

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2007-583**
(22) Přihlášeno: **24.08.2007**
(40) Zveřejněno: **04.03.2009**
(Věstník č. 9/2009)
(47) Uděleno: **02.07.2009**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **12.08.2009**
(Věstník č. 32/2009)

(11) Číslo dokumentu:

300 807

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01J 23/02 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 23/34 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

US 5407652; EP 1262224; GB 1413949; US 2002/0094932.

(73) Majitel patentu:

Vysoká škola chemicko - technologická v Praze, Praha 6,
CZ
Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha 6, CZ
Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava,
Ostrava - Poruba, CZ

(72) Původce:

Obalová Lucie Doc. Ing. Ph.D., Ostrava, CZ
Jirátková Květuše Ing. CSc., Praha 4, CZ
Kovanda František Doc. Ing. CSc., Praha 5 - Košíře, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Květoslava Kubíčková, Doubravčická 2201, Praha
10, 10000

(54) Název vynálezu:

**Oxidický katalyzátor, zejména pro
odstraňování N₂O z odpadních průmyslových
plynů**

(57) Anotace:

Oxidický katalyzátor, zejména pro odstraňování N₂O z odpadních průmyslových plynů jeho rozkladem na dusík a kyslík, připravený srážením rozpustných sloučenin přechodných kovů a sloučeniny hliníku zásaditým roztokem uhličitanu a/nebo hydroxidu alkalického kovu, sestává ze směsi oxidů přechodných kovů, hliníku a alkalických kovů. Alkalické kovy jsou ve směsi obsaženy v množství 0,1 až 5 % hmotn. Oxidický katalyzátor s výhodou obsahuje přechodné kovy kobalt, nikl a mangan, a hliník v molárním poměru (Co+Ni):(Mn+Al) v rozmezí od 2:1 do 3:1 a kobalt a nikl v molárním poměru Ni/Co v rozmezí od 0 do 1. Alkalické kovy optimalizují povrchové vlastnosti použitých směsných oxidů. Katalyzátor se připraví srážením rozpustných sloučenin přechodných kovů a sloučeniny hliníku v zásaditém prostředí, jejich promytím a modifikací roztokem vybrané sloučeniny alkalického kovu-promotoru, sušením, tvarováním a kalcinací vzniklých prekurzorů při teplotě 350 až 750 °C případně modifikací kalcinovaného prekurzoru a opětovným sušením a kalcinací při stejných teplotách. Katalyzátory podle vynálezu umožňují odstranit N₂O z odpadních plynů již při teplotě 300 až 450 °C.

CZ 300807 B6

Oxidický katalyzátor, zejména pro odstraňování N_2O z odpadních průmyslových plynů

Oblast techniky

5

Vynález se týká postupu odstraňování N_2O z odpadních průmyslových plynů rozkladem na dusík a kyslík, ke kterému dochází působením oxidických katalyzátorů s optimalizovanými povrchovými vlastnostmi.

10

Dosavadní stav techniky

Azoxid (N_2O), dříve označovaný jako oxid dusný, patří mezi látky silně poškozující stratosférickou ozónovou vrstvu a zároveň je významným skleníkovým plynem s vysokým potenciálem skleníkového oteplování (GWP = 310). Nepříznivá je také jeho dlouhá doba setrvání v atmosféře odhadovaná na 120 až 150 let. Z těchto důvodů byl azoxid zařazen do seznamu prioritních skleníkových plynů v protokolu konference v Kyotu (1997) v rámci dohody uzavřené v Riu (1992). Zde byl také poprvé uveden požadavek snížit emise skleníkových plynů během období 2008 až 2012 v globálním měřítku o 5,2 % oproti roku 1990. Evropská unie se zavázala snížit v uvedeném období produkci těchto plynů o 8 %. Emise N_2O tedy představují vážný ekologický problém, který je nutno urychleně řešit. Významným zdrojem emisí N_2O je chemický průmysl, zejména výroba kyseliny dusičné, kyseliny adipové, glyoxalu a kyseliny šťavelové, kde emise N_2O jsou vždy doprovázeny emisemi vyšších oxidů dusíku (NO a NO_2). Největším průmyslovým zdrojem antropogenních emisí N_2O jsou výroby kyseliny dusičné (celosvětové 400 kt N_2O /rok). Emisní faktor N_2O z výroby HNO_3 se v závislosti na použité technologii výroby HNO_3 a na použité denitrifikační technologii pohybuje v rozmezí 2,72 až 9,05 kg N_2O na 1000 kg 100 % HNO_3 .

