



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103153439 A

(43) 申请公布日 2013.06.12

(21) 申请号 201180049304.1

(22) 申请日 2011.10.10

(30) 优先权数据

10187258.8 2010.10.12 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013.04.12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2011/054458 2011.10.10

(87) PCT申请的公布数据

W02012/049611 DE 2012.04.19

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 S·多伊尔莱因 T·罗森达尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

B01D 53/94 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

用于分解 N_2O 的含 P/S-TM 沸石

(57) 摘要

本发明提供包含至少一种过渡金属和额外的硫和 / 或磷原子的沸石催化剂在降低气体中氮氧化物含量中的用途, 以及一种通过使气体与该沸石催化剂接触而降低该气体中氮氧化物含量的方法。

1. 沸石催化剂在降低气体中氮氧化物含量中的用途,其中沸石催化剂包含至少一种过渡金属和额外的硫和 / 或磷原子。
2. 根据权利要求 1 的用途,其中至少一种过渡金属选自元素周期表第四周期和 / 或第 8-11 族。
3. 根据权利要求 1 或 2 的用途,其中至少一种过渡金属选自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au 及其混合物。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的用途,其中至少一种过渡金属以基于全部催化剂为 0.1-10.0 重量 % 的浓度存在。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项的用途,其中硫和 / 或磷原子以基于全部催化剂为小于 10 重量 %, 优选小于 3 重量 %, 特别优选 0.2-2.0 重量 % 的浓度存在。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项的用途,其中沸石选自 BEA、FAU、FER、MFI 及其混合物。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项的用途,其中至少一种过渡金属为 Fe、Cu、Co 和 / 或 Ni。
8. 根据权利要求 1-7 中任一项的用途,在低温范围内,用于硝酸生产中,用于己二酸生产中,用于发电站废气,用于燃气轮机或用于汽车催化剂。
9. 一种降低气体中氮氧化物含量的方法,通过使所述气体与如权利要求 1-7 中任一项所定义的沸石催化剂接触而进行。
10. 根据权利要求 9 的方法,其中额外使用至少一种还原剂。
11. 根据权利要求 9 或 10 的方法,其在小于 400° C 的温度下进行。
12. 根据权利要求 9-11 中任一项的方法,其中 GHSV 为 200-200000 标准 $l_{\text{气体}}/l_{\text{催化剂}} \cdot h$, 优选 5000-50000 标准 $l_{\text{气体}}/l_{\text{催化剂}} \cdot h$, 特别优选 10000-30000 标准 $l_{\text{气体}}/l_{\text{催化剂}} \cdot h$ 。
13. 根据权利要求 10-12 中任一项的方法,其中还原剂选自氮化合物,烃, CO, SO₂, H₂ 及其混合物。

用于分解 N₂O 的含 P/S-TM 沸石

[0001] 本发明涉及包含至少一种过渡金属和额外的硫和 / 或磷原子的沸石催化剂在降低气体中氮氧化物含量中的用途, 以及一种通过使气体与该沸石催化剂接触而降低该气体中氮氧化物含量的方法。

[0002] 在催化除去氮氧化物的工艺中使用金属掺杂催化剂是现有技术已知的。

[0003] DE10112396A1 公开了一种降低气体中 N₂O 含量的方法。此处使用所选定的沸石催化剂。其以 H 型存在和 / 或包含交换的铁且特征在于除了晶格铝外以 1:2-20:1 的摩尔比存在非晶格铝。此外, 该文献公开了脱铝或脱金属可借助无机酸处理而进行。这使用选自 HCl、HF、H₂SO₄、HNO₃ 和 H₃PO₄ 的酸进行。如 DE10112396A1 所述酸处理的进行并不将硫和 / 或磷原子引入催化剂上。在该文献中没有公开最终催化剂中硫和 / 或磷原子含量。

[0004] W003/084646A1 公开了一种降低气体, 尤其是工艺过程气体和废气中 NO_x 和 N₂O 含量的方法, 其包括将至少一种含氮还原剂以不小于完全还原 NO_x 所需量的量加入含 NO_x 和 N₂O 气体中, 将烃、一氧化碳、氢气或一种或多种这些气体的混合物加入含 NO_x 和 N₂O 气体中以还原 N₂O, 并将气体混合物引入至少一个温度高达 450° C 且包含一种或多种铁负载沸石的反应区。根据该工艺, 使用基于借助固态离子交换而将铁引入其中的沸石的催化剂。为此, 市购铵沸石通常用合适的铁盐如 FeSO₄ · 7H₂O 处理。在煅烧之后, 将含铁沸石用蒸馏水充分洗涤, 过滤并干燥。因此, 所引用的文献公开了掺杂铁的铁沸石催化剂。然而, 同样与铁阳离子一起施加的硫酸根阴离子通过充分洗涤而再除去, 使得铁掺杂催化剂上不存在硫。

[0005] DE10215605A1 同样公开了一种降低气体, 尤其是工艺过程气体和废气中 NO_x 和 N₂O 含量的方法, 其中使待处理气体与基于沸石且掺杂铁的铁催化剂接触。根据该文献, 掺杂铁同样可通过将 FeSO₄ · 7H₂O 施加至沸石而实现。此外, 此处硫酸根阴离子也通过充分洗涤而再除去, 使得最终催化剂中不存在硫和 / 或磷原子。

