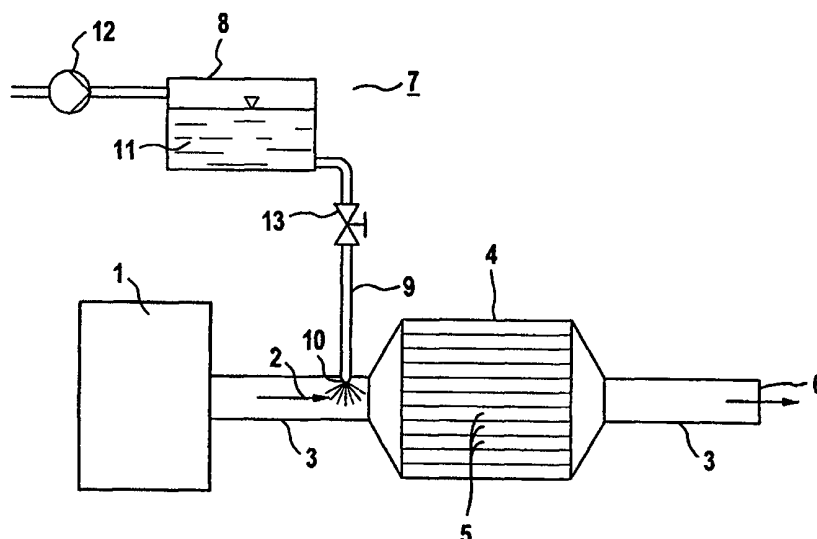




| | | |
|---|----|--|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B01J 29/06, 21/06, 29/076, B01D 53/94</p> | A2 | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/30746</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Juni 2000 (02.06.00)</p> |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/03615</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 12. November 1999 (12.11.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 54 502.9 25. November 1998 (25.11.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Stefan [DE/DE]; Schlesier Strasse 30, D-96215 Lichtenfels (DE). WITZEL, Frank [DE/US]; 579 Fox Hills Dr. N., Bloomfield Hills, MI 48304 (US). PAJONK, Günther [DE/DE]; Hellerwiese 7, D-96199 Zapfendorf (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).</p> | | <p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i></p> |

(54) Title: CATALYST BODY AND METHOD FOR THE DEGRADATION OF NITROGEN OXIDES

(54) Bezeichnung: KATALYSATORKÖRPER UND VERFAHREN ZUM ABBAU VON STICKOXIDEN



(57) Abstract

A gas stream (2) containing nitrogen oxides is fed via a catalyst body (4) which comprises an active material in the presence of a reducing agent. Said active material comprises a zeolite and titanium dioxide. According to the invention, the zeolite is an acid zeolite with exchanged hydrogen ions. Even at temperatures higher than 450 °C, the nitrogen oxides contained in said gas stream are effectively transformed into nitrogen and water.

(57) Zusammenfassung

Ein Stickoxide enthaltender Gasstrom (2) wird in Gegenwart eines Reduktionsmittels über einen Katalysatorkörper (4) mit einer Aktivmasse geleitet, welche einen Zeolithen und Titandioxid umfasst. Erfindungsgemäss ist der Zeolith ein Wasserstoff-Ion getauschter, saurer Zeolith. Auch bei Temperaturen oberhalb von 450 °C werden die enthaltenen Stickoxide noch effektiv zu Stickstoff und Wasser umgesetzt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Beschreibung

Katalysatorkörper und Verfahren zum Abbau von Stickoxiden

5 Die Erfindung bezieht sich auf einen Katalysatorkörper zum
Abbau von Stickoxiden in Gegenwart eines Reduktionsmittels,
mit einer Aktivmasse, welche einen Zeolithen und Titandioxid
umfaßt. Weiter bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren
zum Abbau von Stickoxiden in einem Gasstrom, wobei ein Stick-
10 oxide enthaltender Gasstrom über den Katalysatorkörper gelei-
tet wird. Insbesondere werden an dem Katalysatorkörper die
Stickoxide mit Hilfe des Reduktionsmittels auch in Gegenwart
von Sauerstoff gemäß dem Verfahren der selektiven katalyti-
schen Reduktion zu molekularem Stickstoff und Wasser umge-
15 setzt.

Ein Katalysatorkörper der eingangs genannten Art ist aus der
GB 2 193 655 A bekannt. Die Aktivmasse des dort angegebenen
Katalysatorkörpers umfaßt ein Titandioxid mit niedriger spe-
20 zifischer Oberfläche sowie einen durch Ionenaustausch erhal-
tenen, Kupfer enthaltenden Zeolithen. Der Zeolith weist einen
mittleren Porendurchmesser von 10 Å oder weniger und ein Mol-
verhältnis von Siliziumoxid zu Aluminiumoxid von 10 oder mehr
auf. Der angegebene Katalysatorkörper soll eine hohe mechani-
25 sche Festigkeit sowie eine gute Resistenz seiner katalyti-
schen Aktivität gegenüber flüchtigen Katalysatorgiften wie
Arsen, Selen oder Tellur aufweisen. Als bevorzugte Zeolithe
werden Mordenit, ZSM-5 und Ferrierit angegeben.

