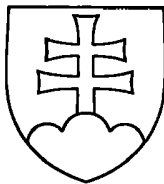


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU**

- (22) Dátum podania: 03.05.95
(31) Číslo prioritnej prihlášky: P 44 18 869.2
(32) Dátum priority: 30.05.94
(33) Krajina priority: DE
(40) Dátum zverejnenia: 04.06.97
(86) Číslo PCT: PCT/DE95/00584, 03.05.95

(21) Číslo dokumentu:

1520-96

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶ :

**B 01D 53/86,
B 01J 23/28**

(71) Prihlasovateľ: Siemens Aktiengesellschaft, München, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Hums Erich, Hessdorf, DE;
Spitznagel Günther, Erlangen, DE;
Hüttenhofer Klaus, Heroldsberg, DE;
Fischer Peter, Ködnitz-Kauerndorf, DE;
Neufert Ronald, Michelau, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Katalyzátor na zníženie množstva oxidov dusíka v prúdiacich médiách a spôsob jeho výroby**
(57) Anotácia:

SCR-katalyzátor na báze titánu, molybdénu a vanádu ukazuje ako zvláštnosť, že jeho katalytická aktivita je oveľa nižšia ako aktivita katalyzátora, ktorý obsahuje volfrám. Tento nedostatok sa až doteraz vyrovnával porovnateľne veľkým objemom katalyzátora. Oproti doteraz bežnej praxi obsahu molybdénu asi 10 až 12 % hmotn., navrhuje riešenie, aby v katalyzátore (18 a 24) bol podiel molybdénu vo forme trioxidu molybdénového MoO₃ asi 0,01 až 5 % hmotn., výhodne 1,5 až 4 % hmotn., vzťahnuté na hmotnosť hmoty (M') katalyzátora. Týmto spôsobom sa môže takýmto katalyzátorom, ktorý obsahuje molybdén, dosiahnuť katalytická aktivita, ktorá je porovnateľná s aktivitou katalyzátora, ktorý obsahuje volfrám. Riešenie je použiteľné pri všetkých katalyzátoroch na zníženie množstva oxidov dusíka, pri ktorých je súčasne prítomné redukčné činidlo, teda najmä pri doskových katalyzátoroch a voštinových katalyzátoroch.

Katalyzátor na zníženie množstva oxidov dusíka v prúdiacich médiách a spôsob jeho výroby

Oblasť techniky

Vynález sa týka katalyzátora na zníženie množstva oxidov dusíka v prúdiacom médiu, ako napríklad v odpadnom plyne alebo dymovom plyne spaľovacieho zariadenia, a spôsobu výroby takého katalyzátora.

Doterajší stav techniky

Na základe toho, že oxidy dusíka v odpadnom plyne spaľovacieho zariadenia majú preukázateľne škodlivý účinok na životné prostredie, vyvinula sa technológia, ktorá má za cieľ odbúrať katalyticky oxidy dusíka. Pri tom sa presadil tak-zvaný spôsob selektívnej katalytickej redukcie (spôsob SCR), pri ktorom sa oxidy dusíka spolu s vhodným redukčným činidlom, najčastejšie amoniakom NH_3 , privedú do kontaktu s takzvaným DeNO_x -katalyzátorom a katalyticky sa premenia na dusík a vodu, ktoré sú pre životné prostredie nezávadné.

V DE-PS 24 58 888 (=US PS 4,085,193) sú okrem iného zverejnené aj DeNO_x -katalyzátory, ktoré vedľa titánu obsahujú ako hlavnú súčasť vanád a molybdén. Ukázalo sa, že katalyzátor, ktorý obsahuje molybdén, nedosahuje katalytickú aktivitu katalyzátora, ktorý obsahuje wolfrám. Tento nedostatok aktivity sa môže teraz vyrovnáť len väčším objemom katalyzátora, ktorý obsahuje molybdén.

