



REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt

(10) Nummer: **AT 412 846 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 1831/2003  
(22) Anmeldetag: 13.11.2003  
(42) Beginn der Patentdauer: 15.01.2005  
(45) Ausgabetag: 25.08.2005

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **B01D 53/86**

(56) Entgegenhaltungen:  
DE 10132890A1 US 5679313A  
US 5336651A US 4399112A JP 06-226052A

(73) Patentinhaber:  
TREIBACHER INDUSTRIE AG  
A-9330 TREIBACH-ALTHOFEN, KÄRNTEN (AT).  
PORZELLANFABRIK FRAUENTHAL GMBH  
A-8523 FRAUENTHAL, STEIERMARK (AT).

(54) ABGASKATALYSATORZUSAMMENSETZUNG

(57) Katalysatorzusammensetzung, dargestellt durch die allgemeine Formel

REVO/S

wobei

RE zumindest eines aus der Gruppe von Seltenerdmetallen Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er und Yb, in einer Menge von bis zu 6,0 Gew.% ist;

V Vanadium in einer Menge von 0,2-2,5 Gew.% ist;

O Sauerstoff in einer Menge von bis zu 3,5 Gew.% ist;

und

S ein Träger ist, der TiO<sub>2</sub> in einer Menge von zumindest 70 Gew.% enthält, wobei der Rest zumindest eines von WO<sub>3</sub> und MoO<sub>3</sub>, und gegebenenfalls SiO<sub>2</sub> ist.

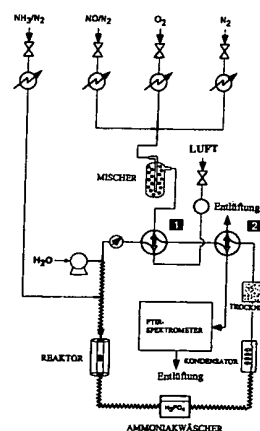


Fig. 1: Schema des Apparats

Die Erfindung betrifft eine Abgaskatalysatorzusammensetzung, im Folgenden „Katalysatorzusammensetzung“, und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Die Reduktion von Stickstoffoxidemissionen stellt eine der größten Herausforderungen beim Umweltschutz dar. Mehrere Vorgehensweisen zur Reduktion von NO<sub>x</sub>-Emissionen sowohl bei mobilen als auch bei stationären Anwendungen, einschließlich der Verbrennungsmodifizierungsverfahren und der Denitrifizierung von Verbrennungsgasen, wurden verfolgt. Obwohl die NO<sub>x</sub>-Entfernungsleistung je nach angewandter Technologie schwankt, können die Erstgenannten nicht mehr als eine 50-60%ige Entfernungsleistung erzielen. Eine Nachbehandlung der Verbrennungsgase kann insbesondere bei Anwendung eines katalytischen Verfahrens wesentlich höhere Leistungen erbringen. Mehrere Arten von Katalysatoren, die unter verschiedenen Umgebungen und Bedingungen aktiv sind, wurden untersucht. Die Verwendung einer großen Anzahl von Katalysatoren zum Beseitigen von NO steht mit verschiedenen Reaktionswegen in Zusammenhang, welche wie folgt (1) unterteilt werden können:

1. Die selektive katalytische Reduktion von NO mit Ammoniak (in der Folge als SCR bezeichnet) für stationäre Anwendungen wie Kraftwerke und Anlagen der Chemieindustrie.

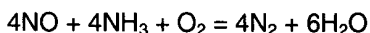
2. Die katalytische Reduktion von NO in Gegenwart von CO, was typisch für die Kontrolle der Verschmutzung durch Kraftfahrzeuge ist.

3. Die katalytische Reduktion von NO in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen, ein Verfahren, das kommerziell nicht verwertet wird, aber für die Kontrolle der Verschmutzung durch Kraftfahrzeuge und die Industrie potentiell interessant ist.

4. Die direkte Beseitigung von NO durch Zerlegung, wofür noch keine haltbaren und stabilen Katalysatoren entwickelt wurden.

5. Das Sorbieren durch NO- oder NO<sub>x</sub>-Einfangkatalysatoren.

Unter diesen Verfahren ist die für stationäre Anwendungen am häufigsten eingesetzte Technologie die SCR (2-4). Sie wurde in den späten 70er Jahren zur Kontrolle der NO<sub>x</sub>-Emissionen in den Gichtgasen von Wärmekraftwerken und anderen Industrieeinrichtungen eingeführt. SCR-Anlagen laufen derzeit in den USA, in Japan, in Europa und im fernen Osten mit einer Gesamtkapazität in der Größenordnung von 180000 MW. Die SCR beruht auf der Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub> zu Wasser und Stickstoff gemäß folgender Reaktion:



Die Technologie wird kommerziell über Metalloxid-SCR-Katalysatoren betrieben, welche aus einer homogenen Mischung aus TiO<sub>2</sub> (80-90 Gew.%), WO<sub>3</sub> (6-10 Gew.%) und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1-3 Gew.%) hergestellt sind, die in ihrer Formulierung etwas SiO<sub>2</sub> (0-10 Gew.%) enthalten kann. Titandioxid wird als Träger mit großem Oberflächenbereich zum Tragen der aktiven Komponente V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verwendet, welche für die Wirksamkeit von Katalysatoren zur NO<sub>x</sub>-Reduktion verantwortlich ist. Diese ist auch für die Oxidation von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> verantwortlich, wenn dem Katalysator SO<sub>2</sub>-haltige Gase zugeführt werden. Daher wird ihre Menge bei Abgasen mit hohem Schwefelgehalt niedrig gehalten (unter 1 Gew.%). WO<sub>3</sub> (manchmal auch MoO<sub>3</sub>) wird als chemischer/struktureller Verstärker eingesetzt, um das Temperaturfenster der Anwendung zu vergrößern. Zum Verbessern der Stärke und Stabilität des Katalysators wird häufig Kieselerde eingesetzt. Handelsübliche Katalysatoren werden als wabenartige Monolithen verwendet, und zwar aufgrund mehrerer Vorteile gegenüber einer Festbettanordnung: geringerer Druckabfall, höherer Reibungswiderstand, weniger Verstopfungen durch Flugasche.

Die GB 1 495 396 beschreibt eine Katalysatorzusammensetzung, die als aktive Bestandteile Oxide von Titan, zumindest eines von Molybdän, Wolfram, Eisen, Vanadium, Nickel, Kobalt, Kupfer, Chrom und Uran, und als optionale Komponente(n) Zinn und/oder zumindest eines von Silber, Beryllium, Magnesium, Zink, Bor, Aluminium, Yttrium, einem Seltenerdmetall, Silicium, Niobium, Antimon, Bismut, Mangan, Thorium und Zirkon enthält, welche Oxide als inniges Gemisch vorhanden sind.

Die EP 1 145 762 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Vanadumpentoxid-SCR-Katalysators auf einem Titandioxid-Träger. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator hergestellt wird, indem Titandioxid in einer Ammoniummetavanadatlösung verteilt, der pH-Wert der Lösung auf einen Wert von 7,0-7,1 eingestellt, die resultierende Suspension zwecks

vollständiger Adsorption der Vanadiumverbindung auf Titandioxid für eine bestimmte Zeit gerührt, die Suspension filtriert und die resultierende Katalysatorverbindung getrocknet und calciniert wird.

