



(10) **DE 10 2015 209 988 A1** 2015.12.03

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 209 988.1**

(22) Anmeldetag: **29.05.2015**

(43) Offenlegungstag: **03.12.2015**

(51) Int Cl.: **B01J 23/22 (2006.01)**

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/24 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

62/006,482

02.06.2014

US

(71) Anmelder:

**Johnson Matthey Public Limited Company,
London, GB**

(74) Vertreter:

**FDST Patentanwälte Freier Dörr Stammler
Tschirwitz Partnerschaft mbB, 90411 Nürnberg,
DE**

(72) Erfinder:

**Alcove Clave, Silvia, Reading, GB; Andersen,
Joseph, Plymouth Meeting, Pa., US; Brandmair,
Maria, 96257 Redwitz, DE; Foo, Rodney,
Caversham, GB; Wagland, Alison Mary,
Watlington, Oxfordshire, GB; Gomersall, Bruce,
Benson, Oxon, GB**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Beschichtete Artikel mit hohen KNO_x/KSO_x-Verhältnissen für die selektive katalytische Reduktion**

(57) Zusammenfassung: Es werden Artikel offenbart, die einen auf einem Substrat abgeschiedenen Katalysatorfilm umfassen, der VO_x, MoO₃ oder WO₃ und TiO₂ umfasst. Die Artikel können für die selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO_x in Abgasen verwendet werden. Bei Verfahren zur Herstellung derartiger Artikel wird ein Katalysatorfilm auf dem Substrat abgeschieden, was ein beschichtetes Substrat ergibt, welches dann calciniert wird. Bei Verwendung in einem SCR-Prozess weisen die beschichteten Artikel eine erhöhte Aktivität für die NO_x-Umwandlung und/oder eine verringerte Aktivität für die SO_x-Umwandlung auf. Es können leichte, beschichtete Artikel mit hohen Katalysatorbeladungen mit den gleichen oder verringerten Abmessungen im Vergleich zu laminierten Artikeln hergestellt werden, und selbst mit beschichteten Artikeln mit relativ dünnen Katalysatorfilmen sind erhöhte kNO_x/kSO_x-Verhältnisse erhältlich. Die Artikel sollten einen besonderen Wert für den Kraftwerksbetrieb haben, bei dem gemeinhin Kohle und schwefelreiche Brennstoffe verwendet werden und die Einschränkung der Schwefeltrioxidbildung kritisch ist.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion (Selective Catalytic Reduction, SCR) und beschichtete Artikel, die derartige Katalysatoren umfassen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffen in Dieselmotoren, stationären Gasturbinen und anderen Systemen fällt Abgas an, das zur Entfernung von Stickoxiden, die aus NO (Stickstoffmonoxid), NO₂ (Stickstoffdioxid) und N₂O (Distickstoffoxid) bestehen, behandelt werden muss. Da das in Magermotoren anfallende Abgas im Allgemeinen oxidierend ist, muss das NO_x mit einem Katalysator und einem Reduktionsmittel, bei dem es sich typischerweise um Ammoniak oder einen kurzketigen Kohlenwasserstoff handelt, selektiv reduziert werden. Der Prozess, der als selektive katalytische Reduktion (SCR) bekannt ist, ist ausgiebig untersucht worden.

[0003] In Kraftwerken werden häufig fossile Brennstoffe, wie Kohle, Öl oder Erdgas, als Energiequelle verwendet. Kohle und Öl enthalten unterschiedliche Mengen von Schwefel. Die Behandlung von Abgas aus diesen Kraftwerken mittels SCR erfordert die Aufrechterhaltung einer hohen NO_x-Reduktionseffizienz unter Minimierung der SO₂-Oxidation. Zahlreiche SCR-Katalysatoren sind bei der Umwandlung von NO_x in Stickstoff und Wasser in Gegenwart von Ammoniak effektiv. Neben der NO_x-Reduktion läuft jedoch gemeinhin eine unerwünschte Nebenreaktion ab, nämlich die Oxidation von SO₂ zu SO₃. Die Bildung von Schwefeltrioxid (SO₃), einer Komponente von saurem Regen, muss eingeschränkt werden. Daher ist ein Katalysator, der die Geschwindigkeit der NO_x-Reduktion (kNO_x) maximiert und dabei die Geschwindigkeit der SO₂-Oxidation (kSO_x) minimiert, sehr wünschenswert.

[0004] Zu den SCR-Katalysatoren gehören gemeinhin Vanadiumoxide in Kombination mit Molybdän- oder Wolframoxiden, die auf Titandioxid geträgert sind. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele für derartige Katalysatoren. In einigen Fällen wird eine Katalysatormischung durch einen Tauchbeschichtungsprozess auf ein Substrat aufgebracht (siehe z. B. die US-Patentschriften U.S. Pat. Nos. 5,166,122 und 7,842,644). Man kann eine den Katalysator enthaltende feuchte Paste auf das Substrat aufwalzen, die dann getrocknet und calciniert wird (siehe z. B. die US-Patentschriften 5,225,390; 5,045,516; 6,054,408 und 7,842,644). Alternativ dazu wird die feuchte Paste zu einer dünnen Platte gepresst, getrocknet und calciniert (siehe z. B. die US-Patentschriften 5,409,681; 5,792,432; 6,063,342; 6,710,013 und 6,759,565). Das Sprüh- oder Tauchbeschichten findet im Allgemeinen keine kommerzielle Anwendung zur Herstellung von Artikeln, die VO_x-basierte SCR-Katalysatoren umfassen.

[0005] Die Industrie würde von Wegen zur Herstellung von verbesserten Artikeln, die für die SCR-Katalyse verwendet werden können, profitieren. Wertvoll wären insbesondere Artikel mit der Fähigkeit, NO_x zu reduzieren und gleichzeitig die Geschwindigkeit, mit der Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid oxidiert wird, einzuschränken. Somit besteht Bedarf an Artikeln, die bei einem SCR-Prozess höhere kNO_x/kSO_x-Verhältnisse ergeben können. Idealerweise könnten die Artikel die katalytischen Materialien, die ihre aktiven Komponenten bilden, effizienter nutzen.

KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0006] In einem Aspekt betrifft die Erfindung einen Artikel zur Behandlung eines Stickoxide enthaltenden Gases. Der Artikel umfasst ein Substrat, vorzugsweise aus nichtrostendem Stahl, mit einer Katalysatorfilmbeschichtung auf der Oberfläche des Substrats. Die Beschichtung kann durch verschiedene Techniken einschließlich Sprühen und Tauchbeschichten, vorzugsweise durch Sprühen, auf dem Substrat abgeschieden werden.

[0007] In einem anderen Aspekt betrifft die Erfindung regenerierte katalytische Artikel, umfassend einen verbrauchten Katalysator auf einem Substrat mit einer über dem verbrauchten Katalysator angeordneten Katalysatorfilmbeschichtung.

[0008] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Artikels, der für die selektive katalytische Reduktion verwendet werden kann, und unter Verwendung des Verfahrens hergestellte beschichtete Artikel. Das Verfahren umfasst das Beschichten, vorzugsweise durch Sprühen, eines Substrats,

vorzugsweise aus nichtrostendem Stahl, zur Abscheidung eines Films auf dem Substrat und das anschließende Calcinieren des beschichteten Substrats. Der Katalysatorfilm umfasst VOx, MoO₃ oder WO₃ und TiO₂. Vorzugsweise umfasst der Katalysatorfilm 0,1 bis 5 Gew.-% VOx, 0,5 bis 20 Gew.-% MoO₃ oder WO₃ und 75 bis 99,4 Gew.-% TiO₂. Die VOx-Gehalte sind als V₂O₅ analysiert und angegeben.

[0009] In noch einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von regenerierten Artikeln durch Aufbringen einer Katalysatorfilmbeschichtung über einer verbrauchten Katalysatorbeschichtung auf dem Substrat.

[0010] In einem anderen Aspekt betrifft die Erfindung einen Prozess zur selektiven Reduktion von Stickoxiden in einem Stickoxide umfassenden Gasgemisch in Gegenwart eines Reduktionsmittels und eines beschichteten Artikels mit katalytischer Aktivität.

[0011] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass beschichtete Artikel typischerweise eine erhöhte Aktivität für die NOx-Umwandlung bei einer Temperatur zwischen 350°C und 400°C und/oder eine verringerte Aktivität für die SOx-Umwandlung bei einer Temperatur zwischen 380°C und 430°C aufweisen, wobei die NOx-Umwandlung und die SOx-Umwandlung bei Normaldruck gemessen werden. Die beschichteten Artikel und Verfahren zur Verwendung der beschichteten Artikel stellen einen Weg zur Erzielung einer hohen NOx-Reduktion unter Minimierung der Geschwindigkeit, mit der SO₃ erzeugt wird, bereit. Außerdem sind die beschichteten Artikel im Vergleich zu laminierten Artikeln ähnlicher Gesamtabmessungen und ähnlicher Zusammensetzung gewöhnlich leichter. Beschichtete Artikel mit hohen Katalysatorbeladungen können mit den gleichen oder verringerten Abmessungen im Vergleich zu laminierten Artikeln hergestellt werden, und selbst mit beschichteten Artikeln mit relativ dünnen (z. B. 20–500 µm oder 50 bis 150 µm dicken) Katalysatorfilmen sind erhöhte kNOx/kSOx-Verhältnisse erhältlich.

[0012] Die Artikel und Verfahren können für eine Reihe von SCR-Anwendungen verwendet werden und sollten einen besonderen Wert für den Kraftwerksbetrieb haben, bei dem gemeinhin Kohle und schwefelreiche Brennstoffe verwendet werden und die Einschränkung der Schwefeltrioxidbildung kritisch ist.

