

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) PATENTSKRIFT

(11) 169610 B1

(21) Patentansøgning nr.: 3118/89

(51) Int.Cl.5

B 01 D 53/56

B 01 J 23/00

(22) Indleveringsdag: 23 jun 1989

(41) Alm. tilgængelig: 26 dec 1989

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 27 dec 1994

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 25 jun 1988 DE 3821480

(73) Patenthaver: *BASF Aktiengesellschaft; Carl-Bosch-Strasse 38; D-W-6700 Ludwigshafen, DE

(72) Opfinder: Olaf *Scheidsteger; DE, Wolfgang *Hoelderich; DE, Ronald *Drews; DE, Helmut *Schachner; DE, Klaus *Hess; DE

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til fjernelse af nitrogenoxider fra forbrændingsgasser

(56) Fremdragne publikationer

EP offentl.skr. nr. 271919

JP-A- 53 117689

(57) Sammendrag:

3118-89

Fremgangsmåden til fjernelse af nitrogenoxider fra forbrændingsgasser, der som forureninger indeholder arsenforbindelser, foretages ved selektiv katalytisk reduktion med ammoniak, hvorved man gør brug af en katalysator, der i det væsentlige indeholder titanoxid samt katalytisk aktive mængder af forbindelser af vanadin, molybdæn, wolfram og zink.

Katalysatoren indeholder:

A) titan i form af oxider

B) vanadin i form af oxider eller sulfater

C) molybdæn og/eller wolfram i form af oxider

og

D) zink i form af oxider eller sulfater med det forbehold, at metalkomponenterne til D foreligger i atomforhold A-B-C-D af 1-0,0022 - 0,0165-0,021 - 0,21-0,009 - 0,028. Katalysatoren er simpel at fremstille, den udviser en høj aktivitet og selektivitet hvad angår fjernelsen af NO_x, og den udviser en stor forgiftningsresistens overfor arsenforbindelser.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til selektiv fjernelse af NO_x fra forbrændingsgasser, der indholder arsenforbindelser som forureninger, ved selektiv katalytisk reduktion med ammoniak.

5

Til fjernelse af NO_x fra spildgasser kender man en række metoder. Man kender f.eks. metoder, ved hvilke NO_x reduceres til nitrogen med et brændstof, f.eks. jordgas eller methan, i nærværelse af ædelmetaller som katalysatorer.

10

Disse metoder har dog ikke opnået nogen teknisk betydning, fordi også det i spildgasserne forhåndenværende oxygen omsættes ved siden af nitrogenoxiderne, hvilket ved siden af den ulempe, der omfatter en uønsket høj stigning af temperaturen, også har den yderligere ulempe, der omfatter et højt brændstofforbrug, bortset fra, at ædelmetalkatalysatorerne ikke er forgiftningsfrie.

15

Af denne grund har man også udviklet en selektivt arbejdende katalytisk metode, ved hvilken nitrogenoxiderne i nærværelse af ikke-ædelmetalkatalysatorer reduceres selektivt med ammoniak til nitrogen. Denne metode, der er blevet kendt under navnet SCR-metoden (Selective Catalytic Reduction), har vundet en voksende teknisk betydning.

25

Ved denne metode bliver det i spildgasserne foreliggende oxygen praktisk talt ikke angrebet, og forbruget af ammoniak retter sig alene efter nitrogenindholdet af de spildgasser, der skal behandles.

30

Til denne metode anvender man forskellige katalysatorer.

I JP-A-53-117689 beskrives en fremgangsmåde til katalytisk reduktion af NO_x fra forbrændingsafgangsgasser, hvorved katalysatoren består af titan-, wolfram-, vanadiumoxid og -sulfat samt zink- eller tinoxid.

35

I US patentskrift nr. 3 279 884 beskrives katalysatorer, der indeholder katalytisk aktive mængder af vanadin-, molybdæn-, og/eller wolframoxider. I DE-PS 1 253 685 beskrives desuden også katalysatorer, der også kan indeholde manganoxid og/eller jernoxid.

