

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

307 989

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2018-398**
(22) Přihlášeno: **07.08.2018**
(40) Zveřejněno: **02.10.2019**
(Věstník č. 40/2019)
(47) Uděleno: **21.08.2019**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **02.10.2019**
(Věstník č. 40/2019)

(56) Relevantní dokumenty:

WO 2012114288 A1; WO 2013047484 A1; WO 2015014863 A1; WO 2009142520 A1; CZ 300807 B6.

(73) Majitel patentu:
Vysoká škola báňská - Technická univerzita
Ostrava, Ostrava, Poruba, CZ

(72) Původce:
Ing. Anna Klegova, Ph.D., Ostrava, Poruba, CZ
Bc. Tomáš Kiška, Ostrava, Moravská Ostrava, CZ
Ing. Kateřina Pacultová, Ph.D., Zbyslavice, CZ
prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D., Ostrava,
Petřkovice, CZ

(74) Zástupce:
PatentCentrum Sedlák & Partners s.r.o., Okružní
2824, 370 01 České Budějovice, České Budějovice
3

(54) Název vynálezu:
**Způsob přípravy katalyzátoru pro
odstranění oxidu dusného z odpadních
průmyslových plynů a katalyzátor
připravený tímto způsobem**

(57) Anotace:
Katalyzátor pro odstranění oxidu dusného z odpadních průmyslových plynů při reakčních teplotách 300 až 450 °C se připraví tak, že nejprve je vytvořen impregnační roztok, tvořený vodným roztokem dusičnanu kobaltnatého v koncentraci 660 až 1980 g/l, dusičnanu cesného v koncentraci 2,4 až 85,8 g/l a glycerolu v koncentraci do 990 g/l, míchá se a zahřívá na teplotu 60 až 80 °C. Následně se do impregnačního roztoku ponoří keramická pěna na dobu alespoň 20 min., na jejímž povrchu se vytvoří aktivní vrstva katalyzátoru tvořená Co₃O₄ v množství 5 až 15 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru s alkalickým promotorem Cs v množství 0,3 až 4 % hmotn., vztaženo na aktivní vrstvu. Katalyzátor se následně suší po dobu 4 hod při teplotě 105 °C a kalcinuje po dobu 4 hod na vzduchu při teplotě 500 °C.

CZ 307989 B6

Způsob přípravy katalyzátoru pro odstranění oxidu dusného z odpadních průmyslových plynů a katalyzátor připravený tímto způsobem

5 Oblast techniky

Vynález se týká odstraňování polutantů ze vzdušnin, konkrétně katalyzátoru pro odstranění oxidu dusného z odpadních průmyslových plynů a způsobu jeho přípravy.

10

Dosavadní stav techniky

Oxid dusný N_2O je považován za polutant přispívající ke skleníkovému efektu a způsobující poškození stratosférické ozonové vrstvy O_3 . Jedna molekula N_2O má přibližně stejný
15 skleníkový potenciál (GHWP) jako 300 molekul oxidu uhličitého. Ve stratosféře N_2O podléhá fotolýze a reaguje s atomy kyslíku za vzniku oxidu dusnatého NO , který vstupuje do cyklu destrukce O_3 .

Největšími průmyslovými zdroji emisí N_2O jsou odpadní plyny z výroby kyseliny dusičné.
20 Odstranění oxidu dusného v zařízeních na výrobu kyseliny dusičné se může provádět rozkladem nebo jeho redukcí za přítomnosti vhodného katalyzátoru, případně redukčního činidla. Tyto postupy mohou být prováděny jak při vysoké, tak při nízké teplotě.

Nízkoteplotní přímý katalytický rozklad N_2O , tedy do $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ na dusík a kyslík nabízí atraktivní
25 řešení pro snížení emisí N_2O v koncovém plynu. Přidání katalytického reaktoru pro katalytický rozklad N_2O lze aplikovat na stávající technologie. Výhodou je to, že proces nevyžaduje redukční činidlo a neovlivňuje výrobní proces.

Katalytický rozklad N_2O na dusík a kyslík byl zkoušen na širokém spektru katalyzátorů včetně
30 vzácných kovů, čistých oxidů, směsných oxidů, a to jak v pevných roztocích, perovskitech a spinelech, jak je tomu např. ve WO 2011/004239 A2, US 2011/110835 A9 či WO 93/15824 A1, a zeolitů připravených iontovou výměnou nebo impregnací ionty přechodných kovů, jak popisují WO 94/27709 A1, WO 2008/151823 A2, US 7238641 B2, US 5171553 A.

