



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101657254 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 29

(21) 申请号 200880010677. 6

(22) 申请日 2008. 04. 21

(30) 优先权数据

102007018612. 8 2007. 04. 19 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 09. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/003194 2008. 04. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02008/128748 DE 2008. 10. 30

(73) 专利权人 SC 知识产权有限两合公司

地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 阿尔诺·蒂斯莱尔

汉斯-克里斯托夫·施瓦策尔

罗德里克·阿尔特霍夫

(74) 专利代理机构 北京金阙华进专利事务所

(普通合伙) 11224

代理人 陈建春

(51) Int. Cl.

B01J 23/40 (2006. 01)

B01J 37/02 (2006. 01)

B01J 23/70 (2006. 01)

B01D 53/94 (2006. 01)

B01J 29/00 (2006. 01)

B01D 53/70 (2006. 01)

B01J 35/04 (2006. 01)

B01J 8/00 (2006. 01)

B01J 35/06 (2006. 01)

B01J 8/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1561509 A1, 2005. 08. 10, 权利要求
1-14.

US 6887444 B1, 2005. 05. 03, 权利要求
1-15.

审查员 杨伟超

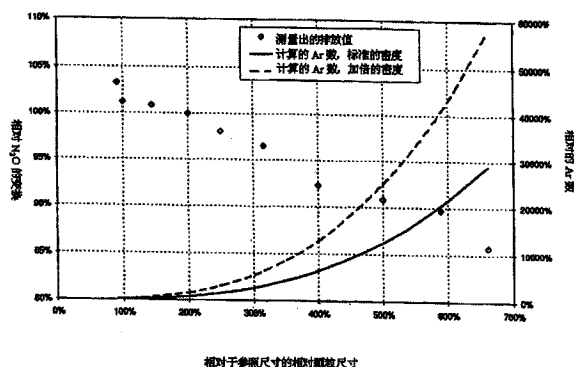
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

催化剂成型体

(57) 摘要

本发明涉及一种催化剂成型体, 包含一个芯和一个第一分段地安排在所述芯上的催化活性层, 其中, 所述芯的总密度高于所述催化活性层的总密度, 以及在清洁废气时, 用这样的催化剂成型体作氧化催化剂或者用于还原和分解氧化氮和笑气。



1. 催化剂成型体, 包含芯和分段地安排在所述芯上的第一催化活性层, 其中所述芯具有一种三维的载体结构, 及所述催化活性层的厚度为 5 至 1000 μm , 所述芯的总密度高于所述催化活性层的总密度, 所述芯的总密度与所述催化活性层的总密度之间的比在 2:1 至 10:1 的范围内; 及其中所述催化剂成型体的芯由选自下组的材料构成: ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、硅酸镁、金属、金属合金、陶瓷、玻璃及其混合物; 及所述第一催化活性层含有一种金属交换的沸石, 其中所述沸石采用从由 Fe、Cu、Co、Ag、Cr、V、W、Ni 构成的组中选出的一种金属交换。

2. 如权利要求 1 所述的催化剂成型体, 其特征在于, 所述比在 3:1 至 5:1 的范围内。

3. 如权利要求1或2所述的催化剂成型体,其特征在于,所述芯的导热率大于所述催化活性层的导热率。

4. 如权利要求 1 所述的催化剂成型体,其特征在于,所述第一催化活性层完全地包绕所述芯。

5. 如权利要求 1 所述的催化剂成型体,其特征在于,所述三维的载体结构是一种蜂房结构、一种沸石、一种泡沫或者一种纤维网。

6. 如权利要求1或5所述的催化剂成型体,其特征在于,在所述第一催化活性层上分段地安排第二催化活性层,其含有一个原成分或者另一种催化活性成分。

7. 如权利要求 1 所述的催化剂成型体,其特征在于,所述金属交换的沸石是一种铁交换的沸石。

8. 如权利要求 1 或 7 所述的催化剂成型体,其特征在于,所述沸石从结构类型 AFI、AEL、BEA、CHA、EUO、FAU、FER、KFI、LTL、MAZ、MOR、MEL、MTW、OFF、TON 和 MFI 构成的组中选出。

9. 如权利要求6所述的催化剂成型体,其特征在于,所述第二催化活性层的催化活性成分的金属或者金属氧化物,从由铈、钪、铁、锰、钨、铈、铈、钨、铂、铜、银、或者其氧化物或混合物构成的组选出。