NÄHERE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0013] Der Begriff VOx bedeutet ein Oxid von Vanadium, vorzugsweise mit Vanadium in der Oxidationsstufe +5, das auf einem Mischoxidträger verteilt ist. Die hauptsächlichen Oxide von Vanadium sind:

Vanadium(II)-oxid (Vanadiummonoxid), VO;
 Vanadium(III)-oxid (Vanadiumsesquioxid oder -trioxid), V₂O₃;
 Vanadium(IV)-oxid (Vanadiumdioxid), VO₂; und
 Vanadium(V)-oxid (Vanadiumpentoxid), V₂O₅.

[0014] Der Begriff „ein VOx-Vorläufer“ bedeutet eine Verbindung, die Vanadium enthält und bei Calcinierung ein Oxid von Vanadium bildet. Beispiele für derartige Verbindungen sind u. a.: Vanadiumoxidsulfat, Ammoniummetavanadat und Vanadiumoxidtrichlorid.

[0015] Der Begriff „ein MoO₃-Vorläufer“ bedeutet eine Verbindung, die Molybdän enthält und bei Calcinierung ein Oxid von Molybdän bildet. Beispiele für derartige Verbindungen sind u. a. Ammoniumheptamolybdat, Ammoniummolybdat, Molybdänchlorid, Molybdänoxalat und Molybdänacetat.

[0016] Der Begriff „ein WO₃-Vorläufer“ bedeutet eine Verbindung, die Wolfram enthält und bei Calcinierung ein Oxid von Wolfram bildet. Beispiele für derartige Verbindungen sind u. a. Wolframchlorid, Wolframoxidchlorid, Wolframsäure, Ammoniummetawolframat, Ammoniumparawolframat oder vorgefertigtes Wolfram/Titandioxid.

[0017] Der Begriff „ein TiO₂-Vorläufer“ bedeutet eine Verbindung, die Titan enthält und bei Calcinierung ein Oxid von Titan bildet. Beispiele für derartige Verbindungen sind u. a. Titantrichlorid, Titantrichlorid und Titanoxidsulfat.

[0018] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „Calcinieren“ oder „Calcinierung“ das Erhitzen des Materials in Luft oder Sauerstoff. Diese Definition stimmt mit der IUPAC-Definition von Calcinierung überein. (IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2. Aufl. (das "Gold Book"). Zusammengestellt von A. D. McNaught und A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Korrigierte XML-Online-Version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-), erstellt von M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; Updates zusammengestellt von A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.) Die Calcinierung wird durchgeführt, um ein Me-

tallsalz zu zersetzen und den Austausch von Metallionen in den Katalysator zu fördern, und auch, um den Katalysator haftend auf ein Substrat aufzubringen. Die bei der Calciniertung verwendeten Temperaturen hängen von den Komponenten in dem zu calcinierenden Material ab und liegen im Allgemeinen zwischen etwa 400°C bis etwa 900°C über einen Zeitraum von ungefähr 1 bis 8 Stunden. In einigen Fällen kann die Calciniertung bei einer Temperatur von bis zu etwa 1200°C durchgeführt werden. Bei Anwendungen unter Beteiligung der hier beschriebenen Prozesse werden Calciniertungen im Allgemeinen bei Temperaturen von etwa 400°C bis etwa 700°C über einen Zeitraum von ungefähr 1 bis 8 Stunden, vorzugsweise bei Temperaturen von etwa 400°C bis etwa 650°C über einen Zeitraum von ungefähr 1 bis 4 Stunden, durchgeführt.

[0019] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „etwa“ ungefähr und bezieht sich auf einen Bereich, der in einem Intervall von $\pm 25\%$, vorzugsweise $\pm 10\%$, weiter bevorzugt $\pm 5\%$ oder ganz besonders bevorzugt $\pm 1\%$ des Werts, mit dem der Begriff assoziiert ist, liegt.

[0020] Der Begriff „Substrat“ bedeutet ein festes Material, auf dem ein Film angeordnet wird. Das Substrat kann in Form eines Monoliths, einer Platte oder eines Blechs, vorzugsweise einer Platte oder eines Blechs, vorliegen. Das Substrat des vorzugsweise perforiert. Das Substrat kann aus einem Metall, vorzugsweise einem Stahl, weiter bevorzugt einem nichtrostenden Stahl oder einem FeCrAlloy, bestehen.

[0021] Der Begriff „Film“ bedeutet eine dünne Beschichtung oder Abdeckung. Die Dicke des Films ist nachstehend beschrieben.

[0022] Der Begriff „regenerierter Artikel“ bedeutet einen aus einem gebrauchten Artikel mit einem gebrauchten Katalysator hergestellten Artikel.

[0023] Der Begriff „gebrauchter Artikel“ bedeutet einen Artikel, der einen gebrauchten Katalysator umfasst, oder einen Artikel, der einen Katalysator umfasst, der kein effektives Niveau von SCR-Aktivität liefert. Der Artikel braucht nicht in einem SCR-Prozess verwendet worden zu sein, sondern kann verworfene oder nicht spezifikationsgerechte Artikel einschließen.

[0024] Der Begriff „gebrauchter Katalysator“ bedeutet einen Katalysator, der vorher auf einem Artikel abgeschieden worden war und dessen SCR-Aktivität auf ein Niveau verringert worden war, das für einen Anwender des Katalysators nicht mehr annehmbar war.

[0025] Bei Angabe eines Bereichs bzw. von Bereichen für verschiedene numerische Elemente kann der Bereich bzw. können die Bereiche die Werte einschließen, sofern nicht anders angegeben.

[0026] In einem Aspekt betrifft die Erfindung einen Artikel, umfassend: (a) ein Substrat und (b) einen auf dem Substrat abgeschiedenen Film; wobei der Film VO_x, MoO₃ oder WO₃ und TiO₂ umfasst und der Artikel die Umwandlung von Stickoxiden in einem Stickoxide enthaltenden Gas katalysiert. Katalysatoren, die Vanadiumoxide, Molybdän- oder Wolframoxide und Titandioxid umfassen, sind für die Verwendung in SCR-Prozessen gut bekannt. Bezüglich Beispielen für ähnliche Katalysatoren und ihre Herstellungsverfahren siehe die US-Patentschriften 5,225,390; 6,054,408 und 7,842,644, auf deren Lehren hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Der Film kann 0,1 bis 5 Gew.-% VO_x, 0,5 bis 20 Gew.-% MoO₃ oder WO₃ und 75 bis 99,4 Gew.-% TiO₂ umfassen. Der Film kann 0,5 bis 4 Gew.-% VO_x, 1 bis 15 Gew.-% MoO₃ oder WO₃ und 81 bis 98,5 Gew.-% TiO₂ umfassen. Der Film kann 0,5 bis 2 Gew.-% VO_x, 1 bis 10 Gew.-% MoO₃ oder WO₃ und 88 bis 98,5 Gew.-% TiO₂ umfassen. Die VO_x-Menge in dem Film kann im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% inklusive liegen. Die VO_x-Menge in dem Film kann etwa 0,1 Gew.-%; etwa 0,2 Gew.-%; etwa 0,3 Gew.-%; etwa 0,4 Gew.-%; etwa 0,5 Gew.-%; etwa 0,6 Gew.-%; etwa 0,7 Gew.-%; etwa 0,8 Gew.-%; etwa 0,9 Gew.-%; etwa 1,0 Gew.-%; etwa 1,5 Gew.-%; etwa 2,0 Gew.-%; etwa 2,5 Gew.-%; etwa 3,0 Gew.-%; etwa 3,5 Gew.-%; etwa 4,0 Gew.-%; etwa 4,5 Gew.-% oder etwa 5,0 Gew.-% betragen. Die MoO₃- oder WO₃-Menge in dem Film kann im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% inklusive liegen. Die MoO₃- oder WO₃-Menge in dem Film kann etwa 0,5 Gew.-%; etwa 0,6 Gew.-%; etwa 0,7 Gew.-%; etwa 0,8 Gew.-%; etwa 0,9 Gew.-%; etwa 1 Gew.-%; etwa 2 Gew.-%; etwa 3 Gew.-%; etwa 4 Gew.-%; etwa 5 Gew.-%; etwa 6 Gew.-%; etwa 7 Gew.-%; etwa 8 Gew.-%; etwa 9 Gew.-%; etwa 10 Gew.-%; etwa 11 Gew.-%; etwa 12 Gew.-%; etwa 13 Gew.-%, etwa 14 Gew.-%; etwa 15 Gew.-%; etwa 16 Gew.-%; etwa 17 Gew.-%, etwa 18 Gew.-%; etwa 19 Gew.-% oder etwa 20 Gew.-% betragen. Die TiO₂-Menge in dem Film kann im Bereich von 75 bis 99,4 Gew.-% inklusive liegen. Die TiO₂-Menge in dem Film kann im Bereich von einem Minimum von etwa 75 Gew.-%; etwa 80 Gew.-%; etwa 85 Gew.-%; etwa 90 Gew.-%; etwa 91 Gew.-%; etwa 92 Gew.-%; etwa 93 Gew.-% oder etwa 94 Gew.-% bis zu einem Maximum von etwa 95 Gew.-%; etwa 96 Gew.-%; etwa 97 Gew.-%; etwa 98 Gew.-%; etwa 99 Gew.-%; etwa 99,1 Gew.-%

%; etwa 99,2 Gew.-%; etwa 99,3 Gew.-% oder etwa 99,4 Gew.-% liegen. Diese Mengen von VO_x , MoO_3 oder WO_3 und TiO_2 gelten auch für jeden Aspekt der Erfindung gemäß der hier angegebenen Beschreibung.