I DE-PS 2 458 888 beskrives også til det samme formål katalysatorer, der indeholder

1. titan i form af oxider og
2. mindst et grundstof fra gruppen
 - a) jern og vanadin i form af oxider og/eller sulfater og/eller
 - b) molybdæn, wolfram, nikkel, cobalt, kobber, chrom og uran i form af oxider samt eventuelt
3. tin i form af oxider
4. metaller fra gruppen sølv, beryllium, magnesium, zink, bor, aluminium, yttrium, de sjældne jordarters metaller, silicium, niob, antimon, vismut og mangan i form af oxider.

Disse katalysatorer kan anvendes som fuldkatalysatorer eller kan anvendes påført på sædvanlige bærere. De under "4" anførte komponenter skal i henhold til angivelserne i patentskriftet ikke udøve nogen skadelige indflydelse på katalysatoregenskaberne, d.v.s. at de med andre ord heller ikke forøger den katalytiske aktivitet. De kan af denne grund foreligge som bikomponenter eller forureninger i udgangsmaterialerne til komponenterne 1 til 3, uden at de behøver at fjernes i forvejen.

I DE-A-3 438 367 beskrives katalysatorer, der består

1. af en binær oxidforbindelse af titan og silicium
og/eller af titan og zirkon og/eller af en ternær
oxidforbindelse af titans, zirkon og silicium samt

5

2. 0-5 vægt-% af et vanadinoxid og

3. 1-15 vægt-% af mindst et oxid af grundstofferne
wolfram, molybdæn, tin og cerium.

10

I DE-AS 24 14 333 beskrives yderligere katalysatorer til
SCR-metoden, hvilke katalysatorer består af en vanadinka-
talsator med den almene formel $V_x A_y O_z$. Denne formel er
A grundstofferne kobber, zink, tin, bly, titan, phosphor,
15 chrom, jern, cobalt og nikkel, y og x er et tal med en
værdi fra 0,5 til 12 og værdien af z retter sig efter V_x
og A_y .

20

Blandt de katalysatorkomponenter, der er beskrevet i de
før angivne referencer, har hvad angår aktiviteten for
 NO_x -reduktionen især katalysatorer vist sig velegnede,
som indeholder grundstofferne vanadium, wolfram, molybdæn
og titan. Man lagde derved særlig vægt på udviklingen af
katalysatorer, der sikrer en reduktion af NO_x , der er så
25 høj som mulig, men som på den anden side er så inert som
mulig overfor oxidationen af SO_2 til SO_3 . SO_2 forekommer
altid i forbrændingsgasserne af svovlholdige olier eller
kul.

30

Fra den før citerede DE-A 34 38 367 er det kendt, at et
indhold af vanadinoxid i katalysatoren på den ene side er
ansvarlig for den høje aktivitet af NO_x -reduktionen, men
på den anden side også begunstiger en uønsket oxidation
af SO_2 til SO_3 , hvilket igen fører til forstyrrelser på
35 grund af dannelsen af ammoniumsulfater, der slår sig ned
i de apparatdele og rørledninger, der følger efter den
katalytiske reaktionszone.

Fra EP-A-271 919 kendes yderligere en katalysator, der foruden titan, vanadin og wolfram eller molybdæn indeholder zink i små mængder. Vanadinindholdet er ret højt, og der nævnes intet om virkning over for arsen som katalysatortgift.

Ved forbrændingen af kul indeholder forbrændingsspildgasserne ved siden af forbrændingsprodukterne samt nitrogenoxider og svovldioxid også yderligere forureninger, især forureninger af metaller, på grund af hvilke katalysatorerne beskadiges, hvilket står i forbindelse med en reduktion af deres aktivitet. Det har vist sig, at især arsenforbindelser er ansvarlige for disse katalysatorbeskadigelser. Forbrændingsgasser, der forekommer i forbindelse med fyringer med aftræk af smeltet aske, har et højere arsenindhold end spildgasser, der forekommer i forbindelse med fyringer med aftræk fra tør aske. Også i spildgasser af affaldsforbrændingsanlæg kan der optræde vekslende mængder af arsenforureninger.