30 Weiter ist aus der EP 0 393 917 A2 ein Katalysatorkörper zum
Abbau von Stickoxiden bekannt, dessen Aktivmasse einen Zeo-
lithen umfaßt, welcher nach Ionenaustausch Kupfer und/oder
Eisen enthält. Der Zeolith weist dabei ein Molverhältnis von
Siliziumoxid zu Aluminiumoxid von wenigstens 10 und eine Po-
35 renstruktur auf, wobei Kanäle in allen drei Raumrichtungen
einen Durchmesser von wenigstens 7 Å haben. Der Katalysator-
körper soll sich zum Abbau der Stickoxide in einem Tempera-

turbereich von 250 bis 600 °C eignen. Als bevorzugte Zeolithe werden USY (Ultra Stabilized Y), Beta und ZSM-20 angegeben.

Hierhingegen eignen sich herkömmliche Katalysatorkörper mit
5 einer Aktivmasse, welche Titandioxid sowie Beimengungen an Vanadiumoxid, Wolframoxid und/oder Molybdänoxid aufweist, zum Abbau von Stickoxiden nur bis zu einer Temperatur von etwa 450 °C. Da Stickoxide enthaltende Abgase einer Verbrennungs-
10 anlage, wie beispielsweise ein mit fossilem Brennstoff befeuertes Kraftwerk, eine Gasturbine oder ein Verbrennungsmotor, nicht selten Temperaturen bis zu 500 °C und auch darüber aufweisen, bietet der in der EP 0 393 917 A2 angegebene Katalysatorkörper einen großen Vorteil.

15 Auch aus der US 5,271,913 A ist ein Katalysatorkörper zum Abbau von Stickoxiden bekannt, dessen Aktivmasse einen Zeolithen umfaßt. Der Zeolith ist hierbei mit Ceroxid oder Eisenoxid imprägniert. Der Katalysatorkörper eignet sich zum Abbau der Stickoxide gemäß dem Verfahren der selektiven katalyti-
20 schen Reduktion in einem Temperaturbereich von 500 bis 700 °C. Weiter weist der angegebene Katalysatorkörper eine hohe Beständigkeit hinsichtlich im Abgas enthaltener schwefeliger Komponenten auf. Als bevorzugter Zeolith wird ein Zeolith vom ZSM-5 Typ angegeben, wobei das Molverhältnis von Siliziumoxid zu Aluminiumoxid 20 oder mehr beträgt.
25

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Katalysatorkörper anzugeben, der sich auch in einem Temperaturbereich von 400 bis 750 °C noch zum Abbau von Stickoxiden in Gegenwart eines Reduktionsmittels eignet. Hierzu soll der Katalysatorkörper sowohl eine genügende mechanische als auch eine genügende katalytische Stabilität aufweisen. Ferner ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Abbau von Stickoxiden in einem Gasstrom anzugeben, mit dem sich auch bei Gastemperaturen
30 zwischen 400 und 750 °C noch eine effektive Minderung der Stickoxide erzielen läßt.
35

Die erstgenannte Aufgabe wird durch einen Katalysatorkörper mit einer Aktivmasse, welche einen Zeolithen und Titandioxid umfaßt, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Zeolith ein Wasserstoff-Ion getauschter, saurer Zeolith ist.

5

Unter einem Wasserstoff-Ion getauschten, sauren Zeolithen wird dabei ein solcher Zeolith verstanden, bei welchem die austauschbaren Kationen überwiegend durch Wasserstoff-Ionen ausgetauscht sind. Dies kann beispielsweise durch thermische
10 Umsetzung von in synthetischen Zeolithen enthaltenen Ammonium (NH_4^+)-Ionen, durch Wasserstoff-Ionenaustausch oder durch Hydrolyse eines mehrfach geladenen Kationen enthaltenden Zeolithen während einer Dehydrierung geschehen. Hierzu sei insbesondere auf Kirk-Othmer, „Encyclopedia of Chemical Technology“, 3. Auflage, Band 15, John Wiley & Sons, New York,
15 1981, Seiten 640 bis 669, verwiesen.

Im Gegensatz zum Stand der Technik ist es für den erfindungsgemäßen Katalysatorkörper nicht erforderlich, daß der Zeolith der Aktivmasse Metall-Kationen ausgetauscht ist, d.h. daß die
20 austauschbaren Kationen des Zeoliths durch Metall-Kationen, z.B. von Kupfer oder Eisen, ausgetauscht sind.