Ďalej sa ukázalo, že zmes zložiek katalyzátora,

vyrobená ako obzvlášť výhodná v DE-PS 24 58 888, vedie k tomu, že sa katalyzátor veľmi rýchlo otrávi prchavými ťažkými kovmi a zlúčeninami ťažkých kovov, ktoré sú obsiahnuté v odpadnom plyne, ktorý sa má zbaviť oxidov dusíka. Pomocou tejto "aktívnej zmesi" sa vylúči chemicky stabilizovaný a/alebo predkalcinovaný dioxid titaničitý TiO_2 podľa definície ako východzia látka katalyzátorov, pretože sa podľa US-PS 4,085 193 týmto nemôže dosiahnuť žiadna postačujúca katalytická aktivita (US-PS 4,085 193, stípec 3, riadky 59 ff).

V US-PS 4,952 548 je zverejnený katalyzátor na zníženie obsahu oxidov dusíka, ktorý obsahuje ako prvú zložku oxid titaničitý, ako druhú zložku oxid molybdénový MoO_3 a/alebo oxid wolfrámový WO_3 a ako tretiu zložku oxid vanádu alebo síran vanádu. Pre obsah druhej zložky je uvádzaná ako dolná medza 3% atóm. Pri molekulárnej hmotnosti 144g MoO_3 a 96g TiO_2 je teda podiel MoO_3 pre dolnú medzu asi okolo 5% hmot. Teraz sa pre obsah molybdénu takéhoto katalyzátora ukázal byť najvýhodnejším obsah asi 10 až 12% hmot., počítané na MoO_3 . Ukázalo sa, že katalytická aktivita katalyzátora na báze titán-molybdén-vanádu s atomárnymi pomermi uvedenými v US-PS 4,952 548 je katalytická aktivita rovnako tak predovšetkým menšia ako katalytická aktivita predávaného katalyzátora na báze titán-wolfrám-vanádu.

DE-OS 35 31 810 je známy materiál katalyzátora na redukciu oxidov dusíka, ktorý sa vyrobí aktívnym krokom mletia oxidu titaničitého v kalcinovanej anatásovej modifikácii za prímiešania oxidu vanádu a prípadne oxidu molybdénu. Pri čiastočnej substitúcii fos-

forom je prítomné množstvo aktívnych zložiek oxidu vanádu a oxidu molybdénu menšie ako 1% atóm., vztiahnuté na titán. Katalytická aktivita sa pritom docieľa nielen zmiešavaním látok, ale aj procesom mletia, pri ktorom vznikne katalyticky účinná zlúčenina, ktorá sa líši od čistej zmesi.

Rovnako z EP-PS 0 313 755 je známy katalyzátor, obsahujúci molybdén a vanád na báze oxidu titaničitého na odstraňovanie oxidov dusíka. Obsah molybdénu a vanádu, získaný impregnáciou katalyzátora rozpustenou zlúčeninou molybdénu a vanádu, počítané ako MoO_3 , a V_2O_5 , je 5 až 15% hmot. prípadne 0,1 až 3,0% hmot.

Na výrobu takýchto Ti/Mo/V-katalyzátorov je ďalej známe z EP.OS 0 360 548, že sa k hmote, ktorá sa dá miesiť, pridáva amoniummolybdát a amoniumvanadát s kyselinou metatitaničitou vo vode, táto hmota sa granuluje, suší, kalcínuje pri 550°C a rozomelie na prášok. Takto získaný prášok sa spracuje s vodou na suspenziu, do ktorej sa na povlieknutie ponorí kovový nosič. Nakoniec sa znovu kalcínuje pri 500°C .

Pre to je ďalej v DE-OS 28 46 476 popísané, že na výrobu zlinovaného produktu, obsahujúceho dioxid titaničitý, na kryštalické odstránenie škodlivín, sa dioxid titaničitý s amoniumvanadátom a amoniummolybdátom primiešava priamo k vodnej suspenzii a miesi sa. Vzniknutá zmes sa usuší, práškuje a predkalcínuje, pričom predkalcinácia slúži na vylúčenie oxidu molybdénu na práškový dioxid titaničitý, aby sa dosiahlo dobrej účinnosti. Potom sa predkalcinovaný materiál doplní opäť vodou a miesi sa, aby sa získala viskózna

hmota. Táto hmota sa potom formuje na požadované štruktúry a nakoniec kalcínuje.