Trotz der Tatsache, dass die SCR-Technologie weltweit eingesetzt wird, ergeben sich immer noch Gelegenheiten, die katalytische Leistung insbesondere in Bezug auf die folgenden Punkte zu verbessern: (i) die Verbesserung des Katalysatoraufbaus, um gleichzeitig eine stärkere Aktivität bei der  $\text{NO}_x$ -Entfernung und eine geringere Aktivität bei der  $\text{SO}_2$ -Oxidation zu erhalten; (ii) die Begrenzung des Ammoniak-Schlupfs und die Verbesserung des Verhaltens des Systems unter dynamischen Bedingungen; (iii) die Ausweitung des derzeit anwendbaren Temperaturbereichs von SCR-Katalysatoren in Richtung höhere Temperaturen, und zwar bis auf  $600^\circ\text{C}$ , und die Vermeidung einer Deaktivierung, welche bei derzeitigen Katalysatoren auftritt, wenn diese bei hohen Temperaturen behandelt werden. Es ist in der Tat bekannt, dass die Aktivität eines  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Katalysators mit einem Anstieg der Kalzinierungstemperatur bis auf  $600\text{-}650^\circ\text{C}$  merklich zunimmt und danach rasch abnimmt. Dies liegt hauptsächlich an einer Phasentransformation von  $\text{TiO}_2$  (Anatas) zu  $\text{TiO}_2$  (Rutil) und einem daraus resultierenden Verlust an BET-Oberflächenbereich, wobei sich Veränderungen des chemischen Zustands der Oberflächen-Vanadium-Arten ergeben. Das Lösen dieser Punkte ebnet den Weg für den Einsatz der SCR auch bei mobilen Anwendungen; das Verfahren, bei dem als Reduktionsmittel Harnstoff verwendet wird, wird in der Tat genauestens hinsichtlich der Verwendung bei Diesel- oder Benzin-Magerverbrennungsmotoren untersucht (5-6). Die Herausforderungen bei den Krafftfahrzeuganwendungen bestehen in einer starken SCR-Aktivität und einer verbesserten thermischen Stabilität von Vanadiumpentoxid-Wolframtrioxid-Titandioxid-Katalysatoren im Temperaturbereich von  $423\text{-}1000\text{K}$ . Derart extreme Betriebstemperaturen (im Vergleich zu „klassischen“ SCR-Anwendungen, bei denen häufig Temperaturbereiche in der Größenordnung von  $573\text{-}773\text{K}$  anzutreffen sind) sind sicherlich von kurzer Dauer und können bei einer sehr hohen Leistungsabgabe (geringe U/min und hohe Belastung) auftreten.

Die vorliegende Erfindung zielt auf das Lösen des Problems in Zusammenhang mit einer Verbesserung der thermischen Stabilität bei höheren Temperaturen ab, bei welchen V/Ti/W/Si- und V/Ti/W-Katalysatoren des Stands der Technik noch immer eine starke Deaktivierung erfahren.

Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung wird durch die allgemeine Formel

REVO/S

dargestellt, wobei

RE zumindest eines aus der Gruppe von Seltenerdmetallen Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er und Yb, in einer Menge von bis zu 6,0 Gew.% ist;

V Vanadium in einer Menge von 0,2-2,5 Gew.% ist;

O Sauerstoff in einer Menge von bis zu 3,5 Gew.% ist; und

S ein Träger ist, der  $\text{TiO}_2$  in einer Menge von zumindest 70 Gew.% enthält, wobei der Rest zumindest eines von  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$ , und gegebenenfalls  $\text{SiO}_2$  ist.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass das Einbringen eines Seltenerdmetalls (RE) in V/Ti/W/Si- und V/Ti/W-Katalysatoren die Aktivität sogar nach einer mehrstündigen Alterung bei Temperaturen von  $750^\circ\text{C}$  stark verbessert, während die Aktivität von Katalysatoren des Stands der Technik auf vernachlässigbare Werte absinkt. Dies erlaubt die potentielle Verwendung dieser Katalysatoren bei der Entfernung von  $\text{NO}_x$  aus Diesel- oder Benzin-Magerverbrennungsmotoren für Krafftfahrzeuge, zusätzlich zu den stationären Anwendungen bei hohen Temperaturen.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist RE zumindest eines aus der Gruppe von Pr, Sm, Gd, Tb, Dy und Er und insbesondere eines aus der Gruppe von Sm, Gd, Tb, Dy und Er und noch bevorzugter zumindest eines von Er und Tb.

Es wird auch bevorzugt, dass der Träger S der Katalysatorzusammensetzung  $\text{SiO}_2$  in einer Menge von 4-12 Gew.%, insbesondere in einer Menge von 5-10 Gew.%, enthält.

Die Erfindung ist auch auf ein Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung gerichtet, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein fester Träger, der  $\text{TiO}_2$  in einer Menge von zumindest 70 Gew.%, zumindest eines von  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  in einer Menge von 5-20 Gew.% und gegebenenfalls  $\text{SiO}_2$  in einer Menge von bis zu 15 Gew.% enthält, mit einer wässrigen Lösung eines Salzes zumindest eines Seltenerdmetalls, ausgewählt aus der Gruppe von Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er und Yb, in Kontakt gebracht wird, um einen Schlamm zu ergeben, der zur

Trocknung gebracht und calciniert wird. Indem der feste Träger mit der Lösung des Seltenerd-salzes in Kontakt gebracht wird, findet die Adsorption an den Träger statt.

Bei einer noch bevorzugteren Ausführungsform ist das Seltenerdmetall zumindest eines aus der Gruppe von Pr, Sm, Gd, Tb, Dy und Er und insbesondere eines aus der Gruppe von Sm, Gd, Tb, Dy und Er und noch bevorzugter zumindest eines von Er und Tb.

Die wässrige Lösung des zumindest einen Seltenerdmetalls kann auch ein Vanadiumsalz enthalten.

Die Erfindung ist auch auf eine Katalysatorzusammensetzung gerichtet, welche gemäß dem obenstehend erwähnten erfinderischen Verfahren erhältlich ist.

Die Erfindung ist auch auf eine Katalysatorzusammensetzung gerichtet, welche gemäß dem erfinderischen Verfahren erhältlich ist und Folgendes enthält:

das Seltenerdmetall in einer Menge von bis zu 6,0 Gew.%;

gegebenenfalls Vanadium in einer Menge von bis zu 2,5 Gew.%;

Sauerstoff in einer Menge von bis zu 3,5 Gew.%;

TiO<sub>2</sub> in einer Menge von zumindest 65 Gew.%;

zumindest eines von WO<sub>3</sub> und MoO<sub>3</sub> in einer Menge von bis zu 20 Gew.%;

und gegebenenfalls SiO<sub>2</sub> in einer Menge von bis zu 15 Gew.%.  
 Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung detaillierter beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren wurden erhalten, indem von zwei Trägermaterialien mit der Zusammensetzung 81%TiO<sub>2</sub>-9%WO<sub>3</sub>-10%SiO<sub>2</sub> (Ti/W/Si) und 90% TiO<sub>2</sub>-10%WO<sub>3</sub> (Ti/W) ausgegangen wurde. Eine Kombination aus V und RE-Elementen wurde zu diesem Träger hinzugefügt, um einen NO<sub>x</sub>-Reduktionskatalysator zu schaffen, welcher durch die Formel REVO/Ti-W-Si dargestellt ist, wobei RE= Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er und Yb. Der Anteil der aktiven Phase lag im Bereich von bis zu 5,1 Gew.% RE-Element, 0,4-2,1 Gew.% Vanadium und bis zu 2,7 Gew.% Sauerstoff, was einer REVO-Belastung im Bereich von 2,5-8,5 Gew.% entsprach.

1. Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators, enthaltend 5,0 Gew.% Er und 1.5 Gew.% V auf einem Ti-W-Si-Träger

#### 1.1. Herstellung des Ti-W-Si-Trägers

Die Herstellung des Trägers wurde gemäß (7) durchgeführt: 92,68g Titantetrachlorid (TiCl<sub>4</sub>) wurden tropfenweise unter Eiskühlung und Rühren zu 1 Liter Wasser hinzugefügt. Danach wurden 16,06g Lithosol 1530 KD (ein Handelsname für ein Produkt von Zschimmer & Schwarz Chemische Fabriken, enthaltend 30% SiO<sub>2</sub> im Solzustand) hinzugefügt. Nach und nach wurde Ammoniakwasser hinzugefügt, während die Mischung bei etwa 30°C gründlich gerührt wurde. Als der pH-Wert der Mischung 7 erreichte, wurde die Zugabe gestoppt. Die Mischung wurde altern gelassen, indem sie 2 Stunden lang stehen gelassen wurde. Das resultierende TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Gel wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, bei 120°C 10 Stunden lang getrocknet und weiter mit Wasser gewaschen und danach bei 500°C 3 Stunden lang calciniert. Das resultierende TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Pulver enthielt 86 Mol% Titan und 14 Mol% Silicium als SiO<sub>2</sub>. Das resultierende Pulver wurde als (Ti/Si) bezeichnet.

Eine Lösung von 8,16g Ammoniumparawolframat [(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>·5H<sub>2</sub>O] in 500 ml destilliertem Wasser wurde zu 73,4g (Ti/Si) hinzugefügt. Diese wurden durch Rühren gründlich vermischt, konzentriert, getrocknet und bei 500°C 6 Stunden lang calciniert. Der resultierende Träger hatte ein TiO<sub>2</sub>:WO<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>-Gewichtsprozentverhältnis von 81:9:10.

#### 1.2. Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators

Eine Aliquote von 69,7 mg Ammoniummetavanadat wurde in 10 ml von 1N Oxalsäure aufgelöst. Die Lösung wurde erhitzt, um den blauen Komplex (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[VO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] zu erhalten, und danach wurden unter Vermischung 2478,2 mg Erbiumacetatlösung (4,6% Er) hinzugefügt. Überdies wurden einige Tropfen HNO<sub>3</sub> hinzugefügt, um die Ausfällung des Erbiumoxalats zu verhindern. Danach wurde der Träger (1831,8 mg gemischtes Oxid, enthaltend 81%TiO<sub>2</sub>-9%WO<sub>3</sub>-10%SiO<sub>2</sub>) hinzugefügt. Dieser Schlamm wurde unter ständigem Rühren bei 80-100°C zur Trocknung gebracht. Schließlich wurde der Feststoff bei 120°C über Nacht getrocknet und bei 650°C 2 Stunden lang calciniert, zu einem Pellet gepresst, zerstoßen und im Bereich von 355-425 µm gesiebt. Dies wird als frische Probe bezeichnet.

Die Alterung der Proben wurde 10 Stunden lang in einem Röhrenofen bei einer Temperatur von 750°C unter Luftzufuhr durchgeführt.

## 2. Herstellung eines Katalysators 1.7%V/Ti/W (8) nach dem Stand der Technik

### 2.1. Herstellung des Ti-W-Trägers

Die Herstellung des Trägers wurde gemäß (9) durchgeführt: 87g Titan-tetrachlorid ( $\text{TiCl}_4$ ) wurden in 300 ml Eiswasser gegossen, und die Lösung wurde mit 3N Ammoniakwasser neutralisiert. Das resultierende Präzipitat wurde durch Filtration abgetrennt und mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen. Eine Lösung von 4.58g Ammoniumparawolframat  $[(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  in 325 ml destilliertem Wasser wurde mit dem resultierenden Kuchen gründlich vermischt. Der resultierende Schlamm wurde getrocknet und bei 500°C 6 Stunden lang in einem Muffelofen calciniert. Der resultierende Träger hatte ein  $\text{TiO}_2\text{:WO}_3$ -Gewichtsprozentverhältnis von 90:10.

### 2.2. Herstellung des Katalysators 1.7%V/Ti/W

Eine Aliquote von 77,2 mg Ammoniummetavanadat wurde in 10 ml von 1N Oxalsäure aufgelöst. Die Lösung wurde erhitzt, um den blauen Komplex  $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  zu erhalten. Danach wurde der Träger (1940 mg gemischtes Oxid, enthaltend 90% $\text{TiO}_2$ -10% $\text{WO}_3$ ) hinzugefügt. Dieser Schlamm wurde unter ständigem Rühren bei 80-100°C zur Trocknung gebracht. Schließlich wurde der Feststoff bei 120°C über Nacht getrocknet und bei 650°C 2 Stunden lang calciniert, zu einem Pellet gepresst, zerstoßen und im Bereich von 355-425 µm gesiebt.

Die spezifischen Oberflächenbereiche der Oxidpulver wurden durch das BET-Verfahren gemessen, wobei eine  $\text{N}_2$ -Adsorption/Desorption bei 77K mittels eines Sorptomatic 1990-Instruments (Carlo Erba) zur Anwendung kam.

## 3. Katalysator-test

Der Katalysator-test wurde im in Figur 1 beschriebenen Apparat durchgeführt. Die Gaszufuhr bestand aus  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ ,  $\text{NO}/\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ . Zum Messen und Steuern des einzelnen Gasstroms wurden Massendurchsatzmesser verwendet, während zum Einleiten von Wasser eine Einspritzpumpe verwendet wurde. Der Zufuhrstrom wurde vorgewärmt und vorgemischt, und unmittelbar vor dem Eintritt in den Reaktor wurde Ammoniak zur gasförmigen Mischung hinzugefügt, um Nebenreaktionen zu verhindern. Ein in einem Ofen eingesetzter, röhrenförmiger Quarzreaktor wurde verwendet. Die Temperatur wurde durch ein im Katalysatorbett eingesetztes Thermoelement geregelt. Das aus dem Reaktor austretende Gas wurde mit einer wässrigen Lösung aus Phosphorsäure gewaschen, um unumgesetztes Ammoniak einzufangen, und wurde danach abgekühlt, um Wasserdampf zu kondensieren. Die Aktivität der Katalysatoren wurde unter stationären Bedingungen in einem Temperaturbereich von 250°C bis 450°C gemessen. Falls nicht anders angegeben, wurden die Standardgaszusammensetzung und die Reaktionsbedingungen, die in Tabelle 1 angeführt sind, verwendet. Die Bedingungen wurden so gewählt, um eine Umwandlung zu haben, die beim Referenzkatalysator ca. 90% nicht überschreitet. Eine Analyse der Gaszusammensetzung wurde mit einem mit einer Gaszelle ausgestatteten FTIR-Spektrometer durchgeführt.

Die Tabelle 2 zeigt die  $\text{NO}_x$ -Entfernungsleistung im Temperaturbereich von 250-450°C bei Katalysatoren, die 0,4-2,1 Gew.% V und 1,4-5,1 Gew.% RE auf einem Ti/W/Si-Träger enthalten. Zum Vergleich wird auch die Aktivität des Referenzkatalysators nach dem Stand der Technik, basierend auf 1,7 Gew.% V/Ti/W, angegeben.

Die  $\text{NO}_x$ -Reduktionsaktivität aller in der vorliegenden Studie untersuchten Katalysatoren nahm mit steigender Reaktionstemperatur zu, welche bis auf ca. 300-350°C anstieg, wo eine maximale  $\text{NO}_x$ -Reduktionsaktivität beobachtet wurde. An diesem Punkt begann die Aktivität aufgrund einer Ammoniakoxidationsumsetzung zu  $\text{NO}_x$ , welche im Vergleich zur Umsetzung zu  $\text{N}_2$  überwiegt, abzunehmen. Eine starke Auswirkung zeigt sich auch bei den Kalzinierungstemperaturen. Insbesondere beim bei Temperaturen über 650°C calcinierten Katalysator des Stands der Technik wird eine starke Deaktivierung beobachtet, wobei die Umwandlung auf Werte zwischen 5 und 20% abfällt. Eine ähnlich starke Deaktivierung wird auch beim La-haltigen Katalysator beobachtet. Alle anderen Katalysatoren können grob in zwei Gruppen unterteilt werden: Gruppe A-Katalysatoren (umfassend Y,Ce,Pr und Nd), welche nach der Alterung eine leichte Deaktivierung durchmachen,

und Gruppe B-Katalysatoren (umfassend Sm, Gd, Tb, Dy, Er - Yb liegt in der Mitte der beiden Gruppen -), bei denen die Deaktivierung keine Auswirkung hat oder sogar eine Verbesserung der allgemeinen Effizienz bewirkt. Die besten Leistungen werden bei Er- und Tb-haltigen Katalysatoren beobachtet, bei denen nach der Alterung in allen untersuchten Temperaturbereichen eine beträchtliche Steigerung der Umwandlung festgestellt wird.