Výběr vhodné metody snížení emisí N_2O pro daný zdroj závisí na podmínkách konkrétního procesu a parametrech odpadního plynu. Jednoduchou metodou likvidace N_2O je jeho přímý rozklad na kyslík a dusík. Výhodou této metody je, že není nutný přídavek redukčního činidla a produkty reakce jsou přirozené složky ovzduší. Uvedená metoda však vyžaduje dostatečně aktivní, selektivní a především stabilní katalyzátory. Z publikovaných poznatků vyplývá, že rozklad N_2O je nejúčinněji katalyzován přechodnými kovy VIII. skupiny (Co, Ni, Fe) a dalšími kovy jako Rh, Ru, Pd, Ir, Cu, La a Mn. Mezi klíčové parametry, které určují rychlost rozkladu N_2O , patří typ nosiče nebo matrice a oxidační stav iontu přechodného kovu. Nejaktivnějšími katalyzátory podle současného stavu techniky jsou katalyzátory s obsahem Rh, které jsou však vzhledem k vysoké ceně rhodia poměrně drahé. Předmětem současného výzkumu je nalezení katalyzátorů, které by byly dostatečně účinné i v přítomnosti dalších složek běžně se vyskytujících v odpadních plynech (O_2 , H_2O , Ni, NO_2); ve většině případů totiž dochází v jejich přítomnosti k inhibiči rozkladné reakce.

Pro rozklad N_2O byly patentovány jednak katalyzátory s aktivní složkou nanesenou na vhodném nosiči, např. Ag naneseným na Al_2O_3 (EP 92/01900, 1992, BASF AG) nebo oxidy přechodných kovů (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn nebo jejich směsi) na různých oxidických nosičích (např. MgO , CaO , ZnO , TiO_2) (US 005705136A, 1995, University of Florida Research) a dále směsné oxidické katalyzátory typu MA_2O_4 , kde M je Cu nebo směs Cu a Zr (US 6 723 295, 2004, BASF AG). Pro vysokoteplotní rozklad N_2O (700 až 1000 °C) využitelný pro snížení emisí N_2O z výroby HNO_3 , kdy katalyzátor je situován ve vysokoteplotní zóně bezprostředně za spalováním směsi amoniaku se vzduchem, byly patentovány tepelně odolné směsné oxidy Zr a Ce (WO 2004/052512 A1, 2004, Grande-Paroisse S.A.) a katalyzátory s aktivní fází na keramickém nosiči (US 2004/0179986, 2004 (Porzellanwerk Kloster Veilsdorf GmbH)).

V poslední době je pozornost soustředěna také na zeolitické katalyzátory s obsahem železa. Uvádí se, že tyto katalyzátory jsou odolné vůči inhibici a deaktivaci vodní párou (US 6682 710,

1998, Grande-Paroisse S.A.). patentován byl např. katalyzátor typu Fe-ferrierit (US 2004/0192538, 2004, Grande-Paroisse S.A.) nebo katalyzátory aktivní i v přítomnosti kyslíku, H_2O a NO_x , kdy byly do zeolitů různých typů (BETA, MOR, MFI, MEL a FER) iontovou výměnou inkorporovány kationty kovů (Cu, Co, Rh, Ir, Ru a Pd) (US 790611, 1992, Airproducts and Chemicals, Inc.; WO 2005/11582, 2005, Stichting Energieonderzoek Centrum Nederland).
 5 Jistou nevýhodou zeolytických katalyzátorů je jejich malá tepelná stabilita.

Firmou Uhde GmbH (EP 01/00156, 2001) byl patentován způsob snížení obsahu NO_x a N_2O v procesních plynech spočívající v tom, že se plyn vede přes zeolitové katalyzátory obsahující železo, kde při teplotách nižších než $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ dojde k odstranění N_2O a kde je poté do proudu plynu nastříkáván amoniak, čímž dochází k redukci NO_x . Stejnou firmou byl rovněž patentován způsob odstraňování NO_x a N_2O ze zbytkového plynu výroby kyseliny dusičné po opuštění absorpční věže a před vstupem na turbínu na zeolitickém katalyzátoru obsahujícím železo (EP 01/00157, 2001, Uhde GmbH).
 10

Přestože je většina patentů směřována k aplikaci rozkladu N_2O vznikajícího při výrobě kyseliny dusičné, je v těchto patentech zpravidla popisován pouze vliv kyslíku, případně vodní páry na rychlost uvedené reakce a není sledován vliv NO a NO_2 , které se v odpadním plynu z výroby kyseliny dusičné obvykle vyskytují v koncentracích 200 až 3000 ppm v závislosti na místě a jejichž přítomnost může silně inhibovat rozklad N_2O . Výjimkou jsou zeolity typu MFI, MOR s obsahem železa a zejména FeZSM-5. Na těchto katalyzátorech má NO kokatalytické účinky v poměrně širokém rozmezí poměru NO/N_2O (EP 01/00156, EP 01/00157, 2001, Uhde GmbH).
 15