[0006] DE102005022650A1 也公开了一种降低气体中氮氧化物含量的方法。为此, 使待处理气体与掺杂铜和 / 或铁原子的沸石接触。该文献中同样没有公开沸石催化剂上存在硫或磷原子。

[0007] 现有技术已知的催化剂, 尤其是铁掺杂沸石, 具有降解气体中氮氧化物的活性, 其仍能够被改进。此外, 对于甚至在低温下具有与现有技术已知体系相同活性或在相同温度下表现出相应较高活性的改进沸石催化剂存在需求。甚至在较低反应温度下表现出足够高活性的催化剂将是有利的, 因为许多工业设备的废气具有低温且在合适催化剂上反应之前加热该废气出于生态和经济原因而不具有吸引力。

[0008] 根据本发明, 通过使用沸石催化剂降低气体中氮氧化物含量而实现就可用现有技术而言所提及的目的, 其中沸石催化剂包含至少一种过渡金属和额外的硫和 / 或磷原子。

[0009] 所述目的也通过一种降低气体中氮氧化物含量的方法实现, 其通过使气体与如上所定义的沸石催化剂接触而进行。

[0010] 根据本发明使用的沸石催化剂将在下文详细地描述:

[0011] 根据本发明使用的沸石催化剂的基础为沸石。沸石是本领域熟练技术人员本身已知的且例如描述于 *Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications*,

J. Weitkamp, I. Puppe, (编辑), SpringerVerlag, Berlin, Heidelberg1990 中。

[0012] 本领域熟练技术人员已知的所有沸石通常适用于根据本发明使用的沸石催化剂。它们在下文使用本领域熟练技术人员已知的 IZA(国际沸石协会)结构委员会的三个字母命名法而命名。

[0013] 就本发明而言特别合适的沸石选自 BEA、CHA、FAU、FER 和 MFI 及其混合物。

[0014] 根据本发明,所述沸石催化剂包含至少一种过渡金属。术语过渡金属是本领域熟练技术人员本身已知的且描述元素周期表(IUPAC 新命名法)第 3-12 过渡族的元素组。

[0015] 在优选的实施方案中,根据本发明使用的催化剂包含至少一种选自元素周期表第四周期和 / 或第 8-11 族的过渡金属。

[0016] 因此,本发明特别涉及根据本发明的用途,其中至少一种过渡金属选自元素周期表第四周期和 / 或第 8-11 族。

[0017] 根据本发明使用的催化剂更优选包含至少一种选自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au 及其混合物的过渡金属。

[0018] 因此,本发明特别涉及根据本发明的用途,其中至少一种过渡金属选自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au 及其混合物。

[0019] 在特别优选的实施方案中,根据本发明使用的催化剂包含 Fe、Cu、Co 和 / 或 Ni,非常特别优选 Fe 作为至少一种过渡金属。

[0020] 因此,本发明非常特别优选涉及根据本发明的用途,其中至少一种过渡金属为 Fe、Cu、Co 和 / 或 Ni。

[0021] 根据本发明,氮氧化物的实例优选选自一氧化二氮(N_2O),其中 x 为 1 或 2 的氮氧化物 NO_x 及其混合物。在优选的实施方案中,待处理气体包含少量($NO_x/N_2O < 0.5$),尤其是不包含氮氧化物 NO_x 。在优选的实施方案中,降低 NO_x 量的阶段由此在根据本发明的用途之前进行。降低 NO_x 量的方法是本领域熟练技术人员已知的。

[0022] 氮氧化物 N_2O 的含量特别优选借助根据本发明的用途而降低。

[0023] 根据本发明存在的至少一种过渡金属通常可以使得根据本发明使用的催化剂具有特别高活性(例如用于降解氮氧化物,尤其是一氧化二氮 N_2O)的任意量包含在根据本发明使用的沸石催化剂中。

[0024] 在优选的实施方案中,至少一种过渡金属以 0.1-10.0 重量%,特别优选 0.25-5.0 重量%,非常特别优选 0.5-2.5 重量%,例如 0.7 或 2.5 重量%的浓度存在于根据本发明使用的催化剂中,在每种情况下基于全部沸石催化剂。

[0025] 在优选的实施方案中,本发明由此涉及根据本发明的用途,其中至少一种过渡金属以 0.1-10.0 重量%,特别优选 0.25-5.0 重量%,非常特别优选 0.5-2.5 重量%,例如 0.7 或 2.5 重量%的浓度存在,在每种情况下基于全部沸石催化剂。

[0026] 根据本发明存在的至少一种过渡金属可以阳离子或元素形式存在于根据本发明使用的沸石催化剂中。如果过渡金属以阳离子形式存在,则其优选以由于其在元素周期表中位置而代表相应过渡金属的氧化值存在。在铁作为根据本发明使用的沸石催化剂中过渡金属的优选情况下,其氧化值优选为 +2 或 +3。如果至少一种过渡金属以元素形式存在,则其具有的氧化值为 0。至少一种过渡金属也可以各种氧化值的混合物存在。

[0027] 根据本发明,所存在的至少一种过渡金属可以掺入相应沸石的晶格中和 / 或可以

作为非晶格过渡金属存在于该晶格结构外。

[0028] 此外,根据本发明使用的沸石催化剂额外包含硫和 / 或磷原子。

[0029] 在根据本发明使用的沸石催化剂中,硫和 / 或磷原子通常可以与至少一种所存在的过渡金属组合地使得根据本发明使用的沸石催化剂在降解氮氧化物,尤其是一氧化二氮 N_2O 中具有特别高活性的任意量存在。