Das Gesamtbild, das den Aktivitätsabfall/die Aktivitätsverbesserung nach der Alterung detailliert darstellt, wird in Figur 2 gezeigt, welche auch eine Abhängigkeit der Aktivität von der Position des Elements im Periodensystem beleuchtet.

Die Tabelle 2 zeigt auch die  $\text{NO}_x$ -Entfernungsleistung gegenüber der RE- und V-Beladung. Die Beladungsmenge wurde kontrolliert, indem bei der Imprägnierung die Menge der Ammoniumvanadat- und Seltenerdacetat-Lösungen verändert wurde. Die Herstellung von 0,4 Gew.% V und 1,5 Gew.% Er auf Ti/W/Si ist untenstehend dargelegt.

Der Träger wurde wie bereits beschrieben hergestellt. Die Katalysatoren auf dem Träger wurden gemäß folgender Verfahrensweise hergestellt: 19 mg Ammoniummetavanadat wurden in 10 ml Oxalsäure 1N aufgelöst. Die Lösung wurde erhitzt, um den blauen Komplex  $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  zu erhalten, und danach wurden 619,6 mg Erbiumacetatlösung (4,6% Er) hinzugefügt. Überdies wurden einige Tropfen  $\text{HNO}_3$  hinzugefügt, um die Ausfällung des Erbiumoxalats zu verhindern. Danach wurde der Träger (1831,8 mg Ti/W/Si) hinzugefügt. Dieser Schlamm wurde unter ständigem Rühren bei 80-100°C zur Trocknung gebracht. Schließlich wurde der Feststoff über Nacht bei 120°C getrocknet und bei 650°C 2 Stunden lang calciniert, zu einem Pellet gepresst, zerstoßen und im Bereich von 355-425 µm gesiebt.

Wie in Tabelle 2 aufgelistet (Beispiele 8-10, 12-13), beeinflusst die Beladung die Aktivität nach der Alterung nicht stark. Bei allen untersuchten Proben wird nach der Alterung bei 750°C eine ungewöhnliche Förderung der Aktivität festgestellt. Katalysatoren im Frischzustand sind bei der geringsten Beladung (insbesondere bei den niedrigsten Temperaturen) weniger aktiv, was mit dem Vorhandensein einer geringeren Menge von aktiver Phase, die Vanadium enthält, einhergeht. Das Höchstmaß an Aktivität wird stets bei 320°C beobachtet.

Eine Oberflächenbereichsanalyse wird in den Tabellen 4 und 5 dargelegt. Bei allen untersuchten Katalysatoren bewirkt der Alterungsvorgang eine Verringerung des Oberflächenbereichs, die zur Menge an gealtertem RE und V proportional ist. Dies würde darauf hindeuten, dass das Altern eine Interaktion zwischen der aktiven Phase, die seltene Erden enthält, und dem Träger hervorruft.

Eine Röntgendiffraktionsanalyse der Träger zeigte, dass  $\text{TiO}_2$  (Anatas) die einzige Phase ist, die nach 10-stündiger Alterung bei 750°C unter Luftzufuhr nachgewiesen wurde, was darauf hinweist, dass keine Transformation zu Rutil auftritt. Das Vorhandensein von Kieselerde hat unter diesen Bedingungen keinerlei Auswirkung auf das Röntgendiffraktionsprofil. Eine Alterung unter strengeren Bedingungen (850°C, 10 Stunden) ruft eine Modifikation des Diffraktionsprofils beider Träger hervor. Eine Abscheidung von kristallinem  $\text{WO}_3$  wird bei beiden Proben beobachtet, während bei Trägern, die keine Kieselerde enthalten,  $\text{TiO}_2$  in Form von Rutil klar nachgewiesen wird. Das Einbringen von  $\text{SiO}_2$  stabilisiert Anatas stark gegenüber seiner Transformation zu Rutil. Das Einbringen von Vanadium modifiziert dieses Bild, indem die Abscheidung von  $\text{WO}_3$ -haltigen Phasen und die Transformation von Anatas zu Rutil beschleunigt werden.

Figur 3 und 4 zeigen die jeweiligen Röntgendiffraktionsprofile von frischem und gealtertem  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WT}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WTS}$ . Für  $\text{V}_2\text{O}_5$  charakteristische Peaks sind bei beiden Trägern nicht zu sehen, was darauf hinweist, dass  $\text{V}_2\text{O}_5$  entweder amorph ist, wenn es sich auf einem  $\text{TiO}_2$ -Träger befindet, oder dass die Partikelgröße unter den Nachweisgrenzen der Röntgentechnik liegt. Dies stimmt mit der Tatsache überein, dass kristallines  $\text{V}_2\text{O}_5$  auf  $\text{TiO}_2$  nur bei höherer Beladung beobachtet wird (10). In Gegenwart von  $\text{V}_2\text{O}_5$  wird die Phasentransformation von Anatas zu Rutil bei einer niedrigeren Temperatur ausgelöst, und als Konsequenz ergibt sich für den WT-Träger, dass nach 10-stündiger Kalzinierung bei 750 ungefähr 50% des  $\text{TiO}_2$  die Form von Rutil aufweisen. Die Gegenwart von  $\text{V}_2\text{O}_5$  beschleunigt in Übereinstimmung mit den vorhergehenden Beobachtungen auch die Abscheidung der kristallinen  $\text{WO}_3$ -Phase (10-11).

Eine genauere Analyse der Röntgendiffraktionsprofile zeigt, dass eine Modifikation von  $\text{WO}_3$  durch Einführung fremder Kationen in die Oxidgitter für geringe Unterschiede bei den Peak-Positionen verantwortlich sein könnte. Die Bildung von gemischtem  $\text{Ti}_x\text{W}_y\text{O}_3$  oder  $\text{M}_x\text{W}_y\text{O}_3$  (wobei M eine am Träger vorhandene Verunreinigung ist) könnte eine Möglichkeit sein, obwohl anhand

der existierenden XRD-Muster kein Hinweis darauf zu finden ist. Das Vorhandensein von Rest-Ca aus handelsüblichen Zusätzen war verantwortlich für die Bildung von  $\text{CaWO}_4$  in strukturierten Katalysatoren mit einer ähnlichen Zusammensetzung, welche bei vergleichbaren Temperaturen behandelt wurden (11). Zuvor wurde die Reaktion von Vanadiumpentoxid auf einem Träger mit  $\text{TiO}_2$ , um  $\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  zu ergeben, beobachtet, wobei Vanadium in Form von Rutil in den Titandioxid-träger eingebaut wird. In unserem Fall stimmen die Gitterparameter von  $\text{TiO}_2$  (Rutil), die in Gegenwart und bei Fehlen von Vanadiumpentoxid stabilisiert wurden, überein, was darauf hindeutet, dass es zu keiner Bildung einer festen  $\text{TiVO}$ -Lösung kommt. Der  $\text{SiO}_2$ -haltige Träger zeigt ein ähnliches Verhalten, obwohl die Transformation von  $\text{TiO}_2$  (Anatas) zu Rutil langsamer ist, und zwar übereinstimmend mit dem, was bei Fehlen von  $\text{V}_2\text{O}_5$  beobachtet wird.