Oxidické katalyzátory s obsahem dvojmocných kationtů (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}) a trojmocných kationtů, přednostně Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Rh^{3+} , Co^{3+} a La^{3+} připravené z aniontových jíílů využitelné pro rozklad N_2O na kyslík a dusík jsou chráněny v patentu US 5407 652 (1993, Engelhard Corporation). Patentem EP 1262224 A1 (2001, Radici Chimica Spa) jsou chráněny katalyzátory připravené kalcinací sloučenin typu hydrotalcitu s obsahem dvojmocných kationtů vzácných kovů Rh^{2+} , Ru^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ir^{2+} a Mg^{2+} a Al^{3+} .
 20

Jako promotory jsou v heterogenní katalýze často využívány alkalické kovy, známé je např. využití draslíku jako promotoru železného katalyzátoru pro syntézu amoniaku. Pro rozklad N_2O byly jako promotory patentovány alkalické kovy Na, K, Li a také Mg (US005472677, Engelhard Corporation), které zvyšují katalytickou aktivitu katalyzátorů připravených termickým rozkladem aniontových jíílů chráněných patentem US 5 407 652. Oxidický katalyzátor pro odbourání N_2O , jeho použití a způsob jeho výroby je také předmětem patentu EP 01/01307 (2001, Uhde GmbH). Popsaný katalyzátor obsahuje alespoň jednu oxidovou sloučeninu kobaltu případně i sloučeniny kobaltu dopované La, Cu a Sr a alespoň jednu oxidovou sloučeninu hořčíku. Nevýhodou mnoha známých katalyzátorů je jejich deaktivace způsobená přítomností vyšších oxidů dusíku NO_x , vodní páry a kyslíku.
 30

Úlohou vynálezu je vytvořit ekonomicky výhodný a k životnímu prostředí šetrný způsob umožňující odstranění N_2O z odpadních plynů a příprava takového katalyzátoru, který bude dostatečně aktivní a stabilní v přítomnosti O_2 , H_2O a NO_x , jeho cena bude přijatelná (bez obsahu drahých kovů) a bude možné ho aplikovat bez zásahů do stávajícího výrobního procesu, např. u výroby kyseliny dusičné na konec výrobní linky, z čehož vyplývají optimální pracovní teploty 300 až $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.
 35

50 Podstata vynálezu

Výše uvedenou úlohu řeší oxidický katalyzátor, zejména pro odstraňování N_2O z odpadních průmyslových plynů jeho rozkladem na dusík a kyslík, připravený srážením rozpustných sloučenin přechodných kovů a sloučeniny hliníku zásaditým roztokem uhličitanu a/nebo hydroxidu

alkalického kovu, který podle vynálezu sestává ze směsi oxidů přechodných kovů, hliníku a alkalických kovů, přičemž alkalické kovy jsou ve směsi obsaženy v množství 0,1 až 5 % hmotn.

- 5 S výhodou katalyzátor obsahuje přechodné kovy kobalt, nikl a mangan a hliník v molárním poměru $(\text{Co}+\text{Ni}):(\text{Mn}+\text{Al})$ v rozmezí od 2:1 do 3:1 a kobalt a nikl v molárním poměru Ni/Co v rozmezí od 0 do 1.

Alkalickým kovem je s výhodou draslík a/nebo sodík.

- 10 Způsob přípravy oxidického katalyzátoru podle vynálezu spočívá v tom, že se sraženina připravená ze směsi sloučenin přechodných kovů a hliníku promyje a modifikuje roztokem sloučenin alkalických kovů, vysuší, ztvárjuje a podrobí kalcinaci při teplotě 350 až 750 °C nebo se sraženina připravená ze směsi sloučenin přechodných kovů a hliníku promyje, vysuší, ztvárjuje a podrobí kalcinaci při teplotě 350 až 750 °C, a poté se modifikuje roztokem sloučenin alkalických kovů a
15 podrobí se další kalcinaci při teplotě 350 až 750 °C.

Jako výchozí sloučeniny přechodných kovů a hliníku se s výhodou použijí dusičnany přechodných kovů a dusičnan hlinitý a k jejich srážení se jako zásaditý roztok uhličitanu a/nebo hydroxidu alkalického kovu použije roztok uhličitanu sodného a/nebo hydroxidu sodného.

- 20 Způsob odstraňování N_2O z odpadních průmyslových plynů jeho rozkladem na dusík a kyslík s použitím katalyzátoru podle vynálezu spočívá v tom, že se odpadní plyny obsahující N_2O vedou přes katalyzátor při reakčních teplotách 300 až 450 °C.