[0030] 在优选的实施方案中,硫和 / 或磷原子以基于全部催化剂为小于 10 重量 % 的浓度存在于根据本发明使用的催化剂中。

[0031] 在另一优选实施方案中,硫和 / 或磷原子以小于 3 重量 %,非常特别优选 0.2-2.5 重量 % 的浓度存在于根据本发明的催化剂中,在每种情况下基于全部催化剂。

[0032] 因此,本发明还优选提供根据本发明的用途,其中硫和 / 或磷原子以基于全部催化剂为小于 10 重量 %,优选小于 3 重量 %,特别优选 0.2-2.0 重量 % 的浓度存在。

[0033] 根据本发明存在的硫和 / 或磷原子可以均一氧化态或各氧化态组合存在于根据本发明使用的沸石催化剂中。在其中硫存在于根据本发明的沸石催化剂中的本发明实施方案中,该硫优选以 +6 或 +2 氧化态或这些一起组合,但尤其是 +6 氧化态存在。

[0034] 在其中磷存在于根据本发明的沸石催化剂的本发明实施方案中,该磷优选以 +5 或 +3 氧化态或这些一起组合,但尤其是 +5 氧化态存在。

[0035] 硫和 / 或磷可掺入相应沸石的晶格中,或者硫和 / 或磷以原子、阳离子或阴离子存在于沸石晶格外,或者硫和 / 或磷均存在于相应沸石的晶格中以及晶格外。

[0036] 根据本发明使用的沸石催化剂通常包含存在于晶格中的呈阳离子形式的铝。在另一实施方案中,根据本发明使用的沸石催化剂不仅可包含存在于晶格中的铝阳离子而且包含以非晶格铝阳离子存在于晶格外的相应阳离子。

[0037] 蒸汽加工沸石,即借助在升高温度下使蒸汽在其上通过而水热处理沸石,或用酸处理对于调节非晶格铝与晶格铝的优选比例特别有用。也可使用各方法的组合。

[0038] 在用 H_2O 蒸汽和 / 或酸处理中,如本领域熟练技术人员已知的那样,发生脱铝,或者如果除 Al 之外沸石还包含其他金属如 Fe、Ga 等,则发生脱金属,即铝或这些金属从沸石晶格中除去。铝或金属由这些晶格位置迁移进入沸石的孔中并在那里作为呈氧化或氢氧化形式的无定形成分而作为晶格外 (extralattice) 金属保留。脱铝或脱金属程度可由处理持续时间和试剂浓度而调节。在处理期间,所产生的部分晶格外金属也可从孔中除去。可由此改变催化剂的金属含量。

[0039] 用蒸汽处理沸石例如可在 300-800° C 的温度下进行 0.5-48 小时。可将沸石暴露于纯蒸汽或水蒸气比例为 1-100 重量 % 的氮气和 / 或空气和水蒸气混合物中,在高达 100 巴的总压下。可任选将载气加入蒸汽或水蒸气混合物中。合适的载气在处理条件下呈惰性;实例为 N_2 、Ar、He、 H_2 或其混合物。

[0040] 任选除了蒸汽处理外,沸石可进一步借助额外的无机酸处理而脱铝 / 脱金属。酸处理既可从孔中除去晶格外金属又可导致晶格进一步脱金属。该步骤例如可在间歇反应器中在 0-120° C 的温度下以 1-100 cm^3/g 的晶格 / 沸石比和 0.001M 酸浓度至最大酸浓度而进行。可用于该步骤的酸的实例为 HCl、HF、 H_2SO_4 、 HNO_3 和 H_3PO_4 。在酸处理之后,将沸石通过常规方法如通过过滤或离心从反应混合物中分离出。

[0041] 根据本发明,无定形金属氧化物或氢氧化物通过沸石的上述处理而在晶格外位点

产生并且推定它们用作催化位点以提高就降解 N_2O 而言的活性。

[0042] 除了上述沸石外,根据本发明使用的沸石催化剂还可包含至少一种过渡金属和硫和 / 或磷原子,本领域熟练技术人员已知的其他常规组分,例如粘合剂如氧化铝或氧化硅及其混合物。

[0043] 根据本发明使用的沸石催化剂可以任意形式使用,所述形式看起来适于本领域熟练技术人员,例如作为成型体,例如挤出物或蜂窝体、压碎材料、颗粒或粉末。在工业中,根据本发明使用的沸石催化剂优选以成型体形式使用,其例如具有 1-10mm,优选 1.5-5mm 的粒径。

[0044] 根据本发明使用的催化剂例如可通过包括如下步骤的方法生产:

[0045] (A) 将至少一种过渡金属或其前体化合物施加至沸石,

[0046] (B) 煅烧来自步骤 (A) 的沸石以将合适的前体化合物转化为至少一种过渡金属并获得包含至少一种过渡金属的沸石,

[0047] (C) 将硫和 / 或磷原子或其前体化合物施加至来自步骤 (B) 的掺杂沸石,和

[0048] (D) 煅烧来自步骤 (C) 的沸石以获得待根据本发明使用的催化剂。

[0049] 生产根据本发明使用的催化剂的方法的各步骤在下文详细地描述:

[0050] 步骤 (A):

[0051] 步骤 (A) 包括将至少一种过渡金属或其前体化合物施加至沸石。

[0052] 根据本发明,通常可以使用已在上文提及的所有沸石。在优选的实施方案中,使用选自 BEA、FAU、FER、MFI 及其混合物的沸石。

[0053] 在优选的实施方案中,为此使用上述过渡金属,特别优选金属 Fe、Cu、Co、Ni 或其混合物的前体化合物。

[0054] 非常特别优选使用的过渡金属铁的特别优选前体化合物为 $Fe(NO_3)_2$ 和 $Fe(SO_4)$ 。

[0055] 所述方法的步骤 (A) 特别优选通过将合适量的合适前体化合物溶解于水或水溶液中并用该水溶液浸渍合适沸石而进行。在一个实施方案中,优选使用的水溶液可包含水作为溶剂。在另一实施方案中,水溶液不仅可包含水,而且可包含其他的极性和水溶混性溶剂,例如醇如甲醇、乙醇、丙醇及其混合物。

[0056] 用水溶液浸渍固体是本领域熟练技术人员本身已知的。浸渍优选通过将合适过渡金属或其前体化合物的浸渍溶液喷雾至沸石上而进行。

[0057] 调节浸渍水溶液的量或该浸渍溶液中存在的至少一种过渡金属的过渡金属或前体化合物的量,应使得在施加至沸石及干燥和煅烧之后在沸石上存在适量的过渡金属。测定适量的方法是本领域熟练技术人员已知的。

[0058] 在所述方法的一个实施方案中,根据所述方法的步骤 (A) 施加至少一种金属之后沸石上存在的水除去,例如通过干燥而除去。干燥固体的方法是本领域熟练技术人员本身已知的,例如为过滤、离心和 / 或加热。在优选的实施方案中,在方法步骤 (A) 之后干燥沸石通过在例如 10-150°C 的温度和例如大气压力的压力或例如小于 800 毫巴的减压下热处理而进行。优选已由此干燥的含过渡金属的沸石优选直接转移至步骤 (B)。

[0059] 步骤 (B):

[0060] 步骤 (B) 包括煅烧来自步骤 (A) 的沸石以将合适的前体化合物转化为至少一种过渡金属并获得包含至少一种过渡金属的沸石。

[0061] 固体煅烧是本领域熟练技术人员本身已知的。已在步骤 (A) 中掺杂金属阳离子的沸石优选在 300-700° C, 优选 400-600° C, 特别优选 450-580° C 的煅烧温度下煅烧。煅烧通常可在任意合适的气氛中进行。优选使用惰性气氛, 例如氮气气氛。

[0062] 进行煅烧, 直至获得适当掺杂的沸石催化剂。例如, 煅烧进行 1-10 小时, 优选 3-6 小时。

[0063] 在所述方法的步骤 (B) 中, 首先除去仍由浸渍步骤 (A) 而存在的任意水和 / 或所存在的任意结晶水和 / 或所存在的任意有机溶剂。此外, 优选使用的至少一种过渡金属的前体化合物转化为相应过渡金属和 / 或过渡金属氧化物, 和 / 或至少一种过渡金属至少部分地掺入沸石的晶格结构中。

[0064] 步骤 (C) :

[0065] 步骤 (C) 包括将硫和 / 或磷原子或其前体化合物施加至来自步骤 (B) 的掺杂沸石。

[0066] 优选在所述方法的步骤 (C) 中施加硫和 / 或磷原子的至少一种前体化合物。合适前体化合物的实例选自亚硫酸 H_2SO_3 、硫酸 H_2SO_4 、次磷酸 H_3PO_2 、磷酸 H_3PO_3 、磷酸 H_3PO_4 及其混合物。优选硫酸和 / 或磷酸。

[0067] 在优选的实施方案中, 在步骤 (B) 中获得的掺杂沸石用合适前体化合物的水溶液浸渍。如对步骤 (A) 所述, 可使用包含水的水溶液。也可使用除了水外还包含极性、水溶性溶剂, 例如醇如甲醇、乙醇、丙醇或其混合物的水溶液。在步骤 (C) 中优选使用包含水作为溶剂的水溶液。在步骤 (C) 中非常特别优选使用磷酸水溶液或硫酸水溶液或这两种水溶液的混合物。

[0068] 浸渍可通过本领域熟练技术人员本身已知的方法进行, 例如通过使来自步骤 (B) 的沸石与上述水溶液在搅拌反应器中接触或通过将所述溶液喷雾至沸石上而进行。

[0069] 在浸渍之后, 经浸渍的沸石可通过本领域熟练技术人员已知的所有方法干燥。合适方法已经就步骤 (A) 提及并类似地应用于步骤 (C)。

[0070] 在所述方法中, 优选不在步骤 (C) 期间或之后洗涤沸石催化剂, 因为否则硫和 / 或磷原子将被再洗去, 就本发明而言这是不希望的。

[0071] 步骤 (D) :

