

(19) **DANMARK**

(10)

DK 178520 B1



(12)

PATENTSKRIFT

Patent- og
Varemærkestyrelsen

-
- (51) Int.Cl.: *B 01 J 37/02 (2006.01)* *B 01 D 46/00 (2006.01)* *B 01 D 53/00 (2006.01)*
B 01 D 53/94 (2006.01) *B 01 J 23/22 (2006.01)* *B 01 J 23/30 (2006.01)*
B 01 J 37/08 (2006.01) *D 06 M 11/00 (2006.01)*
- (21) Ansøgningsnummer: **PA 2014 00587**
- (22) Indleveringsdato: **2014-10-14**
- (24) Løbedag: **2014-10-14**
- (41) Alm. tilgængelig: **2016-04-15**
- (45) Patentets meddelelse bkg. den: **2016-05-09**
- (73) Patenthaver: **HALDOR TOPSØE A/S, Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kongens Lyngby, Danmark**
- (72) Opfinder: **Francesco Castellino, Rolighedsvej 31, 3460 Birkerød, Danmark**
Thomas Holten Kollin, Abildvang 42, 2700 Brønshøj, Danmark
- (54) Benævnelse: **Fremgangsmåde til at fremstille et katalyseret stoffilter og et katalyseret stoffilter**
- (56) Fremdragne publikationer:
JP 09220466 A
US 6331351 B1
DE 202005013330 U1
JP 2013128863 A
JP 2002018241 A
- (57) Sammendrag:
Katalyseret stoffiltersubstrat og fremgangsmåde til at fremstille substratet omfattende trinnene at
a) tilvejebringe et stoffiltersubstrat
b) tilvejebringe en vandig imprægneringsvæske omfattende en vandig hydrosol af en eller flere katalysatormetalprækursorforbindelser fordelt på nanopartikler af en oxideret metalbærer, et overfladeaktivt stof og et dispergeringsmiddel valgt fra gruppen bestående af primære aminer;
c) imprægnere stoffiltersubstratet med imprægneringsvæsken; og d) tørre og termisk aktivere det imprægnerede stoffiltersubstrat ved en temperatur på under 300°C for at omdanne den ene eller flere metalforbindelser af katalysatorprækursoren til deres katalytisk aktive form.

Fremgangsmåde til at fremstille et katalyseret stoffilter
og et katalyseret stoffilter

5 Den foreliggende opfindelse angår fremstilling af et
katalyseret stoffilter og et katalyseret stoffilter
fremstillet med denne fremgangsmåde.

10 Stoffiltre anvendes typisk til fjernelse af partikulært
materiale fra røggasser fra industrielle processer og
forbrændingsprocesser.

15 Disse filtre fremstilles enten med vævet eller ikke-
vævet, fibrøst stofmateriale, som giver et porøst
filtreringsmedium til at fange fint, partikulært stof
uden et uønsket stort fald i trykket i de gasser, som
passerer igennem mediet.

20 Af- og røggasser indeholder ofte yderligere gas-
forbindelser, som udgør en miljø- og sundhedsfare.

Det har således været et ønske at reducere eller fjerne
indholdet af både partikulært stof og farlige
forbindelser i af- og røggasser samtidigt.

25 Til dette formål har der været anvendt filteringsmedium
katalyseret med katalysatorer, som er aktive i
omdannelsen af farlige forbindelser til mindre farlige
eller uskadelige forbindelser, i rensesystemer i
30 industri- og bilanlæg.

Stofffiltre i form af f.eks. filterposer anvendes i vid udstrækning i mange industrier til fjernelse af partikulært stof fra procesgasser. De er en af de mest effektive typer støvfiltre, der findes, og kan opnå en
5 filtreringseffektivitet på mere end 99% for partikler. Filtrene kan være af forskellige vævede, ikke-vævede eller fildede materialer eller blandinger deraf, inklusiv naturlige fibre, syntetiske fibre eller andre fibre, såsom glasfibre, keramiske eller metalfibre.

