natürlicher saurer Ton	60,9	19,1	5,4	0,7	3,7	0,2	1,05	7,4

+) säureaktivierter Bentonit

Tabelle II**Zusammensetzung der Katalysatoren und NO_x-Umsätze**

Beispiel	Zusammensetzung (%)	T (°C)	U _{NO} (%)	U _{NO₂} (%)
1	TiO ₂ (20), SAB (80)	300	49	80
		350	88	100
		400	87	100
2	TiO ₂ (50), SAB (50)	300	51	80
		350	90	100
		400	84	100
3	TiO ₂ (80), SAB (20)	300	61	90
		350	92	100
		400	83	100
4	WO ₃ (20), SAB (80)	300	74	90
		350	87	100
		400	90	100
5	V ₂ O ₅ (5), SAB (95)	250	38	70
		300	68	100
		350	82	100
		400	82	100
6	WO ₃ (2), TiO ₂ (18), SAB (80)	300	63	80
		350	94	100
		400	89	100
7	WO ₃ (5), TiO ₂ (45), SAB (50)	300	57	90
		350	96	100
		400	91	100
8	WO ₃ (8), TiO ₂ (72), SAB (20)	300	62	90
		350	97	100
		400	93	100
9	V ₂ O ₅ (0,4), TiO ₂ (19,6), SAB (80)	300	75	100
		350	92	100
		400	90	100
10	V ₂ O ₅ (1), TiO ₂ (49), SAB (50)	250	86	100
		300	94	100
		350	94	100
		400	92	100
11	V ₂ O ₅ (1,6), TiO ₂ (78,4), SAB (20)	250	92	100
		300	95	100
		350	94	100
		400	89	100
12	V ₂ O ₅ (4), WO ₃ (16), SAB (80)	250	82	100
		300	86	100
		350	89	100
		400	87	100

Tabelle II — Fortsetzung

Beispiel	Zusammensetzung (%)	T (°C)	U _{NO} (%)	U _{NO₂} (%)
13	V ₂ O ₅ (2,5), CeO ₂ (7,5), SAB (90)	250	63	90
		300	76	100
		350	92	100
		400	88	100
14	V ₂ O ₅ (2,5), ZrO ₂ (7,5), SAB (90)	300	64	90
		350	80	100
		400	80	100
15	V ₂ O ₅ (0,2), WO ₃ (1,8), TiO ₂ (18), SAB (80)	250	76	100
		300	92	100
		350	93	100
		400	92	100
16	V ₂ O ₅ (0,4), WO ₃ (3,6), TiO ₂ (16), SAB (80)	250	83	100
		300	95	100
		350	97	100
		400	96	100
17	V ₂ O ₅ (1), WO ₃ (1), TiO ₂ (18), SAB (80)	250	87	100
		300	97	100
		350	98	100
		400	95	100
18	V ₂ O ₅ (0,5), WO ₃ (4,5), TiO ₂ (45), SAB (50)	250	85	100
		300	97	100
		350	97	100
		400	93	100
19	V ₂ O ₅ (1), WO ₃ (9), TiO ₂ (40), SAB (50)	250	86	100
		300	97	100
		350	97	100
		400	92	100
20	V ₂ O ₅ (2,5), WO ₃ (2,5), TiO ₂ (45), SAB (50)	250	88	100
		300	98	100
		350	99	100
		400	91	100
21	V ₂ O ₅ (0,8), WO ₃ (7,2), TiO ₂ (72), SAB (20)	250	93	100
		300	98	100
		350	98	100
		400	91	100
22	V ₂ O ₅ (1,6), WO ₃ (14,4), TiO ₂ (64), SAB (20)	250	94	100
		300	99	100
		350	99	100
		400	93	100
23	V ₂ O ₅ (4), WO ₃ (4), TiO ₂ (72), SAB (20)	250	96	100
		300	99	100
		350	100	100
		400	91	100
24	V ₂ O ₅ (2), WO ₃ (14), CeO ₂ (4), SAB (80)	300	90	100
		350	93	100
		400	91	100
25	V ₂ O ₅ (2), WO ₃ (14), ZrO ₂ (4), SAB (80)	300	86	100
		350	90	100
		400	88	100
26	V ₂ O ₅ (0,4), CeO ₂ (1,2), TiO ₂ (18,4), SAB (80)	250	74	100
		300	91	100
		350	95	100
		400	94	100
27	V ₂ O ₅ (1), CeO ₂ (3), TiO ₂ (46), SAB (50)	250	79	100
		300	95	100
		350	96	100
		400	94	100
28	V ₂ O ₅ (1,6), CeO ₂ (4,8), TiO ₂ (73,6), SAB (20)	250	85	100
		300	97	100

