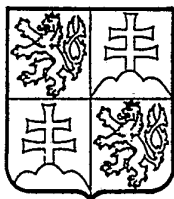


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

273 192

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵

B 01 J 23/28

B 01 J 23/30

B 01 J 23/22

B 01 D 53/36

(21) PV 7113-88.M

(22) Přihlášeno 27 10 88

(30) Právo přednosti od 28 10 87
DE (P 37 36 478.2)

(40) Zveřejněno 13 06 90

(45) Vydáno 03 01 92

(72) Autor vynálezu

KAIZIK ALFRED dr., MARL, IMMENDORF FRANZ-
-JOSEF, OER-ERKENSCHWICK, HÖG HANS-ULRICH dr.,
NOWITZKI BERND dr., MARL (DE)

(73) Majitel patentu

HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT, MARL (DE)

(54)

Způsob výroby katalyzátoru k odstraňování
oxidů dusíku z odpadních plynů, rezistent-
ního vůči deaktivaci arsenem

(57) Dodatečnou impregnací katalyzátorů
na bázi oxidu titanu, známých ze stavu
techniky rozpuštěnými sloučeninami molyb-
denu a/nebo wolframu a popřípadě sloučení-
mí vanadu se získají katalyzátory pod-
statně rezistentnější vůči deaktivaci ar-
senem. Tyto katalyzátory rezistentní vůči
deaktivaci arsenem jsou vhodné k odstrano-
vání oxidů dusíku z odpadních plynů.

Vynález se týká výroby katalyzátoru resistantního vůči deaktivaci arzenem, pro odstraňování oxidů dusíku z odpadních plynů, na bazi oxidu titanu, který popřípadě obsahuje ještě další katalyticky aktivní komponenty.

Dosud nejdůležitější, ve velkovýrobním měřítku využívaná metoda pro snižování obsahu oxidů dusíku v odpadních plynech ze spalovacích zařízení je selektivní katalytická redukce oxidů dusíku amoniakem, přičemž se převážně používají katalyzátory na bazi oxidu titanu. Tento způsob byl původně vypracován pro zařízení vytápěná plynem nebo olejem a pro uhlím vytápěná zařízení se suchým odtahem popela. Při přenesení na topeniště s tavicí komorou, obzvláště taková, kde se popel recykluje, nastává problém, že se stopy sloučenin arsenu v uhlí ve spalínách obohatí na takovou stacionární koncentraci, že tyto katalyzátory podléhají rychlé deaktivaci (Energie Spektrum November 1986, str. 16). Dosud se musejí takto poškozené katalyzátory nahradit čerstvými.

Bylo by podstatně lepší mít k dispozici katalyzátor, který by se stykem se sloučeninami arsenu nedeaktivoval nebo by se deaktivoval pouze v nepatrné míře. Takovéto katalyzátory však dosud nejsou známy.

Úkolem předloženého vynálezu tedy je objevení katalyzátoru na bazi oxidu titanu k odstraňování oxidů dusíku z odpadních plynů, obzvláště ze spalín, který by byl resistantní vůči deaktivaci arzenem, to znamená který by kontaktem se sloučeninami arsenu nebyl deaktivován nebo byl deaktivován pouze v nepatrné míře.

Výše uvedené nevýhody byly odstraněny postupem podle předloženého vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se katalyzátor po formování a kalcinaci dodatečně impregnuje rozpuštěnou sloučeninou molybdenu a/nebo wolframu a popřípadě sloučeninou vanadu.

Překvapivě bylo při zkoumání problematiky deaktivace katalytickými jedy zjištěno, že se katalyzátory na bazi oxidu titanu stávají podstatně odolnější proti deaktivaci arzenem, který se za podmínek spalování vyskytuje převážně jako oxid arsenitý, když se po formování a kalcinaci podrobí impregnaci rozpuštěnými sloučeninami molybdenu a/nebo wolframu a popřípadě sloučeninami vanadu. Impregnace se provádí výhodně máčením, ale také jinými postupy, jako je například postřikování a podobně. Výsledek tohoto opatření je proto obzvláště překvapující, protože u dlouhou dobu známých, podle stavu techniky vyrobených, wolfram a/nebo molybden a/nebo vanad obsahujících katalyzátorů na bazi oxidu titaničitého, jaké jsou například popsány v DE-PS č. 24 58 888 a v DE-OS č. 34 38 367, tato vlastnost dosud zjištěna nebyla.

Způsob podle předloženého vynálezu je použitelný na libovolné vnější formy katalyzátoru, jako jsou tablety, pelety, kroužky, výlisky, desky nebo voštiny, vyráběné o sobě známým způsobem kalandrováním, válcováním, převrstvováním, peletováním, tabletováním, lisováním nebo vytlačováním a po formování podrobené kalcinaci a které obsahují oxid titanu využívaný pro katalytickou reakci jako hlavní komponentu buď ve svém celém objemu, nebo v části, využívané pro katalytickou reakci. Pod pojmem hlavní komponenta se rozumí vyšší hmotnostní podíl, než každé jiné katalyticky aktivní jednotlivé komponenty.

Výhodně se vyskytuje hlavní komponenta jako oxid titaničitý zcela nebo převážně v neprokrystalisované formě anatasu. Katalyzátory mohou sestávat výhradně z oxidu titanu jako katalyticky aktivní komponenty, nebo mohou obsahovat další katalyticky aktivní komponenty, jako jsou výhodně sloučeniny molybdenu a/nebo wolframu a/nebo sloučeniny vanadu. K tomu mohou obsahovat další katalyticky aktivní komponenty, mimo jiné ve formě jejich oxidů a/nebo síranů. Obzvláštní technický význam mají oxidy. Výhodné je pokud možno jemné rozptýlení těchto dalších komponent ve hmotě katalyzátoru, což se dá dosáhnout adsorpcí na oxid titaničitý nebo současným srážením směsí, nebo mícháním, hnětením nebo mletím, výhodně ve vlhkém stavu, s oxidem titaničitým nebo vhodných předstupňů. Exemplárně je toto popsáno v DE-PS č. 24 58 888.