Podstata vynálezu

Vynález si kladie za základnú úlohu uviesť katalyzátor na zníženie obsahu oxidov dusíka v prúdiacom médiu, ktorý obsahuje titán, molybdén a vanád a ktorého katalytická aktivita dosahuje katalytickú aktivitu porovnateľného katalyzátora obsahujúceho wolfrám. Ďalej je základnou úlohou vynálezu, uviesť spôsob výroby takéhoto katalyzátora.

Čo sa týka katalyzátora je táto úloha vyriešená podľa vynálezu katalyzátorom na zníženie obsahu oxidov dusíka v prúdiacom médiu s hmotou katalyzátora, ktorá obsahuje titán, molybdén a vanád vo forme ich oxidov, pričom podiel trioxidu molybdénového MoO_3 je asi 0,01 až 5% hmot., s výhodou asi 1,5 až 4% hmot. a podiel pentoxidu vanadičného V_2O_5 asi 0,01 až 5% hmot., s výhodou 0,5 až 2% hmot., vzťahnuté na hmotnosť hmoty katalyzátora, a pričom titán je obsiahnutý vo forme stabilizovaného dioxidu titaničitého TiO_2 typu anatasu.

Čo sa týka spôsobu, je táto úloha podľa vynálezu vyriešená tým, že sa dioxid titaničitý doplní dispergačným činidlom, ako napríklad vodou, na hmotu, ktorá sa má miesiť. K tejto hmote sa pridalí vo vode rozpustné zlúčeniny molybdénu a vanádu, rovnako tak ako prípadne ďalšie pomocné látky, pričom sa hmota miesi ďalej na hmotu katalyzátora, potom sa nosič povliekne

hmotou katalyzátora alebo sa z formovacej hmoty katalyzátora vylisuje pretlačovaním voštinové teleso alebo sa hmota katalyzátora granuluje na zrná granulátu alebo sa peletuje na pelety, potom sa povlieknutý nosič, prípadne voštinové teleso prípadne zrná granulátu prípadne pelety usušia a pri teplote 400 až 700°C, s výhodou 500 až 600°C, niekoľko hodín, s výhodou 2 až 4 hodiny kalcinujú.

Týmto spôsobom vyrobený katalyzátor na zníženie obsahu oxidov dusíka, obsahujúci molybdén, má obzvlášť vysokú katalytickú aktivitu. Tento účinok sa prekvapivo okrem iného dosiahne tým, že obsah molybdénu bude obzvlášť nízky. Ďalej sa prekvapivo ukázalo, že katalyzátor podľa vynálezu s rovnakou katalytickou aktivitou ako katalyzátor, obsahujúci wolfrám, je ďalej ďaleko odolnejší proti otráveniu oxidom arzénom a z tohoto dôvodu sa môže používať najmä výhodne v elektrárenských zariadeniach za ohniskom taviacej komory. Pod pojmom chemicky stabilizovaného dioxidu titaničitého sa pritom rozumie taký dioxid titaničitý, ktorý pri analýze pomocou rentgenovej difraktometrie ukazuje odrazy rentgenového žiarenia špecifické pre mriežku dioxidu titaničitého. Takýto stabilizovaný dioxid titaničitý sa získa napríklad ako konečný produkt pri sulfátovom spôsobe.

S ohľadom na štruktúru povrchu katalyzátora, vybudovaného v podstate na báze dioxidu titaničitého je výhodné, keď podiel dioxidu titaničitého typu rutila je menší ako 5% hmot., s výhodou menší ako 1% hmot., vztiahnuté na celkové množstvo dioxidu titaničitého TiO_2 . Pomocou dioxidu titaničitého typu anatasu sa

dosiahne veľký špecifický povrch a vysoká aktivita jednoduchým spôsobom, naproti tomu čo dioxid titaničitý typu rutila má s ohľadom na rozdielnu kryštalovú mriežku menší špecifický povrch.