[0027] Die beschichteten Artikel haben im Allgemeinen Dicken im Bereich von 0,1 bis 5 mm, weiter bevorzugt 0,2 bis 2 mm, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 mm.

[0028] Der Artikel umfasst einen Film, der eine Dicke von etwa 20 μm bis etwa 500 μm inklusive aufweisen kann. Die Minimaldicke des Films kann etwa 20 μm , etwa 30 μm , etwa 40 μm oder etwa 50 μm inklusive betragen. Die Maximaldicke des Films kann etwa 450 μm , etwa 400 μm , etwa 350 μm , etwa 300 μm , etwa 250 μm , etwa 200 μm oder etwa 1500 μm inklusive betragen. Der Film kann eine Dicke von etwa 50 μm bis etwa 450 μm , von etwa 50 μm bis etwa 400 μm , von etwa 50 μm bis etwa 350 μm , von etwa 50 μm bis etwa 300 μm , von etwa 50 μm bis etwa 250 μm , von etwa 50 μm bis etwa 200 μm oder von etwa 50 μm bis etwa 150 μm aufweisen. Diese Filmdicken gelten ebenfalls für jeden Aspekt der Erfindung gemäß der hier angegebenen Beschreibung.

[0029] Das Substrat kann in Form eines Monoliths oder einer Platte, vorzugsweise einer Platte, vorliegen. Das Substrat ist vorzugsweise perforiert. Das Substrat umfasst ein Metall, vorzugsweise einen Stahl, vorzugsweise einen nicht rostenden Stahl oder ein FeCrAlloy.

[0030] Bei dem auf dem Substrat abgeschiedenen Film kann es sich um einen durch Sprühbeschichten aufgebrachtten Film, eine elektrostatische Beschichtung, einen durch Tauchbeschichten aufgebrachtten Film oder eine beliebige andere Art von Film, der für die Abscheidung auf dem Substrat geeignet ist, handeln.

[0031] Der Artikel kann weniger Katalysatormasse und (a) erhöhte Aktivität für die NO_x -Umwandlung bei einer Temperatur zwischen 350°C und 400°C und/oder (b) verringerte Aktivität für die SO_x -Umwandlung bei einer Temperatur zwischen 380°C und 430°C im Vergleich zu einem laminierten Artikel ähnlicher Abmessungen und ähnlicher Zusammensetzung aufweisen. Die Beschichtung auf dem Substrat der hier beschriebenen Artikel enthält vorzugsweise weniger Katalysatormasse als andere Formen von Artikeln, wie ein Laminat auf einem Plattenkatalysator. Die Erfindung ist zwar nicht auf irgendeine bestimmte Theorie einer Wirkungsweise beschränkt, aber die Verbesserungen ziehen möglicherweise Nutzen aus der Tatsache, dass bei Verwendung der speziell beanspruchten Katalysatorzusammensetzung unter normalen Betriebsbedingungen die NO_x -Reduktion durch Stofftransport beschränkt ist, wohingegen die SO_x -Reduktion temperaturabhängig und kinetisch beschränkt ist. Somit kann mit dünnen Schichten mit einer hohen Konzentration an aktivem Katalysator die SO_x -Oxidation erfolgreich verringert werden, ohne die NO_x -Umwandlung negativ zu beeinflussen.

[0032] Die Aktivität des Katalysators bei der NO_x -Umwandlung kann bestimmt werden, indem man ein Gas, das ein Gemisch von NO , NH_3 , O_2 , H_2O , SO_2 und N_2 umfasst, bei 382°C über einen Artikel mit dem Katalysatorfilm leitet, wobei der Artikel in einem Reaktor enthalten ist; und die Änderungen der NO_x -Konzentrationen misst. Eine derartige Verfahrensweise ist der VGB Guideline for the Testing of DENOX Catalysts, VGB-R 302 He, 2. überarbeitete Auflage (1998) zu entnehmen. Die Bestimmung der NO_x -Konzentrationen kann unter Verwendung eines FTIR-Gasanalysators erfolgen. Ganz analog kann die Aktivität des Katalysators bei der SO_x -Umwandlung bestimmt werden, indem man ein Gas, das ein Gemisch von O_2 , H_2O , SO_2 und N_2 umfasst, bei 400°C über einen Artikel mit dem Katalysatorfilm leitet, wobei der Artikel in einem Reaktor wie bei der Messung der NO_x -Umwandlung enthalten ist; und die Änderungen der SO_x -Konzentrationen misst. Die Bestimmung der SO_x -Konzentration kann unter Verwendung von EPA-Methode 8A erfolgen. Einzelheiten einer verwendbaren Methode sind auch in den nachstehenden Beispielen bereitgestellt.

[0033] In einem bevorzugten Aspekt hat der beschichtete Artikel weniger Masse im Vergleich zu einem laminierten Artikel ähnlicher Abmessungen und ähnlicher Zusammensetzung. Das Beschichten, insbesondere das Sprühbeschichten, ergibt auch die Gelegenheit, die Oberfläche durch Beschichten von Außenoberflächen eines Substrats, z. B. eines Metallnetzes, zu vergrößern und dabei innere Räume katalysatorfrei zu lassen. Folglich ist im Vergleich zu durch Laminieren hergestellten Artikeln die Diffusion von Gasgemischen durch den Artikel erhöht, was eine Verbesserung der NO_x -Umwandlungen ergibt. Außerdem wird die Geschwindigkeit der Oxidation von Schwefeldioxid in den leichteren, beschichteten Artikeln verringert.

[0034] Das Verhältnis der Geschwindigkeit der Umwandlung von NO_x (k_{NO_x}) zur Geschwindigkeit der Umwandlung von SO_x (k_{SO_x}) kann 0,22 bis 0,35 inklusive betragen. Das Verhältnis der Geschwindigkeit der Umwandlung von NO_x (k_{NO_x}) zur Geschwindigkeit der Umwandlung von SO_x (k_{SO_x}) kann 0,22, 0,23, 0,24, 0,25, 0,26, 0,27, 0,28, 0,29, 0,30, 0,31, 0,32, 0,33, 0,34 und 0,35 betragen. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der

Umwandlungsgeschwindigkeit mindestens etwa 0,25 bis etwa 0,30. Diese Verhältnisse gelten auch für jeden Aspekt der Erfindung gemäß der hier angegebenen Beschreibung.

[0035] In einem anderen Aspekt betrifft die Erfindung einen Artikel, umfassend: (a) ein Substrat und (b) einen auf dem Substrat abgeschiedenen Film; wobei der Film VOx, MoO₃ oder WO₃ und TiO₂ umfasst. Vorzugsweise umfasst der Film 0,1 bis 5 Gew.-% VOx oder VOx-Vorläufer, 0,5 bis 20 Gew.-% MoO₃, MoO₃-Vorläufer, WO₃, WO₃-Vorläufer oder einer Mischung davon und 75 bis 99,4 Gew.-% TiO₂ oder TiO₂-Vorläufer. Nach Calcinierung katalysiert der Artikel die Umwandlung von Stickoxiden in einem Stickoxide enthaltenden Gas.

[0036] Der Film kann eine Zusammensetzung und eine Dicke gemäß obiger Beschreibung aufweisen.

[0037] Das Substrat kann in Form eines Monoliths, einer Platte oder eines Blechs, vorzugsweise einer Platte oder eines Blechs, vorliegen. Das Substrat ist vorzugsweise perforiert. Das Substrat umfasst ein Metall, vorzugsweise einen Stahl, weiter bevorzugt einen nichtrostenden Stahl oder ein FeCrAlloy.

[0038] Der auf dem Substrat abgeschiedene Film kann durch eine Reihe von Techniken einschließlich Sprühbeschichten und Tauchbeschichten gebildet werden.

[0039] Nach Calcinierung kann der Artikel weniger Masse und (a) eine erhöhte Aktivität für die NOx-Umwandlung bei 382°C, und/oder (b) eine verringerte Aktivität für die SOx-Umwandlung bei 400°C im Vergleich zu einem laminierten Artikel ähnlicher Abmessungen und ähnlicher Zusammensetzung aufweisen. Das Verhältnis der Geschwindigkeit der Umwandlung von NOx (kNOx) zur Geschwindigkeit der Umwandlung von SOx (kSOx) unter Verwendung der calcinierten Artikel ist oben beschrieben.

[0040] In anderen Aspekten betrifft die Erfindung regenerierte Artikel, die für die selektive katalytische Reduktion verwendet werden können. Bei der normalen Verwendung können für die SCR verwendete Artikel eine Deaktivierung erleiden. Statt den deaktivierten Artikel zu ersetzen, kann es wünschenswerter sein, ihn zu reaktivieren. Es ist in der Technik bekannt, gebrauchte Artikel dadurch zu reaktivieren, dass man zunächst teilchenförmigen Materialien von dem Träger entfernt und dann einen neuen Katalysator aufbringt. Bei dem Prozess der Regeneration der katalytischen Aktivität eines Artikels gemäß diesem Aspekt der Erfindung wird ein Artikel gebildet, umfassend: (a) ein Substrat; (b) einen gebrauchten Katalysator auf der Oberfläche eines Substrats und (c) einen über dem gebrauchten Katalysator abgeschiedenen Film, wobei der über dem gebrauchten Katalysator abgeschiedene Film VOx, MoO₃ oder WO₃ und TiO₂ umfasst. Vorzugsweise umfasst der Film 0,1 bis 5 Gew.-% VOx or VOx-Vorläufer, 0,5 bis 20 Gew.-% MoO₃, MoO₃-Vorläufer, WO₃, WO₃-Vorläufer oder einer Mischung davon und 75 bis 99,4 Gew.-% TiO₂ or TiO₂-Vorläufer. Nach Calcinierung katalysiert der Artikel die Umwandlung von Stickoxiden in einem Stickoxide enthaltenden Gas.