10 Stoffiltres høje effektivitet i fjernelse af partikler skyldes til dels støvkagen, som dannes på filtrets overflade, og dels filterposens sammensætning og produktionskvalitet såvel som kvaliteten af selve
15 stoffilterkonstruktionen. Stoffet giver en overflade, hvorpå støvpartikler samles. På grund af sammensætningen af de fibre, som udgør filtret, fungerer de typisk ved temperaturer på under 280°C, hvilket resulterer i flere krav og begrænsninger til fremgangsmåderne til anvendelse
20 af katalysatorer på stoffiltermaterialet.

Til fremstillingen af katalyserede materialer som stofmaterialer, foretrækkes vandige imprægneringsvæsker af miljø- og sundhedsgrunde.

25 Til det formål består mange af de fibre, som anvendes til fremstilling af stoffilter, af vandafvisende materialer, som medfører yderligere krav til anvendelse af katalytiske materialer på fibrene ved anvendelse af
30 imprægneringsfremgangsmåder med vandige imprægneringsvæsker.

Ved fremstilling af katalyserede stoffiltre er det vigtigt at fordele det katalytiske materiale ud over hele stoffiltersubstratets tykkelse i en mængde til at tilvejebringe optimal katalytisk effektivitet og til at
5 forhindre dannelse af for stort trykfald af mængden af det på filtersubstratet coatede katalytiske materiale. Ud over at forårsage et stort trykfald under drift er tykke lag katalytisk materiale på filtersubstratet også et problem under regenerering af filteret ved fjernelse af
10 opsamlet partikulært stof med den risiko at det katalytiske materiale skaller af, hvilket resulterer i en lavere katalytisk effektivitet under den efterfølgende driftscyklus.

15 Det er derfor nødvendigt at påføre det katalytiske materiale på stoffibre inde i stoffiltervæggen og/eller på filteroverfladen i et lag, som er tilstrækkeligt tyndt til at forhindre et for stort trykfald og afskalning er katalysatoren under drift og regenerering af stoffiltret.

20 Det er almindeligt accepteret indenfor katalysatorer, at en effektivt understøttet katalysator kræver, at det katalytisk aktive materiale dækker overfladen af katalysatorbæreparklerne som et monolag. Det er derved
25 muligt at begrænse den nødvendige mængde understøttet katalysator på et stofsubstrat.

Det er endvidere nødvendigt, at katalysatorbæreparklerne ikke danner store agglomerater under
30 fremstilling og lagring af imprægneringsvæske.

Som nævnt ovenfor er nogle af de til fremstilling af stoffiltre anvendte fibermaterialer vandafvisende, og vandige imprægneringsvæsker, som typisk anvendes i f.eks. katalyserede keramiske overflader, har en begrænset eller ingen fugteevne til let og jævnt at blive bredt ud over fibrenes overflade for at danne et tyndt og kontinuerligt katalysatorlag.

Det er således et hovedformål med opfindelsen at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af katalyserede stoffiltre ved imprægnering af stofmaterialet med en vandig imprægneringsvæske indeholdende katalytisk aktiv(e) materiale(r), som opfylder ovennævnte krav.

Vi har fundet, at disse krav kan opfyldes ved at anvende en vandig imprægneringsopløsning indeholdende en vandig opløsning af en eller flere katalysatormetalprækursorforbindelser dispergeret på nanopartiklerne af en oxideret metalbærehydrosol, et overfladeaktivt stof og et dispergeringsmiddel valgt fra gruppen bestående af primære aminer.

Med termen "nanopartikler" som anvendt ovenfor og i den følgende beskrivelse menes partikler på op til 1000 nm i størrelse. En nanopartikel er defineret som et lille objekt, der opfører sig som en hel enhed i forhold til dets transport og egenskaber.