I EP-OS 02 60 614 beskrives katalysatorer, der anvendes ved SCR-metoden ved behandlingen af spildgasser, der indeholder arsenforbindelser, og som skulle udvise en forøget forgiftningsresistens overfor arsen. Disse katalysatorer indeholder titan og vanadin som væsentlige komponenter, hvorved vægtforholdet mellem titanoxider og vanadinoxider skal andrage mellem 99,9:0,1 til 92,0:8,0. Vanadinet skal være beriget ved overfladen indtil en dybde af 200 μm på en sådan måde, at koncentrationen deraf i dette område mindst andrager 1,5 gange så meget som vanadinkoncentrationen i de øvrige områder. Til opnåelse af denne vanadinkoncentrationsprofil må man tage særlige forholdsregler ved fremstillingen af katalysatoren.

Også i EP-OS 0 256 359 angives katalysatorer, der udviser en forøget forgiftningsresistens overfor arsenholdige spildgasser. Disse katalysatorer skal udvise to grupper

af porer, nemlig for det første porer med en diameter af 1×10^2 Å til under 1×10^3 Å, hvorved porevoluminet af den første gruppe mindst skal andrage 10% af det totale porevolumen. Katalysatoren skal ved siden af titan indeholde et yderligere grundstof, der er valgt blandt molybdæn, vanadium, wolfram, mangan, cobalt, kobber, jern, chrom, nikkel, zink og tin. For at tilvejebringe de store porer i den færdige katalysator indarbejder man ved fremstillingen så homogent som muligt tørstoffer, der ved calcineringen brændes bort. hvilket ligeledes vanskeliggør fremstillingen af katalysatorer med reproducerbare egenskaber.

Formålet med opfindelsen er at angive en fremgangsmåde af den i indledningen til krav 1 angivne art, i forbindelse med hvilken man gør brug af en katalysator, der er simpel at fremstille, som udviser en høj aktivitet og selektivitet hvad angår NO_x -forureninger, og som også ved lange henstandstider udviser en høj forgiftningsresistens mod arsenforbindelser.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at katalysatorens sammensætning er som angivet i den kendetegnende del af krav 1.

Fra gruppe C foretrækker man især wolfram. Foretrukne atomforhold for titan:wolfram er 1:0,023-0,1, i særdeleshed 0,023-0,05.

Overraskende lykkes det på grund af zinkindholdet af katalysatoren indenfor de før angivne grænser i betydeligt omfang at forøge forgiftningsresistensen af katalysatoren overfor arsenforbindelser. Hovedsageligt foreligger zinkforbindelserne som zinkoxid, men de kan også foreligge i form af en zinkforbindelse, der er stabil ved katalysatorens arbejdstemperatur, f.eks. zinksulfat.

Titanoxiderne kan foreligge som TiO_2 i rutilformen eller fortrinsvis i anatasformen, men de kan også foreligge som binære oxider, f.eks. som oxidforbindelse af titan eller zircon, eller af titan og silicium, eller som ternære oxidforbindelser af de angivne grundstoffer.

Til fremstilling af katalysatorerne foreligger der forskellige, i og for sig kendte muligheder:

En mulig udførelsesform består i, at man grundigt blander en blanding af titanoxider, wolframoxider og/eller molybdænoxider og en forbindelse af vanadin, såsom ammoniumvanadat, vandinoxalat og vanadinoxid, og at man hertil under blandeprocessen tilsætter en vandig, alkoholisk, etherisk eller ammoniakalsk opløsning af en forbindelse af zinken. Det blødgjorte materiale kan videreforarbejdes til de mest forskelligartede geometriske formlegemer. Til formgivningen slutter sig en tørring ved $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, især $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, og en calcinering ved $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, især $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Zink kan indføres i form af kommercielle produkter, såsom f.eks. oxid, nitrat, sulfat, oxalat, wolframat, molybdat, stearat, carbonat, i katalysatormassen.