[0041] Der Film kann eine Zusammensetzung und eine Dicke gemäß obiger Beschreibung aufweisen.

[0042] Das Substrat kann in Form eines Monoliths, einer Platte oder eines Blechs, vorzugsweise einer Platte oder eines Blechs, vorliegen. Das Substrat ist vorzugsweise perforiert. Das Substrat umfasst ein Metall, vorzugsweise einen Stahl, weiter bevorzugt einen nichtrostenden Stahl oder ein FeCrAlloy.

[0043] Bei dem auf dem Substrat abgeschiedenen Film kann sich um einen durch Sprühbeschichten aufgetragenen Film oder einen durch Tauchbeschichten aufgetragenen Film handeln.

[0044] Der Artikel kann im Vergleich zu einem laminierten Artikel ähnlicher Abmessungen und ähnlicher Zusammensetzung weniger Masse und: (a) erhöhte Aktivität für die NOx-Umwandlung bei 382°C und/oder (b) verringerte Aktivität für die SOx-Umwandlung bei 400°C aufweisen. Das Verhältnis der Geschwindigkeit der Umwandlung von NOx (kNOx) zur Geschwindigkeit der Umwandlung von SOx (kSOx) unter Verwendung der calcinierten Artikel ist oben beschrieben.

[0045] Der regenerierte Artikel umfasst: (a) ein Substrat; (b) einen gebrauchten Katalysator auf der Oberfläche eines Substrats und (c) einen über dem gebrauchten Katalysator abgeschiedenen Film, wobei der über dem gebrauchten Katalysator abgeschiedene Film VOx, MoO₃ oder WO₃ und TiO₂ umfasst. Vorzugsweise umfasst der Film 0,1 bis 5 Gew.-% VOx, 0,5 bis 20 Gew.-% MoO₃, WO₃ oder einer Mischung davon und 75 bis 99,4 Gew.-% TiO₂. Der Artikel katalysiert die Umwandlung von Stickoxiden in einem Stickoxide enthaltenden Gas.

[0046] Der Film kann eine Zusammensetzung und eine Dicke gemäß obiger Beschreibung aufweisen.

[0047] Das Substrat kann in Form eines Monoliths oder einer Platte, vorzugsweise einer Platte, vorliegen. Das Substrat ist vorzugsweise perforiert. Das Substrat umfasst vorzugsweise einen nichtrostenden Stahl.

[0048] Bei dem auf dem Substrat abgeschiedenen Film kann es sich um einen durch Sprühbeschichten aufgebrauchten Film oder einen durch Tauchbeschichten aufgebrauchten Film handeln.

[0049] Der Artikel kann im Vergleich zu einem laminierten Artikel ähnlicher Abmessungen und ähnlicher Zusammensetzung weniger Masse und: (a) erhöhte Aktivität für die NO_x-Umwandlung bei 382°C und/oder (b) verringerte Aktivität für die SO_x-Umwandlung bei 400°C aufweisen. Das Verhältnis der Geschwindigkeit der Umwandlung von NO_x (kNO_x) zur Geschwindigkeit der Umwandlung von SO_x (kSO_x) unter Verwendung der calcinierten Artikel ist oben beschrieben.

[0050] In noch einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Artikels mit Aktivität bei der selektiven katalytischen Reduktion. Das Verfahren umfasst Folgendes: (a) Bilden eines beschichteten Substrats durch Abscheiden eines Katalysatorfilms, umfassend: (i) VO_x oder einen VO_x-Vorläufer, (ii) MoO₃, einen MoO₃-Vorläufer, WO₃, einen WO₃-Vorläufer oder eine Mischung davon und (iii) TiO₂ oder einen TiO₂-Vorläufer, auf einem Substrat und (b) Calcinieren des beschichteten Substrats. Der Film kann 0, 1 bis 5 Gew.-% VO_x or VO_x-Vorläufer, 0,5 bis 20 Gew.-% MoO₃, MoO₃-Vorläufer, WO₃, WO₃-Vorläufer oder einer Mischung davon und 75 bis 99,4 Gew.-% TiO₂ or TiO₂-Vorläufer umfassen. Der Film kann 0,5 bis 2 Gew.-% VO_x or VO_x-Vorläufer, 1 bis 10 Gew.-% MoO₃, MoO₃-Vorläufer, WO₃, WO₃-Vorläufer oder einer Mischung davon und 88 bis 98,5 Gew.-% TiO₂ or TiO₂-Vorläufer umfassen. Der Film kann eine Dicke von etwa 20 µm bis etwa 500 µm, vorzugsweise von etwa 50 µm bis etwa 150 µm, aufweisen. Das Substrat kann in Form eines Monoliths oder einer Platte, vorzugsweise einer Platte, vorliegen. Das Substrat ist vorzugsweise perforiert. Das Substrat umfasst vorzugsweise nichtrostenden Stahl. Bei dem auf dem Substrat abgeschiedenen Film kann es sich um einen durch Sprühbeschichten aufgebrauchten Film oder einen durch Tauchbeschichten aufgebrauchten Film handeln.

[0051] Der durch das oben beschriebene Verfahren hergestellte Artikel kann im Vergleich zu einem laminierten Artikel ähnlicher Abmessungen und ähnlicher Zusammensetzung weniger Masse und: (a) erhöhte Aktivität für die NO_x-Umwandlung bei 382°C und/oder (b) verringerte Aktivität für die SO_x-Umwandlung bei 400°C aufweisen. Das Verhältnis der Geschwindigkeit der Umwandlung von NO_x (kNO_x) zur Geschwindigkeit der Umwandlung von SO_x (kSO_x) unter Verwendung der calcinierten Artikel ist oben beschrieben.

[0052] Die Calciniierung des beschichteten Substrats kann bei einer Temperatur im Bereich von 400°C bis 1200°C, vorzugsweise im Bereich von 400°C bis 650°C, durchgeführt werden.

[0053] Zur Verwendung beim Beschichten eines Trägers wird eine Washcoat-Suspension hergestellt, die Katalysator, Additive und Wasser umfasst. Der Washcoat hat vorzugsweise einen Feststoffgehalt im Bereich von 20 bis 60 Gew.-%, weiter bevorzugt 25 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 40 Gew.-%. Somit liegt Wasser vorzugsweise in einer Menge von 40 bis 80 Gew.-%, weiter bevorzugt 50 bis 75 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 60 bis 70 Gew.-%, vor. Der Feststoffgehalt umfasst den Katalysator und jegliche Additive. Die Feststoffe umfassen gewöhnlich 50 bis 99 Gew.-%, weiter bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 75 bis 85 Gew.-% Katalysator. Die Additive, zu denen Glasteilchen, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxide, Keramiken, Molsiebe, Zeolithe, Tone, anorganische Oxide, Minerale, Polymere oder andere Substanzen gehören können, bilden den Rest des Feststoffgehalts. Die Feststoffe umfassen vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, weiter bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, der Additive.

[0054] Die Washcoat-Komponenten werden in einer beliebigen gewünschten Reihenfolge vereinigt und bis zur Bildung einer homogenen Suspension gemischt. Das Mischen erfolgt vorzugsweise unter hoher Scherung.

[0055] Vor dem Aufbringen des Washcoats auf das Substrat wird das Substrat vorzugsweise auf eine Temperatur im Bereich von 250°C bis 1000°C, weiter bevorzugt 300°C bis 900°C, ganz besonders bevorzugt 400°C bis 800°C erhitzt, bevor es mit der Washcoat-Suspension beschichtet wird. Der Washcoat wird, vorzugsweise durch Sprühen, auf ein Substrat aufgetragen, das vorzugsweise heiß ist, damit Wasser und jegliche anderen flüchtigen Substanzen in der Washcoat-Suspension verdampfen können, wodurch auf dem Substrat ein Katalysatorfilm abgeschieden wird.

[0056] Das Aufbringen des Films auf das Substrat kann durch Sprühbeschichten, Tauchbeschichten oder elektrostatisches Aufbringen der Beschichtung erfolgen. Das Sprühbeschichten ist auf anderen Gebieten gut

bekannt, aber für die Verwendung mit den hier beschriebenen SCR-Katalysatoren nicht bekannt, und beim Vergleich mit anderen gängigen Verfahren wie Druckwalzen oder Extrusion ist kein Vorteil des Sprühbeschichtens erkennbar. Beim Sprühbeschichten wird im Allgemeinen eine Washcoat-Suspension hergestellt, die Katalysator, Additive und Wasser umfasst. Durch Verwendung von Druckluft, Stickstoff oder einem anderen Gas mit einer Spritzpistole, einem Zerstäuber oder einer ähnlichen Vorrichtung wird eine dünne Schicht der Katalysatorsuspension in Form eines Sprays oder Nebels auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht. Bei Anwendung des Sprühbeschichtens auf ein erhitztes Substrat verdampft Wasser, wodurch auf dem Substrat ein Katalysatorfilm abgeschieden wird. Das Sprühbeschichten kann mehrmals angewendet werden, um nach und nach einen Katalysatorfilm einer beliebigen gewünschten Dicke zu erzeugen.