[0072] 所述方法的步骤 (D) 包括 (D) 煅烧来自步骤 (C) 的沸石以获得根据本发明使用的催化剂。

[0073] 固体煅烧是本领域熟练技术人员本身已知的。已掺杂过渡金属阳离子以及硫和 / 或磷原子的沸石在步骤 (D) 中优选在 300-700° C, 优选 400-600° C, 特别优选 450-580° C 的煅烧温度下煅烧。煅烧通常可在任意合适的气氛下进行。优选使用惰性气氛, 例如氮气气氛。

[0074] 进行煅烧, 直至获得适当掺杂的沸石催化剂。例如, 煅烧进行 1-10 小时, 优选 3-6 小时。

[0075] 在所述方法的步骤 (D) 中, 首先除去仍由浸渍步骤 (C) 而存在的任意水和 / 或所存在的任意有机溶剂。此外, 优选使用的硫和 / 或磷原子的前体化合物转化为硫和 / 或磷原子或其氧化物, 和 / 或硫和 / 或磷原子至少部分地掺入沸石的晶格结构中和 / 或形成具有至少一种来自步骤 (A) 的过渡金属的化合物。

[0076] 可任选将步骤 (A) 和 (C) 合并。这例如可通过将上述过渡金属溶液和上述包含硫和 / 或磷原子的溶液依次或同时施加在不进行中间煅烧和中间干燥下进行。或者, 步骤 (A) 和 (C) 也可在不进行中间步骤 (B) 下依次直接进行。

[0077] 待根据本发明使用的沸石催化剂的任选脱铝或脱金属例如可在上述生产方法中的任意点进行, 尤其是在步骤 (A) 之前和 / 或步骤 (C) 之前和 / 或步骤 (D) 之后进行。沸石的脱铝或脱金属原则上是本领域熟练技术人员已知的。

[0078] 例如, 脱铝或脱金属可通过用 H_2O 蒸气处理而进行。脱铝或脱金属的程度可经由蒸汽处理的持续时间而调节。用蒸汽处理沸石例如可在 $300-800^{\circ}C$ 的温度下进行 0.5-48 小时。可将沸石暴露于纯蒸汽或水蒸气比例为 1-100 重量 % 的氮气和 / 或空气和水蒸气混合物中, 在高达 100 巴的总压下。可任选将载气加入蒸汽或水蒸气混合物中。合适的载气在处理条件下呈惰性; 实例为 N_2 、Ar、He、 H_2 或其混合物。

[0079] 任选除了蒸汽处理外, 沸石也可借助无机酸处理而脱铝 / 脱金属。酸处理既可从孔中除去晶格外金属又可导致晶格进一步脱金属。该步骤例如可在间歇反应器中在 $0-120^{\circ}C$ 的温度下以 $1-100cm^3/g$ 的酸 / 沸石比和 0.001M 酸浓度至最大酸浓度而进行。可用于该步骤的酸的实例为 HCl 、 HF 、 H_2SO_4 、 HNO_3 和 H_3PO_4 。在酸处理之后, 将沸石通过常规方法如通过过滤或离心从反应混合物中分离出。

[0080] 在待根据本发明使用的沸石催化剂生产完成之后, 该催化剂可转换为合适形式。这通常通过本领域熟练技术人员已知的方法如压制、造粒、筛分、压碎、挤出而进行。在工业中, 根据本发明使用的沸石催化剂优选以成型体如挤出物或蜂窝体形式使用, 其例如具有 1-10mm, 优选 1.5-5mm 的粒径。或者, 沸石可以合适形式作为起始材料用于生产根据本发明使用的催化剂。

[0081] 根据本发明的用途通常可用于其中要降低气体中氮氧化物含量的所有应用中。在优选的实施方案中, 本发明在低温范围内用于硝酸生产中, 用于己二酸生产中, 用于发电站废气, 用于燃气轮机或用于汽车催化剂。包含氮氧化物的工艺过程气体和废气在这些工艺中获得并且氮氧化物可借助本文所述的方法而便宜地除去。

[0082] 因此, 本发明优选涉及根据本发明的用途, 在低温范围内, 用于硝酸生产中, 用于己二酸生产中, 用于发电站废气, 用于燃气轮机或用于汽车催化剂, 特别优选用于硝酸生产中。

[0083] 本发明还提供一种降低气体中氮氧化物含量的方法, 通过使所述气体与如上所定义的沸石催化剂接触而进行。

[0084] 在优选的实施方案中, 待根据本发明处理的气体包含选自一氧化二氮 N_2O 、其中 x 为 1 或 2 的氮氧化物 NO_x 及其混合物的氮氧化物。在优选的实施方案中, 待处理气体包含少量 ($NO_x/N_2O < 0.5$), 尤其是不包含氮氧化物 NO_x 。因此, 在本发明方法优选的实施方案中, 除去 NO_x 的阶段插入上游。除去 NO_x 的方法是本领域熟练技术人员已知的。

[0085] 特别优选氮氧化物 N_2O 借助本发明方法进行催化降解, 使得待处理气体中该气体含量整体降低。

[0086] 待根据本发明处理的气体具有的一氧化二氮 N_2O 的含量例如为 10 体积 ppm 至 20 体积 %, 优选 200 体积 ppm 至 10 体积 %, 特别优选 500-2000 体积 ppm。