- 25 Bylo zjištěno, že směsný oxidický katalyzátor obsahující kobalt, nikl, mangan a hliník v molárním poměru $(\text{Co}+\text{Ni}):(\text{Mn}+\text{Al})$ v rozmezí od 2:1 do 3:1 a molárním poměru Ni/Co v rozmezí od 0 do 1 katalyzuje rozklad N_2O na dusík a kyslík při nižších teplotách než dosud známé katalyzátory neobsahující vzácné kovy. Pokud jsou vlastnosti tohoto oxidického katalyzátoru, zejména jeho oxidačně-redukční vlastnosti a povrchová kyselost a bazicita dále optimalizovány přidavkem
30 nejmeně jednoho promotoru ze skupiny alkalických kovů, zejména přidavkem sodíku a draslíku, zlepší se významně aktivita katalyzátoru, takže selektivní rozklad N_2O na dusík a kyslík probíhá při nižších teplotách a/nebo vyšších prostorových rychlostech za reakčních teplot 300 až 450 °C.

- Významnou předností katalytického systému podle vynálezu je jeho zlepšená aktivita a zejména
35 stabilita v prostředích obsahujících kromě N_2O ještě další příměsi, které vlastnosti dosud známých katalyzátorů velmi negativně ovlivňují. Jde zejména o plynné příměsi O_2 , H_2O , NO a NO_2 . Bylo zjištěno, že katalyzátor s optimalizovanými povrchovými vlastnostmi, jež jsou docíleny přidavkem nejmeně jednoho promotoru ze skupiny alkalických kovů, zejména sodíku a draslíku, je vysoce odolný vůči dlouhodobé přítomnosti vodní páry, kyslíku a NO_x v reakčním médiu, neboť
40 jeho aktivita se v takovém médiu s časem výrazně nemění.

- Vysoké účinnosti katalyzátoru pro rozklad N_2O v inertním plynu lze dosáhnout optimálním obsahem promotorů v katalyzátoru, čímž se docílí vhodných oxidačně-redukčních vlastností katalyzátoru nutných pro vysokou reakční rychlost rozkladu N_2O . Zachování vysoké katalytické
45 účinnosti katalyzátoru i v přítomnosti dalších plynných příměsí (O_2 , H_2O , NO , NO_2) se dosáhne nastavením vhodných acido-bazických vlastností povrchu katalyzátoru. Pro zachování aktivity v přítomnosti vodní páry je nutné, aby na povrchu katalyzátoru bylo optimální množství bazických a kyselých složek, oproti tomu pro vysokou katalytickou aktivitu v přítomnosti NO_x je nutné, aby acidita i bazicita povrchu katalyzátoru byla co nejnižší.

- 50 Způsob podle vynálezu představuje jednoduchou a technologicky nenáročnou cestu odstranění nežádoucího N_2O v odplynech z průmyslových procesů, jehož provedením se zlepší životní prostředí, protože se odstraní ekologicky nežádoucí komponenta ovzduší významně přispívající ke skleníkovému efektu.

Příklady provedení vynálezu

Dále je vynález blíže vysvětlen na příkladech provedení.

5

Příklad 1

Příprava Co–Mn–Al katalyzátorů

10 A. Katalyzátor Co–Mn–Al (4/1/1)

Rozpuštěním 87,3 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,3 mol), 18,8 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,075 mol) a 28,1 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,075 mol) v destilované vodě bylo připraveno 450 ml roztoku, který byl dávko-
 15 ván rychlostí 7,5 ml/min do izotermního míchaného vsádkového reaktoru o objemu 1000 ml, v němž bylo předloženo 200 ml destilované vody vytemperované na 30 °C. Současně s roztokem dusičnanů byl do reaktoru dávkován směsný roztok NaOH ($c = 3 \text{ mol/l}$) a Na_2CO_3 ($c = 0,5 \text{ mol/l}$) tak, aby pH reakční směsi mělo hodnotu $10,0 \pm 0,1$. Srážecí reakce probíhala za intenzivního míchání při teplotě 30 °C. Po nadávkování roztoku dusičnanů byla vzniklá suspenze zfiltrována, pevný produkt důkladně promyt destilovanou vodou a vysušen při 60 °C. Suchý produkt byl následně zformován extruzí, extrudáty byly vysušeny 4 h při 105 °C a pak kalcinovány v peci 4 h
 20 při 450 °C. Takto připravený oxidický katalyzátor s molárním poměrem složek Co:Mn:Al = 4:1:1 byl rozdrcen a ze vzorku byla vysítována frakce o velikosti částic 0,160 až 0,315 mm, která byla dále použita v katalytických testech.

B. Katalyzátor Co–Mn–Al (4/0,5/1,5)

25 Výchozí roztok dusičnanů o objemu 450 ml byl připraven rozpuštěním 87,3 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,3 mol), 9,4 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,0375 mol) a 42,2 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,1125 mol) v destilované vodě. Další postup byl stejný jako při přípravě katalyzátoru Co–Mn–Al (4/1/1). Připravený oxidický katalyzátor vykazoval molární poměr složek Co:Mn:Al = 4:0,5:1,5.