[0057] Beim Tauchbeschichten wird im Allgemeinen eine Washcoat-Suspension hergestellt, die Katalysator, Additive und Wasser umfasst. Das Substrat kann in die Washcoat-Suspension eingetaucht und dann wieder herausgenommen werden, wodurch eine dünne Schicht einer Katalysatorsuspension auf ein zu beschichtendes Substrat aufgebracht wird. Der beschichtete Artikel und/oder die Washcoat-Suspension können bei erhöhter Temperatur verwendet werden, um das Verdampfen des Wassers zu unterstützen, wenn das Substrat mit einer Washcoat-Schicht aus einer Washcoat-Bulkmischung entfernt wird und das Substrat mit dem Washcoat zum Verdampfen des Wassers erhitzt wird, was ein Substrat mit einem Katalysatorfilm auf der Oberfläche des Substrats ergibt. Bei Verwendung eines Washcoats bei einer erhöhten Temperatur kann sich die Zusammensetzung infolge des Verdampfens von Wasser im Lauf der Zeit ändern, sofern kein Wasser zu dem Washcoat gegeben wird, um die durch Verdampfen verlorene Wassermenge zu ersetzen. Ein Substrat mit einem Katalysatorfilm auf der Oberfläche des Substrats kann erneut beschichtet werden, um nach und nach einen Katalysatorfilm einer gewünschten Dicke zu erzeugen, indem man das Substrat mehrmals in eine Washcoat-Lösung eintaucht und dazwischen Wasser entfernt.

[0058] Nach dem Aufbringen des Katalysatorfilms wird das beschichtete Substrat calciniert, um den gewünschten Mischoxidkatalysator zu erzeugen und durch Erzeugung von interpartikulären Bindungen Adhäsion und Kohäsion zu erzeugen. Durch das Erhitzen des beschichteten Substrats werden auch Feuchtigkeit und jegliche anderen flüchtigen Substanzen entfernt. Vorzugsweise wird das beschichtete Substrat bei einer Temperatur im Bereich von 400°C bis 1200°C, vorzugsweise 450°C bis 700°C und weiter bevorzugt 500°C bis 650°C calciniert. Die Calcinierung erfolgt vorzugsweise unter trockenen Bedingungen, kann aber auch hydrothermal, d. h. in Gegenwart eines gewissen Feuchtigkeitsgehalts, durchgeführt werden.

[0059] Das Substrat ist aus nichtrostendem Stahl gefertigt und hat vorzugsweise eine relativ hohe geometrische Oberfläche. Es kann die Form eines Netzes, eines Blechs, einer Platte, eines Monoliths, einer Wabe oder dergleichen annehmen. Bevorzugte Substrate sind perforiert, wie in einem Netz aus nichtrostendem Stahl. Vorzugsweise kann das Substrat rilliert, gestapelt und/oder in stapelbaren Einheiten oder Gruppen arrangiert werden. Das Substrat wird vorzugsweise vor dem Beschichten calciniert. So wird beispielsweise ein Netz aus nichtrostendem Stahl vor dem Beschichten vorzugsweise in einem Ofen, auf einer Heizplatte oder anderweitig auf 500°C bis 1000°C, vorzugsweise 600°C bis 900°C, erhitzt. Das Substrat kann auch abrasiv behandelt werden, wie durch Kies- oder Sandstrahlen.

[0060] Der Schritt (a) des Bildens eines beschichteten Substrats durch Abscheiden eines Katalysatorfilms, umfassend: (i) VO_x oder einen VO_x-Vorläufer, (ii) MoO₃, einen MoO₃-Vorläufer, WO₃, einen WO₃-Vorläufer oder eine Mischung davon und (iii) TiO₂ oder einen TiO₂-Vorläufer, auf einem Substrat kann mehrere Unterschritte umfassen. Ein beschichtetes Substrat kann durch Abscheiden eines Katalysatorfilms, umfassend (ii) MoO₃, einen MoO₃-Vorläufer, WO₃, einen WO₃-Vorläufer oder eine Mischung davon und (iii) TiO₂ oder einen TiO₂-Vorläufer, auf einem Substrat gebildet werden. Dieses filmbeschichtete Substrat kann dann bei einer Temperatur zwischen etwa 650°C und 1200°C calciniert werden. Der calcinierte Film kann dann mit einem Film, umfassend (i) VO_x oder einen VO_x-Vorläufer, beschichtet werden, was ein Substrat mit einem Film auf einem calcinierten Film ergibt. Das Substrat mit einem Film auf einem calcinierten Film kann dann bei einer Temperatur zwischen etwa 500°C und 700°C calciniert werden.

[0061] In einem anderen Aspekt der Erfindung, einem Verfahren zur Herstellung eines Artikels, umfassend einen Film, umfassend VO_x oder einen VO_x-Vorläufer, MoO₃, einen MoO₃-Vorläufer, WO₃, einen WO₃-Vorläufer oder eine Mischung davon, TiO₂ oder einen TiO₂-Vorläufer, auf einer Oberfläche eines Substrats, umfasst das Verfahren das Bilden eines beschichteten Substrats durch Abscheiden eines Katalysatorfilms, umfassend 0,1 bis 5 Gew.-% VO_x oder VO_x-Vorläufer, 0,5 bis 20 Gew.-% MoO₃, MoO₃-Vorläufer, WO₃, WO₃-Vorläufer oder einer Mischung davon und 75 bis 99,4 Gew.-% TiO₂ oder TiO₂-Vorläufer, auf einem Substrat.

[0062] Der Artikel umfasst einen Film, der eine Zusammensetzung und eine Dicke gemäß obiger Beschreibung aufweisen kann.

[0063] Das Substrat kann in Form eines Monoliths, einer Platte oder eines Blechs, vorzugsweise einer Platte oder eines Blechs, vorliegen. Das Substrat ist vorzugsweise perforiert. Das Substrat umfasst vorzugsweise einen nichtrostenden Stahl.

[0064] Bei dem auf dem Substrat abgeschiedenen Film kann es sich um einen durch Sprühbeschichten aufgetragenen Film oder einen durch Tauchbeschichten aufgetragenen Film handeln.

[0065] Der Artikel kann im Vergleich zu einem laminierten Artikel ähnlicher Abmessungen und ähnlicher Zusammensetzung weniger Masse und: (a) erhöhte Aktivität für die NO_x-Umwandlung bei 382°C und/oder (b) verringerte Aktivität für die SO_x-Umwandlung bei 400°C aufweisen. Das Verhältnis der Geschwindigkeit der Umwandlung von NO_x (kNO_x) zur Geschwindigkeit der Umwandlung von SO_x (kSO_x) unter Verwendung der calcinierten Artikel ist oben beschrieben.

[0066] In einem weiteren Aspekt der Erfindung umfasst ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die selektive katalytische Reduktion aus einem gebrauchten SCR-Artikel Folgendes: (a) Entfernen von teilchenförmigen Materialien von einem gebrauchten Artikel; (b) Bilden eines beschichteten Substrats durch Abscheiden eines Katalysatorfilms, umfassend: (i) VO_x oder einen V₂O_x-Vorläufer, (ii) MoO₃, einen MoO₃-Vorläufer, WO₃, einen WO₃-Vorläufer oder eine Mischung davon und (iii) TiO₂ oder einen TiO₂-Vorläufer, auf einem Substrat und (c) Calcinieren des beschichteten Substrats.

[0067] Der Film kann 0,1 bis 5 Gew.-% VO_x or VO_x-Vorläufer, 0,5 bis 20 Gew.-% MoO₃, MoO₃-Vorläufer, WO₃, WO₃-Vorläufer oder einer Mischung davon und 75 bis 99,4 Gew.-% TiO₂ or TiO₂-Vorläufer umfassen. Der Film kann 0,5 bis 2 Gew.-% VO_x or VO_x-Vorläufer, 1 bis 10 Gew.-% MoO₃, MoO₃-Vorläufer, WO₃, WO₃-Vorläufer oder einer Mischung davon und 88 bis 98,5 Gew.-% TiO₂ or TiO₂-Vorläufer umfassen. Der Film kann eine Dicke von etwa 20 µm bis etwa 500 µm, vorzugsweise etwa 50 µm bis etwa 150 µm, aufweisen. Das Substrat kann in Form eines Monoliths oder einer Platte, vorzugsweise einer Platte, vorliegen. Das Substrat ist vorzugsweise perforiert. Das Substrat umfasst vorzugsweise nichtrostenden Stahl. Bei dem auf dem Substrat abgeschiedenen Film kann es sich um einen durch Sprühen aufgetragenen Film oder einen durch Tauchbeschichten aufgetragenen Film handeln.

[0068] Der durch das oben beschriebene Verfahren hergestellte Artikel kann im Vergleich zu einem laminierten Artikel ähnlicher Abmessungen und ähnlicher Zusammensetzung weniger Masse und: (a) erhöhte Aktivität für die NO_x-Umwandlung bei 382°C und/oder (b) verringerte Aktivität für die SO_x-Umwandlung bei 400°C aufweisen. Das Verhältnis der Geschwindigkeit der Umwandlung von NO_x (kNO_x) zur Geschwindigkeit der Umwandlung von SO_x (kSO_x) unter Verwendung der calcinierten Artikel ist oben beschrieben.

[0069] Ein Aspekt der Erfindung betrifft einen Prozess zur selektiven katalytischen Reduktion. Dabei wird ein Stickoxide umfassendes Gasgemisch in Gegenwart eines Reduktionsmittels und eines erfindungsgemäßen beschichteten Artikels gemäß obiger Beschreibung selektiv reduziert. Die Stickoxide (in erster Linie NO und NO₂) werden zu N₂ reduziert, während das Reduktionsmittel oxidiert wird. Bei Verwendung von Ammoniak als Reduktionsmittel ist N₂ auch ein Oxidationsprodukt. Idealerweise entstehen als Reduktionsmittel nur Wasser und N₂, wenngleich gewöhnlich etwas NH₃ mit Luft zu NO oder N₂O oxidiert wird.