10. 用如以上权利要求中任一项所述的催化剂成型体作氧化催化剂以及在清洁废气时,用作催化剂。

催化剂成型体

[0001] 本发明涉及一种催化剂成型体以及这种催化剂成型体的应用,尤其是,用于还原静止的设备中的氧化氮和笑气。

[0002] 在位置固定的、或者说在静止的设备中,为了减少笑气和氧化氮排放(NO_x 排放),当前,使用含有至少一种含铁的催化剂的全挤压型材制造的废料催化剂。

[0003] 此外,在用 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ 涂层的 SCR(SCR = Selektive Katalytische Reduktion) 催化剂的废气处理的领域中,公知使用所谓“独石”作为降低 NO_x 排放的催化剂体。

[0004] 由于其物理特性,采用这种挤压成型物受到限制,因为在固定床中使用时,只能够用很低气流速度向其流动,以避免使催化剂装料起涡旋,从而,避免由于在运行中的磨擦而损坏催化剂成型体。

[0005] 此外,一个重要的因素是逗留时间,也就是说,材料系统在一个反应器中渡过的时间。典型的是,一个进入的液体流的所有同时引入的组成部分,在反应器空间中不停留相同的时间长度。至少出现或高或低的液体元的反向混合。由此,进入反应器中的颗粒在出口有一个逗留时间谱。

[0006] 在固体催化中,逗留时间的分散性尽可能地小,是有利的,因为混合物的一部分的过短或者过长的停留,可能导致产品的不希望的特性或者损害催化的整体作用。

[0007] 挤压成型体的物理特性影响最高允许的迎流速度,就是说,也影响逗留时间,其中,随着挤压成型件的颗粒尺寸降低,颗粒惯性的下降增加。

[0008] 关于这一点,例如在 J. Ham(Universitaet Chemnitz, 2003) 的学位论文“计算颗粒的逗留时间”中,进行了研究。

[0009] 公知的是,如果由一种液体通流一个固定床,则压力损失与流动速度成正比地增加。仅在旋涡点液体流热接触到床材料,压力损失才保持为恒定。

[0010] 为了进行估算,采用所谓的雷氏(Reh)图线(Chem. Ing. tech. 49, 10ff., H 1977)。

[0011] 与颗粒的惯性相关联地,预先规定迎流速度对其中使用催化剂的化学设备的技术设计参数,提出特别的要求。在此,尤其是要关联地考虑一些因素,譬如与相对速度关联的所谓的静止沉降速度。

[0012] 这由所谓的欧米伽数 Ω 表达,它包含投入使用的成分的沉降速度和材料值,并且是雷诺尔德(Reynolds)数的函数。

[0013] 在此,所述欧米伽数还以 Ljaschenko 数 L_j 的名字公知。

[0014] 另一个要考虑的因素是所谓的阿基米德数 Ar ,其包含颗粒直径和材料值,并且其与欧米伽数相关联,其中,连接着这样得出的图线中的每个点,可以安排一个雷诺尔德(Reynolds)数,其中,对于一个给定的颗粒直径或者一个沉降速度,可以计算出相应的特征数,并且由此确定有效的雷诺尔德(Reynolds)数,从而,可以为,每个催化剂系统或者催化剂成型体系统计算适当的迎流速度。

[0015] 其它的因素是迎流面积、发热或散热以及振动的避免,因为,例如在加热/冷却时,由于热膨胀作用,通过装料中的机械压力催化剂成型体经受其装料重量的改变,这可能导致催化剂成型体的损伤。

[0016] 总体上成立,颗粒惯性越大,所允许的迎流速度越高。

[0017] 阿基米德数是一个无量纲的参数,其包含惯性参数,并且说明颗粒惯性的特征。

[0018] 尤其是在一个球体的直径影响所述阿基米德数,所述球体相同的迎流下受到相同的阻力,并且从而,对于一个催化剂成型体相对于其有效迎流量是一种参量。此外,整个催化剂的总密度与气体密度之间的密度差也计入所述阿基米德数。

[0019] 在此,本发明的任务在于提供一种催化剂成型体,其具有尽可能小的挤压成型体颗粒尺寸,以便通过扩大其外表面使之能够加速材料转运,也就是说,使之能够有很短的逗留时间,并且在同时还有一个足够的颗粒惯性,以在催化反应时能够有较高的迎流速度。

[0020] 该任务通过制备一种催化剂成型体完成,所述催化剂成型体,包含一个芯 和一个第一分段地安排在所述芯上的催化活性层,所述芯的总密度高于所述催化活性层的总密度。