Som følge af ovenstående tilvejebringer denne opfindelse en fremgangsmåde til at fremstille et katalyseret stoffilter omfattende trinnene at

- a) tilvejebringe et stoffiltersubstrat
- b) tilvejebringe en vandig imprægneringsvæske, som omfatter en vandig hydrosol af en eller flere katalysatormetalprækursorforbindelser dispergeret på
- 5 nanopartikler af en oxideret metalbærer, et dispergeringsmiddel indeholdende en eller flere primære aminer og et overfladeaktivt stof;
- c) imprægnere stoffiltersubstratet med imprægneringsvæsken; og
- 10 d) tørre og termisk aktivere det imprægnerede stoffiltersubstrat ved en temperatur på under 300°C for at omdanne katalysatorprækursorens en eller flere metalforbindelser til deres katalytisk aktive form.
- 15 I det følgende beskrives foretrukne udførelsesformer for opfindelsen. Disse udførelsesformer kan enten anvendes alene eller i kombination.
- Den termiske aktivering af det imprægnerede stoffilter-
- 20 substrat kan udføres enten før montering af det katalyserede stoffiltersubstrat eller efter montering af det katalyserede stoffiltersubstrat i en filtreringsenhed.
- 25 Den termiske aktiveringstemperatur er fortrinsvis mellem 250 og 280°C.
- Et antal stoffiltersubstrater er konstateret at have en lav termisk stabilitet, mens andre materialer deaktiverer
- 30 det katalytiske materiale.

Et foretrukket stoffiltersubstrat består således af vævet eller ikke-vævet glasfibre coatet med et polymert materiale, især polytetrafluorethylen. Dette substrat kan modstå temperaturer op til 280°C.

5

De partikelindeholdende af- eller røggasser indeholder meget ofte nitrogenoxid (NO_x), flygtige organiske forbindelser (VOC), SO₂, CO, Hg, NH₃, dioxiner og furaner i koncentrationer, som skal reduceres afhængig af lovgivningen. Reduceringen af gasformige forurenings-

10

stoffer som NO_x, VOC, dioxiner og furaner kan effektivt ske ved kontakt med en katalysator.

15

I foretrukne udførelsesformer for opfindelsen omfatter en eller flere katalysatormetalprækursorforbindelser ammoniummetavanadat, ammoniummetawolframat, ammoniumheptamolybdattetrahydrat, palladiumnitrat, tetraaminplatin(II) hydrogencarbonat eller blandinger deraf og den katalytisk aktive form af katalysatormetalprækursorforbindelsen omfatter en eller flere af vanadiumoxid, wolframoxid, molybdenoxid, palladium og platin i oxideret og/eller metalform.

20

25

Især er vanadiumoxidbaserede katalysatorer understøttet på titania eller aluminiumoxid ofte anvendte katalysatorer til NO_x reduktion ved selektiv reduktion af NO_x med NH₃ i stationære og mobile anvendelser. Effektive oxideringskatalysatorer er palladium eller platin i deres oxiderede og/eller metalform.

30

Det foretrækkes således, at en eller flere katalysatorprækursormetalforbindelser består af ammoniummetavanadat

og palladiumnitrat og den katalytisk aktive form af katalysatormetalprækursorforbindelsen består af vanadiumpentoxid og palladium.

- 5 Disse katalysatorer er aktive til både fjernelse af kulbrinter (VOC) og kulilte og i fjernelse af NO_x ved SCR reaktion med NH₃.

10 Den oxiderede metalbærer omfatter fortrinsvis oxider af titan, aluminium, cerium, zirkonium eller blandinger og sammensætninger deraf.

15 Det foretrækkes endvidere, at den oxiderede metalbærer består af nanopartikler af titanoxid med en partikelstørrelse på mellem 10 og 150 nm.

Katalysatorer bestående af palladium og vanadiumpentoxid understøttet på titania (TiO₂) foretrækkes af følgende grunde. Pd/V₂O₅/TiO₂ katalysatoren har i) dobbelt
20 funktionalitet (fjernelse af NO_x og fjernelse af VOC, flygtige organiske forbindelser); ii) S-tolerance; og iii) lavere SO₂ oxideringsaktivitet sammenlignet med andre katalysatorsammensætninger.

25 Ved fremstillingen af imprægneringsvæsken som beskrevet mere detaljeret nedenfor gælder en del af den oxiderede metalbærehydrosol i imprægneringsopløsningen under lagring og agglomerer til en større partikelstørrelse end den foretrukne størrelse. Det primære amin-
30 dispergeringsmiddel forhindrer agglomeration eller nedbryder allerede dannede agglomerater.

