



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 265 564 A5

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

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP B 01 J / 307 659 1	(22)	05.10.87	(44)	08.03.89
(31)	P3634335.8	(32)	08.10.86	(33)	DE

(71)	siehe (73)
(72)	Hums, Erich, Dr. rer. nat., DE
(73)	Siemens AG, 8000 München 2, DE
(74)	Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) **Katalysatormaterial zur Minderung der Stickoxide in Rauchgasen**

(55) Katalysatormaterial, Titanoxid, hydrothermal, Vanadiumoxid, Manlaktivierung, Molybdänkomponente, Temperaturbehandlung, Minderung, Stickoxid, Rauchgas

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Katalysatormaterial zur Stickoxidminderung in Rauchgasen, bestehend aus einem für sich bekannten hydrothermalen Titanoxid, dem Vanadiumoxid sowie ein oder mehrere Oxide der Elemente Wolfram, Phosphor, Schwefel, Chrom, Zirkon, Magnesium, Kupfer, Kobalt, Eisen, Uran zugesetzt wurden und das anschließend einem Prozeß der Manlaktivierung unterzogen wurde. Bei diesem Katalysatormaterial soll die Standzeit noch weiter verbessert werden. Die Erfindung sieht hierzu vor, daß eine Molybdänkomponente im Anschluß an die Manlaktivierung beigemischt und die Mischung anschließend einer Temperaturbehandlung unterworfen wird. Des weiteren sieht die Erfindung vor, daß die Mischung im Rahmen der Temperaturbehandlung bis maximal 650°C aufgeheizt wird.

Patentansprüche:

1. Katalysatormaterial zur Stickoxidminderung in Rauchgasen in Gegenwart von Ammoniak, bei dem ausgehend von einem für sich bekannten hydrothermalen Titanoxid, Vanadiumoxid sowie ein oder mehrere Oxide der Elemente Wolfram, Phosphor, Schwefel, Chrom, Zirkon, Magnesium, Kupfer, Kobalt, Eisen, Uran zugesetzt werden und dieses Material einem Prozeß der Mahlaktivierung unterzogen wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Molybdänkomponente beigemischt wird und die Mischung anschließend einer Temperaturbehandlung unterworfen wird.
2. Katalysatormaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Molybdänkomponente im Anschluß an die Mahlaktivierung und vor der Temperaturbehandlung beigemischt wird.
3. Katalysatormaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Molybdänkomponente vor der Mahlaktivierung beigemischt wird.
4. Katalysatormaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Molybdänkomponente im Anschluß an eine nach der Mahlaktivierung eingeschaltete Temperaturbehandlung (Calcinierung) beigemischt wird.
5. Katalysatormaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Beimischung in einem feingeschlammten, teigigem Zustand erfolgt.
6. Katalysatormaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mischung im Rahmen der Temperaturbehandlung bis maximal 650°C aufgeheizt wird.
7. Katalysatormaterial nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperaturbehandlung zeitlich in eine mindestens einige Minuten währende schonende Trocknungs- und ggf. Umwandlungsphase und eine im Sekundenbereich liegende Aufschmelzphase aufgespalten ist.
8. Katalysatormaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Molybdänoxid oder eine sich in der nachfolgenden Behandlung in Molybdänoxid umwandelnde Molybdänverbindung, wie z. B. Ammoniummolybdat, beigemischt wird.
9. Katalysatormaterial nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erdfuchte, teigige Mischung auf einem Träger — Streckmetallgitter, Drahtnetz oder dgl. — aufgetragen wird.
10. Katalysatormaterial nach Anspruch 9, **gekennzeichnet durch** ein Aufwalzen der Mischung auf dem Träger.
11. Katalysatormaterial nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die teigige Mischung zu Granulat oder vorzugsweise wabenförmigen Formkörpern extrudiert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Katalysatormaterial zur Stickoxidminderung in Rauchgasen in Gegenwart von Ammoniak, bei dem ausgehend von einem für sich bekannten hydrothermalen Titanoxid Vanadiumoxid sowie ein oder mehrere Oxide der Elemente Wolfram, Phosphor, Schwefel, Chrom, Zirkon, Magnesium, Kupfer, Kobalt, Eisen, Uran zugesetzt werden und dieses Material einem Prozeß der Mahlaktivierung unterzogen wird.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Ein Katalysatormaterial, mit dessen Hilfe Stickoxide in Abgasen in Gegenwart von Ammoniak katalytisch zu molekularem Stickstoff reduziert werden kann, ist durch die DE-AS 2458888 bekannt. Als katalytisch wirksame Kombination werden Titanoxid und Vanadiumoxid neben einer Reihe anderer Zusätze, wie z. B. Molybdän, Wolfram, Nickel, Kobalt, verwendet. Diese in der Kombination katalytisch wirksamen Substanzen werden als Hydroxide oder wasserlösliche Salze ausschließlich in einer gemeinsamen Fällung (Kopräzipitation) mit Titansäure erhalten. Sie werden anschließend getrocknet und calciniert. Bei diesem Katalysatormaterial lassen sich die Stickoxide in Rauchgasen in Gegenwart von Ammoniak reduzieren. Die Standzeit unter Betriebsbedingungen läßt bei diesem Katalysatormaterial noch zu wünschen übrig.