Det til katalysatorerne ifølge opfindelsen anvendte titanoxid fremstilles fortrinsvis af metatitansyre, og wolframoxidet fortrinsvis af ammoniumparawolframat.

Men det er også muligt at gå ud fra homogene opløsninger af komponenterne A, B, C og D, at inddampe dem, at tørre dem og at overføre dem til oxiderne ved calcinering ved de før angivne temperaturer. På basis af de angivne opløsninger kan man imidlertid også udskille komponenterne ved fældning, hvorved disse fældninger ved hydrolyse overføres til oxiderne.

Naturligvis kan katalysatorerne også indeholde de oxider, der er kendt som opfyldende det foreliggende formål, såsom oxiderne af tin, nikkel, cobalt, kobber, chrom, uran, cerium og lignende.

5

Katalysatorerne kan enten bestå udelukkende af de angivne bestanddele, eller de kan være påført på en i og for sig kendt bærer, f.eks. aluminiumoxid i α - eller γ -form, siliciumdioxid, kiseltsyre eller silicater, såsom mullit eller cordierit.

10

Katalysatorerne lader sig anvende i vilkårlig form, f.eks. som strengpressede legemer, tabletter, men fortrinsvis i form af cellelegemer med kanaler, der forløber indbyrdes gennemgående og parallelt.

15

Fremgangsmåden gennemføres ved temperaturer mellem 100 og 600 °C, fortrinsvis mellem 300 og 450 °C, ved rumhastigheder mellem 1000 og 150000 h⁻¹, især 2000 til 100000 h⁻¹. Ammoniakken anvendes i et molært forhold NH₃:NO på 0,5-1,4, fortrinsvis mellem 0,7 og 1,1, i særdeleshed ved et molært forhold < 1, for at undgå en NH₃-udbrydning.

20

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal nærmere illustreres ved de følgende eksempler.

25

Eksempler:

150 g TiO(OH)₂ blev blandet grundigt med 3750 g koncentreret H₂SO₄, blev opvarmet i 2 h ved 200 °C og blev derpå opløst i 7,5 liter H₂O. Remanensen frafiltreres, og filtratet blandet med 25 vægt-% NH₃-opløsning, indtil fældningen af metatitansyren er afsluttet. Man frafiltre-
rer og vasker grundigt med destilleret vand. Til det fug-
tige produkt tilsætter man 136 g ammonium-p-wolframat i
2,0 l H₂O, opvarmet til 90 °C og omrører i 1 time. Derpå
bliver produktet inddampet. TiO₂/WO₃-atomforholdet af det

30

35

inddampede produkt var 1:0,036.

Til 1200 g af det inddampede produkt tilsætter man en opløsning af NH_4VO_3 i monoethanolamin/ H_2O og en opløsning af $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ i H_2O . Man gennemblander grundigt og tilsætter bentonit som strengdannelseshjælpemiddel. Blandingen forarbejdes til strenge med en diameter af 5 mm. Disse tørres ved 110 °C og calcineres i 6 timer ved 600 °C. Mængderne af det anvendte NH_4VO_3 og $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ fremgår af den følgende tabel 1.

Tabel 1

Katalysatorer	Atomforhold				Råprodukt [g]	NH ₄ VO ₃ [g]	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O [g]
	Ti	W	V	Zn			
Eksempel 1	1	0,036	0,0022	0,0095	1200	29,3	48,7
Sammenligningseksempel 1	1	0,036	0,0022	0,0	1200	28,9	-
Eksempel 2	1	0,036	0,0049	0,017	1200	65,0	86,5
Eksempel 3	1	0,036	0,0047	0,026	1200	65,0	133,6
Sammenligningseksempel 2	1	0,036	0,0049	0,0	1200	65,0	-
Eksempel 4	1	0,036	0,016	0,023	1200	216,6	118,0
Sammenligningseksempel 3	1	0,036	0,029	0,0031	1200	381,2	14,1
Sammenligningseksempel 4	1	0,036	0,036	0,041	1200	476,5	212,2