- Den primære amin er fortrinsvis opløselig i den vandige imprægneringsvæske ved tilsætning i en mængde, der resulterer i det ovenfor beskrevne formål. Primære aminer med færre end syv kulatomer er vandopløselige, foretrukne
- 5 primære aminer til brug i opfindelsen er monomethylamin, monoethylamin, monopropylamin, monobutylamin eller blandinger deraf. Af disse er det mest foretrukne dispergeringsmiddel monoethylamin.
- 10 Der opnås gode resultater, når det primære amin-dispergeringsmiddel tilsættes imprægneringsvæsken i en mængde, der resulterer i en pH værdi for imprægneringsvæsken på over 7.
- 15 I alle de ovennævnte udførelsesformer for opfindelsen foretrækkes det endvidere, at det fremstillede katalyserede stoffilter omfatter fra cirka 5 til cirka 8 vægt% katalytisk aktivt materiale.
- 20 Som allerede nævnt ovenfor, kræver en effektiv katalysator, at det katalytisk aktive materiale dækker den oxiderede metalbærer i et monolag. Dannelse af for meget katalytisk aktivt, krystallinsk materiale på bæreren bør undgås. Dette opnås ofte ved termisk dispergering, f.eks.
- 25 imprægnering af TiO_2 bæreparkler med en vanadiumoxalatopløsning efterfulgt af opvarmning til $420\text{ }^\circ\text{C}$. Denne fremgangsmåde er imidlertid ikke egnet til stoffiltre på grund af temperaturbegrænsningerne, $T \leq 300\text{ }^\circ\text{C}$.
- 30 En god dispergering af katalytisk aktivt materiale efter termisk aktivering ved lave temperaturer er mulig ved at anvende den såkaldte ækvilibriumdeponeringsfiltrering

(EDF) fremgangsmåde sammen med det primære amin-dispergeringsmiddel. I denne fremgangsmåde anvendes den elektrostatiske tiltrækningskraft mellem modsat ladede metalforbindelser til at binde en metalforbindelse på den
5 modsat ladede metalforbindelses overflade i fint dispergeret form.

F.eks. har TiO_2 and $\text{V}_x\text{O}_y^{z-}$ modsatte overfladeladninger i pH-intervallet mellem 4 og 6. Den elektrostatiske
10 tiltrækningskraft letter følgelig deponering af $\text{V}_x\text{O}_y^{z-}$ på TiO_2 . Den begrænsede opløselighed af $\text{V}_x\text{O}_y^{z-}$ omgås ved hjælp af Le Chatelier princippet. Da $\text{V}_x\text{O}_y^{z-}$ binder til Ti-OH_2^+ steder er nye $\text{V}_x\text{O}_y^{z-}$ ioner opløselige. Denne kontinuerlige proces sker ved rumtemperatur og kræver ikke andet en
15 omrøring og pH-regulering.

I en anden foretrukken udførelsesform for opfindelsen fremstilles imprægneringsvæsken således ved hjælp af trinnene at
20 i) tilsætte den ene eller flere metalforbindelser af en katalysatorprækursor og den oxiderede metalbærer til vand og kontinuerligt tilsætte en syre til væsken for at fastholde væskens pH ved en værdi, hvor overfladeladningen af den ene eller flere katalysatorprækursor-metalforbindelse er negativ og den oxiderede metalbærers
25 Zetapotential er positiv;
ii) absorbere den ene eller flere katalysatorprækursor-metalforbindelse på den oxiderede metalbærers overflade;
iii) tilsætte dispergeringsmidlet til den således
30 fremstillede opløsning i en mængde for at få en pH værdi på over 7 af den således fremstillede imprægneringsvæske; og efterfølgende

iv) hvis det er i imprægneringsvæsken, tilsætte saltet af palladium og/eller platin til imprægneringsvæsken, som fremstillet i trin (iii).