Katalyzátor môže mať jednu alebo niekoľko ďalej uvedených vlastností, ktoré pôsobia to, že katalyzátor je obzvlášť rezistentný voči otrave arzénom a zlúčeninám arzenu s kyslíkom. Je možné upraviť spôsob tak, aby sa množstvo nečistôt v dioxide titaničitom, ktorými je sodík Na, draslík K, a železo Fe, zvolilo menšie ako 500 ppm, s výhodou menšie ako 100 ppm. Okrem toho môže byť podiel fosforu P v dioxide titaničitom menší ako 0,5% hmot., s výhodou menší ako 0,2% hmot. Okrem toho môže byť podiel síry, počítané ako sulfát SO_4 , v dioxide titaničitom medzi 0 až 3% hmot., s výhodou asi 1 až 2 % hmot.

Povrchová štruktúra, výhodná pre katalytickú reakciu oxidov dusíka, sa môže dosiahnuť, keď špecifický povrch dioxidu titaničitého TiO_2 je medzi 40 až 180 m^2/g , s výhodou medzi 70 až 130 m^2/g .

Prehľad obrázkov na výkresoch

Príklady uskutočnenia vynálezu sú bližšie vysvetlené pomocou výkresov, kde ukazuje

obr. 1 katalytickú aktivitu k hmoty katalyzátora v závislosti na obsahu trioxidu molybdénového pre rôzne obsahy pentoxidu vanadičného;

obr. 2 schématické znázornenie spaľovacieho za-

riadenia s recirkuláciou popoľa; a

obr. 3 blokový diagram výrobného procesu katalyzátora.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Na obr. 1 je katalytická aktivita k , uvedená v Nm/h (normový meter na hodinu), hmota katalyzátora v závislosti na obsahu trioxidu molybdénového, uvedené v % hmot. MoO_3 , pre rôzne obsahy pentoxidu vanadičitého V_2O_5 . Je možné poznať, že maximum katalytickej aktivity sa dosiahne už pri obsahu trioxidu molybdénovom asi 2 % hmot., vzťahnuté na hmotnosť hmoty katalyzátora. Katalytická aktivita hmoty katalyzátora je pritom určovaná menej obsahom pentoxidu vanadičitého, ktorý je podľa znázornených čiar 1, 2, 3 a 4 % hmot., skôr je ale určovaná pomerne malým obsahom trioxidu molybdénovému MoO_3 .

Katalyzátory na zníženie obsahu oxidov dusíka, ktoré boli vzťahnuté na meranie k dátam uvedeným na obr. 2, boli v podstate vyrobené podľa obr. 3.

Ako východzí produkt pre spôsobový krok 2 sa volí chemicky stabilizovaný dioxid titaničitý typu anatasu, pričom podiel rutilu je menší ako 5 % hmot., výhodne menší ako 1 % hmot.. Ďalej podiel nečistôt sodíka, prítomného ako oxid sodný Na_2O , draslíka, prítomného ako oxid draselný K_2O a železa Fe teraz pri oxide asi 0,2 % hmot. alebo menší. Podiel síry, prítomnej ako síran SO_4 , je medzi 0 až 3 % hmot., s výhodou asi 1 až 2 % hmot..

Dioxid titaničitý sa behom spôsobového kroku 2 doplňuje vodou, aby sa získala hmota, ktorá sa dá miesiť, ktorá sa opäť doplňuje pri spôsobovom kroku 4 v závislosti na zamýšľaných koncentráciách zlúčeninami molybdénu a vanádu, ako napríklad amóniumheptamolybdátom a amóniummetavanadátom, rozpustnými vo vode, na hmotu M. Táto hmota M sa miesi.

Po nastavení požadovaných obsahov vody v hmote M sa k tejto hmote M pridávajú pri spôsobovom kroku 6, na zvýšenie mechanickej pevnosti anorganické minerály, ako napríklad hliny a/alebo vláknitý materiál, ako napríklad sklenené vlákna. Ďalej sa do miesiacej hmoty môžu pridávať pri rovnakom spôsobovom kroku 6 ďalšie prísady, ako napríklad filmotvorné pomocné prostriedky, dispergačné pomocné prostriedky, zahusťovadlá a podobne. Takto získaná hmota sa miesi ďalej na hmotu M' katalyzátora.