[0087] 对于待处理气体中存在的其他组分没有限制。待根据本发明处理的气体中所包含

的常规和由此优选的其他组分选自水、氧气、NO、NO₂、NH₃ 和 N₂ 及其混合物。

[0088] 待处理气体与沸石催化剂在反应区中接触的温度通常小于 500° C, 优选小于 400° C, 非常特别优选 250-400° C。

[0089] 因此, 本发明优选提供在小于 400° C, 非常特别优选 250-400° C 的温度下进行的本发明方法。

[0090] 在另一实施方案中, 可使用待根据本发明使用的各种沸石催化剂或待根据本发明使用的一种或多种沸石催化剂与本领域熟练技术人员已知的其他催化剂的组合。当使用多种不同的沸石催化剂和任选其他催化剂时, 这些可相互混合或依次设置在反应器中。当设置在入口端的沸石催化剂尤其是催化 NO_x 分解时 (任选在含氮还原剂存在下) 和 / 或设置在出口端的沸石催化剂尤其是催化 N₂O 分解时, 后一设置是特别有利的。

[0091] 在本发明方法中特别优选使用均一的上述沸石催化剂。

[0092] 就本发明而言, 反应区原则上可以任意所需方式构造。其例如可存在于管式反应器或径向篮式反应器中。

[0093] 负载有氮氧化物的气体通常以基于催化剂体积为 200-200000h⁻¹, 优选 5000-50000h⁻¹, 特别优选 10000-30000h⁻¹ 的空速在催化剂上通过。就本发明而言, 术语空速是指在 STP 下每小时气体混合物的体积与催化剂体积之比。空速由此可经由气体流速和 / 或经由催化剂的量而调节。

[0094] 本发明方法优选在 2000-200000 标准 l_{气体}/l_{催化剂}h (标准 l: 标准升 - 气体体积, 在 STP 下), 特别优选 5000-50000 标准 l_{气体}/l_{催化剂}h, 非常特别优选 10000-30000 标准 l_{气体}/l_{催化剂}h 的 GHSV (气时空速) 下进行。

[0095] 因此, 本发明尤其提供其中 GHSV (气时空速) 为 2000-200000 标准 l_{气体}/l_{催化剂}h (标准 l: 标准升 - 气体体积, 在 STP 下), 特别优选 5000-50000 标准 l_{气体}/l_{催化剂}h, 非常特别优选 10000-30000 标准 l_{气体}/l_{催化剂}h 的本发明方法。

[0096] 本发明方法通常在 1-50 巴 (a), 优选 2-15 巴 (a) 的压力下进行。

[0097] 在一个实施方案中, 本发明方法可在至少一种还原剂存在下进行。根据本发明, 在所述方法的条件下能够减少优选待降解的一氧化二氮 N₂O 的所有还原剂是合适的。

[0098] 因此, 本发明优选提供其中额外使用至少一种还原剂的本发明方法。

[0099] 优选的还原剂选自氮化合物如 NH₃, 烃如甲烷 CH₄ 或丙烷 C₃H₈, CO, SO₂, H₂ 及其混合物。特别优选的还原剂选自 NH₃, 甲烷 CH₄, 丙烷 C₃H₈, H₂ 及其混合物。

[0100] 因此, 本发明优选提供其中还原剂选自氮化合物, 烃, CO, SO₂, H₂ 及其混合物的本发明方法。

[0101] 除了 NH₃ 外, 其他合适的氮化合物例如为氮烷, 氮烷的羟基衍生物以及胺, 胍, 氨基甲酸盐, 脲或脲衍生物。

[0102] 氮烷的实例为胍。

[0103] 氮烷的羟基衍生物的实例为羟胺。

[0104] 胺的实例为脂族伯胺如甲胺。

[0105] 氨基甲酸盐的实例为氨基甲酸铵。

[0106] 脲衍生物的实例为 N, N' - 取代的脲如 N, N' - 二甲基脲。脲和脲衍生物优选以水溶液形式使用。

[0107] 就本发明而言,可自由地选择优选气态还原剂引入待处理气流中的方式;还原剂优选引入反应区的上游(在流动方向上)。例如也可将其引入催化剂床之前的容器的入口管线上游或直接引入催化剂床之前。还原剂可以气体形式或以液体或水溶液(在待处理气流中气化)形式引入。所添加的任意还原剂引入待处理气体中优选借助合适装置如合适压力阀或适当构造的喷嘴而进行。

[0108] 通常测定任意还原剂的添加量,使得基于待降解的氮氧化物为大约等摩尔量的还原剂存在于反应器中。

[0109] 反应气的氧气含量优选为小于 10 体积%,尤其是小于 5 体积%。

[0110] 反应气的水含量优选为小于 10 体积%,尤其是小于 1 体积%。

[0111] 通常优选较低的水浓度,因为较高的水含量将需要较高的操作温度。取决于所用沸石类型和操作时间,这可超过催化剂的水热稳定性限制并由此需要与所选各情况匹配。

[0112] 待处理气流中氮氧化物的含量可通过本发明方法而显著地降低。例如,通过使用上述特定沸石催化剂的本发明方法降解在开始存在的 10 体积 ppm 至 20 体积%,优选 200 体积 ppm 至 10 体积%,特别优选 500-2000 体积 ppm 氮氧化物,尤其是一氧化二氮 N_2O 。

[0113] 根据本发明,存在的氮氧化物通过优选转化为氮气 N_2 和氧气 O_2 ,在还原剂存在下额外地转化为该还原剂的氧化产物,例如在 H_2 情况下转化为 H_2O 而催化降解。