Tabelle II — Fortsetzung

Beispiel	Zusammensetzung (%)	T (°C)	U _{NO} (%)	U _{NO₂} (%)
		350	94	100
		400	88	100
29	V ₂ O ₅ (0,4), ZrO ₂ (1,2), TiO ₂ (18,4), SAB (80)	250	70	100
		300	89	100
		350	95	100
		400	93	100
30	V ₂ O ₅ (1), ZrO ₂ (3), TiO ₂ (46), SAB (50)	250	77	100
		300	96	100
		350	95	100
		400	89	100
31	V ₂ O ₅ (1,6), ZrO ₂ (4,8), TiO ₂ (73,6), SAB (20)	250	82	100
		300	95	100
		350	94	100
		400	0	100

SAB = säureaktivierter Bentonit

Vergleichsbeispiele V1 bis V8

In Analogie zu den Katalysatoren nach den Beispielen 15 und 18 (V₂O₅, WO₃, TiO₂ mit 80 bzw. 50% SAB) wurden zu Vergleichszwecken die Katalysatoren V1 bis V8 hergestellt, welche anstelle des säureaktivierten Bentonits (Stufe a von Beispiel 1) nicht erfindungsgemäße silikatische Bestandteile enthalten.

Die chemische Zusammensetzung der silikatischen Bestandteile ist in Tabelle I angegeben, die Zusammensetzung der Vergleichskatalysatoren sowie die mit diesen erreichten NO-Umsätze sind in Tabelle III angegeben. Für die Versuche wurde ein Gasgemisch mit der vorstehend genannten Zusammensetzung verwendet.

Die BET-Oberfläche der für die Vergleichskatalysatoren verwendeten silikatischen Bestandteile waren wie folgt:

Rohbentonit (Fullererde): 69 m²/g; mit Na₂CO₃ aktivierter Bentonit: 41 m²/g; natürlicher saurer Ton: 83 m²/g; amorphe Kieselsäure: 325 m²/g.

Unter Berücksichtigung der mit den entsprechenden silikatischen Bestandteilen ohne Zusatz weiterer oxidischer Katalysatorkomponenten erhaltenen Ergebnisse lassen sich die maximalen Stickoxidumsätze in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil des entsprechenden silikatischen Bestandteils graphisch darstellen. Fig. 1 zeigt klar, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren eine signifikant höhere Wirksamkeit besitzen.

Die Versuche mit den Vergleichsbeispielen V1 bis V6 demonstrieren die Notwendigkeit der Säureaktivierung. Katalysatoren, welche unter Verwendung von nicht aktiviertem (V1, V2) bzw. alkalisch aktiviertem Bentonit (V3, V4) hergestellt wurden, sind bezüglich des NO-Umsatzgrades ebenso unterlegen wie ein Katalysator, der nicht aktivierten natürlichen sauren Ton (vergleichbar einem H-ionenausgetauschten Ton) enthält (V5, V6). Besonders deutlich wird dies bei einem hohen Gehalt an silikatischem Bestandteil.

Tabelle III

Zusammensetzung der Vergleichskatalysatoren und NO-Umsätze

Beispiel	Silikatischer Bestandteil	(%)	V ₂ O ₅ (%)	WO ₃ (%)	TiO ₂ (%)	NO-Umsatz (%)		
						300 °C	350 °C	400 °C
18	Säureaktivierter Bentonit	50	0,5	4,5	45	97	97	93
15	Säureaktivierter Bentonit	80	0,2	1,8	18	92	93	92
V1	Rohbentonit (Fullererde)	50	0,5	4,5	45	84	77	66
V2	Rohbentonit (Fullererde)	80	0,2	1,8	18	53	59	58
V3	Na ₂ CO ₃ -aktivierter Bentonit	50	0,5	4,5	45	60	64	59
V4	Na ₂ CO ₃ -aktivierter Bentonit	80	0,2	1,8	18	31	38	38
V5	natürlicher saurer Ton	50	0,5	4,5	45	87	90	86
V6	natürlicher saurer Ton	80	0,2	1,8	18	68	76	65
V7	amorphe Kieselsäure	50	0,5	4,5	45	94	95	92
V8	amorphe Kieselsäure	80	0,2	1,8	18	26	43	47