Die Tabelle 6 fasst die XRD-Daten über RE-haltige Katalysatoren zusammen, welche bei zwei verschiedenen Alterungstemperaturen behandelt wurden. Die Diffraktionsprofile nach einer Alterung bei  $650^\circ\text{C}$  zeigen das Vorhandensein schwacher Signale aufgrund der Bildung von Seltenerdvanadaten. Diese sind beim Großteil der untersuchten RE-Elemente zu sehen. Kalzinierungen bei  $750^\circ\text{C}$  beweisen klar die Bildung von kristallinem  $\text{REVO}_4$  bei allen Elementen mit Ausnahme von La. Interessanterweise scheint das Vorhandensein von Lanthanoiden den Grad der Rutilisierung des Trägers und den Prozess der Abscheidung/Bildung von  $\text{WO}_3$  positiv zu beeinflussen. Beim silicahaltigen Träger ist Rutil nur bei Kalzinierungstemperaturen über  $750^\circ\text{C}$  zu sehen, und das Auftreten von kristallinem  $\text{WO}_3$  ist ebenfalls verzögert (dies trifft zu, außer bei Tb-, Ce- und Pr-haltigen Katalysatoren, bei denen die Bildung von  $\text{WO}_3$  im Vergleich zu reinen  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Proben nicht beeinflusst wird). Bei Fehlen von Kieselerde tritt eine Abscheidung von  $\text{WO}_3$  und eine Transformation zu Rutil bereits bei einer Temperatur von  $750^\circ\text{C}$  auf, obwohl das Vorhandensein von RE deren Bildung verlangsamt. Figur 5 zeigt die Auswirkung einer Alterungsbehandlung für Tb-V-O/WTS bei Temperaturen im Bereich von  $650$ - $850^\circ\text{C}$ .

*Tabelle 1: Reaktionsbedingungen und Gaszusammensetzung.*

Katalysatorgewicht	100,0 mg
Partikelgröße	350-425 $\mu\text{m}$
Gesamtdurchfluss	0,3 l/min
Temperatur	250-450 $^\circ\text{C}$
NO Konz.	200 ppm
NH3 Konz.	240 ppm
O2 Konz.	20000 ppm
H2O Konz.	10%
N2 Konz.	Ausgleich

*Tabelle 2: Aktivität frischer und gealterter Katalysatoren, enthaltend RE und V auf einer  $\text{TiO}_2\text{:WO}_3\text{:SiO}_2$  (81:9:10)-Matrix.*

Beispiel Nr	RE	RE [%]	V [%]	NO-Umwandlung in %					
				250 $^\circ\text{C}$ frisch	250 $^\circ\text{C}$ gealtert	320 $^\circ\text{C}$ frisch	320 $^\circ\text{C}$ gealtert	450 $^\circ\text{C}$ frisch	450 $^\circ\text{C}$ gealtert
1	Y	3,7	2,1	49	25	70	49	55	29
2	La	4,6	1,7	31	0	51	0	38	3
3	Ce	4,6	1,7	67	20	86	31	46	21
4	Pr	4,6	1,7	51	25	74	37	35	16

Beispiel Nr	RE	RE [%]	V [%]	NO-Umwandlung in %					
				250°C frisch	250°C gealtert	320°C frisch	320°C gealtert	450°C frisch	450°C gealtert
5	Nd	4,7	1,7	40	20	62	30	43	11
6	Sm	4,8	1,6	40	55	64	61	43	29
9	Tb	2,8	0,9	40	63	68	81	51	45
10	Tb	4,9	1,6	32	52	49	80	40	49
11	Dy	4,9	1,5	48	52	64	75	50	48
12	Er	1,5	0,4	24	46	52	71	49	47
13	Er	5	1,5	40	47	65	80	54	53
14	Yb	5,1	1,5	45	47	72	49	48	25
(Referenz)	-	-	1,7	85	5	91	17	17	7

Tabelle 3: Aktivität frischer und gealterter Katalysatoren, enthaltend RE und V auf einer TiO<sub>2</sub>:WO<sub>3</sub> (90:10)-Matrix.

Beispiel Nr	RE	RE [%]	V [%]	NO-Umwandlung in %					
				250°C frisch	250°C gealtert	320°C frisch	320°C gealtert	450°C frisch	450°C gealtert
15	Er	5	1,5	58	17	81	46	46	9
16	Tb	4,9	1,6	62	25	88	48	48	29
17	Pr	4,6	1,6	64	23	80	40	40	17
18	Ce	4,6	1,7	83	3	94	27	27	6
(Referenz)	-	-	1,7	85	5	91	13	36	10

Tabelle 4: Oberflächenbereich frischer und gealterter Katalysatoren, enthaltend RE und V auf einer TiO<sub>2</sub>:WO<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> (81:9:10)-Matrix.

Beispiel Nr.	RE	RE [%]	V [%]	Oberflächenbereich	
				frisch	gealtert
1	Y	3,7	2,1	62	28
2	La	4,6	1,7	68	22
3	Ce	4,6	1,7	62	17
4	Pr	4,6	1,7	60	28
5	Nd	4,7	1,7	66	24
6	Sm	4,8	1,6	64	28
7	Gd	4,9	1,6	64	28
8	Tb	1,4	0,5	80	56
9	Tb	2,8	0,9	76	45



Beispiel Nr.	RE	RE [%]	V [%]	Oberflächenbereich	
10	Tb	4,9	1,6	67	35
11	Dy	4,9	1,5	68	19
12	Er	1,5	0,4	-	-
13	Er	5,0	1,5	68	33
14	Yb	5,1	1,5	70	11

Tabelle 5: Oberflächenbereich frischer und gealterter V-haltiger Katalysatoren auf einer TiO<sub>2</sub>:WO<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> (81:9:10)- und einer TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> (90:10)-Matrix.

Probe	Oberflächenbereich	
	frisch	gealtert
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> auf Ti/W/Si (81:9:10)	65	8
Ti/W/Si (81:9:10)	88	70
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> auf Ti/W/ (90:10)	24	6
Ti/W (90:10)	59	29

Tabelle 6: Identifizierung von Phasen mit XRD bei Proben (4,6÷5% RE-Beladung), die bei verschiedenen Temperaturen calciniert wurden.

Dotiermittel	Träger	Alterung bei 650°C			Alterung bei 750°C		
		REVO <sub>4</sub>	Rutil	WO <sub>3</sub>	REVO <sub>4</sub>	Rutil	WO <sub>3</sub>
Y	WTS	sehr schwach	keine	keine	ja	keine	keine
La	WTS	keine	keine	keine	schwach	keine	sehr schwach
Ce	WTS	sehr schwach	keine	keine	ja	keine	ja
Pr	WTS	sehr schwach	keine	sehr schwach	ja	keine	ja
Nd	WTS	sehr schwach	keine	keine	ja	keine	sehr schwach
Sm	WTS	keine	keine	keine	ja	keine	sehr schwach
Gd	WTS	sehr schwach	keine	keine	ja	keine	sehr schwach
Tb	WTS	keine	keine	keine	ja	sehr schwach	ja
Dy	WTS	sehr schwach	keine	keine	ja	keine	schwach
Er	WTS	sehr schwach	keine	keine	ja	keine	keine

Dotier- mittel	Träger	Alterung bei 650°C			Alterung bei 750°C		
		REVO <sub>4</sub>	Rutil	WO <sub>3</sub>	REVO <sub>4</sub>	Rutil	WO <sub>3</sub>
5 Yb	WTS	sehr schwach	keine	keine	ja	keine	schwach
Ce	WT	keine	keine	keine	ja	ja	ja
Pr	WT	keine	keine	keine	ja	ja	ja
10 Tb	WT	keine	keine	keine	ja	ja	ja
Er	WT	keine	keine	keine	ja	ja	ja