Vedle oxidu titanu mohou katalyzátory podle vynálezu obsahovat ještě další anorganické součásti, jako je například oxid křemičitý, oxid zirkoničitý, oxid hlinitý, hliníkokřemičitany, jíla a podobně. Tyto další komponenty, které samotné nejsou katalyticky aktivní nebo jsou pouze v nepatrné míře, se mohou přimísit současným srážením při procesu výroby oxidu titanu, nebo se mohou přimísit při nejvhodnější fázi procesu, například před formováním, ve formě prášku, solu nebo gelu. Pomocí těchto látek se zlepšuje zpracovatelnost při formování a především při použití solů nebo gelů, působících jako pojivo, se zvyšují hodnoty pevnosti zformovaných těles. Popřípadě se také stabilisují nebo zesilují katalytické vlastnosti.

Pro zlepšení mechanických vlastností, hlavně pevnosti, slouží kromě toho přísady vláknitých materiálů, například skleněných, keramických, uhlíkatých a/nebo dostatečně tepelně stabilních organických vláken.

Ještě z procesu výroby oxidu titanu nebo později přidané, mohou katalyzátory obsahovat sírany, popřípadě zčásti ve formě síranu barnatého.

Způsob podle předloženého vynálezu se neomezuje ani na určitý druh výroby katalyticky aktivního oxidu titanu nebo jeho směsí s dalšími katalyticky aktivními komponentami, ani na určitý druh dalšího zpracování na zformované katalyzátory.

Při technickém procesu se vychází výhodně ze suspensione metatitanové kyseliny, která vypadává jako meziprodukt při sulfátovém postupu výroby oxidu titaničitého. Tento výchozí materiál obsahuje ještě asi 6 až 10 % hmot. kyseliny sírové, vztaženo na oxid titaničitý, která buď v materiálu zůstane, nebo se basickým promýváním částečně nebo také prakticky úplně odstraní nebo se přísadou barnaté soli převede na těžko rozpustný síran barnatý. Pokud je zapotřebí, mohou se výše uvedené další katalyticky aktivní komponenty nebo zvláštní anorganické komponenty zpracovat již při výrobě suspensione kyseliny metatitanové nebo se mohou do této suspensione přidat.

Kyselina metatitanová se může po případné filtraci vysušit, výhodně při teplotě v rozmezí 100 až 200 °C. Sušení může probíhat bez omezení na určitý způsob, například na liskách, v lopatkové sušárně, v otočné trubkové peci nebo v rozprašovací sušárně. Následující kalcinace se provádí při teplotě v rozmezí 300 až 800 °C, výhodně v rozmezí 400 až 600 °C, například na liskách, ve vířivém loži nebo v otočné trubkové peci. Doba kalcinace bývá obvykle v rozmezí 0,5 až 12 hodin, výhodně 2 až 8 hodin.

Před nebo po kalcinaci může probíhat přidavek kyseliny nebo zpracování kyselinou, jako je například kyselina dusičná, kyselina sírová, kyselina octová nebo kyselina oxalová, aby se zlepšila tvrdost a soudržnost materiálu. Všeobecně je zapotřebí kalcinovaný materiál před dalším zpracováním rozemlít.

Potom se prášek mísí nebo hněte s pomocnými látkami pro další zpracování, jako je například voda, vyšší alkoholy, methylcelulosa, polyalkylenoxidy, oleje, vosky a podobně. Na tomto místě je možno přidat také další součásti, jako jsou například další katalyticky aktivní komponenty, vlákna a podobné anorganické komponenty. Přidavek solů nebo gelů, například kyseliny křemičité nebo oxidu titanu samotného jako pojiva zlepšuje pevnost konečného produktu. Přídavné další katalyticky aktivní komponenty se výhodně přidávají v rozpuštěné formě, například jako koncentrované vodné roztoky vanadyloxalátu, amoniummetavanadátu, amoniummetawolframátu, amoniumdimolybdatu nebo amoniumheptamolybdatu.

Materiál se potom tvaruje. Vytvarovaná tělesa se potom suší v rozmezí teploty místnosti až do teploty asi 200 °C a obvyklým způsobem se kalcinují při teplotě až 650 °C.

Technický význam při snižování obsahu oxidů dusíku ve spalovacích zařízeních mají obzvláště katalyzátory ve formě voštin nebo desek.

Další popis se provádí tedy na příkladě voštinového katalyzátoru; bez toho, že by

byl vynález na tento omezen. Nový způsob je bez dalšího přenesitelný na všechny běžné formy katalyzátorů.

Z obr. 1 je patrné, že katalyzátory K1 až K3 podle stavu techniky, které se také používají ve velkovýrobním měřítku, se při kontaktu s plynem obsahujícím arzen bez výjimky silně deaktivují. Obr. 1 ale také ukazuje, že se míra deaktivace u katalyzátoru, vyrobeného způsobem podle předloženého vynálezu, drasticky snižuje.

Impregnovány jsou zformované a kalcinované katalyzátory. Tyto mohou sestávat z oxidu titanu samotného jako katalytické komponenty, nebo mohou obsahovat ještě další katalyticky aktivní komponenty, jako jsou například sloučeniny vanadu, molybdenu a wolframu, výhodně oxidy těchto sloučenin, a podobně. Impregnace se může provádět buď v jednom kroku roztokem sloučeniny molybdenu, a/nebo wolframu a popřípadě vanadu a nebo postupně roztokem sloučeniny molybdenu a/nebo roztokem sloučeniny vanadu a popřípadě roztokem sloučeniny vanadu.

Výhodně se impregnace provádí máčením v odpovídajícím roztoku, popřípadě v odpovídajících roztocích nebo s vhodnými předstupni s odpovídající koncentrací, která je dána požadovaným obsahem sloučeniny molybdenu a/nebo wolframu a popřípadě vanadu v katalyzátoru. Tento obsah je ovlivňován také dobou máčení. Účelná doba máčení činí 0,5 až 30 minut, přičemž trvání procesu máčení se udržuje tak krátké, jak je jen možno, to znamená, že může činit pouze několik sekund, když se má dosáhnout rovnoměrného nanesení. Koncentrace v katalyzátoru, vypočtená ze schopnosti přijímat kapalinu u nezpracovaného katalyzátoru a koncentrace impregnačního roztoku, se určuje všeobecně při nižších dobách máčení okolo jedné minuty a kratších. Delší doby máčení vedou všeobecně k vyšším koncentracím v katalyzátoru než je spočteno, například u roztoku heptamolybdatu amonného namísto vypočtených 7,5 % hmot. oxidu molybdenového se po pětiminutovém máčení dosáhne 10,4 % hmot. Také při kratších dobách máčení může být účelné odstranit odchylku koncentrace v hotovém katalyzátoru oproti teoreticky očekávané hodnotě tak, že se v předběžném pokusu zjistí pro speciální katalyzátor a požadovanou dobu impregnace korekční faktor.