Pri spôsobových krokoch 8, 10, 12 sa táto hmota M' katalyzátora naniesie valcom na nosič, ako napríklad na ťahokov, prípadne sa extruduje na voštinové teleso 20 prípadne sa formuje na granulát alebo pelety.

Po ukončení formovania hmoty M' katalyzátora sa všetky vyrobené formy (dosky, voštiny, granulát, pelety) sušia v spôsobovom kroku 14, ktorý je spoločný pre všetky vyrobené formy a potom sa pri spôsobovom kroku 16, ktorý je spoločný pre všetky vyrobené formy, kalcínuje pri teplote asi 500°C počas niekoľkých hodín (asi 2 až 4 hodiny). V dôsledku tejto relatívne nízkej kalcinačnej teploty sa zabráni tvorbe pórov, takže sa vytvorí štruktúra hmoty M' katalyzátora s

porovnateľne veľkým špecifickým povrchom.

Povlieknuté nosiče 26 sa vstavajú do článkovej skrine 28, napríklad zastrčia, čím sa vytvorí doskový katalyzátor.

Alternatívne ku kovovému nosiču a navalcovaniu hmoty M' katalyzátora by bolo tiež možné, impregnovat nosič, ako napríklad trioxid hlinitý, dioxid zirkoničitý, cordierit alebo podobne, hmotou M' katalyzátora, ktorá sa skladá z vody, dioxidu titaničitého, amóniumheptamolybdátu a amóniumvanadátu, suspendovanej vo vode. Amónne zlúčeniny molybdénu a vanádu sa premenia pri kalcinácii na oxidické zlúčeniny, ako napríklad MoO_3 a V_2O_5 .

V spaľovacom zariadení 26, znázornenom schématicky na obr. 2, je možné rozoznať kotol 28, ohnisko s vyvíjačom 30 pary, umiestneným za ním. Ku kotlu 28 je na boku vstupu pripojené vedenie 32 na privádzanie uhlia a vedenie 34 na odvádzanie popoľa. Na boku výstupu je vidieť odťahové vedenie 36 na strusku. Dymový plyn, ktorý sa vytvára v kotli 28 pri spaľovaní uhlia, odovzdáva najväčšiu časť svojej tepelnej energie vyvíjaču 30 pary tu ďalej neznázornenému médiu na prenos tepla, ako napríklad vode, a potom prúdi do DeNO_x -reaktoru 38. V tomto DeNO_x -reaktore 38 sú doskové a/alebo voštinové katalyzátory 10, prípadne 20 s vyššie popísanou hmotou M' katalyzátora. Skôr ako sa dymový plyn dostane do styku s voštinovými alebo doskovými katalyzátormi 20, prípadne 18, privedie sa do neho potrebné redukčné činidlo na selektívnu redukciu oxidov dusíka, obsiahnutých v dymovom plyne, tu NH_3 ,

cez vedenie 40 na prívod amoniaku. Stykom oxidov dusíka a amoniaku na katalyzátore zreagujú obidva tieto adukty katalyticky na dusík a vodu. V pripojení k DeNO_x-reaktoru 30 prúdi teraz dymový plyn, zbavený čo najviac oxidov dusíka, predohrievačom 42 vzduchu, filtračným zariadením 42 a komínom. Prach, odlúčený vo filtračnom zariadení 44 z dymového plynu sa vracia cez vedenie 34 na recirkuláciu popoľa do kotla 28.