Známé katalyzátory rozkladu oxidu dusného zahrnují katalyzátory na bázi oxidů přechodných
35 kovů, jako je Co_3O_4 , jak je popsáno v patentu US 5705136 A. Do struktury oxidu přechodných kovů, jak je popsáno v dokumentech CZ 300807 B6, US 5407652 A, CN 102574108 A, WO 2009/142520 A1, WO 2012/114288 A1, US 9782722 B2, mohou být začleněny další kovy, jako je nikl, mangan, zinek, oxid hlinitý nebo hořčík.

40

Modifikace kobaltových spinelů malým množstvím alkalických kovů významně zvyšuje aktivitu
katalyzátoru. Alkalické promotory přítomné na povrchu katalyzátoru usnadňují redoxní procesy, které probíhají mezi povrchem katalyzátoru a reakčními kyslíkovými meziprodukty vzniklými při
45 rozkladu N_2O . Aktivní fáze založená na oxidu kobaltu s alkalickými promotory pro rozklad N_2O byla popsána ve WO 2009/142520 A1, kde směsné oxidy složené z oxidu kobaltu, niklu a oxidu zinečnatého byly modifikovány alkalickými kovy, jako jsou Na a/nebo K a oxidy kovů alkalických zemin, jako Ca a/nebo Mg. Podobná kobaltová aktivní fáze s alkalickými promotory byla rovněž popsána v US 9782722 B2, kde katalyzátor obsahující oxidy kobaltu, zinku a hliníku byl modifikován draslíkem, cesiem a jejich směsmi. Avšak v obou případech byla studovaná
50 aktivní fáze v práškové a peletizované formě. Aktivní fáze na bázi oxidu kobaltu má relativně nízkou mechanickou pevnost, která neumožňuje vytvářet složité tvary pelet s větším geometrickým povrchem, které jsou výhodné pro praktické aplikace. Nízká mechanická pevnost může vést až k nežádoucímu rozpadu tvarovaného katalyzátoru a nárůstu tlakové ztráty. Tyto skutečnosti činí tento katalyzátor nepříjemný pro průmyslové aplikace. Další nevýhodou plných

pelet katalyzátorů je, že část oxidů kobaltu v této peletě není v reakci využito kvůli vysokému vlivu vnitřní difuze na rychlost katalytické reakce.

5 Aplikace aktivní fáze na vhodný nosič může vyřešit problém s nízkou mechanickou pevností katalyzátoru. Navíc nanesení tenké aktivní vrstvy na nosič vede k lepšímu využití aktivní fáze a eliminuje vliv vnitřní difuze. Nosičové katalyzátory na bázi oxidu kobaltu pro rozklad N_2O byly studovány na monolitech, ocelových sítích a také na tabletách Al_2O_3 .

10 Úkolem tohoto vynálezu je vytvoření katalyzátoru pro odstranění oxidu dusného z odpadních průmyslových plynů a způsobu jeho přípravy, který by účinně a efektivně odstraňoval oxid dusný z plynů při nižších reakčních teplotách, který by vykazoval vysokou mechanickou pevnost, vysokou katalytickou aktivitu, nízký obsah drahých a škodlivých kobaltových složek, a který by šel snadno připravit.

15

Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky odstraňuje katalyzátor pro odstranění oxidu dusného z odpadních průmyslových plynů při reakčních teplotách 300 až 450 °C a způsob jeho přípravy podle tohoto
20 vynálezu. Podstata způsobu přípravy katalyzátoru podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že se připraví impregnační roztok, který se míchá a zahřívá na teplotu 60 až 80 °C, do impregnačního roztoku se ponoří strukturovaný nosič ve formě keramické pěny s hustotou pórů 393 až 1181 počet pórů/m (10 až 30 ppi) na dobu alespoň 20 min, na jejímž povrchu se vytvoří aktivní vrstva katalyzátoru s alkalickým promotorem Cs. Katalyzátor se následně suší 4 hodiny při 105 °C a
25 kalcinuje se na vzduchu 4 hodiny při teplotě 500 °C. Impregnační roztok se připraví jako vodný roztok dusičnanu kobaltu (II) v koncentraci 660 až 1980 g/l, nitrátu neboli dusičnanu cesného (I) v koncentraci 2,4 až 85,8 g/l a glycerolu v koncentraci do 990 g/l. Aktivní vrstva katalyzátoru je tvořená agregáty Co_3O_4 neboli oxidu kobaltnato-kobaltitého o střední velikosti 410 nm v množství 5 až 15 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru s alkalickým
30 promotorem Cs v množství 0,3 až 4 % hmotn., vztaženo k hmotnosti aktivní vrstvy.