#### 15 Literaturhinweise:

1. V. I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, Cat. Today **46** (1998) 233.
2. P. Forzatti, Appl. Catal. A: General **222** (2001) 221
3. S.E. Park, G.M. Kim, Y.J. Lee, J.S. Chang, S.H. Han, US-Patent 5879645 (1999).
4. P.S.Ji, H.M.Eum, J.B.Lee, D.H.Kim, I.Y.Lee, I.S.Nam, S.W.Ham, S.T.Choo, US-Patent
- 20 6380128 (2002)
5. G. Madia, M. Elsener, M. Koebel, F. Raimondi, A. Woukan, Applied catalysis B: Environ-  
mental 39 (2002) 181.
6. M. Koebel, M. Elsener, M. Kleeman, Catal. Today 59 (2000) 335.
7. A. Inoue, T. Suzuki, K. Saito, Y. Aoki, T. Ono, T. Ohara, US-Patent 4221760 (1980).
- 25 8. A. Schafer-Sindlinger, A. Burkardt, H. Van der Tillaart, T. Kreuzer, E. Lox, W. Weisweller,  
EU-Patentanmeldung EP 1 145762 A1
9. GB-Patent 1495396 (1974); Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd.
10. R. Y. Saleh, I. E. Wachs, S. S. Chan, C. C. Chersich, J. Catalysis 98 1(986) 102.
11. I. Nova, L. dall'Acqua, L. Lietti, E. Giamello, P. Forzatti, Applied Catalysis B: Environmental
- 30 35 (2001) 31.

#### PATENTANSPRÜCHE:

- 35 1. Katalysatorzusammensetzung, dargestellt durch die allgemeine Formel

REVO/S

wobei

- 40 RE zumindest eines aus der Gruppe von Seltenerdmetallen Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy,  
Er und Yb, in einer Menge von bis zu 6,0 Gew.% ist;  
V Vanadium in einer Menge von 0,2-2,5 Gew.% ist;  
O Sauerstoff in einer Menge von bis zu 3,5 Gew.% ist; und  
S ein Träger ist, der TiO<sub>2</sub> in einer Menge von zumindest 70 Gew.% enthält, wobei der Rest
- 45 zumindest eines von WO<sub>3</sub> und MoO<sub>3</sub>, und gegebenenfalls SiO<sub>2</sub> ist.
2. Katalysatorzusammensetzung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass RE  
zumindest eines aus der Gruppe von Pr, Sm, Gd, Tb, Dy und Er und insbesondere eines  
aus der Gruppe von Sm, Gd, Tb, Dy und Er ist.
3. Katalysatorzusammensetzung gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass RE  
50 zumindest eines von Er und Tb ist.
4. Katalysatorzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1-3, **dadurch gekennzeich-**  
**net**, dass S SiO<sub>2</sub> in einer Menge von 4-12 Gew.%, insbesondere in einer Menge von  
5-10 Gew.%, enthält.
5. Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**,  
55 dass ein fester Träger, der TiO<sub>2</sub> in einer Menge von zumindest 70 Gew.%, zumindest

eines von  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  in einer Menge von 5-20 Gew.% und gegebenenfalls  $\text{SiO}_2$  in einer Menge von bis zu 15 Gew.% enthält, mit einer wässrigen Lösung eines Salzes zumindest eines Seltenerdmetalls, ausgewählt aus der Gruppe von Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er und Yb, in Kontakt gebracht wird, um einen Schlamm zu ergeben, der zur Trocknung gebracht und calciniert wird.

5

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Seltenerdmetall zumindest eines aus der Gruppe von Pr, Sm, Gd, Tb, Dy und Er und insbesondere eines aus der Gruppe von Sm, Gd, Tb, Dy und Er ist.

10

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Seltenerdmetall zumindest eines von Tb und Er ist.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige Lösung des zumindest einen Seltenerdmetalls auch ein Vanadiumsalz enthält.

9. Katalysatorzusammensetzung, erhältlich gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8.

15

10. Katalysatorzusammensetzung gemäß Anspruch 9, enthaltend:

das Seltenerdmetall in einer Menge von bis zu 6,0 Gew.%;

gegebenenfalls Vanadium in einer Menge von bis zu 2,5 Gew.%;

Sauerstoff in einer Menge von bis zu 3,5 Gew.%;

$\text{TiO}_2$  in einer Menge von zumindest 65 Gew.%;

20

zumindest eines von  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  in einer Menge von bis zu 20 Gew.%;

und gegebenenfalls  $\text{SiO}_2$  in einer Menge von bis zu 15 Gew.%.