Je výhodné, když se dodatečně impregnační nanášené molybdenové a/nebo wolframové a popřípadě vanadové komponenty rovnoměrně rozdělí v celém tělese katalyzátoru.

Tohoto se dosáhne při dobách máčení okolo jedné minuty nebo kratších. Delší doby máčení naproti tomu vedou k nerovnoměrnému rozdělení v katalyzátoru.

Impregnace se provádí na předsušených a zahřátých voštinách, jejichž teplota je v rozmezí 50 až 200 °C, výhodně 80 až 120 °C. Zahřátí impregnačního roztoku není potřebné. Naproti tomu je normálně účelné roztok chladit, aby se zamezilo koncentračním změnám odpařováním nebo změnou hustoty závislou na teplotě.

Alternativně k předebrhřívání voštin nebo dodatečně k němu se mohou voštiny evakuovat před máčením. K tomuto účelu postačuje evakuace pomocí vodní vývěvy.

Po impregnaci se nechá katalyzátor odkapat nebo se kanálky profouknou stlačeným vzduchem. Nakonec se impregnovaný katalyzátor suší při teplotě v rozmezí 20 až 200 °C. Sušení se může provádět tak, že se tělesa katalyzátoru zpracovávají v proudu vzduchu buď nejprve při nižší teplotě, výhodně v rozmezí 20 až 50 °C po dobu 4 až 16 hodin a potom při vyšší teplotě, výhodně v rozmezí 80 až 200 °C po dobu 1 až 8 hodin, nebo tak, že se zpracovávají bezprostředně při vyšších teplotách, výhodně v rozmezí 50 až 200 °C po dobu 2 až 12 hodin.

Nakonec se impregnovaný a potom vysušený katalyzátor kalcinuje při teplotě v rozmezí 300 až 800 °C, výhodně v rozmezí 400 až 600 °C.

Doba kalcinování činí 15 minut až 12 hodin, výhodně 2 až 8 hodin. Sušení a kalcin-

nování se může provádět v jednom pracovním procesu. Uváděné doby pro sušení a kalcinování nejsou ale výlučné hodnoty. Minimální doby při uváděných teplotách se řídí podle požadované zbytkové vlhkosti, popřípadě podle doby potřebné pro přeměnu vstupní formy impregnační komponenty na formu potřebnou v katalyzátoru, zatímco horní hranice je bez ohledu na ekonomickou účelnost zbytečně dlouhé doby zpracování určována počátkem tepelného katalyzátoru v důsledku růstu krystalitu, ztrátami povrchu podle BET a přeměnou anatasu na rutil. Se zřetelem na velký počet různých katalyzátorů, pro které je předložený vynález použitelný, musí se v jednotlivých případech provádět zjišťování optimálních teplot sušení a kalcinování a doby, při které se tyto procesy provádějí, což je však možno provést za nepatrných experimentálních nároků.

Při postupu podle předloženého vynálezu se impregnují tělesa katalyzátoru rozpuštěnou sloučeninou molybdenu a/nebo wolframu a popřípadě sloučeninou vanadu, výhodně sloučeninou molybdenu a obzvláště výhodně sloučeninou molybdenu a vanadu. Přímou dodatečným nanesením malého množství vanadia, například ve formě oxidu vanadičného, se dosáhne obzvláště dobré resistance vůči deaktivaci katalyzátoru arsenem.

Roztok může současně obsahovat ještě další komponenty, které se také mají nanést na katalyzátor, nebo které mají zabránit, aby se součást již v katalyzátoru přítomná při impregnaci nevyplavila.

V impregnačním roztoku se mohou používat sloučeniny molybdenu, popřípadě wolframu nebo vanadu ve formě, ve které jsou požadovány v hotovém katalyzátoru, nebo v jiné formě, která se na požadovanou formu převede při dalším zpracování, jako je sušení nebo kalcinace.

V katalyzátoru obzvláštního technického významu se vyskytují sloučeniny molybdenu, wolframu a vanadu jako oxid molybdenový, popřípadě oxid wolframový, popřípadě oxid vanadičný. Aby se tyto oxidy impregnací nanasly, je obzvláště výhodné použít roztoky dimolybdenu amonného, nebo heptamolybdenu amonného, popřípadě metawolframu amonného, popřípadě metavanadičnanu amonného nebo jejich směsi. Tyto sloučeniny je možno získat v technickém měřítku a jsou velmi dobře rozpustné ve vodě a v technicky použitelných a z hlediska hospodárnosti přijatelných rozpouštědlech, takže je možno pomocí nich dosáhnout vysokých obsahů v katalyzátoru v jednom pracovním stupni. V případě hůře rozpustných výchozích látek se musí katalyzátor podrobit několikrát popřípadě celé řadě pracovních stupňů.

Aby se zjistila koncentrace sloučenin molybdenu, wolframu nebo vanadu v impregnačním roztoku pro předpokládaný obsah těchto komponent v hotovém katalyzátoru, může se postupovat následujícím způsobem:

Nejprve se zjistí schopnost katalyzátoru pojímat kapalinu (litry kapaliny/kg katalyzátoru) tak, že se po několik hodin suší při zvýšené teplotě, například při 150 °C, zváží se, ještě horký se máčí v odsolené vodě a po odkapání se znovu zváží. Ze schopnosti pojímat kapalinu se pomocí vzorce I

$$C_L = \frac{C_K}{\alpha (1 - C_K)} \quad (I),$$

ve kterém značí

$$C_L = \frac{\text{kg MoO}_3, \text{ popřípadě } \text{WO}_3, \text{ popřípadě } \text{V}_2\text{O}_5}{\text{litr impregnačního roztoku}}$$

(koncentrace sloučeniny molybdenu, popřípadě wolframu, popřípadě vanadu, vypočteno jako MoO_3 , popřípadě WO_3 , popřípadě V_2O_5 v impregnačním roztoku),

$$C_K = \frac{\text{kg MoO}_3, \text{ popřípadě } \text{WO}_3, \text{ popřípadě } \text{V}_2\text{O}_5}{\text{kg celkové hmoty katalyzátoru}}$$

(podíl sloučeniny molybdenu, popřípadě wolframu, popřípadě vanadu, přepočteno jako MoO_3 , popřípadě WO_3 , popřípadě V_2O_5 v hotovém katalyzátoru)

$$\text{alfa} = \frac{\text{litry vody}}{\text{kg hmoty katalyzátoru před impregnací}}$$

(pojmutí vody katalyzátorem před impregnací)
vypočte koncentrace sloučeniny molybdenu, popřípadě wolframu, popřípadě vanadu, která musí být v impregnačním roztoku, aby se do katalyzátoru vneslo potřebné množství odpovídající komponenty, přepočtené jako oxid molybdenový, popřípadě oxid wolframový, popřípadě oxid vanadičný.