Es ist bereits ein weiteres Katalysatormaterial zur Verminderung der Stickoxide in Rauchgasen vorgeschlagen worden (P 3531810.4), bei dem das calcinierte Titanoxid in der Anastasform eingesetzt wird und nur oberflächlich mit Vanadiumoxid und Wolframoxid belegt ist. Mit diesem Katalysatormaterial kann die katalytische Aktivität zu niedrigeren Rauchgastemperaturen hin verschoben werden. Es hat sich aber gezeigt, daß die Anastasmodifikation des Titanoxids nicht nur temperaturabhängig ist, sondern darüber hinaus von verschiedenen Faktoren der Vorbehandlung abhängt.

Durch die Patentanmeldung 3607436.5 wird ein Weg gewiesen, wie ein Katalysatormaterial entwickelt werden kann, das ausreichend effektiv ist, den Temperaturbereich optimaler katalytischer Aktivität zu niedrigeren Temperaturen hin verschiebt und zugleich auch die Standzeit des Katalysatormaterials erhöht. Dabei wird von handelsüblichem hydrothermalen Titanoxid ausgegangen, das nahezu fremdionenfrei und auch fehlgitterarm ist und bei dem wohl aus diesem Grunde die Phasenumwandlung in die Rutilmodifikation unterdrückt ist. Durch die Mahlaktivierung werden bei diesem Ausgangsmaterial die für die katalytische Aktivität benötigten Gitterfehlstellen nur an der Oberfläche der Kristalle erzeugt. Das hat zur Folge, daß die Standzeit nicht mehr so sehr die Phasenumwandlung, sondern mehr der abrasive Verschleiß im Vordergrund steht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile der genannten Lösungen zu überwinden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Ausgehend von diesen Erkenntnissen liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, die Standzeit des Katalysatormaterials hinsichtlich des abrasiven Verschleißes noch weiter zu steigern. Diese Aufgabe wird durch ein Katalysatormaterial zur Stickoxidminderung in Rauchgasen in Gegenwart von Ammoniak gelöst, bei dem ausgehend von einem für sich bekannten hydrothermalen Titanoxid, Vanadiumoxid sowie ein oder mehrere Oxide der Elemente Wolfram, Phosphor, Schwefel, Chrom, Zirkon, Magnesium, Kupfer, Kobalt, Eisen, Uran zugesetzt werden und dieses Material einem Prozeß der Mahlaktivierung unterzogen wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Molybdänkomponente beigemischt wird und die Mischung anschließend einer Temperaturbehandlung unterworfen wird.

Die Molybdänkomponente wird vorteilhaft im Anschluß an die Mahlaktivierung und vor der Temperaturbehandlung beigemischt.

Es kann aber auch zweckmäßig sein, daß die Molybdänkomponente vor der Mahlaktivierung beigemischt wird, oder daß die Molybdänkomponente im Anschluß an eine nach der Mahlaktivierung eingeschaltete Temperaturbehandlung (Calcinierung) beigemischt wird.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß die Beimischung in aufgeschlämmtem, teigigem Zustand erfolgt.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung wird die Mischung im Rahmen der Temperaturbehandlung bis maximal 650°C aufgeheizt, wobei vorteilhaft die Temperaturbehandlung zeitlich in eine mindestens einige Minuten währende schonende Trocknungs- und ggf. Umwandlungsphase und eine im Sekundenbereich liegende Aufschmelzphase aufgespalten ist.