[0070] Der SCR-Prozess kann vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 100°C bis 650°C, vorzugsweise zwischen 250°C bis 600°C, durchgeführt werden.

[0071] Bei dem Reduktionsmittel kann es sich um eine Stickstoffverbindung oder einen kurzkettigen (C₁-C₈) Kohlenwasserstoff handeln. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Reduktionsmittel um eine Stickstoffverbindung. Als Stickstoffverbindungen eignen sich u. a. Ammonia, Hydrazin und Ammoniak-Vorläufer, wie beispielsweise Harnstoff, Ammoniumcarbonat, Ammoniumcarbamat, Ammoniumhydrogencarbonat und Ammoniumformiat. Ammoniak ist besonders bevorzugt. Bei Verwendung von Ammoniak als Reduktionsmittel wird der Prozess als „NH₃-SCR“-Prozess verstanden.

[0072] Das Stickoxide umfassende Gasgemisch kann neben anderen Nicht-NO_x-Gasen wie N₂, O₂, CO, CO₂, SO₂, HCl und H₂O auch noch NO, NO₂ und/oder N₂O enthalten. Typischerweise wird das Abgas 1 bis 10.000 ppm, noch typischer 10 bis 1000 ppm, noch typischer 50 bis 500 ppm, NO enthalten.

[0073] Bezüglich Beispielen für SCR-Prozesse, insbesondere NH_3 -SCR, siehe die US-Patentschriften 4,695,437; 4,782,039; 6,713,030; 7,264,785; 7,498,010 und 8,091,351, auf deren Lehren hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0074] Ein Prozess zur selektiven Reduktion von Stickoxiden in einem Gasgemisch umfasst das Kontaktieren eines Stickoxide umfassenden Gasgemischs mit einem Reduktionsmittel in Gegenwart eines Artikels, umfassend (a) ein Substrat und (b) einen auf dem Substrat abgeschiedenen Film; wobei der Film VO_x , MoO_3 oder WO_3 und TiO_2 umfasst und der Artikel die Umwandlung von Stickoxiden in einem Stickoxide enthaltenden Gasgemisch katalysiert. Der Film kann 0,1 bis 5 Gew.-% VO_x , 0,5 bis 20 Gew.-% MoO_3 oder WO_3 und 75 bis 99,4 Gew.-% TiO_2 umfassen. Der Film kann 0,5 bis 4 Gew.-% VO_x , 1 bis 15 Gew.-% MoO_3 oder WO_3 und 81 bis 98,5 Gew.-% TiO_2 umfassen. Der Film kann 0,5 bis 2 Gew.-% VO_x , 1 bis 10 Gew.-% MoO_3 oder WO_3 und 88 bis 98,5 Gew.-% TiO_2 umfassen. Der Artikel katalysiert die Umwandlung von Stickoxiden in einem Stickoxide enthaltenden Gas.

[0075] Der Film kann eine Zusammensetzung und eine Dicke gemäß obiger Beschreibung aufweisen.

[0076] Das Substrat kann in Form eines Monoliths, einer Platte oder eines Blechs, Vorzugsweise einer Platte oder eines Blechs, vorliegen. Das Substrat ist vorzugsweise perforiert. Das Substrat umfasst vorzugsweise nichtrostenden Stahl.

[0077] Bei dem auf dem Substrat abgeschiedenen Film kann es sich um einen durch Sprühen aufgetragenen Film oder einen durch Tauchbeschichten aufgetragenen Film handeln.

[0078] Nach Calcinierung kann der Artikel weniger Masse und: (a) erhöhte Aktivität für die NO_x -Umwandlung bei 382°C und/oder (b) verringerte Aktivität für die SO_x -Umwandlung bei 400°C im Vergleich zu einem laminierten Artikel ähnlicher Abmessungen und ähnlicher Zusammensetzung aufweisen. Das Verhältnis der Geschwindigkeit der Umwandlung von NO_x (k_{NO_x}) zur Geschwindigkeit der Umwandlung von SO_x (k_{SO_x}) unter Verwendung der calcinierten Artikel ist oben beschrieben.

[0079] Der Schritt des Kontaktierens eines Stickoxide umfassenden Gasgemischs mit einem Reduktionsmittel in Gegenwart eines Artikels, umfassend (a) ein Substrat und (b) einen auf dem Substrat abgeschiedenen Film; wobei der Film VO_x , MoO_3 oder WO_3 und TiO_2 umfasst und der Artikel die Umwandlung von Stickoxiden in einem Stickoxide enthaltenden Gasgemisch katalysiert, kann bei einer Temperatur im Bereich von etwa 100°C bis etwa 650°C , vorzugsweise in einem Bereich von etwa 170°C bis etwa 460°C , durchgeführt werden.

[0080] Vorzugsweise handelt es sich bei dem Reduktionsmittel um Ammoniak.

[0081] Das Verfahren kann (a) erhöhte Aktivität für die NO_x -Umwandlung bei 382°C und/oder (b) verringerte Aktivität für die SO_x -Umwandlung bei 400°C bereitstellen. Das Verhältnis der Geschwindigkeit der Umwandlung von NO_x (k_{NO_x}) zur Geschwindigkeit der Umwandlung von SO_x (k_{SO_x}) unter Verwendung der calcinierten Artikel ist oben beschrieben.

[0082] Die beschichteten Artikel können für SCR-Anwendungen, insbesondere NH_3 -SCR, verwendet werden. Geeignete Anwendungen sind u. a. Abgasbehandlung aus stationären Quellen wie Wärmekraftwerken, Gasturbinen, kohlebefeuerter Kraftwerken und Blockheizkraftwerken, Anlagen- und Raffinerieheizvorrichtungen und -verdampfern, die in der chemischen und petrochemischen Industrie verwendet werden, Öfen, Kokereiofen, Kaffeeröstanlagen, kommunale Kläranlagen und Müllverbrennungsanlagen. Die beschichteten Artikel können auch in Fahrzeuganwendungen verwendet werden, vor allem zur Behandlung von Abgas aus Diesel- oder anderen Magerverbrennungsmotoren oder aus mit Flüssiggas oder Erdgas betriebenen Motoren. Die beschichteten Artikel und regenerierten Artikel können für Kraftwerke verwendet werden, insbesondere für Kraftwerke, in denen Kohle oder schwefelreiche Brennstoffe als Energiequelle verwendet werden. Kraftwerke arbeiten normalerweise bei Temperaturen im Bereich von 300°C bis 420°C , bei Normaldruck und in einer partikelreichen Umgebung. Der Schwefelgehalt von Kohle variiert je nach dem Kohletyp, wobei einen Schwefelgehalt von 0,7 bis 4,0% aufweist. Das Abgas wird in der Regel einen Schwefelgehalt im Bereich von 500 bis 1500 ppm Schwefel aufweisen, aber in einigen Quellen wird der Schwefelgehalt 2000 bis 3000 ppm oder mehr betragen. Schwefelreiche Brennstoffquellen können es schwierig machen, die SO_2 -Menge, die zu SO_3 weiteroxidiert wird, einzuschränken. In Kraftwerken verlässt man sich auf SCR-Katalysatoren zur Entfernung von NO_x , was aber Katalysatoren erfordert, die dazu befähigt sind und gleichzeitig auch die Geschwindigkeit der SO_2 -Oxidation minimieren. Die erfindungsgemäßen beschichteten Artikel stellen eine Verbesserung

gegenüber ähnlichen, durch Laminieren hergestellten Artikeln dar, indem sie niedrigere kSO_x-Oxidationsgeschwindigkeiten ermöglichen.

[0083] Die folgenden Beispiele dienen lediglich zur Veranschaulichung der Erfindung; der Fachmann wird zahlreiche Variationen erkennen, die innerhalb des Erfindungsgedankens und des Schutzbereich der Ansprüche liegen.

BEISPIEL 1

Herstellung eines sprühbeschichteten Vanadat/Molybdat-Artikels

[0084] Titanoxid (Anatas) (112 g) wurde mit einer Lösung von Ammoniummetavanadat (3,7091 g NH₄VO₃ in 130 g Wasser) bei etwa 60°C vereinigt, was eine Suspension ergab.

[0085] Nach Zugabe einer Lösung von Ammoniumheptamolybdattetrahydrat (0,8715 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O in 30 g Wasser) bei etwa 40°C gefolgt von einer kolloidalem Siliciumdioxiddispersion (40%ige Dispersion, 52,50 g) und Aluminiumoxidfasern (7,0 g) wurde die Suspension gut gemischt. Der erhaltene wässrige Washcoat (400 g) hat einen Feststoffgehalt von 35% (112 g), wovon 80% auf den Katalysator, 15% auf die Siliciumdioxiddispersion und 5% auf die Aluminiumoxidfasern entfallen. Der Katalysator umfasste 0,6 Gew.-% VO_x und 2,7 Gew.-% MoO₃ auf TiO₂.