Následkom tu usporiadanej recirkulácie popoľa a použitia uhlia ako paliva má dymový plyn vznikajúci pri spaľovaní tiež nie nezanedbateľný podiel prchavých zlúčenín ťažkých kovov. Hlavne sú to zlúčeniny kyslíka s olovom, selénom, arzénom, kadmíom a zinkom. Tieto zlúčeniny sa tiež zrážajú na katalyticky aktívnych povrchoch katalyzátorov 18, 20 v DeNO_x-reaktoru 38 a môžu tam otráviť hmotu M katalyzátora a tým ju deaktivovať. Na základe vyššie uvedených vlastností hmoty M katalyzátora dochádza v predloženom prípade obzvlášť pomaly k deaktivácii a otrave katalyzátorov 18, 20 v DeNO_x-reaktore 38.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Katalyzátor (18, 20, 22, 24) na zníženie množstva oxidov dusíka v prúdiacich médiách s hmotou (M') katalyzátora, ktorá obsahuje titán, molybdén a vanád vo forme ich oxidov, pričom podiel trioxidu molybdénového MoO_3 je asi 0,01 až 5 % hmot., s výhodou asi 1,5 až 4 % hmot., a podiel pentoxidu vanadičitého V_2O_5 asi 0,01 až 5 % hmot., s výhodou 0,5 až 2,0 % hmot., vzťahnuté na hmotnosť hmoty (M') katalyzátora a titán je obsiahnutý vo forme stabilizovaného dioxidu titaničitého typu anatasu.

2. Katalyzátor (18, 20, 22, 24) podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že podiel dioxidu titaničitého TiO_2 typu rutila je menší ako 5 % hmot., s výhodou menší ako 1 % hmot., vzťahnuté na celkové množstvo dioxidu titaničitého TiO_2 .

3. Katalyzátor (18, 20, 22, 24) podľa jedného z nárokov 1 až 2 , v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že nečistoty dioxidu titaničitého, sodík Na, draslík K a železo Fe, sú obsiahnuté v množstve menšom ako 500 ppm, s výhodou menšom ako 100 ppm.

4. Katalyzátor (18, 20, 22, 24) podľa jedného z nárokov 1 až 3 , v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že podiel fosforu P v dioxide titaničitom TiO_2 je menší ako 0,5 % hmot., s výhodou menší ako 0,2 % hmot..

5. Katalyzátor (18, 20, 22, 24) podľa jedného z nárokov 1 až 4 , v y z n a č u j ú c i s a t ý m ,

že podiel síry, počítané ako síran SO_4 , v dioxide titaničitom je medzi 0 až 3 % hmot., s výhodou medzi 1 až 3 % hmot..

6. Katalyzátor (18, 20, 22, 24) podľa jedného z nárokov 1 až 5, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že špecifický povrch dioxidu titaničitého TiO_2 je medzi 40 až 180 m^2/g , s výhodou medzi 70 až 130 m^2/g .