[0021] 在此,所述总密度表示考虑其内部微孔性条件下的材料密度,并且,定义为所述芯 / 成型体的质量 (或者重量) 除以其外部几何形状的体积。

[0022] 令人吃惊地发现,如果装料床中,使用一个根据本发明的催化剂成型体,例如,在转换笑气的氧化氮时得到较快的反应时间,并且,从而得到较短的逗留时间。

[0023] 明显地高于迄今使用的多孔的全挤压成型体的密度的所述催化剂成型体芯的总密度,显著地提高了颗粒惯性,并且,从而在反应时能够有较高的迎流速度。

[0024] 如果,所述芯的总密度对催化活性层的总密度的比在 2 : 1 至 10 : 1 的范围内是尤其优选的,则特别优选的是在 3 : 1 至 5 : 1 的范围内。同样,使得所述芯的材料有一个宽的变化,从而对于芯,可以采用许多可能的载体材料。

[0025] 优选的是,所述芯的导热率大于所述催化活性层的导热率。而特别优选的是,所述芯的导热率与催化活性层的导热率的比高于 10 : 1,并且,优选的是 100 : 1。

[0026] 通过相对于第一催化活性层提高所述芯的导热率,达到固定床中均匀的温度分布,并且因此所述催化反应的总转换高。并且,如果其经过一个装料进行,能够有较好和较高的加热或者降温。

[0027] 同样优选的是,所述芯的特征热容量高于所述第一催化活性特征热容量,因为,由此可以减少温度起伏,并且出现很少的催化剂成型体的热改变。在本发明的优选实施方式中,所述催化剂成型体的热膨胀大致与反应器壳体的热膨胀相同,由此,明显地减少了温度起伏时对催化剂成型体的机械负荷。

[0028] 因为所述芯具有较高的机械强度,从而,即使经过一个较长运行时间,也能达到根据本发明的催化剂成型体的较长的使用寿命,因为在装运和运行过程中,该催化剂成型体就没有那么快地松垂或者开裂。

[0029] 由于采用了一个相对于所述催化活性层强度高的芯,所述催化活性层可以具有比所述芯高的微孔性,因为,对于涂敷的催化活性层的机械强度,要求较低。由此,可以达到活性的提高。提高所述催化活性体的微孔性,导致催化剂成型体的总密度,或者说惯性下降,并且,从而还导致所述允许的迎流速度降低。

[0030] 在特别优选的实施例,所述催化活性第一层包绕整个所述芯,相对于分段地安排所述催化活性第一层,还提高了所述成型体的催化活性表面积。优选的是,所述催化活性层的厚度,为 5 至 1.000 μm ,尤其优选的是,10 至 800 μm 。

[0031] 所述芯的优选的材料,例如,包含 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、硅酸镁、陶瓷,譬如富铝红柱石、堇青石、碳化钙、硅酸盐和早期过渡金属、金属、金属合金和玻璃。采用这些材料,同样使得能够为根据本发明的催化剂成型体采用复杂的几何结构。此外,优选的是,所述芯的材料不是沸石或者沸石材料。所述芯,还优选地,没有沸石或者沸石材料。

[0032] 通常,催化剂成型体由相对简单的几何形状构成,因为迄今只采用全挤压成型件。典型的成型体,例如,为球形、环形、圆柱形、有孔圆柱形、三叶形以及锥形等。

[0033] 然而,所述芯,还可采用有开放微孔的泡沫结构和所谓的独石,所述独石具有在很大程度上相互平行的、可以彼此连接的槽,这些结构,采用一种金属、一种金属合金、用陶瓷,例如,碳酸硅、富铝红柱石、堇青石、或者钛酸铝制造。

[0034] 所述芯的其它优选的体部,例如,是一个典型地厚度在 1mm 以下的板片或者板条,其采用任意一种金属或者一种金属合金制造,例如,可以通过挤压、缠绕、冲压或者折叠制造的箔或者金属织物。在本发明的意义上,它们也被称为芯。

[0035] 在此,典型的是,在清洁废气的领域内采用铁、钴和铝制造的耐热的合金。

[0036] 在本发明的一个优选的扩展中,所述第一催化活性层由单个的均匀层构成,然而,也可以由多层构成。同样地,该层也可以一次敷设或者用多个步骤敷设。在此,近乎可以有任意系列的层,重要的只是,一个层有一种催化活性的成分。

[0037] 在另一个优选的实施方式中,在所述第一催化活性层上,再敷设另一个催化活性的层和/或一个含有一个原型成分的层,其使之在使用根据本发明的催化剂成型体的条件下,能够进行许多不同的催化反应,例如,催化的还原反应和氧化反应。

[0038] 在优选的实施方式中,该催化活性的第二催化活性层,含有一种金属或者一种金属氧化物,其选自铈、钕、铁、锰、钨、钼、铌、钽、铂、铜、银和金以及其混合物和合金。