- 5 pH værdien i trin (i) og (ii) holdes fortrinsvis på mellem 4,0 og 4,3.

Opfindelsen tilvejebringer endvidere et katalyseret stoffiltersubstrat fremstillet ved hjælp af en
10 fremgangsmåde ifølge enhver af de ovenfor beskrevne karakteristika og udførelsesformer.

Det katalyserede stoffiltersubstrat er fortrinsvis i form af en filterpose.

15 Opfindelsen beskrives mere detaljeret i de følgende eksempler.

Eksempel 1

20

Fremstilling af en ammoniumvanadat/titania indeholdende imprægneringsvæske

- 25 1. 37,26 kg demineraliseret vand blandes med 3,11 kg NH_4VO_3 .
2. 29,62 kg opslemning af perleformet TiO_2 (LOI = 18 vægt% TiO_2) tilsættes under kontinuerlig omrøring. NH_4VO_3 / TiO_2 - forholdet er 0,58.
- 30 3. pH overvåges og øges kontinuerligt.
4. pH justeres med koncentreret salpetersyre i intervallet 4,0-4,3.

5. Efter nogle få timer forbliver væskens pH konstant, og væsken omrøres kontinuerligt i mindst 24 timer. pH skal imidlertid justeres hver 3. time.

5 Den resulterende væske har en rød farve og en flydegrænse ($Q \sim 2-4 \text{ Pa}$).

6. 1,84 kg Ethylamin (70% i vand) tilsættes (eller indtil pH $\sim 9,2-9,5$).

10

Væsken bliver elfenbenshvid og meget flydende ($Q < 1$ og $\mu \sim 1 \text{ mPas}$).

15 Stoffilterposer lavet af glasfibre coatet med Teflon® imprægneres med væsken. Disse filterposer er ekstremt hydrofobe, og der kræves væsentlige mængder overfladeaktivt stof for succesfuld imprægnering.

7. 1,96 kg Softanol-90 overfladeaktivt stof tilsættes.

20 8. Der udføres vådprøvninger ved at tilsætte nogle få dråber af væsken til filterposematerialet.

Hvis vådprøvningerne mislykkes, skal der tilsættes yderligere Softanol-90.

25

Eksempel 2

30 **Fremstilling af en palladium/ammoniumvanadat/titania-indeholdende imprægneringsvæske**

I dette eksempel blev 3635 vægt% ppm Pd pr. mængde titania i imprægneringsvæsken tilsat imprægneringsvæsken i trinnene beskrevet nedenfor. Palladium var tilgængelig som en vandig opløsning af $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ indeholdende 16,9 vægt% Pd.

1. Den ønskede mængde Pd blev udregnet; $3635 \text{ ppm} * 4,64 * 10^3 \text{ g} / 10^6 \text{ ppm} = 16,87 \text{ g Pd}$
A 16,9 vægt% Pd opløsning var tilgængelig og 16,37 g Pd/ 0,169 = 99,8 g opløsning blev ekstraheret.
2. Pd opløsningen blev fortyndet med 3 kg vand til en Pd opløsning indeholdende 0,54 vægt% Pd.
3. Derefter blev en imprægneringsvæske fremstillet ved hjælp af den samme fremgangsmåde som beskrevet i Eksempel 1 med undtagelse af, at der skal tilsættes 3 kg mindre vand til imprægneringsvæsken og den perleformede opslemning indeholdt 20,65 vægt% TiO_2 .
4. Al palladiumopløsning fremstillet i trin 2 blev tilsat til imprægneringsvæsken fremstillet i trin 3 efter pH justering med monoethylamin. Pd opløsningen blev tilsat dråbevis ved hjælp af en tragt. Under tilsætning af Pd opløsningen blev væsken kontinuerligt omrørt.
5. Softanol-90 overfladeaktivt stof blev til slut tilsat, og vådprøvningen blev udført.