## HIEZU 5 BLATT ZEICHNUNGEN

25

30

35

40

45

50

55

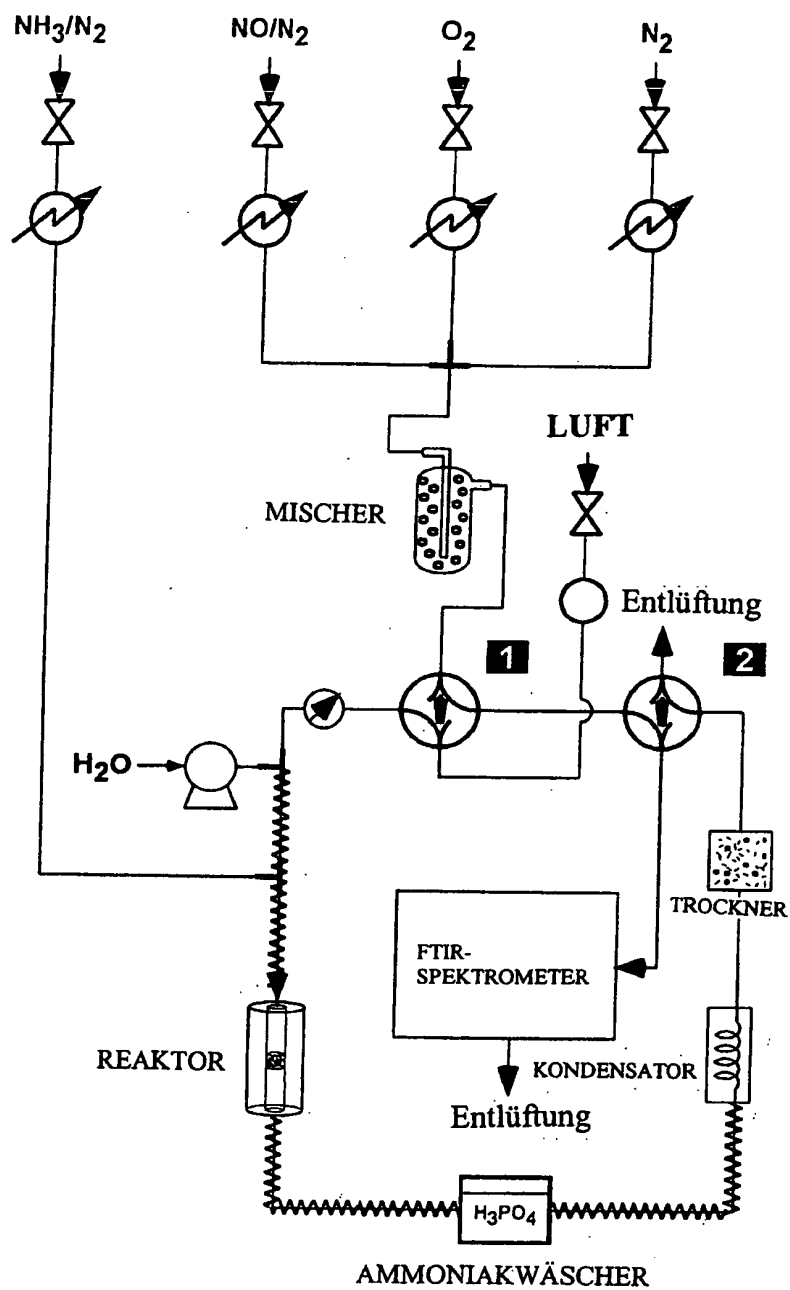
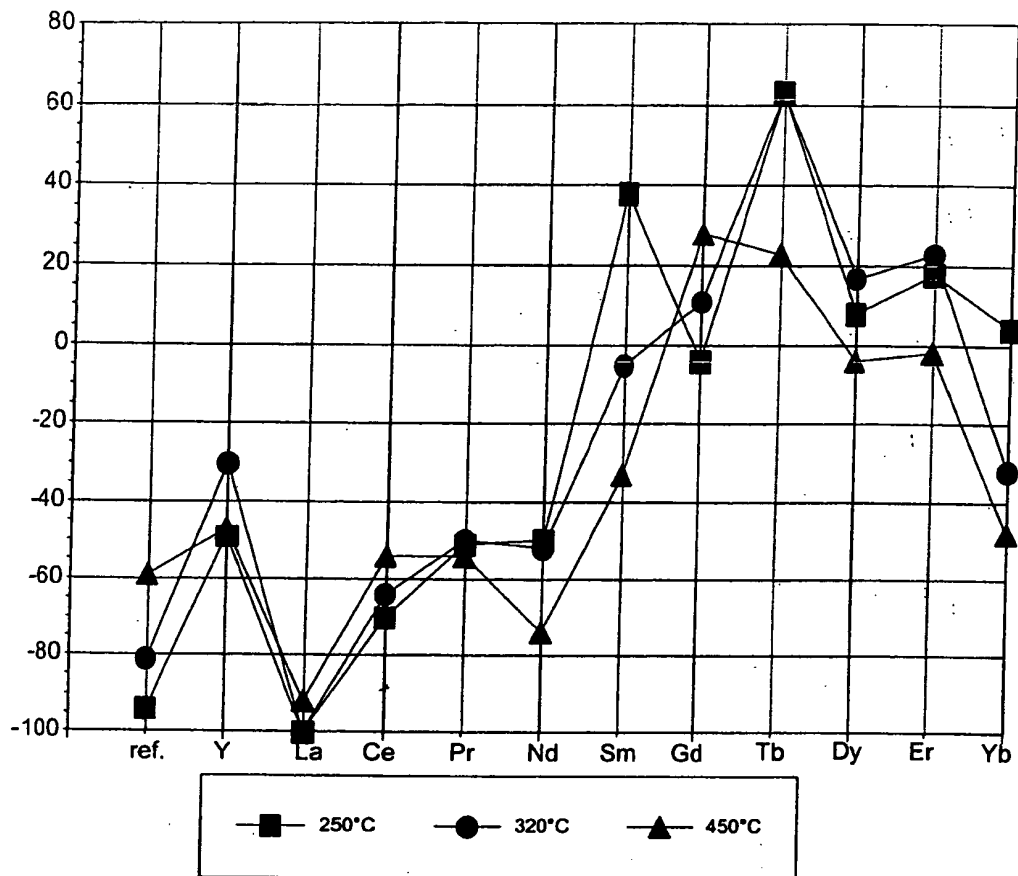


Fig. 1: Schema des Apparats



Ref.: 3%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

Fig. 2: Aktivitätsabfall/-anstieg (%) nach Alterung bei verschiedenen Temperaturen

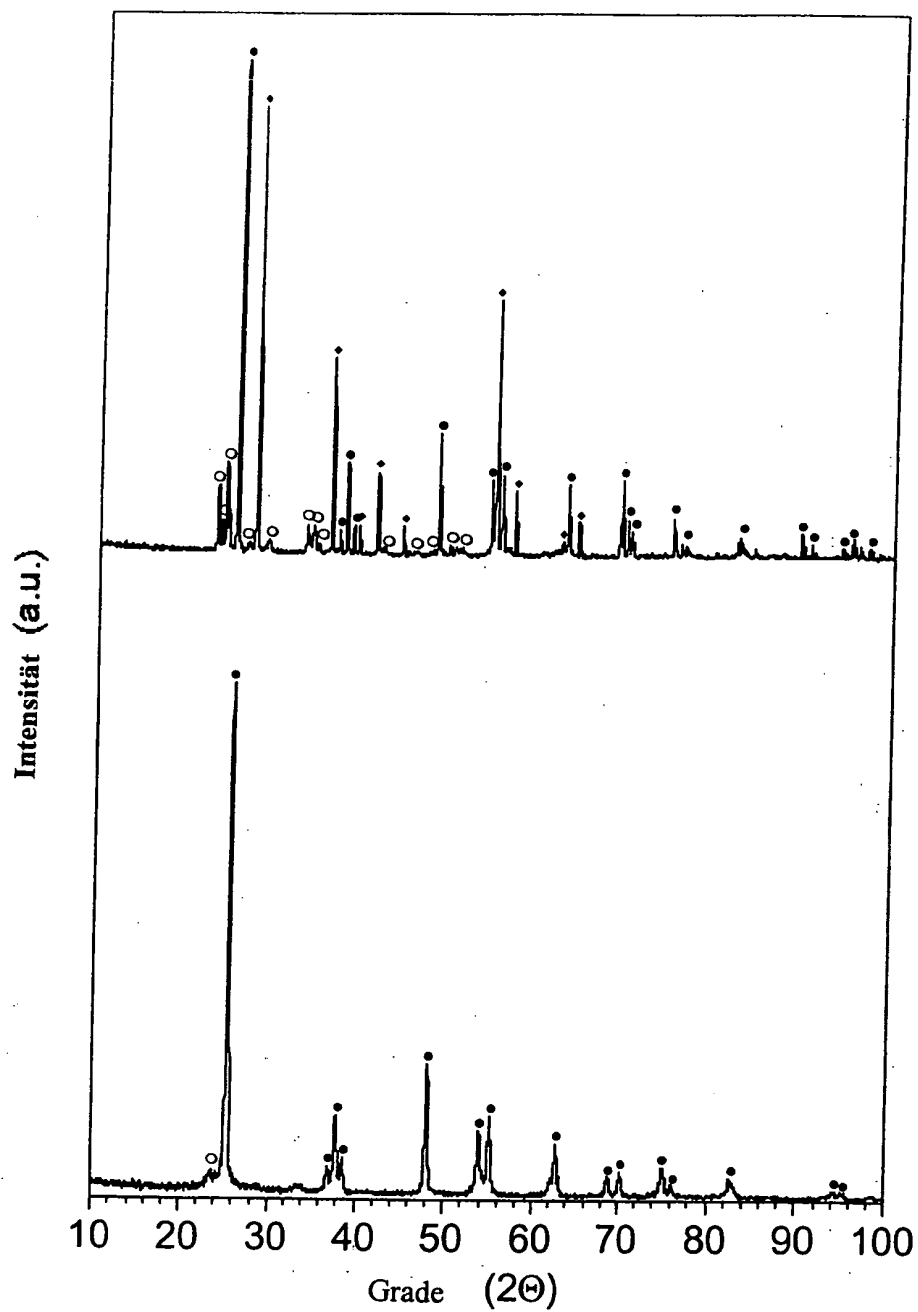


Fig. 3: Röntgendiffraktionsprofile von frischem und gealtertem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – WT; Rutil (♦); Anatas (●); WO<sub>3</sub> (○).