Erfindungsgemäß wird Molybdänoxid oder eine sich in der nachfolgenden Behandlung in Molybdänoxid umwandelnde Molybdänverbindung, wie z. B. Ammoniummolybdat, beigemischt.

Die erdfeuchte, teigige Mischung wird vorteilhaft auf einem Träger — Streckmetallgitter, Drahnetz oder dgl. — aufgetragen, zweckmäßig durch ein Aufwalzen der Mischung auf dem Träger.

Es kann auch zweckmäßig sein, daß die teigige Mischung zu Granulat oder vorzugsweise wabenförmigen Formkörpern extrudiert wird.

Infolge der Beimischung einer Molybdänkomponente zum Katalysatormaterial und der anschließenden Temperaturbehandlung der Mischung wird die Haftung der Katalysatorpartikel untereinander nach der Temperaturbehandlung deutlich verbessert.

Dabei wird die Dotierung der übrigen Katalysatorbestandteile untereinander verbessert, wenn die Molybdänkomponente nach der Mahlaktivierung beigegeben wird. Andererseits ist eine Vergleichmäßigung des Molybdängehaltes und eine optimale Haftung auch bei geringster Molybdänzugabe erreichbar, wenn die Molybdänkomponente vor der Mahlaktivierung beigegeben wird.

In besonders zweckmäßiger Weiterbildung der Erfindung kann das Material im Rahmen der Temperaturbehandlung bis maximal 650°C aufgeheizt werden. Durch diese thermische Behandlung wird die beigegebene Molybdänverbindung während der Aufheizphase in Molybdänoxid umgewandelt und das Molybdänoxid anschließend aufgeschmolzen. Beim Wiederabkühlen ergibt sich dann ein fester Verbund der einzelnen Katalysatorpartikelchen untereinander, der eine Voraussetzung für eine verbesserte Standzeit ist.

Ausführungsbeispiel

Weitere Einzelheiten der Erfindung werden anhand eines Ausführungsbeispiels erläutert.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Hydrothermale Titandioxid (TiO_2) wird mit Vanadiumoxid (V_2O_5) und Wolframoxid WO_3 in einer Suspension mit deionisiertem Wasser vermahlen. Dabei ist es auch möglich, zusätzlich zum Vanadiumoxid eines oder mehrere Oxide der Elemente Phosphor, Schwefel, Chrom, Zirkon, Magnesium, Kupfer, Kobalt, Eisen und Uran zuzugeben. Der Energieeintrag bei der Vermahlung kann im einfachsten Fall mittels geeigneter Dissolver-Laufwerke erreicht werden, sofern keine speziellen Mühlen, wie z. B. Attritor-Mühlen, verwendet werden sollen. Das Mahlgut wird zunächst getrocknet und anschließend calciniert. Dabei kann die Belegung der Titandioxidoberfläche mit den jeweiligen vermahlenden Oxiden auch schrittweise durch wiederholtes Mahlen und erneutes Calcinieren erfolgen. Das nach dem letzten Calcinieren erneut vermahlene Material wird im Ausführungsbeispiel mit Ammoniummolybdat vermischt. Statt Ammoniummolybdat kann hier auch MoO_3 verwendet werden. Für diese Vermischung ist nunmehr kein Mahlwerk mehr erforderlich. Vielmehr kann diese Vermischung unter Zugabe von deionisiertem Wasser in einem mehr oder weniger teigigem Zustand mit einem Kneten erfolgen. Das Kneten hat nur die Aufgabe, das zugegebene Ammoniummolybdat oder Molybdänoxid hinreichend homogen mit dem Katalysatormaterial zu vermischen. Die so erhaltene Masse kann nun auf Streckmetall oder einem ähnlichen Träger aufgewalzt werden. Bei der anschließenden thermischen Behandlung reduziert sich zunächst der Wassergehalt. Sodann zersetzt sich das Ammoniummolybdat und bildet Molybdänoxid. Bei weiterer Temperatursteigerung schmilzt das Molybdänoxid. Diese letzte Phase der Temperaturbehandlung wird auf wenige Sekunden beschränkt. Beim Erkalten verbindet sich das Molybdänoxid mit den Katalysatorpartikeln. Durch dieses Anschmelzen des Molybdänoxids wird die Haftfestigkeit der einzelnen Komponenten untereinander deutlich verbessert. Es hat sich gezeigt, daß die Standzeit des fertigen Katalysators auf diese Weise verbessert wird.