30 C. Katalyzátor Co–Mn–Al (4/1,5/0,5)

Výchozí roztok dusičnanů o objemu 450 ml byl připraven rozpuštěním 87,3 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,3 mol), 28,2 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1125 mol) a 14,1 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,0375 mol) v destilované vodě. Další postup byl stejný jako při přípravě katalyzátoru Co–Mn–Al (4/1/1). Připravený oxidický katalyzátor vykazoval molární poměr složek Co:Mn:Al = 4:1,5:0,5.

35

Příklad 2

Příprava Co–Ni–Mn–Al katalyzátoru

Rozpuštěním 65,5 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,225 mol), 21,8 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,075 mol), 18,8 g
 40 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,075 mol) a 28,1 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,075 mol) v destilované vodě bylo připraveno 450 ml roztoku, který byl dávkován rychlostí 7,5 ml/min do izotermního míchaného vsádkového reaktoru o objemu 1000 ml, v němž bylo předloženo 200 ml destilované vody vytemperované na 30 °C. Současně s roztokem dusičnanů byl do reaktoru dávkován roztok NaOH ($c = 3 \text{ mol/l}$) tak, aby pH reakční směsi mělo hodnotu $10,0 \pm 0,1$. Srážecí reakce probíhala
 45 za intenzivního míchání při teplotě 30 °C. Po nadávkování roztoku dusičnanů byla vzniklá suspenze míchána dalších 60 minut při teplotě 30 °C a pak zfiltrována. Pevný produkt byl důkladně promyt destilovanou vodou a vysušen při 60 °C. Suchý produkt byl následně zformován extruzí, extrudáty byly vysušeny 4 h při 105 °C a pak kalcinovány v peci 4 h při 450 °C. Takto připravený oxidický katalyzátor s molárním poměrem složek Co:Ni:Mn:Al = 3:1:1:1 byl
 50 rozdrcen a ze vzorku byla vysítována frakce o velikosti částic 0,160 až 0,315 mm, která byla dále použita v katalytických testech.

Příklad 3

Příprava Co-Mn-Al katalyzátoru modifikovaného přídavkem sodíku

5 Rozpuštěním 87,3 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,3 mol), 18,8 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,075 mol) a 28,1 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,075 mol) v destilované vodě bylo připraveno 450 ml roztoku, který byl dávkován rychlostí 7,5 ml/min do izotermního míchaného vsádkového reaktoru o objemu 1000 ml v němž bylo předloženo 200 ml destilované vody vytemperované na 30 °C. Současně s roztokem dusičnanů byl do reaktoru dávkován roztok NaOH o koncentraci 3 mol/l tak, aby pH reakční směsi mělo hodnotu $10,0 \pm 0,1$. Srážecí reakce probíhala za intenzivního míchání při teplotě 10 30 °C. Po nadávkování roztoku dusičnanů byla vzniklá suspenze zfiltrovaná a filtrační koláč rozdělen na dvě poloviny. Rozplavením jedné poloviny filtračního koláče v destilované vodě bylo připraveno 750 ml suspenze, která byla míchána po dobu 15 minut. Pak z ní byl pevný produkt odfiltrován a vysušen při 60 °C. Vysušený prekurzor byl následně zformován extruzí, extrudáty byly vysušeny 4 h při 105 °C a pak kalcinovány v peci 4 h při 450 °C. Takto 15 připravený katalyzátor byl rozdrcen a ze vzorku byla vysítována frakce o velikosti částic 0,160 až 0,315 mm, která byla dále použita v katalytických testech. Oxidický katalyzátor s poměrem složek Co:Mn:Al = 4:1:1 obsahoval 2 % hmotn. Na.

Příklad 4

20 Příprava Co-Mn-Al katalyzátoru modifikovaného přídavkem draslíku

A) Druhá polovina filtračního koláče získaného postupem popsaným v Příkladu 3 byla důkladně promyta destilovanou vodou. Rozplavením promytého filtračního koláče v destilované vodě bylo připraveno 450 ml suspenze, v níž pak bylo rozpuštěno 8,5 g KNO_3 . Po 15 minutách míchání 25 suspenze z ní byl pevný produkt odfiltrován a vysušen při 60 °C. Vysušený prekurzor byl následně zformován extruzí, extrudáty byly vysušeny 4 h při 105 °C a pak kalcinovány v peci 4 h při 450 °C. Takto připravený katalyzátor byl rozdrcen a ze vzorku byla vysítována frakce o velikosti částic 0,160 až 0,315 mm, která byla dále použita v katalytických testech. oxidický katalyzátor s poměrem složek Co:Mn:Al = 4:1:1 obsahoval 4 % hmotn. K.