[0086] Streifen eines perforierten Netzes aus nichtrostenden Stahl (400 mm × 25 mm × 600 µm) wurden in flacher Position 2 h bei 750°C calciniert. Die Netzstreifen wurden auf einer Heizplatte auf 180°C erhitzt. Der Washcoat wurde mit einer schwerkraftgespeisten Druckluft-Spritzpistole KITE FIAC (UK) mit einer 1-mm-Düse direkt auf die erhitzten Netzstreifen aufgebracht. Nach fünf oder sechs Sprühgängen auf beiden Seiten der Streifen waren auf jedem Streifen etwa 2 g (1,65 bis 1,92 g) Katalysator abgeschieden. Die Streifen wurden 2 h bei 500°C calciniert. Der sprühbeschichtete Artikel hatte eine Gesamtdicke von 1,04 mm, wobei der Katalysatorfilm eine Dicke von 0,44 mm aufwies, wie unter Verwendung eines Messschiebers gemessen. Die sprühbeschichteten Streifen hatten Massen im Bereich von 10 bis 11 g und durchschnittlich 10,5 g.

VERGLEICHSBEISPIEL 2

Herstellung eines laminierten Vanadat/Molybdat-Artikels

[0087] Ein Katalysator, der 0,6 Gew.-% VO_x und 2,7 Gew.-% MoO₃ auf TiO₂ umfasste, wurde durch Vereinigen von Titandioxid mit einer Mischung von Ammoniummetavanadat, das in heißem Monoethanolamin gelöst war, vereinigt, wonach die Mischung zur Bildung einer Paste geknetet wurde. Die Paste wurde direkt mit kristallinem Ammoniumheptamolybdattetrahydrat versetzt, wonach die Mischung weiter geknetet wurde.

[0088] Titanoxid (Anatas) (269,47 g) wurde mit einer Mischung von Ammoniummetavanadat (2,23 g) in Monoethanolamin (MEA) (5,1 g) vereinigt, wonach diese Mischung zu einer Paste geknetet wurde. Die Paste wurde direkt mit kristallinem Ammoniumheptamolybdattetrahydrat (9,60 g) versetzt, wonach weiter geknetet wurde. Der Katalysator umfasste 0,6 Gew.-% VO_x und 2,7 Gew.-% MoO₃ auf TiO₂.

[0089] Dann wurden Glasfasern (13,3 g), Bindemittel (0,78 g) und Rheologiemodifikatoren (6,8 g) zugegeben, wonach gut gemischt wurde. Die Paste wurde auf ein Netz aus nichtrostendem Stahl gepresst, wonach die erhaltenen Platten etwa 1 Stunde bei einer Temperatur von 560°C calciniert wurden. Der laminierte Artikel hatte eine Plattendicke von 0,99 mm und einen Katalysatorfilm mit einer Dicke von 0,40 mm, wie unter Verwendung eines Messschiebers gemessen. Die laminierten Platten hatten Gesamtmassen von etwa 18 bis etwa 22 g und durchschnittlich etwa 20 g.

Allgemeine Verfahrensweise zur Evaluierung von kNO_x/kSO_x

[0090] Jeder Katalysatorstreifen wurde vertikal in einem Reaktionsrohr angebracht, wonach ein synthetisches Gasgemisch durch das Reaktionsrohr geleitet wurde. Das synthetische Gasgemisch für die NO_x-Tests war von dem synthetischen Gemisch für die SO_x-Tests verschieden. Die Zusammensetzungen der synthetischen Gasgemische sind nachstehend aufgeführt.

[0091] Die Bestimmung der Zusammensetzung der Einlass- und Auslassgase zu und von dem Reaktor erfolgte mittels Online-FTIR-Spektroskopie, wobei mehrere Verbindungen gleichzeitig analysiert werden können.

Die Probenzelltemperatur wurde zur Vermeidung von Wasserkondensation und Salzbildung im Instrument bei etwa 230°C gehalten. Für die NO_x-Umwandlung werden die Einlass- und Auslasskonzentrationen von NH₃ und NO_x verglichen. SO₂ und SO₃ werden mit einem Kühler und einer Gaswaschflasche extrahiert, wonach die Konzentration jeweils durch Titration mit einem Titrator der Bauart G20 Compact Mettler Toledo bestimmt wird.

1. NO_x-Tests: Vier Katalysatorstreifen wurden mit einem Abstand von 6,5 mm zwischen den Streifen vertikal in einem Reaktionsrohr angebracht, wonach ein synthetisches Dieselabgasgemisch durch das Reaktionsrohr geleitet wurde. Die Zusammensetzung eines synthetischen Abgasgemischs am Einlass des Reaktionsrohrs betrug etwa 400 ppm NO, 400 ppm NH₃, 5% O₂, 10% H₂O, 500 ppm SO₂, wobei es sich bei dem Rest des Gases um N₂ handelte. Dies schloss als Reduktionsmittel verwendetes Ammoniak ein. Die folgenden Informationen beziehen sich auf den Gasstrom: Gesamtstrom: 74,0 L/min; nominelle Flächengeschwindigkeit: 55,5 m/h; nominelle Lineargeschwindigkeit: 1,71 m/s; nominelle Raumgeschwindigkeit: 15.400 h⁻¹. Die NO_x-Umwandlung wurde unter isothermalen Bedingungen bei 320°C, 350°C bzw. 382°C bestimmt.

2. SO_x-Tests: Jeder Katalysatorstreifen wurde vertikal in einem Reaktionsrohr angebracht, wonach ein synthetisches Abgasgemisch durch das Reaktionsrohr geleitet wurde. Die Zusammensetzung des Abgasgemischs am Einlass des Reaktionsrohrs betrug 0 ppm NO, 0 ppm NH₃, 5% O₂, 10% H₂O, 500 ppm SO₂, wobei es sich bei dem Rest des Gases um N₂ handelte. Die folgenden Informationen beziehen sich auf den Gasstrom: Gesamtstrom: 16,6 L/min; nominelle Flächengeschwindigkeit: 12,5 m/h; nominelle Lineargeschwindigkeit: 0,39 m/s; nominelle Raumgeschwindigkeit: 3470 h⁻¹. Die SO_x-Umwandlung wurde unter isothermalen Bedingungen bei 400°C bestimmt.

[0092] Die Werte für kNO_x (382°C) und kSO_x (400°C) werden anhand der folgenden Geschwindigkeitsgleichungen berechnet:

$$kSO_x = -(Q/V_c) \ln(1 - X_{SO_2})$$

und

$$kNO_x = -AV \ln(1 - X_{NO_x})$$

wobei Q für den Gesamtstrom (m³/h) steht, V_c für das Katalysatorgesamtvolumen (m³) steht, X_{SO₂} für die fraktionelle Umwandlung von SO₂ steht, AV für die Flächengeschwindigkeit (m/h) steht, die als AV = Q/(V_ca) definiert ist; wobei a für eine geometrische Oberfläche pro Volumeneinheit (m²/m³) steht, und X_{NO_x} für die fraktionelle Umwandlung von NO_x steht.

[0093] kNO_x wird unter Berücksichtigung der geometrischen Oberfläche des Katalysators (m²/m³) berechnet, während kSO_x auf der Basis des Katalysatorvolumens (m³) berechnet wird. Werte von kNO_x sind in der Einheit m/h angegeben, und Werte von kSO_x sind in der Einheit h⁻¹ angegeben.

[0094] Für den laminierten Artikel aus Vergleichsbeispiel 1 und den sprühbeschichteten Artikel aus Beispiel 2 verwendete Katalysatoren hatten die gleiche Endzusammensetzung (0,6 Gew.-% VO_x, 2,7 Gew.-% MoO₃ auf TiO₂), und beide Platten haben ähnliche Katalysatorfilmdicken (etwa 400 μm), aber die sprühbeschichteten Streifen haben eine geringere Masse. Wie in den Tabellen 1 und 2 gezeigt, haben die sprühbeschichteten Artikel höhere kNO_x-Werte bei allen drei Temperaturen und einen niedrigeren durchschnittlichen kSO_x-Wert bei 400°C im Vergleich zu den laminierten Artikeln. Folglich sind die kNO_x/kSO_x-Verhältnisse für die sprühbeschichteten Artikel im Vergleich zu denjenigen der laminierten Artikel erheblich größer.

[0095] Katalysatoren, die erhöhte kNO_x/kSO_x-Verhältnisse bereitstellen können, sind zur Erzielung der bestmöglichen Verringerung von NO_x unter gleichzeitiger Minimierung der gebildeten Schwefeltrioxidmenge (Hauptkomponente von saurem Regen) wünschenswert.

Tabelle 1. NO_x-Umwandlung

Beispiel	1			V2		
	Artikeltyp					
Temperatur (C)	320	350	382	320	350	382
	Sprühbeschichtet			Laminiert		

Umwandlung, %	47,3	58,5	59,3	48,3	53,2	55,6
kNOx (m/h)	36,5	50,2	51,3	35,2	40,6	3,4

Tabelle 2. SOx-Umwandlung

Beispiel	1			V2		
	Sprühbeschichtet			Laminiert		
Artikeltyp	SOx (ppm)	SO ₃ (ppm)	%Umwandlung	SOx (ppm)	SO ₃	% (ppm) Umwandlung
Durchschnitt	538	3,76	0,71	583	5,02	0,86
kSOx (h ⁻¹)	174			212		
kNOx/kSOx	51,3/174 = 0,295			43,4/212 = 0,205		

[0096] Die obigen Konzentrationen von SOx und SO₃ wurden am Auslass des Reaktors gemessen. Die Werte von kNOx/kSOx werden aus dem bei 382°C gemessenen kNOx-Wert berechnet.

BEISPIEL 3

Herstellung eines sprühbeschichteten Vanadat/Wolframat-Artikels

[0097] Ammoniummetavanadat und ein Titandioxid mit 10% WO₃ wurden in Wasser (etwa 315 g) suspendiert und unter hochscherenden Bedingungen mit einer kolloidalen Siliciumdioxiddispersion (40%ige Dispersion, 69,30 g) und Aluminiumfasern (9,25 g) vereinigt. Der erhaltene wässrige Washcoat (500 g) hatte einen Feststoffgehalt von 37% und einen pH-Wert von 3,35. Die Feststoffe in dem Washcoat umfassen 1,7 Gew.-% dispergiertes Metavanadat und 10 Gew.-% WO₃ auf TiO₂.