Obzvláště dobrá resistance vůči deaktivaci katalyzátoru arsenem se získá tehdy, když se do katalyzátoru vnese impregnací 1 až 20 % hmot., výhodně 5 až 15 % hmot. sloučeniny molybdenu, přepočteno na oxid molybdenový a vztaženo na celkovou hmotnost hotového katalyzátoru, to znamená, že katalyzátor impregnovaný rozpuštěnou sloučeninou molybdenu obsahuje po kalcinování 1 až 20 % hmot., výhodně 5 až 15 % hmot. molybdenu, počítáno jako oxid molybdenový a vztaženo na celkovou hmotu katalyzátoru. Impregnovat se může například katalyzátor, sestávající v podstatě pouze z oxidu titaničitého.

Lepší mechanickou pevnost však vykazují katalyzátory, při jejichž výrobě se přidávají sloučeniny molybdenu a/nebo wolframu, například v hnětači, takže již před impregnací obsahují alespoň 2 až 6 hmot. těchto sloučenin, přepočteno jako oxid molybdenový, popřípadě oxid wolframový. V takovýchto případech vede již impregnace, výhodně molybden, k velmi dobrým výsledkům, když se celkový obsah této sloučeniny, přepočteno na oxid molybdenový, popřípadě oxid wolframový, nastaví v hotovém katalyzátoru na 6 až 12 % hmot. Také část popřípadě obsažené sloučeniny vanadu se může přidávat již při výrobě katalyzátoru.

Ještě lepší resistance vůči deaktivaci katalyzátoru arsenem se dá dosáhnout tak, že se katalyzátor impregnovaný rozpuštěnou sloučeninou molybdenu a vanadu po kalcinování ještě dodatečně naimpregnuje 5 až 15 % hmot. molybdenu a 0,1 až 3 % hmot., výhodně 0,3

až 1,5 % hmot. vanadu, přepočteno jako oxid molybdenový a oxid vanadičný a vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

Vyšší dodatečný obsah vanadu je sice možný, ale v případě odpadních plynů obsahujících oxid siřičitý jej nelze doporučit, protože tento může potom současně ve velké míře způsobovat většinou nežádoucí přeměnu oxidu siřičitého na oxid sírový.

Způsob výroby katalyzátoru resistantního vůči deaktivaci arsenem podle předloženého vynálezu zabráňuje nedostatkům, které mohou být vyvolány pomprimováním vzduchu, uzavřeného v objemu pórů a poskytuje v krátkých impregnačních časech katalyzátory s definovaným obsahem impregnačních komponent molybdenu a/nebo wolframu a popřípadě vanadu, například ve formě jejich oxidů a/nebo síranů (odchylka od jmenovité hodnoty je všeobecně menší, než 10 %), jakož i s jejich rovnoměrným rozdělením po délce a průřezu tvarů katalyzátoru, například voštin o rozměrech 15 x 15 x 100 cm a tloušťce přepážek 1,4 mm, jak bylo dokázáno pomocí EDX (energy dispersive x-ray).

P ř í k l a d 1

Z voštinového katalyzátoru K1, který obsahuje 8 % hmot. oxidu wolframového a 0,6 % hmot. oxidu vanadičného, několik málo procent oxidu hlinitého a oxidu křemičitého jako příměsí a jako hlavní komponentu oxid titaničitý a který byl vyroben podle stavu techniky jak bylo výše popsáno, se odřízne část o délce 30 cm se 3 x 3 kanály se 6 mm světlé šířky a tloušťce stěny 1,4 mm, tato část se usuší při teplotě 150 °C a zváží. Potom se ještě teplá namočí do zcela odsolené vody a po odkapání kapaliny se znovu zváží. Vysušená voština váží 0,0912 kg a vlhká 0,1217 kg. Z rozdílu hmotností se zjistí hodnota alfa - schopnost pojímání vody - katalyzátoru 0,334 l/kg.

Pro obsah oxidu molybdenového v hotovém katalyzátoru asi 7,0 % hmot. se zjistí podle vzorce (I) potřebná koncentrace molybdenu, přepočteno jako oxid molybdenový, ve vodném impregnačním roztoku heptamolybdenanu amonného na 0,2253 kg MoO_3 /l. Voština zahřátá na teplotu 100 °C se nyní během jedné sekundy namočí do výše uvedeného předehřátého impregnačního roztoku a v něm se ponechá po dobu jedné minuty. Po odkapání se voština nejprve suší po dobu 6 hodin při teplotě 150 °C v proudu vzduchu a potom se po dobu 5 hodin v proudu vzduchu kalcinuje při teplotě 450 °C.

Kalcinovaná voština obsahuje podle rentgenové fluorescenční analýzy 7,5 % hmot. oxidu molybdenového.

P ř í k l a d 2

Použije se katalyzátor K4 o obsahu 96 % hmot. oxidu titaničitého a zbytek tvoří jíla a skleněná vlákna, vyrobený podle stavu techniky, jak je uvedeno přehledně výše, ve formě voštiny.

Pro stejný výřez katalyzátoru se podle příkladu 1 změří schopnost pojímat vodu alfa katalyzátoru. Činí zde 0,345 l/kg.

Pro obsah oxidu molybdenového v hotovém katalyzátoru asi 8,5 % hmot. se podle vzorce (I) zjistí odpovídající koncentrace molybdenu, počítáno jako oxid molybdenový 0,2693 kg MoO_3 /l a na tuto hodnotu se nastaví koncentrace impregnačního roztoku heptamolybdenanu amonného.

Impregnace a tepelné dodatečné zpracování se provádí stejně jako je uvedeno v příkladě 1.

Při rentgenové fluorescenční analýze byl zjištěn obsah oxidu molybdenového v kalcinované voštině 9,1 % hmot.