30 B) Katalyzátor připravený postupem popsaným v Příkladu 1A byl impregnován na nasáklivost vodným roztokem KNO_3 : 100 g katalyzátoru připraveného postupem podle Příkladu 1A bylo převrstveno 70 ml vodného roztoku KNO_3 o koncentraci 44,2 g/l a ponecháno za občasného míchání v kontaktu 30 min. Poté byl vlhký produkt sušen 4 h při 130 °C a kalcinován 4 h při 35 500 °C. Takto připravený katalyzátor byl rozdrcen a ze vzorku byla vysítována frakce o velikosti částic 0,160 až 0,315 mm, která byla dále použita v katalytických testech. Oxidický katalyzátor s poměrem složek Co:Mn:Al = 4:1:1 obsahoval 3 % hmotn. K.

Příklad 5

40 Katalytický test rozkladu N_2O v heliu

Katalyzátory připravené podle postupu popsaného v Příkladech 1 a 2 obsahující přechodné kovy a hliník v různém poměru (Co+Ni):Mn:Al v rozmezí od 4:0,5:1,5 do 4:1,5:0,5 byly postupně umístěny ve vyhřívaném trubkovém reaktoru vyrobeném z nerezové oceli nebo skla (vnitřní 45 průměr 5 mm) s integrálním ložem katalyzátoru a uvedeny do styku s odplynem obsahujícím 1000 ppm N_2O , přičemž zbytek byl tvořen heliem. Lože katalyzátoru obsahovalo 0,3 g katalyzátoru ve formě zrn o velikosti 0,160 až 0,315 mm. Propojení mezi reaktorem a jednotlivými částmi bylo provedeno pomocí kapilár vyhřívaných na teplotu 180 °C. Koncentrace N_2O na vstupu do reaktoru a na jeho výstupu byla měřena plynovým chromatografem s TCD detektorem 50 (Agilent Technologies), koncentrace NO_x byla měřena infračerveným analyzátozem (Siemens) s katalytickým konvertorem NO_2/NO , teplota a relativní vlhkost plynu byla měřena sondou (GREISINGER Electronic GmbH). Konverze N_2O dosažené za uvedených podmínek jsou

shrnuty v Tabulce 1, nejvyšší konverze N_2O (97 %) byla dosažena s oxidickým katalyzátorem, který obsahoval kationty Co, Mn a Al v molárním poměru $\text{Co:Mn:Al} = 4:1:1$.

Tabulka 1: Výsledky testů oxidických katalyzátorů ve směsi $\text{N}_2\text{O/He}$

Složení katalyzátoru (v závorce molární poměr kovů)	Konverze N_2O , % ^a		
	330 °C	420 °C	450 °C
Co-Ni-Mn-Al (3/1/1/1)	0	28	52
Co-Mn-Al (4/0,5/1,5)	3	54	79
Co-Mn-Al (4/1/1)	10	82	97
Co-Mn-Al (4/1,5/0,5)	6	72	93

^aPodmínky: 1000 ppm N_2O v He, prostorová rychlost $60 \text{ l h}^{-1} \text{ g}^{-1}$

Příklad 6

Vliv modifikace oxidického katalyzátoru přidavkem alkalických kovů

Katalyzátory připravené podle postupu popsaného v Příkladech 3 a 4 obsahující přechodné kovy a hliník v poměru $\text{Co:Mn:Al} = 4:1:1$ a modifikované přidavky Na a K v množství od 0,1 do 5 hmotn. % hmotn. byly postupně umístěny ve vyhřívaném trubkovém reaktoru vyrobeném z nerezové oceli nebo skla (vnitřní průměr 5 mm) s integrálním ložem katalyzátoru a uvedeny do styku s odplynem obsahujícím 1000 ppm N_2O , přičemž zbytek byl tvořen heliem. Lože katalyzátoru obsahovalo 0,3 g katalyzátoru ve formě zrn o velikosti 0,160 až 0,315 mm. Propojení mezi reaktorem a jednotlivými částmi bylo provedeno pomocí kapilár vyhřívaných na teplotu 180 °C. Koncentrace N_2O na vstupu do reaktoru a na jeho výstupu byla měřena plynovým chromatografem s TCD detektorem (Agilent Technologies), koncentrace NO_x byla měřena infračerveným analyzátozem (Siemens) s katalytickým konvertorem NO_2/NO , teplota a relativní vlhkost plynu byla měřena sondou (GREISINGER Electronic GmbH). Konverze N_2O dosažené za uvedených podmínek jsou shrnuty v Tabulce 2, nejvyšší konverze N_2O (100% při 420 °C) byla dosažena s katalyzátorem, který obsahoval složky Co, Mn a Al v molárním poměru $\text{Co:Mn:Al} = 4:1:1$ a byl modifikován přidavkem draslíku v množství 3 % hmotn. K.