7. Spôsob výroby katalyzátora podľa jedného z nárokov 1 až 6, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa

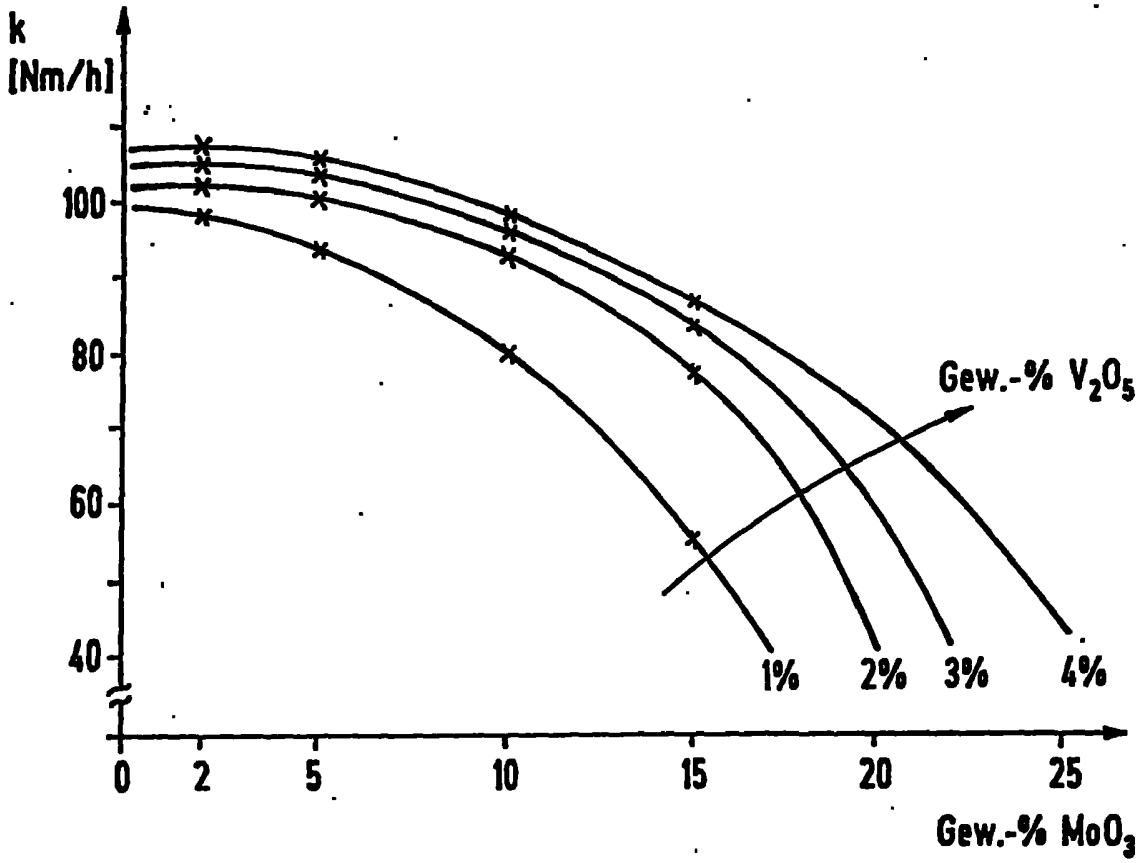
a) chemicky stabilizovaný dioxid titaničitý TiO_2 typu anatasu doplní dispergačným činidlom, ako napríklad vodou, na hmotu, ktorá sa dá miesiť,

b) k tejto hmote sa pridajú zlúčeniny molybdénu a vanádu, rozpustné vo vode, ako aj prípadne ďalšie pomocné látky, pričom sa hmota miesi ďalej na hmotu (M') katalyzátora,

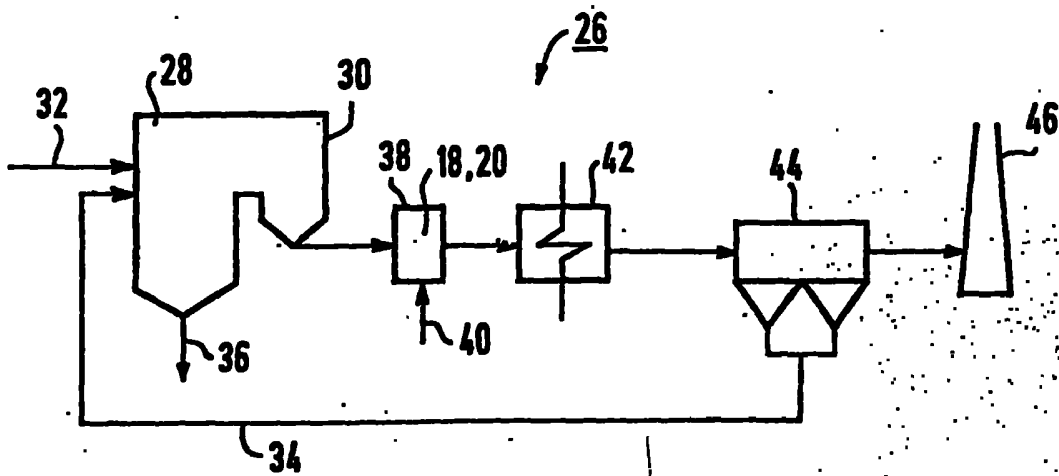
c) potom sa nosič povlečie hmotou (M') katalyzátora alebo sa z hmoty (M') katalyzátora lisujú vytlačovaním voštinové telesá alebo sa hmota (M') katalyzátora granuluje na zrná granulátu alebo sa peletuje na pelety, a

d) povlečený nosič, prípadne voštinové teleso, prípadne zrná granulátu, prípadne pelety sa usušia a kalcinujú pri teplote 400 až 700 °C, s výhodou 500 až 600 °C, počas niekoľkých hodín, s výhodou 2 až 4 hodiny.