Unter einem Zeolithen wird im übrigen ein Gerüst-Aluminosilikat verstanden, wobei das Verhältnis der Sauerstoff-Atome zur
25 Summe der Aluminium- und Silizium-Atome 2:1 beträgt. Durch Austausch von einigen Silizium-Atomen der Oxidationsstufe IV durch Aluminium-Atome der Oxidationsstufe III erhält das Gerüst oder die Gerüststruktur im Ganzen eine negative Ladung.
30 Diese negative Ladung wird durch sich in der Gerüststruktur befindende Kationen ausgeglichen. Diese Kationen sind sogenannte austauschbare Kationen, die durch Ionenaustausch leicht durch andere Kationen, insbesondere Metall-Kationen, ersetzt werden können.

35

Ein Zeolith zeichnet sich weiter dadurch aus, daß die Gerüststruktur durchgängige Poren mit charakteristischer Porenweite

aufweist. Zeolithe werden bezüglich des Molverhältnisses von Siliziumoxid zu Aluminiumoxid oder nach der aufgrund dieses Verhältnisses charakteristischen Gerüststruktur klassifiziert. Zur Klassifizierung wird auf den Artikel „Chemical Nomenclature and Formulation of Compositions of Synthetic and Natural Zeolites“ von R. M. Barrer, Pure Appl. Chem. 51 (1979), Seiten 1091 bis 1100, verwiesen.

Ein natürlicher Zeolith ist beispielsweise Mordenit oder ein Chabazit. Synthetische Zeolithe sind beispielsweise A, X und Y-Zeolithe, welche synthetische Formen von Mordenit darstellen, ein ZSM-5- (Markenname eines synthetischen Zeolithen, hergestellt durch Mobil Oil Company Ltd.), ein USY- (Ultra Stabilised Y) oder ein Beta-Zeolith. Zur Struktur des Mordenits, des ZSM-5- und des Y-Zeolithen wird weiter auf den Fachartikel „Acidität der Lewis-Zentren in Zeolith-Katalysatoren - NO als Sondenmolekül“, Frank O. Witzel, Fortschrittsberichte VDI, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr. 292, 1992, verwiesen.

Umfangreiche Untersuchungen haben ergeben, daß sich ein Katalysatorkörper mit einer Aktivmasse, welche Titandioxid und einen Wasserstoff-Ion getauschten, sauren Zeolithen enthält, bis zu Temperaturen von 750 °C für eine katalytische Reduktion der Stickoxide gemäß dem SCR-Verfahren eignet. Ein derartiger Katalysatorkörper ist nämlich zum einen bis zu diesen hohen Temperaturen katalytisch aktiv und weist zum anderen auch die hierfür notwendige Temperaturstabilität auf. Zusätzlich weist der Katalysatorkörper eine hohe Stabilität gegenüber Feuchte und eine hohe Resistenz gegenüber schwefelhaltigen Komponenten in einem zu behandelnden Abgas auf.

Durch den Katalysatorkörper eröffnet sich die Möglichkeit zur Reduzierung von Stickoxiden in Abgasen eines Verbrennungsmotors oder einer Gasturbine, wobei sehr hohe Temperaturen des Abgases auftreten können, ohne daß zusätzliche Maßnahmen zur

Herabsetzung der Temperatur zum Schutz des Katalysatorkörpers ergriffen werden müssen.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Aktivmasse des Katalysatorkörpers 40 bis 60 Gew.-% an Zeolith auf. Mit dieser Zusammensetzung wird eine besonders gute Temperaturstabilität und eine besonders niedrige Desaktivierung der katalytischen Aktivität bei hohen Temperaturen erzielt.

10 Weiter von Vorteil ist es, wenn die Aktivmasse 40 bis 60 Gew.-% einer Aktivkomponente enthält, welche jeweils bezogen auf das Gewicht der Aktivkomponente 70 bis 95 Gew.-% Titandioxid, 2 bis 30 Gew.-% Wolframtrioxid, 0,1 bis 10 Gew.-% Aluminiumoxid und 0,1 bis 10 Gew.-% Siliziumdioxid umfaßt. Hier-
15 durch weist der Katalysatorkörper eine hohe katalytische Aktivität hinsichtlich der Reduktion von Stickoxiden gemäß dem SCR-Verfahren, d.h. zum Abbau von Stickoxiden in Gegenwart eines Reduktionsmittels, auf.

20 Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Aktivkomponente 8 bis 12 Gew.-% an Wolframtrioxid umfaßt.

Weiter von Vorteil ist es, wenn als Zeolith ein USY-, ein Beta- oder ein ZSM-5-Zeolith verwendet wird. Ein solcher Zeo-
25 lith eignet sich aufgrund seiner Gerüststruktur besonders gut für den gewünschten katalytischen Einsatz.