[0039] 优选的是,所述催化活性第一层包含一种所谓的金属交换沸石,其中,在沸石的硅酸铝晶格位置中的一部分,由金属原子或者金属氧化物交换或者替换。还有可能,在沸石的微孔内部多个金属原子之一中,仅中心活性地设置所述金属。

[0040] 金属交换,或者说合金进这样的金属种类的优选的金属是,第 1、3、4、5 和 8 副族的元素,优选的是 Fe、Cu、Co、Ag、Cr、V、W、Ni,特别优选的是 Fe、Cu、Co、Ag 或者其氧化物和混合物。

[0041] 所述金属交换,可以典型地通过公知的方法进行,例如,以水相离子交换为特征的初润法,或者通过固体交换进行。

[0042] 在第一种情况下,采用铁的氯化盐、硝酸盐或者硫酸盐,在第二种情况下,采用铁化合物,例如,硫酸铁或者氯化铁。

[0043] 这样引入的金属原子或者金属氧化物,处于沸石的空间中,这些沸石的空间,例如,通过狭窄的微孔相互连接,其中,相应地可供使用的最大微孔尺寸限定金属原子空间聚集的作用。

[0044] 在此,所述金属既可以以金属形式存在,也可以以氧化物或者混合氧化物的形式存在。

[0045] 沸石,理解为 Meyer 等人的名词汇编“Atlas of Zeolithe Structure Types”,Edition Butterworth-Heinemann,1996,中意义上的沸石,该文全文并入本文作为参引。

[0046] 典型地,根据本发明还可以采用类似沸石的材料。

[0047] 在此,典型的材料是硅酸盐、硅酸铝、磷酸铝、磷酸金属铝、硅酸磷、硅酸钛或者磷酸硅铝。

[0048] 根据本发明可以采用的沸石,其特别优选的拓扑结构是 AFI、AEL、BEA、CHA、EOU、FAU、FER、KFI、LTL、MAZ、MFI、MOR、REI、OFF、TON。

[0049] 在此,所述沸石材料,既可以以其钠形式,也可以以其铵形式或者 H 形式存在。

[0050] 介微孔沸石材料的其它拓扑结构,例如是所谓的 M41S 材料,其公开于 US 5,089,684 以及 US 5,102,643 中,并且,同样可以根据本发明使用。

[0051] 在此,优选的,例如是标号 MCM41 和 MCM48 的拓扑结构。前一种是特别优选的,因为其它具有统一尺寸的介微孔六边形排列。

[0052] 为了提高催化活性,在根据本发明的成型一个优选的扩展中提出,所述催化活性的、含一种沸石的第一层,有一个 $10\text{--}500\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面,尤其优选的,是 $20\text{--}300\text{m}^2/\text{g}$,并且特别优选的,是 $40\text{--}150\text{m}^2/\text{g}$ 。从而,使得可以有催化剂的离析物对催化作用中心良好的通达性。典型的是,依据 DIN66132 确定通过氮吸收的 BET 表面。

[0053] 所述第一催化活性层的总微孔体积,例如,可以依据 DIN66133,借助于微孔测量法确定,并且,优选的是大于 $100\text{mm}^3/\text{g}$,更优选的是大于 $180\text{mm}^3/\text{g}$,再优选的是大于 $200\text{mm}^3/\text{g}$,并且特别优选的是大于 $400\text{mm}^3/\text{g}$ 的。

[0054] 在一个特别优选的实施方式中,所述第一催化活性层敷设在,例如一种纤维网形式、一种所谓的独石形式或者一种微孔泡沫形式的芯上。

[0055] 在此,所述催化活性层典型地,以一种所谓修补基面涂层的形式涂覆,也就是说,以一种水悬浮液的形式涂覆,例如通过浸泡、喷浅等涂覆,其中,所述催化活性成分的颗粒尺寸小于 $10\text{ }\mu\text{m}$,优选的是小于 $3\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0056] 在此,同样地可以借助于氧化碱土或者早期过渡金属氧化物以及稀土氧化物掺杂。

[0057] 在借助于的公知的方法敷设以后,通过典型地在 $300\text{--}800^\circ\text{C}$ 煅烧,进行所述修补基面涂层,在载体上的固定。