[0114] 本发明方法在低温范围内可尤其用于硝酸生产中,用于己二酸生产中,用于发电站废气,用于燃气轮机或用于汽车催化剂。包含氮氧化物的工艺过程气体和废气在这些方法中获得并且可借助本文所述的方法而便宜地除去氮氧化物。

实施例

[0115] 1. 催化剂制备

[0116] 将粉末形式的 H 型市售沸石作为起始材料用于催化剂制备。BEA₁₀ 为来自 Zeochem 的市售产品 PB/H 并且 MFI₁₇ 对应于来自同一公司的 PZ2/25H。FAU₄₀ 别名 CBV780, FER₁₀ 别名 CP914C, BEA₁₄ 别名 CBV28014 和 MFI₁₅ 别名 CBV3020E 可由 Zeochem 购买。在引入过渡金属和磷和 / 或硫原子之前将 BEA₁₄₀ 在 450° C 下在氢气气氛中处理 4 小时。该方法改善了沸石的结晶度和酸度。

[0117] 所有催化剂根据沸石的吸水率而首先用硝酸铁溶液浸渍。由此选择溶液的量,使得所述溶液完全被催化剂吸收并且均一地分布于催化剂中。选择硝酸铁的量,使得在氮气气氛下在 550° C 下煅烧 4 小时之后所述的铁量包含在产物中。随后通过用适当稀释的磷酸或硫酸浸渍(根据吸水率)和在上述条件下再生煅烧而获得规定的磷和硫含量。由此获得的粉末随后在不经洗涤或类似工艺步骤下被压实并压碎。通过筛分获得的粒度为 0.4-0.7mm 的级份用于随后测试中。

[0118] 2. 测试

[0119] 在管式反应器中安装和测试由此获得的催化剂。在每种情况下催化剂的量相当于 0.5ml。试验在 1.5 巴(a) 和 8000 标准 $l_{\text{气体}}/l_{\text{催化剂}}h$ 的 GHSV(气时空速)下进行。分析进入反应器的气体和离开反应器的气体以通过 GC 分析(火焰离子化检测器)测定一氧化二氮含量,从而能够计算减少或转化率。

[0120] 1000 体积 ppm N_2O , 3 体积 % O_2 , 0.3 体积 % H_2O 和平衡至 100 体积 % N_2 的混合物在

下文称为基础气体。在该混合物中,部分氮气任选被如下的其他组分置换:1000 体积 ppm NO_x (NO 和 NO_2 的平衡组成),2000 体积 ppm H_2 ,2000 体积 ppm NH_3 和 / 或 500 或 2000 体积 ppm C_3H_8 。这些任选添加物在每种情况下在就试验而言的表中示出,其中在添加之前因子 0.5,1 和 2 是指引入 1000 体积 ppm 增加物中的量。

[0121] 各试验的结果示于表 1 和 2 中。记录了在 300 和 400° C 下基础气体中 N_2O 的转化率。在所用催化剂的描述中,下标描述了所存在的过渡金属或者 S 和 / 或 P 的量,以重量 % 表示;没有描述沸石的量,因为沸石、过渡金属、S 和 / 或 P 的总和在每种情况下为 100 重量 %。例如,催化剂 $\text{Fe}_{2.5}\text{P}_{0.4}\text{-BEA}_{140}$ 由 2.5 重量 %Fe、0.4 重量 %P 和平衡至 100 重量 % 即 97.1 重量 % 沸石 BEA_{140} 组成。“-”是指“未测”。

[0122] 在表 1 和 2 中由“V”表示的催化剂为对比例。

[0123]

表 1: 在 300°C 下基础气体中 N₂O 的转化率

编号	催化剂	纯	+NO _x	+NO _x +2·H ₂	+NO _x +2·C ₂ H ₆	+2·H ₂	+2·C ₂ H ₆	+0,5·C ₂ H ₆	+2·NH ₃	+2·H ₂ 无 O ₂
V1	Fe _{2.5} -BEA ₁₀	-	0%	-	12%	-	100%	84%	53%	67%
2	Fe _{2.5} P _{0.4} -BEA ₁₀	-	12%	-	27%	34%	100%	100%	60%	100%
V3	Fe _{2.5} -BEA ₁₄₀	-	-	-	-	-	-	-	-	96%
4	Fe _{2.5} P _{0.4} -BEA ₁₄₀	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
V5	Cu _{2.5} -FAU ₄₀	-	-	-	-	-	-	-	-	10%
6	Cu _{2.5} P _{2.2} -FAU ₄₀	-	-	-	-	-	-	-	-	17%
V7	Fe _{2.5} -FER ₁₀	0%	5%	7%	10%	7%	9%	-	14%	89%
8	Fe _{2.5} S _{2.1} -FER ₁₀	2%	-	7%	11%	18%	12%	-	17%	100%
9	Fe _{2.5} P _{0.4} -FER ₁₀	0%	6%	7%	12%	24%	14%	-	32%	100%
10	Fe _{2.5} P _{0.7} -FER ₁₀	5%	5%	8%	12%	19%	19%	-	30%	100%
11	Fe _{2.5} P _{1.4} -FER ₁₀	0%	4%	1%	6%	14%	31%	-	16%	78%
12	Fe _{2.5} P _{2.2} -FER ₁₀	-	-	-	-	-	-	-	-	65%
13	Fe _{2.5} P _{2.9} -FER ₁₀	0%	3%	0%	5%	8%	18%	-	12%	27%
14	Fe _{2.5} P _{3.6} -FER ₁₀	-	-	-	-	-	-	-	-	17%
V15	Fe _{2.5} -MFI ₁₇	0%	0%	0%	12%	0%	91%	-	14%	n. b.
16	Fe _{2.5} P _{0.4} -MFI ₁₇	1%	2%	0%	16%	8%	90%	-	28%	n. b.
17	Fe _{2.5} P _{0.7} -MFI ₁₇	2%	4%	13%	15%	8%	81%	-	27%	n. b.
18	Fe _{2.5} P _{1.1} -MFI ₁₇	0%	3%	0%	15%	19%	88%	-	26%	n. b.
19	Fe _{2.5} P _{1.4} -MFI ₁₇	0%	4%	0%	14%	7%	92%	-	26%	n. b.