Für die katalytische Aktivität ist es weiter von Vorteil, wenn die Aktivmasse eine BET-Oberfläche von 30 bis 150 m²/g
30 und ein Porenvolumen, gemessen nach dem Hg-Eindringverfahren, von 100 bis 1000 ml/g aufweist.

Nach Bereitstellung des Wasserstoff-Ion getauschten, sauren Zeolithen kann die Aktivmasse des Katalysatorkörpers in an
35 sich bekannter Art und Weise wie folgt hergestellt werden. Unter Einbeziehung des Zeolithen wird durch Mischen, Vermahlen und/oder Verkneten der einzelnen Komponenten oder ihrer

Vorläuferverbindungen (für die angegebenen Metalloxide beispielsweise wasserlösliche Salze) und gegebenenfalls unter Zusatz von üblichen keramischen Hilfs- und Füllstoffen und/oder Glasfasern eine Ausgangsmasse hergestellt. Die Ausgangsmasse wird dann entweder zu Vollextrudaten weiterverarbeitet oder als Beschichtung auf einen keramischen oder metallischen Träger in Waben- oder Plattenform aufgetragen. Anschließend wird die Ausgangsmasse bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C getrocknet. Nach dem Trockenvorgang wird die Ausgangsmasse durch Kalzinieren bei Temperaturen zwischen 400 und 700 °C zu der Aktivmasse kalziniert.

Zusätzlich kann die kalzinierte Aktivmasse nach dem Kalzinierprozeß durch eine abschließende Wärmebehandlung bei einer Temperatur höher als die Kalziniertemperatur vorgealtert werden. Zum Voraltern wird eine Temperatur gewählt, welche etwa 50 °C oberhalb der späteren maximalen Einsatztemperatur des Katalysatorkörpers liegt. Die abschließende Wärmebehandlung wird über einen Zeitraum von 20 bis 80 Stunden durchgeführt.

Auf diese Weise weist der Katalysatorkörper eine verbesserte Temperaturbeständigkeit auf.

Die Aufgabe bezüglich eines Verfahrens zum Abbau von Stickoxiden in einem Gasstrom wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Stickoxide enthaltender Gasstrom in Gegenwart eines Reduktionsmittels über den angegebenen Katalysatorkörper geleitet wird, wobei die Stickoxide zu Stickstoff und Wasser umgesetzt werden.

Von Vorteil für das Verfahren und besonders kostengünstig ist es, wenn dem Gasstrom als Reduktionsmittel Ammoniak oder eine wäßrige Harnstofflösung zugegeben wird.

In vorteilhafter Weise wird der Gasstrom mit einer Temperatur von 250 bis 750 °C über den Katalysatorkörper geleitet. Innerhalb dieses angegebenen Temperaturbereiches findet eine

effektive Umsetzung der Stickoxide zu Stickstoff und Wasser statt. Eine Desaktivierung der Aktivmasse des Katalysatorkörpers ist nicht zu erwarten.

- 5 Ausführungsbeispiele der Erfindung werden anhand einer Zeichnung und anhand von Beispielen näher erläutert.

Dabei zeigen:

- 10 FIG 1 Einen wabenförmigen Katalysatorkörper in einer Abgasreinigungsanlage eines Dieselmotors,
FIG 2 in einem ersten Diagramm für Katalysatorkörper verschiedener Zusammensetzung den Verlauf des Umsatzes
15 von NO zu N₂ als Funktion der Temperatur des Abgasstromes;
FIG 3 in einem zweiten Diagramm für einen neuen und für einen einer Temperaturbelastung ausgesetzten Katalysatorkörper den Verlauf des Umsatzes von NO zu N₂ als
20 Funktion der Temperatur des Abgasstromes.

Figur 1 zeigt eine Abgasreinigungsanlage zur katalytischen Entfernung von Stickoxiden gemäß dem SCR-Verfahren aus dem
25 Abgas eines nicht näher dargestellten Dieselmotors 1. Hierbei durchströmt das Abgas des Dieselmotors 1 als ein Gasstrom 2 eine Abgasleitung 3 und einen in der Abgasleitung 3 angeordneten Katalysatorkörper 4. Der Katalysatorkörper 4 ist als ein durchströmbarer Wabenkörper ausgebildet und weist eine
30 Anzahl von parallelen, durchströmbareren Kanälen 5 auf. Nach Durchströmen des Katalysatorkörpers 4 wird der von den Stickoxiden befreite Gasstrom 2 über einen Auslaß 6 in die Umwelt abgegeben.