Příklad 3

Katalyzátor K5 s obsahem 86 % hmot. oxidu titaničitého a 7,7 % hmot. oxidu wolframového a zbytkem jílu a skleněných vláken, se vyrobí podle stavu techniky výše přehledně uvedeným ve formě voštin.

Jak je uvedeno v příkladě 1, připraví se stejný výřez voštiny a změří se schopnost pojímání vody katalyzátoru alfa. Činí zde 0,266 l/kg.

Pro obsah asi 7,0 % hmot. oxidu molybdenového a asi 0,7 % hmot. oxidu vanadičného v hotovém katalyzátoru se zjistí podle vzorce (I) odpovídající koncentrace molybdenu, počítáno jako oxid molybdenový, 0,283 kg MoO_3 /l a koncentrace vanadu, počítáno jako oxid vanadičný, 0,027 kg V_2O_5 /l. Pro impregnaci molybdenem se připraví roztok heptamolybdenátu amonného této koncentrace a pro impregnaci vanadem se připraví vodný roztok vanadyloxalátu, připravený z oxidu vanadičného a kyseliny oxalové, o uvedené koncentraci.

Impregnace se provádí ve dvou stupních, a sice nejprve výše uvedeným roztokem heptamolybdenanu amonného podle příkladu 1. Po vysušení a kalcinování podle příkladu 1 se voština stejným způsobem impregnuje uvedeným roztokem vanadyloxalátu. Kalcinování voštiny po impregnaci vanadem není nutné, postačí katalyzátor pouze vysušit podle příkladu 1. Podle rentgenové fluorescenční analýsy se získá hotový katalyzátor s obsahem oxidu molybdenového 7,5 % hmot. a obsahem oxidu vanadičného 0,65 % hmot.

Testování aktivity

Testování aktivity se provádělo na výřezech voštin popsanych v příkladech provedení o délce 30 cm se 3 x 3 kanálky o světlé šířce 6 mm a tloušťce stěny 1,4 mm za následujících testovacích podmínkách:

pokusná teplota	400 °C
zatížení plynem	1 Nm ³ /h
plošná rychlost AV	15 Nm ³ /m ² .h
složení plynu	100 mg As/Nm ³
	1 000 ppm obj. NO _x /95 % NO/
	1 000 ppm obj. NH ₃
	1 000 ppm obj. SO ₂
	5 % obj. O ₂
	zbytek N ₂ .

Arsen se do plynného proudu dodává pomocí teplotně řízeného odpařovače ve formě oxidu arsenitého. Vysoká koncentrace arsenu, která představuje sto až tisícínásobek typických hodnot, vyskytujících se u elektrárenských spalín, dovoluje již po krátké testovací době 10 až 50 hodin vyhodnocení chování katalyzátoru.

Byla měřena konverse oxidů dusíku na čerstvém katalyzátoru a po určitých časech kontaktu katalyzátoru s plynným proudem obsahujícím arsen. Z desetinné konverse NO_x eta byly pomocí vzorce II

$$K = -AV \cdot \ln/l - \text{eta}/ \quad (\text{II})$$

vypočteny hodnoty aktivity čerstvého katalyzátoru K_0 a hodnoty aktivity pro arsenem poškozený katalyzátor v určitém časovém okamžiku K_t jakož i relativní zbytkové aktivity $a = K_t/K_0$. Výsledky jsou uvedeny na obr. 1, 2, 3 a 5, které udávají závislost $a = f(t)$. Obr. 4 představuje zbytkovou aktivitu a jako funkci obsahu oxidu molybdenového ve hmotnostních procentech, naneseného impregnací, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

Obr. 1 ukazuje rychlou desaktivaci K1 až K3 až na nepatrné hodnoty zbytkové aktivity katalyzátorů 0,25 až 0,4 a naproti tomu srovnání s vysokou zbytkovou aktivitou 0,7 katalyzátoru K1, impregnovaného podle předloženého vynálezu 7,5 % hmot. oxidu molybdenového, který je označen jako A. Katalyzátory K1 až K3 mají následující obsahy katalyticky aktivních komponent:

K1	85 % hmot. TiO_2 8 % hmot. WO_3 0,5 % hmot. V_2O_5 zbytek skleněná vlákna
K2	85,5 % hmot. TiO_2 7,9 % hmot. WO_3 zbytek skleněná vlákna
K3	74,5 % hmot. TiO_2 12,3 % hmot. SiO_2 7,4 % hmot. WO_3 0,7 % hmot. V_2O_5 zbytek skleněná vlákna.

Katalyzátory K1, K2 a K3 byly vyrobeny podle stavu techniky, jak je popsáno výše.

Obr. 2 ukazuje desaktivaci katalyzátoru K4, který jako aktivní složku (katalytickou látku) obsahuje pouze oxid titaničitý, až na hodnotu a rovnou 0,3 a naproti tomu nepatrný úbytek aktivity katalyzátoru K4 po impregnaci 9,1 % hmot. oxidu molybdenového, označeného B1, kde hodnota a činí 0,82.

Obr. 3 ukazuje pro katalyzátor K4 vliv různě vysokého obsahu oxidu molybdenového, naneseného impregnací, a sice 2,85; 4,30; 5,90; 8,84; 9,09 a 13,56 % hmot., na resistenci tohoto katalyzátoru vůči desaktivaci arsenem. Uvedené katalyzátory jsou na obrázku označeny jako B1, B2, B3, B4, B5 a B6.

Obr. 4 zahrnuje výsledky z obr. 3 nanesením zbytkové aktivity a testovaných vzorků proti koncentraci oxidu molybdenového nanesené impregnací. Je zde zřetelně patrné, že maximum zbytkové aktivity se dosahuje při obsahu oxidu molybdenového okolo 9 % hmot.

to znamená, že se pro tento katalyzátor K4 dosáhne optimální resistance vůči deaktivaci arsenem při tomto obsahu oxidu molybdenového, naneseného impregnací.