[0124]

表 2: 在 400°C 下基础气体中 N₂O 的转化率

编号	催化剂	纯	+NO _x	+NO _x +2·H ₂	+NO _x +2·C ₂ H ₆	+2·H ₂	+2·C ₂ H ₆	+2·NH ₃	+2·H ₂ 无 O ₂
V20	Fe _{2.5} -BEA ₁₀	-	78%	-	-	35%	100%	-	100%
21	Fe _{2.5} P _{0.4} -BEA ₁₀	-	82%	-	-	48%	100%	69%	100%
V22	Cu _{2.5} -BEA ₁₀	-	-	-	-	12%	-	-	-
23	Cu _{2.5} P _{0.2} -BEA ₁₀	-	-	-	-	14%	-	-	-
24	Cu _{2.5} P _{0.4} -BEA ₁₀	-	-	-	-	16%	-	-	-
25	Cu _{2.5} P _{0.8} -BEA ₁₀	-	-	-	-	12%	-	-	-
26	Cu _{2.5} P _{1.2} -BEA ₁₀	-	-	-	-	13%	-	-	-
27	Cu _{2.5} P _{1.6} -BEA ₁₀	-	-	-	-	12%	-	-	-
V28	Fe _{2.5} -FAU ₄₀	-	-	-	-	-	-	-	77%
29	Fe _{2.5} P _{2.2} -FAU ₄₀	-	-	-	-	-	-	-	100%
V30	Fe _{2.5} -FER ₁₀	2%	34%	49%	62%	23%	85%	22%	100%
31	Fe _{2.5} P _{0.4} -FER ₁₀	2%	73%	78%	89%	39%	100%	34%	100%
32	Fe _{2.5} P _{0.7} -FER ₁₀	9%	74%	79%	80%	53%	100%	55%	100%
33	Fe _{2.5} P _{1.4} -FER ₁₀	2%	49%	62%	50%	42%	95%	24%	100%
34	Fe _{2.5} P _{2.2} -FER ₁₀	-	44%	59%	-	-	-	-	100%
35	Fe _{2.5} P _{2.9} -FER ₁₀	1%	28%	37%	40%	38%	81%	20%	76%
36	Fe _{2.5} P _{3.6} -FER ₁₀	-	23%	38%	-	-	-	-	73%
V37	Fe _{2.5} -MFI ₁₅	-	-	-	-	-	-	-	69%
38	Fe _{2.5} P _{2.2} -MFI ₁₅	-	-	-	-	-	-	-	74%
V39	Fe _{2.5} -MFI ₁₇	1%	25%	32%	68%	20%	100%	50%	-

[0125]

40	$\text{Fe}_{2.5}\text{P}_{0.4}\text{-MF} _{17}$	1%	34%	44%	64%	29%	100%	54%	-
41	$\text{Fe}_{2.5}\text{P}_{0.7}\text{-MF} _{17}$	1%	34%	29%	63%	26%	100%	37%	-
42	$\text{Fe}_{2.5}\text{P}_{1.1}\text{-MF} _{17}$	2%	29%	35%	74%	28%	100%	47%	-
43	$\text{Fe}_{2.5}\text{P}_{1.4}\text{-MF} _{17}$	2%	33%	40%	69%	19%	100%	49%	-
V44	$\text{Cu}_{2.5}\text{-MF} _{17}$	-	-	0%	-	9%	-	-	-
45	$\text{Cu}_{2.5}\text{P}_{0.2}\text{-MF} _{17}$	-	-	8%	-	14%	-	-	-
46	$\text{Cu}_{2.5}\text{P}_{0.4}\text{-MF} _{17}$	-	-	8%	-	16%	-	-	-
47	$\text{Cu}_{2.5}\text{P}_{0.8}\text{-MF} _{17}$	-	-	8%	-	20%	-	-	-
48	$\text{Cu}_{2.5}\text{P}_{1.2}\text{-MF} _{17}$	-	-	9%	-	18%	-	-	-
49	$\text{Cu}_{2.5}\text{P}_{1.4}\text{-MF} _{17}$	-	-	9%	-	-	-	-	-
50	$\text{Cu}_{2.5}\text{P}_{2.2}\text{-MF} _{17}$	-	-	9%	-	-	-	-	-
51	$\text{Cu}_{2.5}\text{P}_{4.1}\text{-MF} _{17}$	-	-	8%	-	-	-	-	-