35 Der Katalysatorkörper 4 ist als ein Vollextrudat aus der Aktivmasse hergestellt. Die Aktivmasse umfaßt hierbei 50 Gew.-% ZSM-5-Zeolith sowie 50 Gew.-% einer Aktivkomponente, welche

90 Gew.-% Titandioxid und 10 Gew.-% Wolframtrioxid umfaßt. Gewichtsanteile der üblichen Hilfs- und Füllstoffe sind nicht mitgezählt.

- 5 Der Katalysatorkörper 4 wurde hergestellt durch Mischen eines Titandioxid/Wolframtrioxid-Coprazipitats mit einem sauren, Wasserstoff-Ion getauschten ZSM-5-Zeolithen. Ein solcher Zeolith ist als ein sogenannter ZSM-5-Zeolith in H-Form von Alsi-Penta erhältlich. Unter Zugabe von Wasser wird aus der
- 10 Mischung eine knetbare Masse hergestellt, und diese durch Extrusion zu dem Wabenkörper weiterverarbeitet. Der Wabenkörper wird bei 80 °C getrocknet und abschließend bei einer Temperatur von 600 °C kalziniert.
- 15 Zum Abbau der Stickoxide gemäß dem SCR-Verfahren ist an die Abgasleitung 3 in Strömungsrichtung vor dem Katalysatorkörper 4 eine Einbringvorrichtung 7 für ein Reduktionsmittel angeordnet. Die Einbringvorrichtung 7 umfaßt hierbei einen Reduktionsmittelbehälter 8 mit einer an die Abgasleitung 3 angeschlossenen Reduktionsmittelleitung 9. Die Reduktionsmittelleitung 9 mündet in der Abgasleitung 3 in eine Einspritzdüse
- 20 10. Zum Einbringen des Reduktionsmittels in den Gasstrom 2 wird eine wäßrige Harnstofflösung 11 mittels eines Verdichters 12 über das steuerbare Ventil 13 bedarfsabhängig in die
- 25 Abgasleitung 3 eingebracht. In dem heißen Gasstrom 2 wird Harnstoff durch Pyro- und/oder Thermolyse in das Reduktionsmittel Ammoniak umgesetzt. An dem Katalysatorkörper 4 werden dann gemäß dem SCR-Verfahren die in dem Gasstrom 2 enthaltenen Stickoxide in Anwesenheit von Ammoniak zu molekularem
- 30 Stickstoff und Wasser umgesetzt.

Im folgenden wird die Hochtemperatur-Aktivität und Hochtemperatur-Stabilität des erfindungsgemäßen Katalysatorkörpers anhand von Ausführungsbeispielen belegt.

Beispiel A

Zur Herstellung wird zunächst ein Titandioxid/Wolframtrioxid-Copräzipitat aus 90 Gew.-% Titandioxid und 10 Gew.-% Wolframtrioxid mit einem ZSM-5-Zeolithen der H-Form unter Zugabe von üblichen keramischen Hilfs- und Füllstoffen vermischt, vermahlen und unter Zugabe von Wasser zu einem sogenannten Schlicker, d.h. einer flüssigen keramischen Masse verarbeitet. Der Schlicker wird anschließend durch einen Tauchvorgang auf einen wabenförmigen Träger aus Cordierit (ein Magnesium-Alumino-Silikat der Zusammensetzung $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ mit rhombisch-haloedrischer Struktur) als Beschichtung aufgebracht. Der Cordierit-Träger weist bei einer Anströmfläche von $150 \times 150 \text{ mm}^2$ 1225 durchgehende Kanäle auf. Durch Trocknen bei einer Temperatur von $90 \text{ }^\circ\text{C}$ und anschließendem Kalzinieren bei einer Temperatur von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ wird der beschichtete Cordierit-Träger zu dem Katalysatorkörper mit darauf aufgebrachtener Aktivmasse weiterverarbeitet.

Die Mengenanteile der Ausgangsmaterialien sind so gewählt, daß die Aktivmasse des fertigen Katalysatorkörpers gleiche Anteile der Aktivkomponente, umfassend Titandioxid und Wolframtrioxid, und des Zeolithen aufweist.

Beispiel B

In gleicher Weise wie in Beispiel A wird ein beschichteter Cordierit-Träger derart hergestellt, daß die Aktivmasse des fertigen Katalysatorkörpers ein Gewichtsverhältnis der Aktivkomponente, umfassend Titandioxid und Wolframtrioxid, zu dem Zeolithen von 75 zu 25 aufweist.

Beispiel C

Gemäß Beispiel A wird ein beschichteter Cordierit-Träger derart hergestellt, daß die Aktivmasse des fertigen Katalysatorkörpers ein Gewichtsverhältnis der Aktivkomponente, umfassend Titandioxid und Wolframtrioxid, zu dem Zeolithen von 25 zu 75 aufweist.