[0058] 此外,处于所述修补基面涂层上中的成分,同样可以是催化活性的,并且优选的是引起协同作用。

[0059] 根据本发明的成型体,可以用于大量的在固定床中进行的催化反应,例如 用作氧化催化剂或者在静止的设备中,用于还原或者分解氧化氮和笑气。

[0060] 下面借助于附图详细地说明本发明,该附图不应当理解为限制性的。

[0061] 图 1 示出颗粒尺寸对测量出的置换,例如笑气置换的影响,和两个不同密度的催化剂成型体的 Ar 数与颗粒尺寸的依从关系。

[0062] 如从图 1 中可见,随着颗粒尺寸加大,所测量的置换下降,同时,由 Ar 数表达的颗粒惯性加大,并且,从而最高的允许迎流速度加大。图 1 示出,通过加倍芯密度,可以在相同的 Ar 数的情况下,显著地降低颗粒尺寸,并且由此达到显著地提高置换。

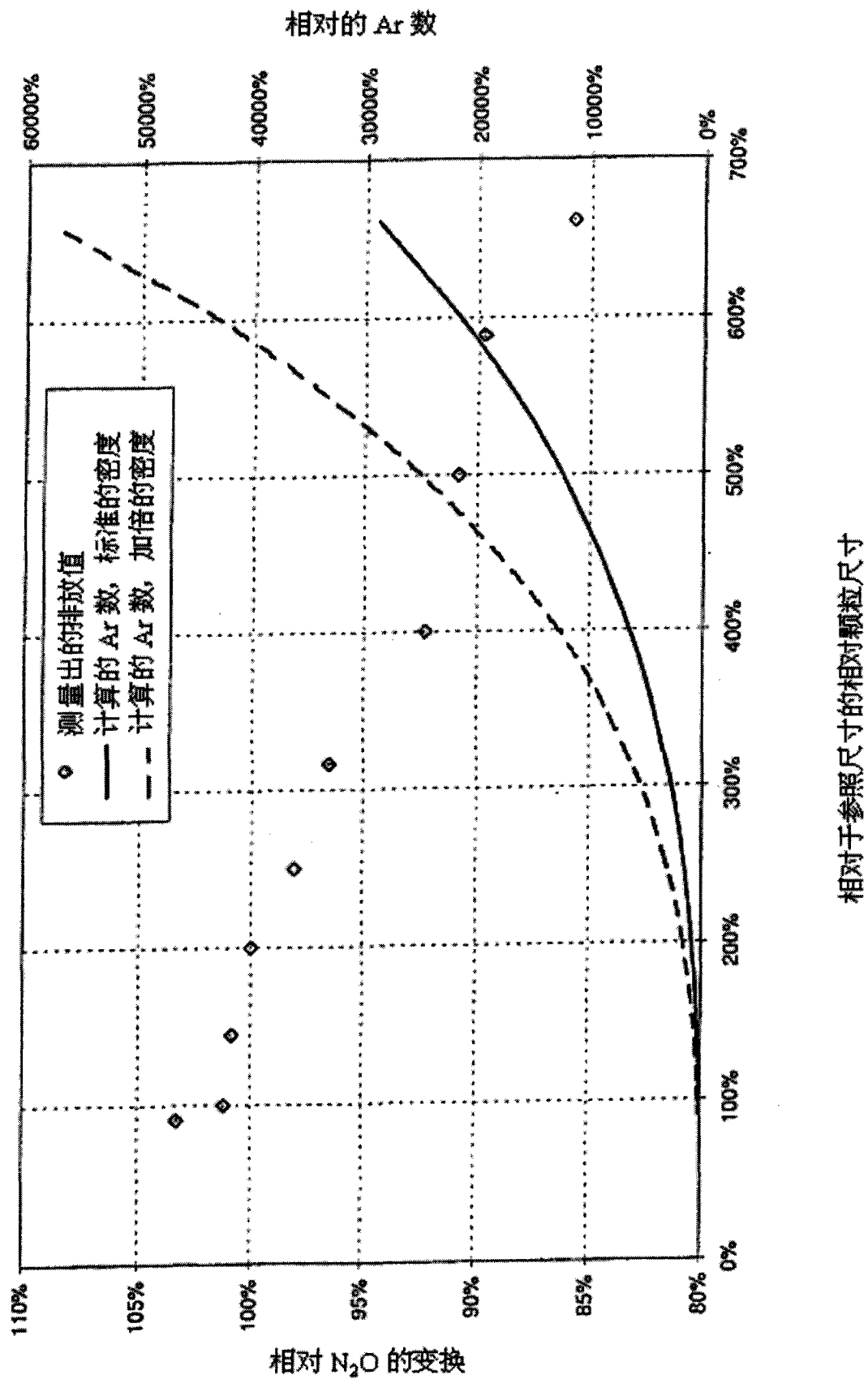


图 1