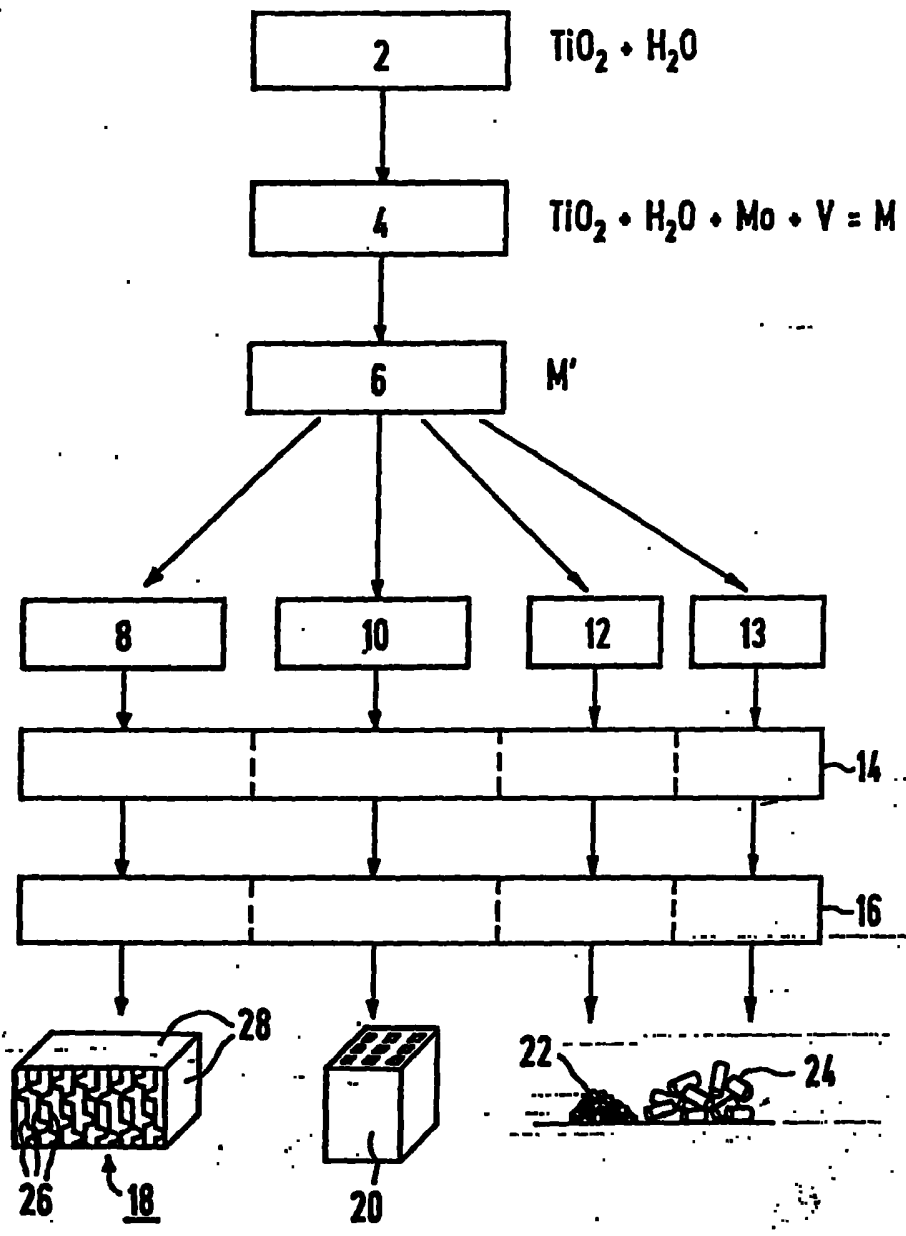
1/2



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3