Beispiel D

Das in Beispiel A angegebene Copräzipitat aus Titandioxid und Wolframtrioxid wird mit einem ZSM-5-Zeolithen in H-Form unter Zugabe von keramischen Hilfs- und Füllstoffen vermischt, vermahlen und unter Zugabe von Wasser zu einer knetbaren, plastischen Masse verarbeitet. Die knetbare Masse wird dann zu einem wabenförmigen Katalysatorkörper extrudiert. Der als Vollextrudat hergestellte wabenförmige Katalysatorkörper weist wiederum bei einer Anströmfläche von $150 \times 150 \text{ mm}^2$ 1225 parallele Strömungskanäle auf. Der Katalysatorkörper wird bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und anschließend bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ kalziniert. Durch diesen abschließenden Prozeß erhält der Katalysatorkörper seine katalytische Aktivität.

15 Beispiel E

Der gemäß Beispiel D als Vollextrudat hergestellte Katalysatorkörper in Wabenform wird für eine Dauer von 500 Stunden einer konstanten Temperaturbelastung von $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt.

20 Versuch

Über die Katalysatorkörper gemäß der Beispiele A bis E wird mit einer Raumgeschwindigkeit von 15500/h ein Modellabgas geleitet. Das Modellabgas ist Stickstoff und umfaßt 200 ppm Stickstoffmonoxid NO, als Reduktionsmittel 200 ppm Ammoniak NH_3 , 11 Vol.-% Sauerstoff O_2 und 10 Vol.-% Wasser H_2O .

Bei den Temperaturen des Modellabgases von $450 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $540 \text{ }^\circ\text{C}$, $570 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $650 \text{ }^\circ\text{C}$ und $750 \text{ }^\circ\text{C}$ wird nacheinander an dem Katalysatorkörper der katalytische Umsatz von Stickstoffmonoxid NO zu molekularem Stickstoff N_2 gemessen. Hierzu wird der Gehalt an Stickstoffmonoxid NO vor und nach dem Katalysatorkörper sowie der Gehalt an Stickstoff N_2 nach dem Katalysatorkörper in dem Modellabgas gemessen.

35 Die Meßergebnisse sind in den Figuren 2 und 3 zusammengefaßt.

Figur 2 zeigt die gemessene Abhängigkeit des NO/N₂-Umsatzes in Prozent von der Temperatur des Modellabgases für die Katalysatorkörper gemäß der Beispiele A, B und C.

- 5 Figur 3 zeigt die Abhängigkeit des gemessenen NO/N₂-Umsatzes in Prozent von der Temperatur für die Katalysatorkörper gemäß der Beispiele D und E.

Wie aus Figur 2 ersichtlich, zeigen die Katalysatorkörper gemäß der Beispiele A, B und C in dem Bereich hoher Temperaturen zwischen 450 und 650 °C einen katalytischen Umsatz zwischen 40 und 60 %. Dies bedeutet, daß zwischen 40 und 60 % des in dem Modellabgases enthaltenen NO zu N₂ umgesetzt wurde. Der Katalysatorkörper gemäß Beispiel A zeigt über den gesamten Temperaturbereich von 450 bis 650 °C einen katalytischen Umsatz von 50 % und darüber. Der gemessene Umsatz des Katalysatorkörpers gemäß Beispiel C steigt mit höheren Temperaturen sogar an.

20 Erst bei Temperaturen über 650 °C nimmt die katalytische Aktivität der Katalysatorkörper ab. Selbst bei einer Temperatur von 700 °C zeigen jedoch die Katalysator gemäß Beispiele A und C noch einen Umsatz von etwa 43 %.

25 Dieses Ergebnis belegt eindeutig die Tauglichkeit der Katalysatorkörper gemäß Beispiele A bis C zum Abbau von Stickoxiden gemäß dem SCR-Verfahren im Hochtemperaturbereich von 450 bis über 700 °C. Ein vergleichbarer Katalysatorkörper mit einer Aktivmasse auf Basis von Titandioxid mit Beimengungen an
30 Wolframtrioxid und/oder Vanadiumpentoxid zeigt hierhingegen ab einer Temperatur von 450 °C nur noch einen vernachlässigbaren Umsatz für Stickoxide gemäß dem SCR-Verfahren.

Die Temperaturbeständigkeit der Katalysatorkörper wird durch
35 Figur 3 deutlich. Wie oben angegeben, wird auch über die Katalysatorkörper gemäß Beispiele D und E das angegebene Modellabgas geleitet. Für die Temperaturen 450 °C, 500 °C,

540 °C, 570 °C, 600 °C, 650 °C und 700 °C wird nacheinander jeweils der katalytische Umsatz von Stickstoffmonoxid NO zu molekularem Stickstoff N₂ bestimmt. Als Ergebnis ist der gemessene NO/N₂-Umsatz in Prozent als Funktion der Temperatur in Figur 3 dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, daß der Katalysatorkörper gemäß Beispiel E, welcher einer hohen Temperaturbelastung ausgesetzt war, auch nach dieser Belastung nur eine Einbuße seiner hohen katalytischen Aktivität von etwa 10 % erfahren hat.