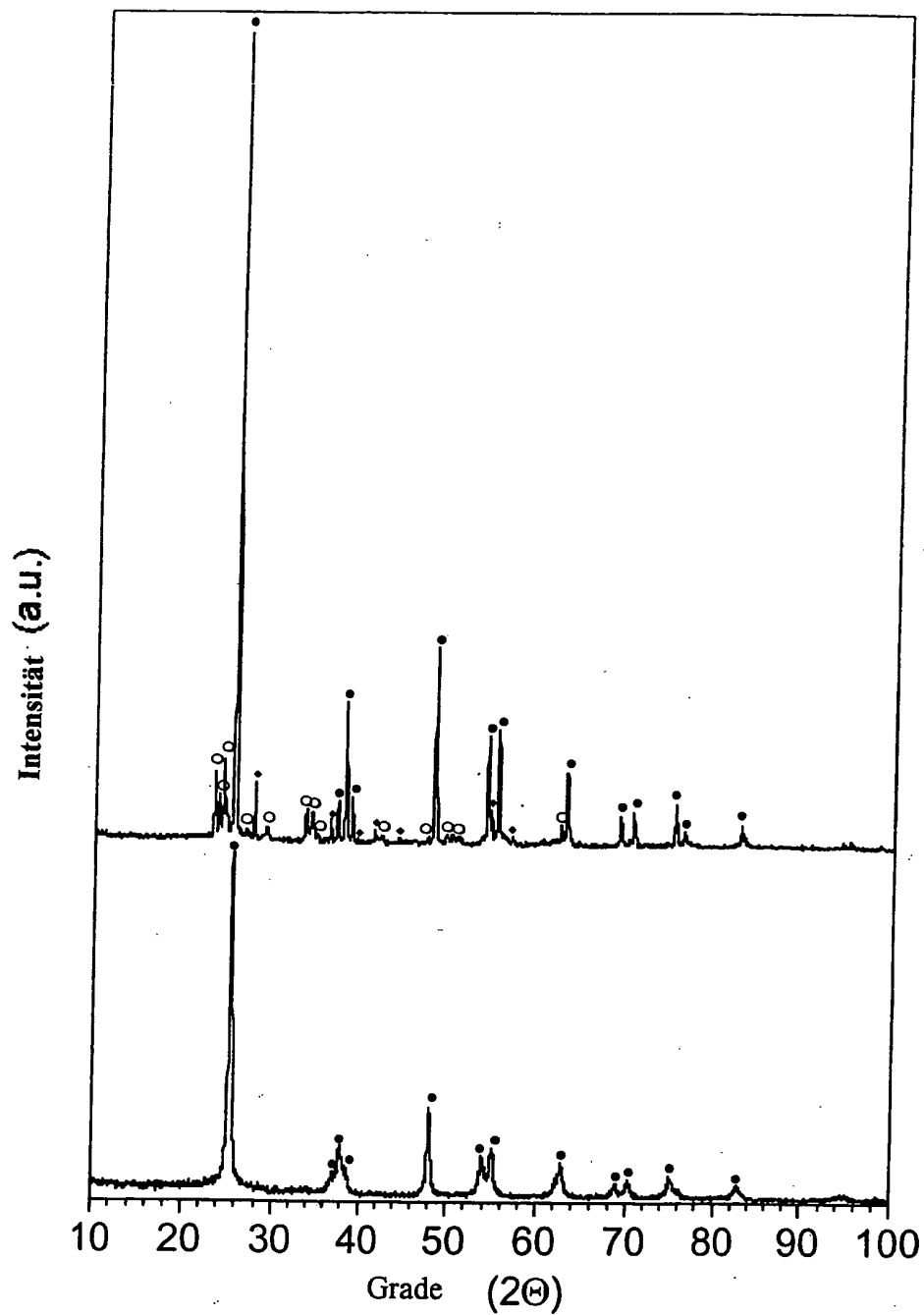


Fig. 4: Röntgendiffraktionsprofile von frischem und gealtertem  $V_2O_5$  - WTS; Rutil (♦); Anatas (●);  $WO_3$  (○).

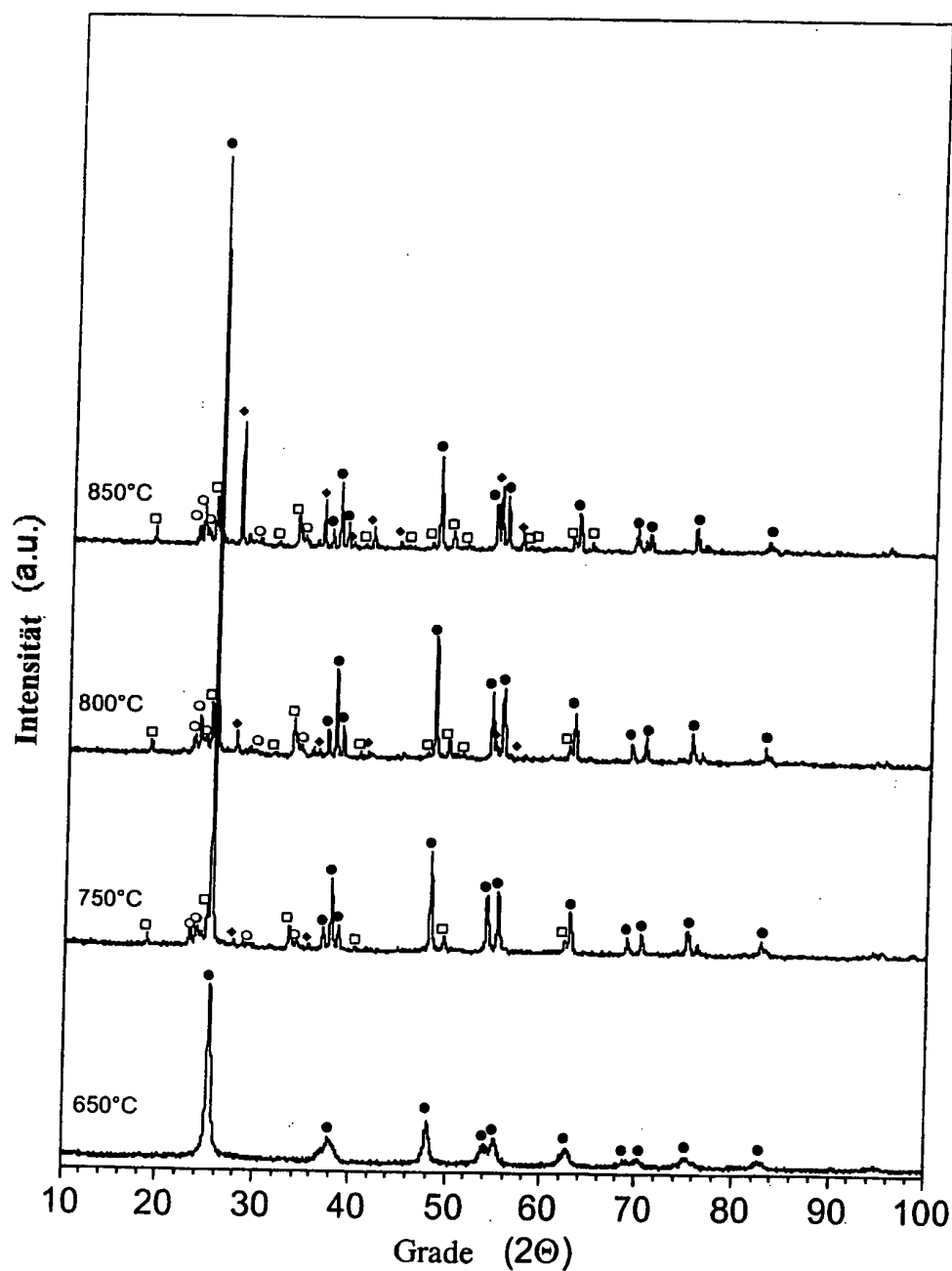


Fig. 5: Röntgendiffraktionsprofile von TbVO<sub>4</sub>-WTS, gealtert bei verschiedenen Temperaturen; Rutil (♦); Anatas (●); WO<sub>3</sub> (O); TbVO<sub>4</sub> (□).