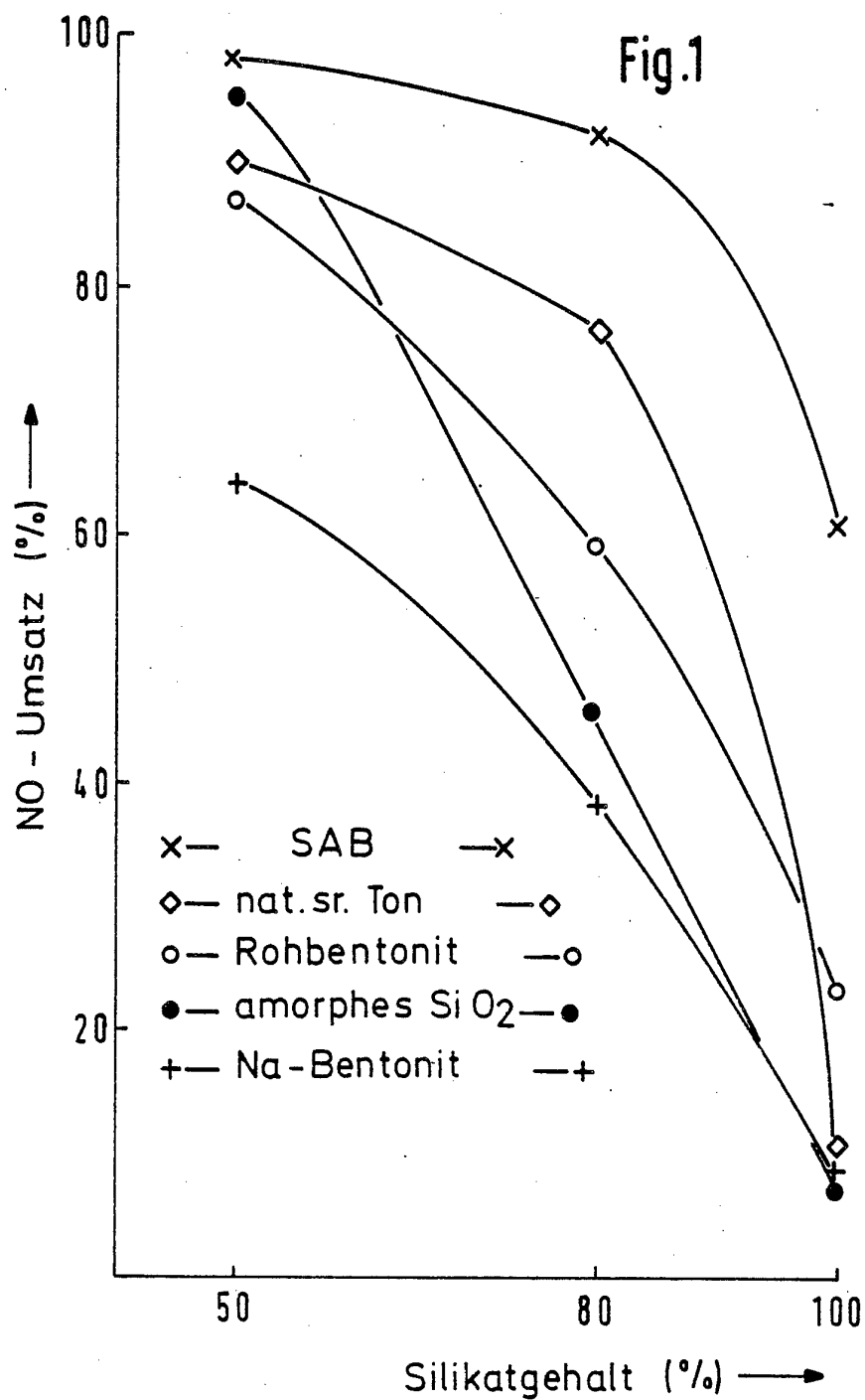
Der Katalysator nach Beispiel 18 wurde ferner mit einem bekannten Katalysator hinsichtlich der Ausnutzung des Reduktionsmittels Ammoniak für die Reduktion von NO verglichen. Der bekannte Katalysator enthielt lediglich die oxidischen Katalysatorkomponenten ohne säureaktivierten Bentonit in folgender Zusammensetzung:

V₂O₅: 1,0 Gew.-%
 WO₃: 9,0 Gew.-%
 TiO₂: 90,0 Gew.-%

Dieser Katalysator wurde mit dem erfindungsgemäßen Katalysator gemäß Beispiel 18 mit einem Gasgemisch entsprechend der vorstehend angegebenen Zusammensetzung bei einer Raumgeschwindigkeit von jeweils 5000 h^{-1} getestet. Aus der Bilanz der umgesetzten Reaktionspartner läßt sich der tatsächlich zur NO_x -Reduktion verbrauchte prozentuale Anteil des dem Reaktor zugeführten Ammoniaks ermitteln. Dieser Anteil ist in Fig. 2 als Funktion der Reaktortemperatur aufgetragen.

Bei dem Vergleichskatalysator wird ein beträchtlicher Teil des Ammoniaks durch den im Abgas vorhandenen Sauerstoff oxidiert und steht daher nicht mehr für die gewünschte NO-Entfernung zur Verfügung. Der erfindungsgemäße Katalysator katalysiert dagegen die unerwünschte Oxidation des Ammoniaks durch Sauerstoff weit weniger.

-13-



12 AUG 1966 20 16 26

NH₃ - Ausnutzung

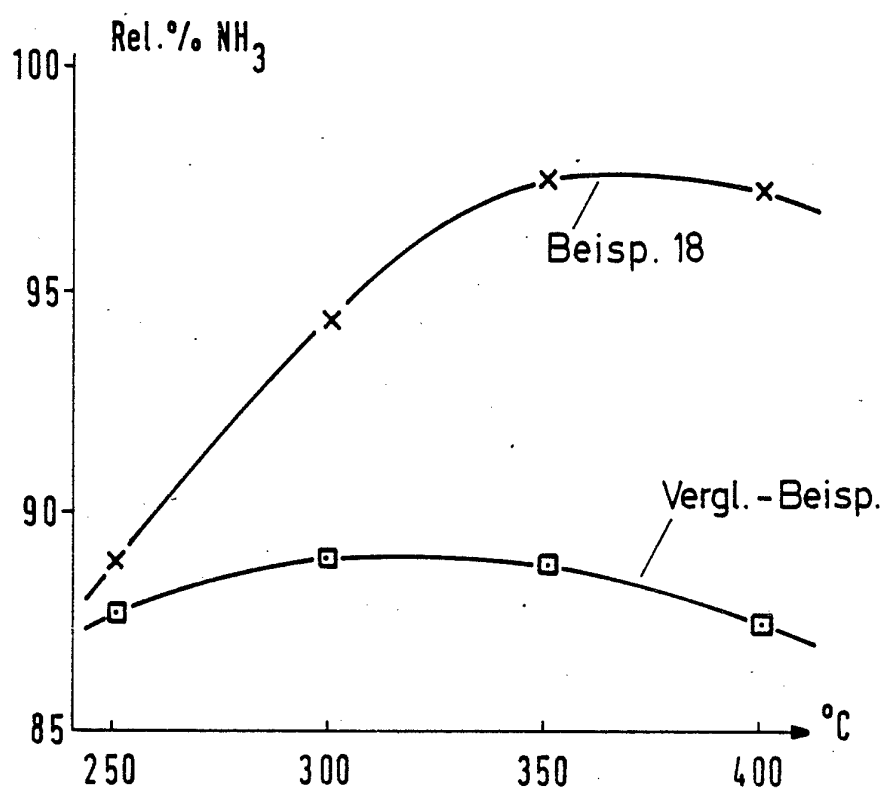


Fig. 2