Patentansprüche

1. Katalysatorkörper (4) zum Abbau von Stickoxiden in Gegenwart eines Reduktionsmittels, mit einer Aktivmasse, welche
5 einen Zeolithen und Titandioxid umfaßt,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Zeolith ein Wasserstoff-Ion getauschter, saurer Zeolith ist.
2. Katalysatorkörper (4) nach Anspruch 1,
10 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Aktivmasse 40 - 60 Gew.-% an Zeolith enthält.
3. Katalysatorkörper (4) nach Anspruch 1 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Aktiv-
15 masse 40 - 60 Gew.-% einer Aktivkomponente enthält, welche jeweils bezogen auf das Gewicht der Aktivkomponente 70 - 95 Gew.-% Titandioxid, 2 - 30 Gew.-% Wolframtrioxid, 0.1 - 10 Gew.-% Aluminiumoxid und 0.1 - 10 Gew.-% Siliziumdioxid umfaßt.
20
4. Katalysatorkörper (4) nach Anspruch 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Aktivkomponente 8 - 12 Gew.-% an Wolframtrioxid umfaßt.
- 25 5. Katalysatorkörper (4) nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Zeolith ein USY-, ein Beta- oder ein ZSM5-Zeolith ist.
6. Katalysatorkörper (4) nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
30 g e k e n n z e i c h n e t durch eine BET-Oberfläche von 30 - 150 m²/g und ein Porenvolumen, gemessen nach dem Hg-Eindringverfahren, von 100 - 1000 ml/g.
7. Verfahren zum Abbau von Stickoxiden in einem Gasstrom (1),
35 wobei ein Stickoxide enthaltender Gasstrom (1) in Gegenwart eines Reduktionsmittels über einen Katalysatorkörper (4) ge-

mäß einem der Ansprüche 1 bis 6 geleitet wird, und wobei die Stickoxide zu Stickstoff und Wasser umgesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7,

5 wobei dem Gasstrom (1) als Reduktionsmittel eine wäßrige Harnstofflösung (11) zugegeben wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8,

wobei der Gasstrom (1) mit einer Temperatur von 250 - 750 °C
10 über den Katalysatorkörper (4) geleitet wird.