Tabulka 2: Výsledky testů oxidického Co-Mn-Al (4/1/1) katalyzátoru modifikovaného alkalickými kovy ve směsi $\text{N}_2\text{O/He}$

Množství a druh promotoru, % hmotn.	Konverze N_2O , % ^a		
	330 °C	420 °C	450 °C
-	10	82	97
0,5 K	7	73	91
1,0 K	6	63	89
2,0 K	31	96	100
2,0 Na	16	82	100
3,0 K	45	99	100
3,0 K ^b	44	100	100
4,0 K	8	68	88
5,0 K	4	54	81

^aPodmínky: 1000 ppm N_2O v He, prostorová rychlost $60 \text{ l h}^{-1} \text{ g}^{-1}$

^b Katalyzátor modifikovaný impregnací roztokem KNO_3 na nasáklivost podle příkladu 4B

Výsledky dokumentují, že přidavky promotorů Na a K v množství 0,5 až 3 % hmotn. podstatně zvyšují katalytickou aktivitu v porovnání s nemodifikovaným Co–Mn–Al katalyzátorem. Příliš velké množství promotoru, stejně jako jeho nízká koncentrace v katalyzátoru, katalytickou aktivitu snižují.

Příklad 7

Vliv přítomnosti příměsí v reakčním plynu na katalytický rozklad N_2O

10

Katalyzátory připravené podle postupu popsaného v Příkladech 3 a 4 byly postupně umístěny do vyhřívaného trubkového reaktoru vyrobeného z nerezové oceli nebo skla (vnitřní průměr 5 mm) a uvedeny do styku s odplynem obsahujícím 1000 ppm N_2O , dále O_2 , H_2O a NO_x v různých koncentracích a zbytek plynné směsi byl tvořen heliem. Lože katalyzátoru obsahovalo 0,3 g katalyzátoru ve formě zrn o velikosti 0,160 až 0,315 mm. Propojení mezi reaktorem a jednotlivými částmi bylo provedeno pomocí kapilár vyhřívaných na teplotu 180 °C. Koncentrace N_2O na vstupu do reaktoru a na jeho výstupu byla měřena plynovým chromatografem s TCD detektorem (Agilent Technologies), koncentrace NO_x byla měřena infračerveným analyzátozem (Siemens) s katalytickým konvertorem NO_2/NO , teplota a relativní vlhkost plynu byla měřena sondou (GREISINGER Electronic GmbH). Konverze N_2O dosažené v přítomnosti příměsí v reakčním plynu jsou uvedeny v tabulce 3.

20

Tabulka 3: Výsledky testů oxidického katalyzátoru Co–Mn–Al (4/1/1) modifikovaného draslíkem ve směsi $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$ v přítomnosti příměsí (reakční teplota 450 °C).

25

Složení reakčního plynu:

A: 1000 ppm N_2O 5 mol % O_2 , 3,5 mol % H_2O v He, prostorová rychlost $20 \text{ l h}^{-1} \text{ g}^{-1}$

B: 1000 ppm N_2O , 5 mol % O_2 , 1700 ppm NO , 1700 ppm NO_2 v He, prostorová rychlost $20 \text{ l h}^{-1} \text{ g}^{-1}$

Množství K, % hmotn.	Konverze N_2O , %	
	Složení reakčního plynu	
	A	B
0	15	74
0,5	17	-
2	54	11
3	81	20; 85 ^a
5	20	5

30

^aPodmínky: 1000 ppm N_2O , 5 mol % O_2 , 0,9 mol % H_2O , 50 ppm NO_x v He, prostorová rychlost $20 \text{ l h}^{-1} \text{ g}^{-1}$

35

Výsledky v Tabulce 3 dokumentují, že přidavek draslíku v množství ≤ 3 % hmotn. podstatně zvyšuje aktivitu základního katalyzátoru Co–Mn–Al (4/1/1) v přítomnosti kyslíku (5 mol %) a vodní páry (3,5 mol %), zatímco v přítomnosti vysokých koncentrací NO_x (3500 ppm) konverzi N_2O snižuje. Při složení odpadního plynu, které přibližně odpovídá reálnému provoznímu plynu odpadajícímu z výroby kyseliny dusičné (5 mol % O_2 , 0,9 mol % H_2O , 50 ppm NO_x) lze optimalizací složení katalyzátoru dosáhnout konverze N_2O 85 % a vyšší v závislosti na zatížení.

40

Příklad 8

Stabilita oxidického katalyzátoru modifikovaného přidavkem alkalického kovu při katalytickém rozkladu N_2O .