[0098] Drei Streifen eines perforierten Netzes aus nichtrostendem Stahl (400 mm × 25 mm × 600 µm) wurden in flacher Position bei 750°C calciniert. Die Netzstreifen wurden auf einer Heizplatte auf 150°C erhitzt. Der vanadathaltige Washcoat wurde aus einer Spritzpistole direkt auf die erhitzten Netzstreifen aufgebracht. Nach fünf oder sechs Sprühgängen auf beiden Seiten der Streifen waren auf jedem Streifen 1,65 bis 1,92 g Katalysator abgeschieden.

[0099] Die Streifen wurden 2 h bei 500°C calciniert. Der sprühbeschichtete Artikel hatte eine Dicke von etwa 0,84 mm.

[0100] Die NOx-Reduktions- und SOx-Oxidationsaktivitäten des sprühbeschichteten Artikels aus Beispiel 3 wurden wie zuvor beschrieben gemessen (außer wie nachstehend angegeben) und mit denjenigen des laminierten Artikels aus Vergleichsbeispiel 2 verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

[0101] NOx-Tests: Temperatur: 382°C; nominelle Flächengeschwindigkeit: 74,0 m/h; nominelle Raumgeschwindigkeit: 15.400 h⁻¹.

[0102] SOx-Tests: nominelle Flächengeschwindigkeit: 16,6 m/h; nominelle Lineargeschwindigkeit: 0,38 m/s; nominelle Raumgeschwindigkeit: 3450 h⁻¹.

Tabelle 3. Zusammenfassung der Testergebnisse für die NOx-Reduktion und SOx-Oxidation

Beispiel	Katalysator kNOx/kSOx	Artikeldicke (mm)	kNOx	kSOx	
			(382°C)	(400°C)	
3	1,7% VO _x /10% WO ₃ /TiO ₂	0,84	58,9	199	0,296
V2	0,6% VO _x /2,7% MoO ₃ /TiO ₂	0,99	43,2	210	0,206

[0103] Aus Beispiel 3 geht hervor, dass das Sprühbeschichten hohe Katalysatorbeladungen im Vergleich mit laminierten Artikeln ermöglicht. Obwohl der Katalysatorfilm des sprühbeschichteten Artikels dünner ist, weist er eine viel höhere Konzentration aktiver Katalysatorkomponenten auf und erzeugt ein höheres $k\text{NO}_x/k\text{SO}_x$ -Verhältnis.

[0104] Die vorstehenden Beispiele sind lediglich als Veranschaulichung vorgesehen; der Schutzbereich der Erfindung ist durch die folgenden Ansprüche definiert.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 5166122 [0004]
- US 7842644 [0004, 0004, 0026]
- US 5225390 [0004, 0026]
- US 5045516 [0004]
- US 6054408 [0004, 0026]
- US 5409681 [0004]
- US 5792432 [0004]
- US 6063342 [0004]
- US 6710013 [0004]
- US 6759565 [0004]
- US 4695437 [0073]
- US 4782039 [0073]
- US 6713030 [0073]
- US 7264785 [0073]
- US 7498010 [0073]
- US 8091351 [0073]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2. Aufl. (das "Gold Book"). Zusammen- gestellt von A. D. McNaught und A. Wilkin- son. Blackwell Scientific Publications, Ox- ford (1997). Korrigierte XML-Online-Version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-), erstellt von M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; Updates zusam- mengestellt von A. Jenkins. ISBN 0-9678550- 9-8. doi:10.1351/goldbook. [0018]
- VGB Guideline for the Testing of DENOX Ca- talysts, VGB-R 302 He, 2. überarbeitete Auf- lage (1998) [0032]

Patentansprüche

1. Artikel zur Katalyse der Umwandlung von Stickoxiden in einem Stickoxide und ein Reduktionsmittel enthaltenden Gas, wobei der Artikel Folgendes umfasst:

- (a) ein Substrat; und
 - (b) einen auf dem Substrat abgeschiedenen Film;
- wobei der Film VOx, MoO₃ oder WO₃ und TiO₂ umfasst.

2. Artikel nach Anspruch 1, umfassend:

(c) einen gebrauchten Katalysator auf der Oberfläche eines Substrats, wobei der Film (b) über dem gebrauchten Katalysator abgeschieden ist.

3. Artikel nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Film 0,1 bis 5 Gew.-% VOx, 0,5 bis 20 Gew.-% MoO₃ oder WO₃ und 75 bis 99,4 Gew.-% TiO₂ umfasst.

4. Artikel nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Film 0,5 bis 2 Gew.-% VOx, 1 bis 10 Gew.-% MoO₃ oder WO₃ und 88 bis 98,5 Gew.-% TiO₂ umfasst.

5. Artikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Film eine Dicke von 20 µm bis 500 µm, vorzugsweise 50 µm bis 150 µm, aufweist.

6. Artikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei dem Substrat um einen Monolith oder eine Platte handelt.

7. Artikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Substrat perforiert ist.

8. Artikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Substrat Stahl umfasst.

9. Artikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Artikel weniger Masse und (a) erhöhte Aktivität für die NOx-Umwandlung bei einer Temperatur zwischen 350°C und 400°C und/oder (b) verringerte Aktivität für die SOx-Umwandlung bei einer Temperatur zwischen 380°C und 430°C im Vergleich zu einem Artikel ähnlicher Abmessungen und ähnlicher Zusammensetzung aufweist.

10. Artikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Artikel auch die Umwandlung von SOx in einem SOx enthaltenden Gas katalysiert und die Umwandlungen von NOx und SOx mit den Geschwindigkeiten kNOx bzw. kSOx ablaufen und das Verhältnis kNOx/kSOx 0,22 bis 0,30 beträgt.

11. Verfahren zur Herstellung eines Artikels nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das Folgendes umfasst:

- (a) Bilden eines beschichteten Substrats durch Abscheiden eines Katalysatorfilms, umfassend: (i) VOx oder einen VOx-Vorläufer, (ii) MoO₃, einen MoO₃-Vorläufer, WO₃, einen WO₃-Vorläufer oder eine Mischung davon und (iii) TiO₂ oder einen TiO₂-Vorläufer, auf einem Substrat und
- (b) Calcinieren des beschichteten Substrats.

12. Verfahren zur Herstellung eines Artikels nach Anspruch 2 oder einem der Ansprüche 3 bis 10, wenn er von Anspruch 2 abhängig ist, aus einem gebrauchten Katalysatorartikel, das Folgendes umfasst:

- (a) Entfernen von teilchenförmigen Materialien aus einem gebrauchten Katalysatorartikel, der ein Substrat und einen gebrauchten Katalysator auf dem Substrat umfasst;
- (b) Bilden eines beschichteten Substrats durch Abscheiden eines Katalysatorfilms, umfassend: (i) VOx oder einen V₂Ox-Vorläufer, (ii) MoO₃, einen MoO₃-Vorläufer, WO₃, einen WO₃-Vorläufer oder eine Mischung davon und (iii) TiO₂ oder einen TiO₂-Vorläufer, auf einem Substrat und
- (c) Calcinieren des beschichteten Substrats.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, wobei der Film 0,1 bis 5 Gew.-% VOx oder VOx-Vorläufer, 0,5 bis 20 Gew.-% MoO₃, MoO₃-Vorläufer, WO₃, WO₃-Vorläufer oder einer Mischung davon und 75 bis 99,4 Gew.-% TiO₂ oder TiO₂-Vorläufer umfasst.

14. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, wobei der Film 0,5 bis 2 Gew.-% VOx oder VOx-Vorläufer, 1 bis 10 Gew.-% MoO₃, MoO₃-Vorläufer, WO₃, WO₃-Vorläufer oder einer Mischung davon und 88 bis 98,5 Gew.-% TiO₂ oder TiO₂-Vorläufer umfasst.

15. Verfahren nach Anspruch 11, 12, 13 oder 14, wobei der Film eine Dicke von etwa 20 μm bis etwa 500 μm , vorzugsweise etwa 50 μm bis etwa 150 μm , aufweist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, wobei es sich bei dem Substrat um einen Monolith oder eine Platte handelt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16, wobei das Substrat perforiert ist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17, wobei das Substrat Stahl umfasst.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18, wobei der Film durch Sprühen oder durch Tauchbeschichten auf dem Substrat abgeschieden wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–19, wobei der Film durch Sprühen auf dem Substrat abgeschieden wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 20, bei dem die Calcinierung des beschichteten Substrats bei einer Temperatur im Bereich von 400°C bis 1200°C durchgeführt wird.
22. Prozess zur selektiven Reduktion von Stickoxiden in einem Gasgemisch, umfassend das Kontaktieren eines Stickoxide umfassenden Gasgemischs mit einem Reduktionsmittel in Gegenwart eines Artikels nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
23. Prozess nach Anspruch 22, bei dem der Schritt des Kontaktieren eines Stickoxide umfassenden Gasgemischs mit einem Reduktionsmittel in Gegenwart eines Artikels nach einem der Ansprüche 1 bis 10 bei einer Temperatur im Bereich von 100°C bis 650°C durchgeführt wird.
24. Prozess nach Anspruch 22 oder 23, wobei es sich bei dem Reduktionsmittel um Ammoniak handelt.

Es folgen keine Zeichnungen