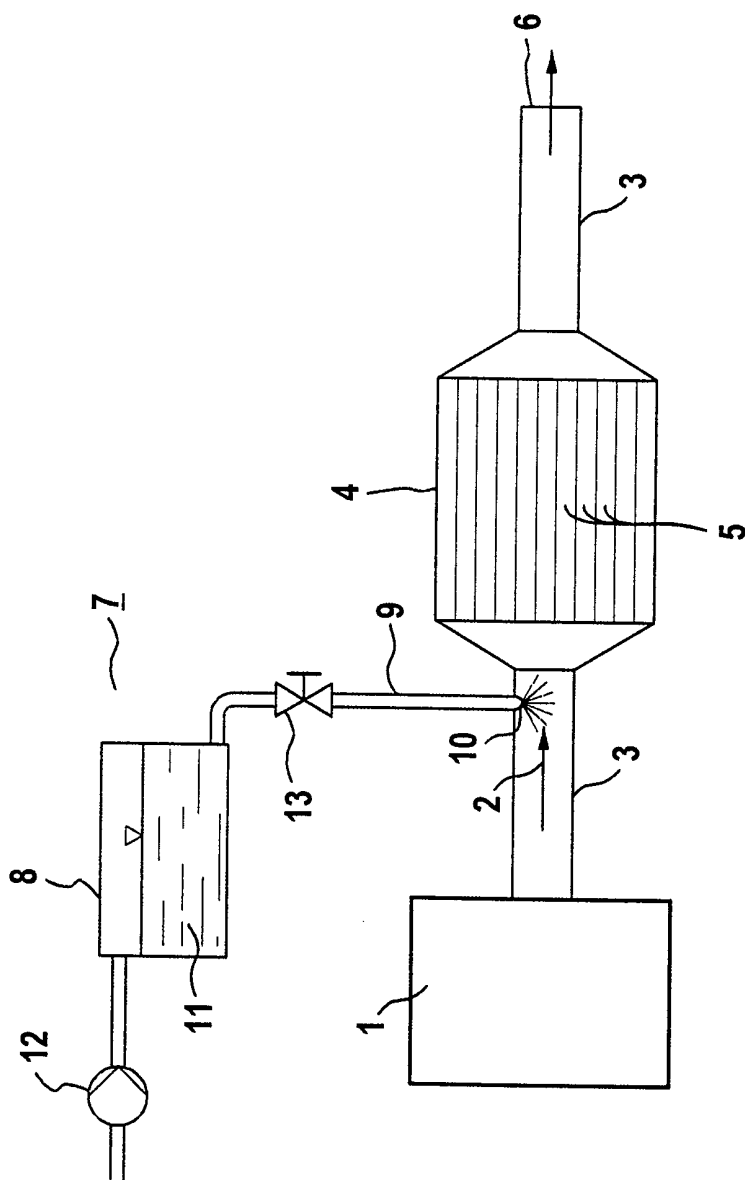


FIG 1

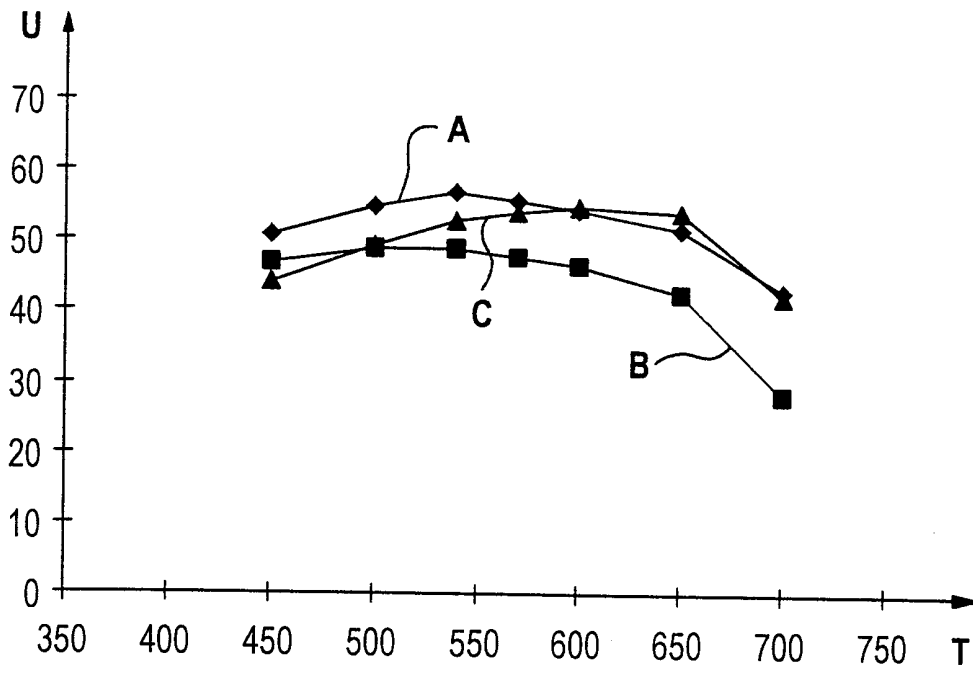


FIG 2

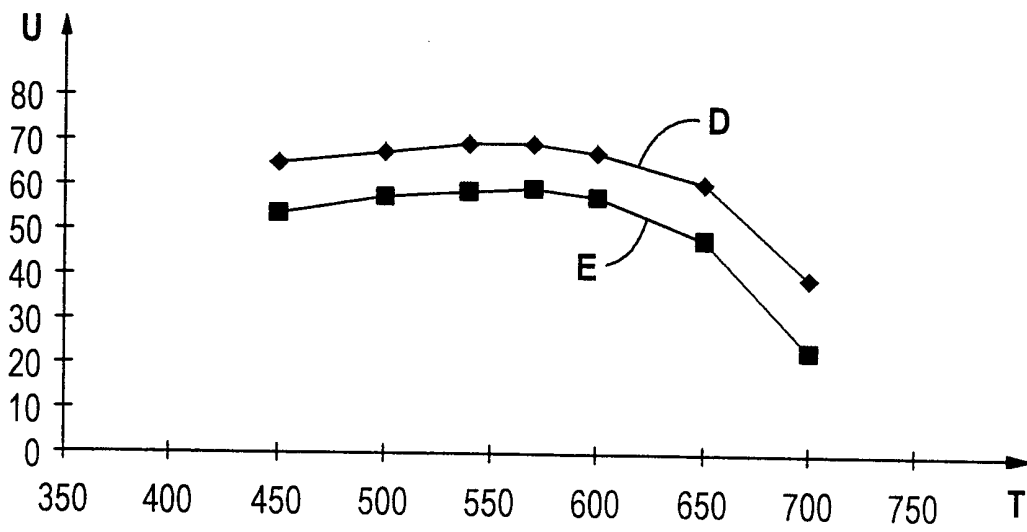


FIG 3