- 5 Katalyzátor s molárním poměrem složek Co:Mn:Al = 4:1:1 modifikovaný přidavkem draslíku v množství 3 % hmotn. K připravený podle postupu popsaného v příkladu 4 byl umístěn ve vyhřívacím trubkovém reaktoru vyrobeném z nerezové oceli (vnitřní průměr 5 mm) s integrálním ložem katalyzátoru a uveden do styku s odplynem obsahujícím 1000 ppm N_2O a vysoké koncentrace NO_x , O_2 a vodní páry pro simulaci urychleného stárnutí katalyzátoru (5 mol % O_2 , 4 mol % H_2O , 3500 ppm NO_x). Lože katalyzátoru obsahovalo 0,3 g katalyzátoru ve formě zrn o velikosti 0,160 až 0,315 mm. Propojení mezi reaktorem a jednotlivými částmi bylo provedeno pomocí kapilár vyhřívaných na teplotu 180 °C. Koncentrace N_2O na vstupu do reaktoru a na jeho výstupu byla měřena plynovým chromatografem s TCD detektorem (Agilent Technologies), koncentrace NO_x byla měřena infračerveným analyzátozem (Siemens) s katalytickým konverto-
- 10 rem NO_2/NO , teplota a relativní vlhkost plynu byla měřena sondou (GREISINGER Electronic GmbH). Katalytická reakce probíhala při teplotě 450 °C, stabilita katalyzátoru za uvedených podmínek byla sledována po dobu 260 hodin a kontrolována pomocí měření konverze N_2O za referenčních podmínek (1000 ppm N_2O v He). Po uplynutí této doby došlo ke snížení konverze N_2O za referenčních podmínek v případě nemodifikovaného Co-Mn-Al katalyzátoru (Co:Mn:Al = 4:1:1) ze 100 na 96 %, v případě Co-Mn-Al katalyzátoru modifikovaného přidavkem 3 % hmotn. K byla konverze N_2O po skončení testu stále 100 %.
- 15 20

25 Průmyslová využitelnost

Zlepšený postup pro odstraňování N_2O za použití oxidických katalyzátorů s optimalizovanými povrchovými vlastnostmi lze využít při rozkladu N_2O v odplynech odpadajících při výrobě kyseliny dusičné, kyseliny šťavelové a dalších provozech produkujících emisi N_2O .

30

PATENTOVÉ NÁROKY

- 35 1. Oxidický katalyzátor, zejména pro odstraňování N_2O z odpadních průmyslových plynů jeho rozkladem na dusík a kyslík, připravený sražením rozpustných sloučenin přechodných kovů a sloučeniny hliníku zásaditým roztokem uhličitanu a/nebo hydroxidu alkalického kovu, **v y z n a ě n ý t í m**, že sestává ze směsi oxidů přechodných kovů, hliníku a alkalických kovů, přičemž alkalické kovy jsou ve směsi obsaženy v množství 0,1 až 5 % hmotn.
- 40 2. Oxidický katalyzátor podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že katalyzátor obsahuje přechodné kovy kobalt, nikl a mangan, a hliník v molárním poměru (Co+Ni):(Mn+Al) v rozmezí od 2:1 do 3:1, a kobalt a nikl v molárním poměru Ni/Co v rozmezí od 0 do 1.
- 45 3. Oxidický katalyzátor podle nároků 1 a 2, **v y z n a ě n ý t í m**, že alkalickým kovem je draslík a/nebo sodík.
- 50 4. Způsob přípravy oxidického katalyzátoru podle nároků 1 až 3, **v y z n a ě n ý t í m**, že se sraženina připravená ze sloučenin přechodných kovů a hliníku promyje a modifikuje roztokem sloučenin alkalických kovů, vysuší, ztvaruje a podrobí se kalcinaci při teplotě 350 až 750 °C.
5. Způsob přípravy oxidického katalyzátoru podle nároků 1 až 3, **v y z n a ě n ý t í m**, že se sraženina připravená ze sloučenin přechodných kovů a hliníku promyje, vysuší, ztvaruje a

podrobí kalcinaci při teplotě 350 až 750 °C, poté se modifikuje roztokem sloučenin alkalických kovů, a podrobí se další kalcinaci při teplotě 350 až 750 °C.

5 6. Způsob přípravy oxidického katalyzátoru podle nároku 4 nebo 5, **v y z n a ě n ý t í m**, že jako výchozí sloučeniny přechodných kovů a hliníku se použijí dusičnany přechodných kovů a dusičnan hlinitý.

10 7. Způsob přípravy oxidického katalyzátoru podle nároků 4 až 6, **v y z n a ě n ý t í m**, že ke srážení se jako zásaditý roztok uhličitanu a/nebo hydroxidu alkalického kovu použije roztok uhličitanu sodného a/nebo hydroxidu sodného.

15 8. Způsob použití oxidického katalyzátoru podle nároků 1 až 3 pro odstraňování N_2O z odpadních průmyslových plynů jeho rozkladem na dusík a kyslík, **v y z n a ě n ý t í m**, že se odpadní plyny obsahující N_2O vedou přes katalyzátor podle nároků 1 až 3 při reakčních teplotách 300 až 450 °C.