Obr. 5 ukazuje chování následujících katalyzátorů vůči arsenu:

- (1) katalyzátor K5 neimpregnovaný
chemické složení viz příklad 3;
obsah 7,7 % hmot. oxidu wolframového byl zahněten před vytlačováním;
impregnace katalyzátoru se neprováděla
- (2) katalyzátor K4 impregnovaný 7,7 % hmot. oxidu wolframového
chemické složení viz příklad 2;
dodatečně se provedla impregnace 7,7 % hmot. oxidu wolframového
- (3) katalyzátor K5 impregnovaný 9,3 % hmot. oxidu molybdenového
chemické složení viz příklad 3;
dodatečně se provedla impregnace 9,3 % hmot. oxidu molybdenového
- (4) katalyzátor K5 impregnovaný 7,5 % hmot. oxidu molybdenového a 0,6 % hmot. oxidu vanadičného
chemické složení viz příklad 3;
dodatečně se provedla impregnace 7,5 % hmot. oxidu molybdenového a 0,6 % hmot. oxidu vanadičného.

Je zřetelné,

- že impregnace katalyzátoru K4 wolframovou komponentou (viz křivka /2/) ve srovnání s katalyzátorem se stejným množstvím oxidu wolframového dříve zahněteného označeného jako katalyzátor K5 (viz křivka /1/) také zlepšuje resistenci oxidu titaničitěho vůči deaktivaci arsenem, i když poněkud s menší účinností, než při použití molybdenové komponenty (srovnej s obr. 3);
- že dodatečná impregnace molybdenovou komponentou (viz křivka /3/) podstatně zlepšuje neimpregnovaný katalyzátor K5 již obsahující oxid wolframový (viz křivka /1/);
- že ještě dodatečná impregnace katalyzátoru K5, který je již impregnován 7,5 % hmot. oxidu molybdenového, malým množstvím vanadové komponenty, vede k dalšímu zlepšení (viz křivka /4/). Toto chování překvapuje obzvláště, protože v dalších experimentech bylo zjištěno, že katalyzátor K4, impregnovaný pouze 0,5 % hmot. oxidu vanadičného, je ještě silněji deaktivován, než katalyzátor K4 samotný ($\alpha = 0,27$ oproti $\alpha = 0,3$). Impregnace způsobem podle vynálezu provedená pouze jednou vanadovou komponentou zůstává tedy bez úspěchu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1.

Způsob výroby katalyzátoru k odstraňování oxidů dusíku z odpadních plynů, resistantního vůči deaktivaci arsenem, na bázi oxidu titanu, který ještě dále popřípadě obsahuje další katalyticky aktivní komponenty a/nebo pojiva,

vyznačující se tím, že se katalyzátor po formování a kalcinování dodatečně impregnuje rozpuštěnou sloučeninou molybdenu a/nebo wolframu a popřípadě sloučeninou vanadu a potom se kalcinuje při teplotě v rozmezí 300 až 800 °C.

2.

Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se impregnace provádí v jednom kroku roztokem sloučeniny molybdenu a/nebo wolframu a popřípadě roztokem sloučeniny vanadu.

3.

Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se impregnace provádí po sobě roztokem sloučeniny molybdenu a/nebo sloučeniny wolframu a popřípadě roztokem sloučeniny vanadu.

4.

Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že katalyzátor, impregnovaný rozpustnou sloučeninou molybdenu, obsahuje po kalcinaci dodatečně 1 až 20 % hmot. molybdenu, počítáno jako oxid molybdenový a vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

5.

Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že katalyzátor, impregnovaný rozpustnými sloučeninami molybdenu a vanadu, obsahuje po kalcinaci dodatečně 5 až 15 % hmot. molybdenu a 0,1 až 3 % hmot. vanadu, počítáno jako oxid molybdenový a oxid vanadičný a vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

6.

Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že se impregnovaný katalyzátor suší při teplotě v rozmezí 20 až 200 °C.

7.

Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se impregnovaný a potom usušený katalyzátor kalcinuje při teplotě v rozmezí 400 až 600 °C.

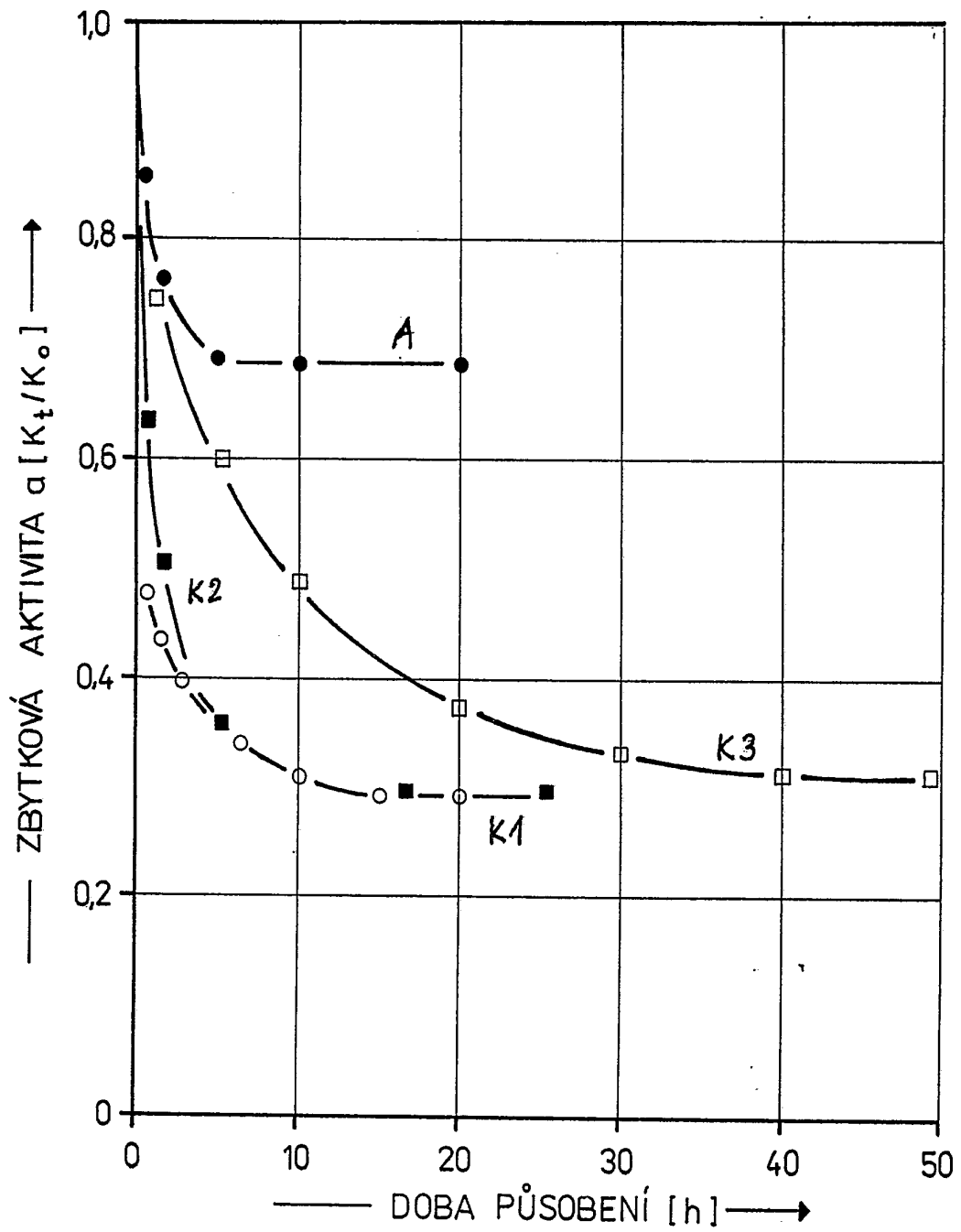
8.

Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že impregnovaný katalyzátor je ve tvaru voštiny.

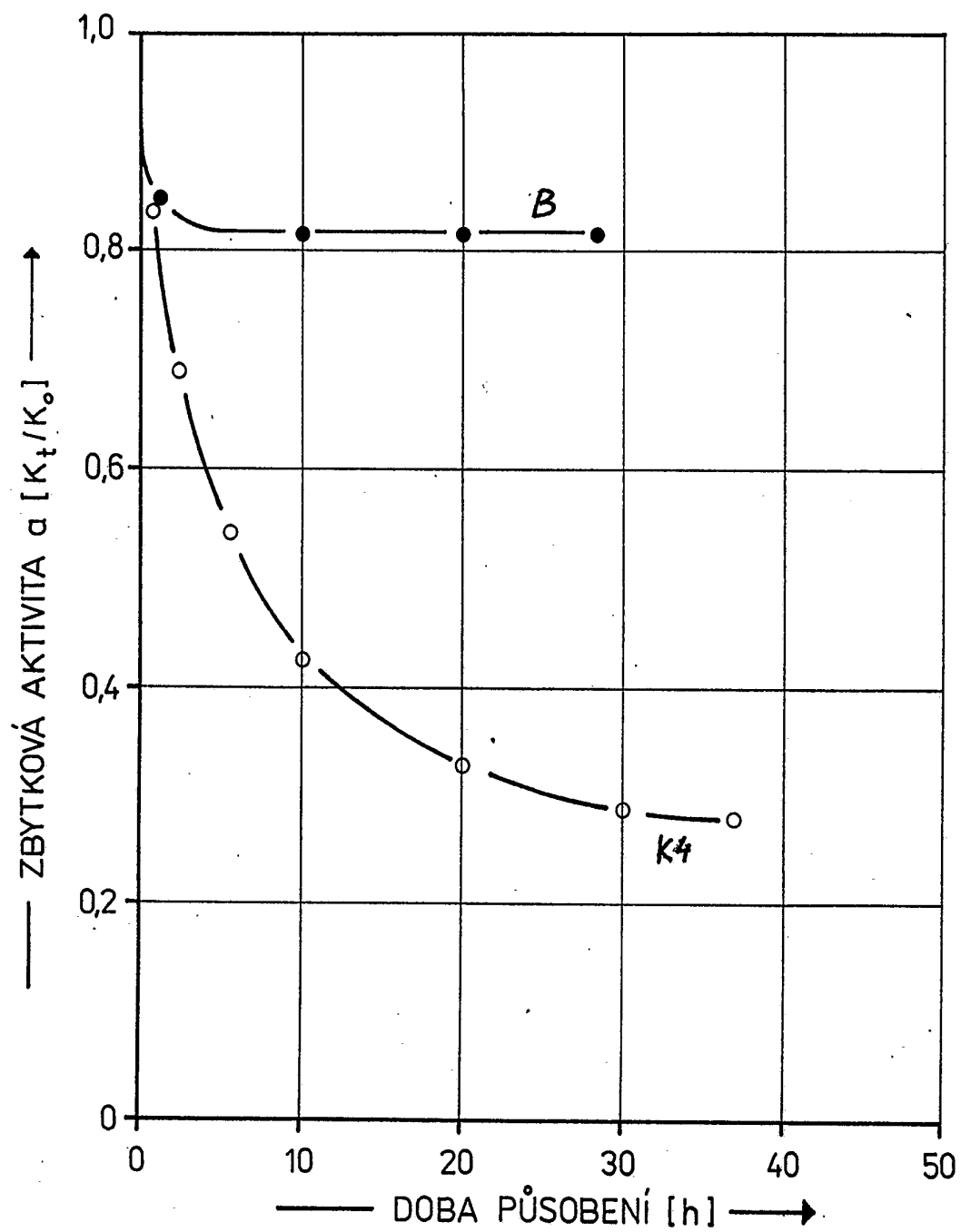
9.

Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že impregnovaný katalyzátor je ve tvaru desky.