De i henhold til eksemplerne 1 til 4 og sammenlignings-eksemplerne 1 til 4 fremkomne katalysatorer udsættes med henblik på undersøgelse af aktiviteten deraf for det første for en røggas med følgende sammensætning: 1000 Vpm NO, 1000 Vpm NH_3 , 1000 Vpm SO_2 , 5 vol.-%, 10% vanddamp, rest nitrogen, ved en temperatur på 380°C og en hastighed på $66\,500\text{ h}^{-1}$. Der anvendes i hvert tilfælde 1,5 ml katalysator, der var formalet til en kornstørrelse af 0,5 til 1 mm.

Forsøgsreaktoren har en diameter af 6 mm. For det andet udsættes de under iøvrigt de samme betingelser for en røggas, der yderligere indeholder 1 Vpm As_4O_6 , og NO-omsætningen måles efter 7 timers forløb. Resultaterne er sammenstillet i tabel 2.

Tabel 2

Resultater	Eksempel	Sammenlignings-eksempel	Eksempel	Sammenlignings-eksempel	Eksempel	Sammenlignings-eksempel	Eksempel	Sammenlignings-eksempel
	1	1	2	3	2	4	3	4
Temp. [°C]	380	380	380	380	380	380	380	380
SV [h ⁻¹]	66500	66500	66500	66500	66500	66500	66500	66500
NO-omsætning uden As ₂ O ₃ i %	90	81	98	98	91	100	95	74
NO-omsætning med As ₂ O ₃ , [%] efter 7 h	79	64	91	92	73	96	71	45

Af de resultater, der er sammenstillet i tabellen, fremgår, at katalysatorerne i henhold til eks. 1 og sammenligningseksempel 1 kun adskiller sig ved, at katalysatoren fra sammenligningseksemplet ikke indeholder noget zink. I henhold til resultaterne i tabel 2 falder NO-omsætningen ved den Zn-frie katalysator væsentligt stærkere ved påvirkning af en As_4O_6 -holdig gas end ved den Zn-holdige katalysator fra eks. 1. Der viser sig analoge resultater ved en sammenligning mellem katalysatorerne i henhold til eks. 2 til 3 og katalysatoren i henhold til sammenligningseksempel 2.

I sammenligningseksemplerne 3 og 4 illustreres katalysatorer, der afviger fra de i kravene angivne områder, både hvad angår vanadin- og zinkindholdet. Selvom katalysatoren i henhold til sammenligningseksempel 3 udviser en god aktivitet ved As_4O_6 -frie gasser, aftager denne stærkt efter påvirkning med As_4O_6 -holdig gas. Katalysatoren i henhold til sammenligningseksempel 4, hvor både vanadin- og zinkindholdet ligger over de i kravene angivne områder, udviser derimod allerede ved As_4O_6 -frie gasser en ringe begyndelsesaktivitet.

25

30

35

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fjernelse af nitrogenoxider fra for-
5 brændingsgasser, der indeholder arsenforbindelser som
urenheder, ved selektiv katalytisk reduktion med ammoniak
i nærværelse af en katalysator, der i det væsentlige in-
deholder titanoxid samt katalytisk aktive mængder af for-
bindelser af vanadin og af molybdæn og/eller wolfram,
10 k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren indeholder

A) titan i form af oxider

15 B) vanadin i form af oxider eller sulfater

C) molybdæn og/eller wolfram i form af oxider og

20 D) endvidere zink i form af oxider eller sulfater, med
det forbehold, at metalkomponenterne A-D foreligger
i atomforhold A:B:C:D på 1:0,0022 - 0,0165:0,021 -
0,21:0,009 - 0,028.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at oxidet er wolframoxid, med det forbehold, at
25 atomforholdet mellem metalkomponenterne A og C andrager
fra 1:0,023 til 1:0,1.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t
ved, at atomforholdet for metalkomponenterne A og C an-
30 drager fra 1:0,023 til 1:0,05.