Krav

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et katalyseret stoffilter omfattende trinnene at
 - 5 a) tilvejebringe et stoffiltersubstrat
 - b) tilvejebringe en vandig imprægneringsvæske omfattende en vandig hydrosol af en eller flere katalysatormetalprækursorforbindelser dispergeret på nanopartikler af en oxideret metalbærer, et dispergeringsmiddel omfattende en
10 eller flere primære aminer og et overfladeaktivt stof;
 - c) imprægnere stoffiltersubstratet med imprægneringsvæsken; og
 - d) tørre og termisk aktivere det imprægnerede stoffiltersubstrat ved en temperatur på under 300°C for at omdanne
15 katalysatorprækursorens ene eller flere metalforbindelser til deres katalytisk aktive form.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, hvori den termiske aktivering af det imprægnerede stofsubstrat udføres før
20 eller efter montering af det imprægnerede stofsubstrat i en filteringsenhed.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, hvori stoffiltersubstratet består af vævet eller ikke-vævet
25 glasfibre coatet med et polymert materiale.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, hvori det polymere materiale består af polytetrafluorethylen.
- 30 5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 4, hvori den ene eller flere katalysatormetalprækursor-

forbindelser omfatter ammoniummetavanadat, ammoniummeta-
wolframat, ammoniumheptamolybdat, palladiumnitrat, tetra-
amminplatin(II) hydrogencarbonat eller blandinger deraf.

- 5 6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 5,
hvor den katalytisk aktive form af den ene eller flere
katalysatormetalprækursorforbindelser omfatter en eller
flere af vanadiumoxid, wolframoxid, molybdænoxid,
palladium og platin i oxideret form og/eller metalform.
- 10
7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, hvor den
katalytisk aktive form af den ene eller flere
katalysatormetalprækursorforbindelser består af
vanadiumpentoxid og palladium i metal- og/eller oxideret
15 form.
8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 7,
hvor den oxiderede metalbærer omfatter titan, aluminium,
cerium, zirkonium eller blandinger og sammensætninger
20 deraf.
9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, hvor den oxiderede
metalbærer består af nanopartikler af titanoxid med en
partikelstørrelse på mellem 10 og 150 nm.
- 25
10. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 9,
hvor dispergeringsmidlet omfatter en primær amin valgt
fra en eller flere af gruppen bestående af monomethyl-
amin, monoethylamin, monopropylamin og monobutylamin.
- 30
11. Fremgangsmåde ifølge krav 10, hvor
dispergeringsmidlet består af monoethylamin.

12. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 11, hvori dispergeringsmidlet tilsættes imprægneringsvæsken i en mængde, der resulterer i, at imprægneringsvæsken får en pH værdi på over 7.

13. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 12, hvori det katalyserede stofs substrat omfatter fra 5 til 8 vægt% af katalytisk aktivt materiale.

10

14. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 13, hvori den vandige imprægneringsvæske fremstilles ved hjælp af trinnene at

- i) tilsætte en eller flere katalysatormetalprækursorforbindelser og den oxiderede bærer til vand og kontinuerligt tilsætte en syre til væsken for at holde væskens pH på en værdi, hvor overfladeladningen af den ene eller flere katalysatorprækursormetalforbindelser er negativ og den oxiderede metalbærers Zetapotential er positiv;
- ii) adsorbere den ene eller flere katalysatormetalprækursorforbindelser på den oxiderede metalbærers overflade;
- iii) tilsætte dispergeringsmidlet til den således fremstillede væske i en mængde for at opnå en pH værdi på over 7 af den således fremstillede imprægneringsvæske; og efterfølgende
- iv) hvis der er palladium og/eller platin i imprægneringsvæsken, at tilsætte en opløsning omfattende et salt af palladium og/eller platin til den i trin (iii) fremstillede imprægneringsvæske.

15. Fremgangsmåde ifølge krav 14, hvori pH værdien i trin (i) og(ii) holdes på mellem 4,0 og 4,3.

16. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 5 15, hvori den ene eller flere katalysatorprækursormetalforbindelser er ammoniummetavanadat og palladiumnitrat.

17. Katalyseret stoffiltersubstrat fremstillet ifølge en fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående 10 krav.

18. Katalyseret stoffiltersubstrat ifølge krav 17, hvori stoffiltersubstratet er i form af en filterpose.