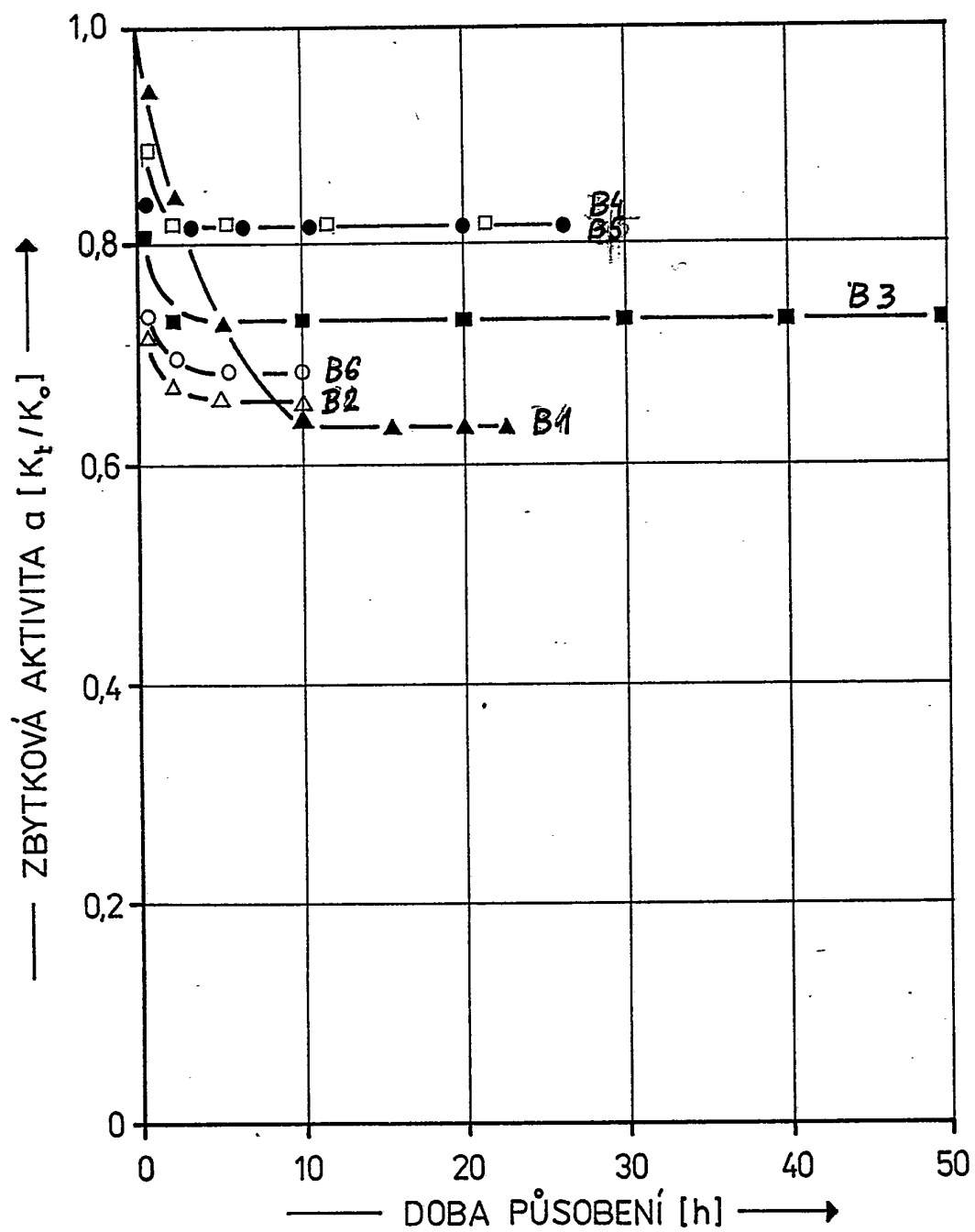
OBR.1

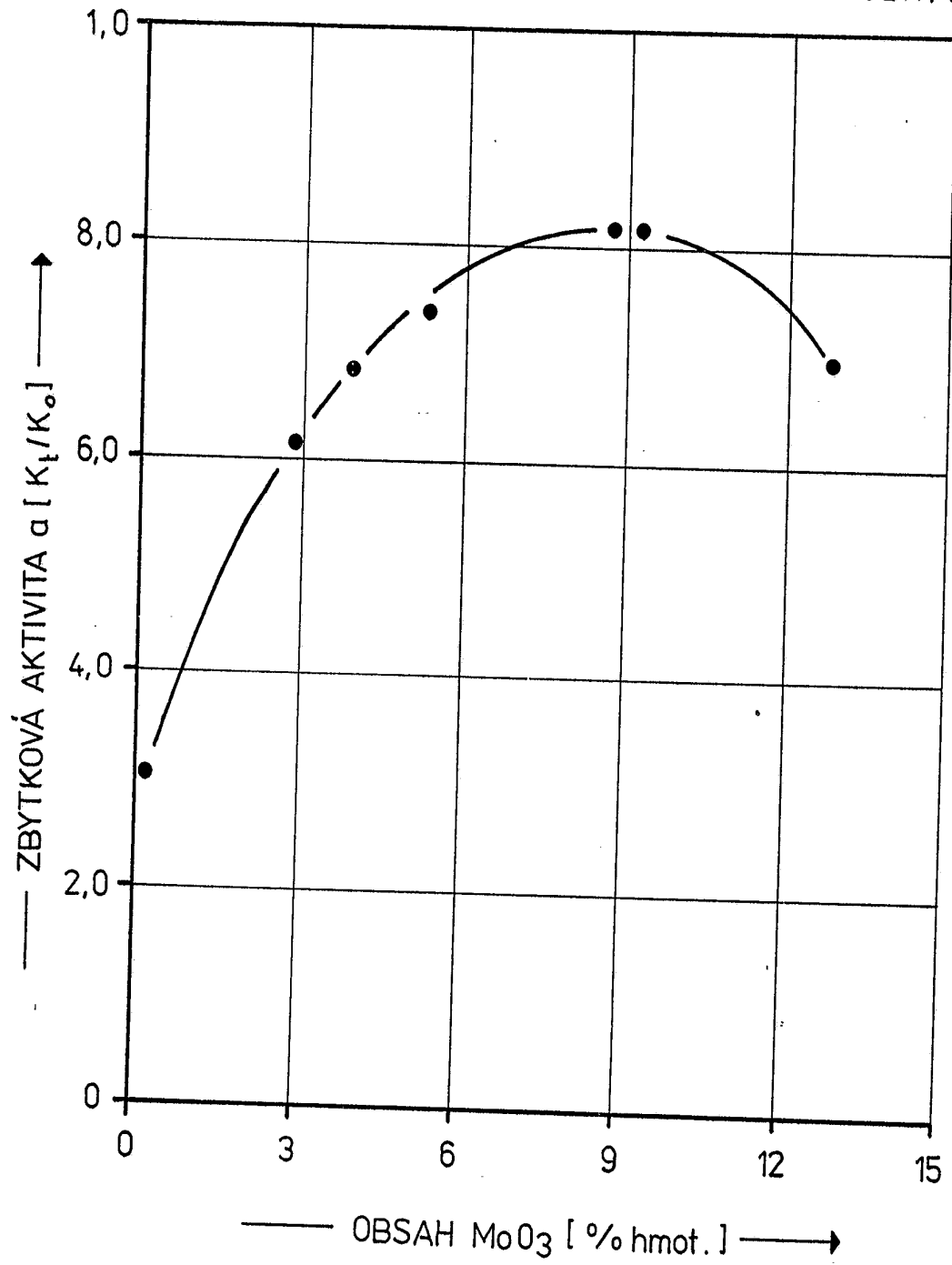


OBR.2



OBR. 3





OBR. 5