Předmětem vynálezu je rovněž katalyzátor pro odstranění oxidu dusného z odpadních průmyslových plynů při reakčních teplotách 300 až 450 °C připravený výše uvedeným
35 způsobem. Unikátní kombinace směsného oxidu kobaltu Co_3O_4 a strukturovaného nosiče ve formě pěny, která v kombinaci s alkalickým kovem (Cs) poskytuje aktivní katalyzátor, zejména v přítomnosti O_2 , a H_2O , s výrazně nižším obsahem aktivních složek než jsou doposud známé typy katalyzátorů pro tuto reakci.

Množství aktivní vrstvy na povrchu nosiče, tedy keramické pěny je klíčovým parametrem
40 katalyzátoru, toto množství je v tomto případě řízené koncentrací aktivní vrstvy v impregnačním roztoku nebo počtem opakování nanášení aktivní vrstvy. V případě tohoto vynálezu bylo zjištěno, že pro vysokou katalytickou aktivitu je dostačující pouze jedna depozice, kterou se nanese množství Co_3O_4 ve výhodném uspořádání 5 až 6 % hmotn. v pěnovém katalyzátoru, což odpovídá koncentraci dusičnanu kobaltnatého v impregnačním roztoku 670 g/l, což zajišťuje
45 snadnou přípravu a nízký obsah drahých a škodlivých složek v katalyzátoru.

Přítomnost glycerolu v impregnačním roztoku má příznivý účinek na aktivitu katalyzátoru, optimální molární poměr kobalt:glycerol v impregnačním roztoku je 1:1.

50 Dalším klíčovým parametrem aktivity Co_3O_4 s cesiem pro rozklad oxidu dusného je molární poměr Co:Cs. Po nanesení aktivní vrstvy na nosič, tedy keramickou pěnu se optimální poměr Co:Cs, který zaručuje vysokou aktivitu katalyzátoru, změní. V tomto vynálezu obsahuje Co_3O_4 nanesené na keramickou pěnu Cs v množství 0,3 až 4 % hmotn., v optimálním případě 3 % hmotn., což odpovídá molárnímu poměru Co:Cs = 55:1.

55

Způsob přípravy katalyzátoru pro odstranění oxidu dusného z odpadních průmyslových plynů podle tohoto vynálezu představuje jednoduchou a technologicky nenáročnou přípravu katalyzátoru s nízkým obsahem škodlivých a drahých komponentů, obsahujících Co a Cs, zaručující vysokou katalytickou aktivitu pro odstranění nežádoucího N_2O v odpadních plynech z výroby kyseliny dusičné jeho přímým katalytickým rozkladem. Tím dochází k úsporám na potřebné náplni katalyzátoru, k úsporám na energii, dochází ke zlepšení životního prostředí a k plnění mezistátních dohod o omezení emisí skleníkových plynů. Navržené řešení přispěje ke zlepšení životního prostředí, protože se odstraní ekologicky nežádoucí komponenty ovzduší významně přispívající ke skleníkovému efektu a poškozování ozonové vrstvy.

Příklad uskutečnění vynálezu

Příklad 1

Příprava Co_3O_4 s 3 % hmotn. Cs na keramické pění $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ s obsahem aktivní vrstvy 6 % hmotn. Co_3O_4

Vodný roztok dusičnanu kobaltnatého ($\text{Co}^{\text{II}+}$) v koncentraci 670 g/l a dusičnanu cesného ($\text{Cs}^{\text{I}+}$) v koncentraci 19 g/l se intenzivně míchá a zahřívá se na 60 až 80 °C. Keramická pěna se ponoří do impregnačního roztoku na dobu 20 minut. Poté se katalyzátor suší 4 hodiny při 105 °C a kalcinuje se ve vzduchu 4 hodiny při teplotě 500 °C. Takto připravený katalyzátor obsahoval 6 % hmotn. aktivní vrstvy, což odpovídá 0,024 g $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Cs}$ v 1 ml pěny a 3 hmotn. % Cs v přírůstku Co_3O_4 .

Katalytický rozklad N_2O na katalyzátoru Co_3O_4 s 3 % hmotn. Cs na keramické pění $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ s obsahem aktivní vrstvy 6 % hmotn. Co_3O_4

Katalyzátor připravený podle popsaného postupu byl umístěn do trubkového reaktoru z nerezové oceli s vnitřním průměrem 5 cm a uvedený do styku s odplynem obsahujícím 1000 ppm tedy 0,1 % mol. N_2O , dále O_2 , H_2O a NO_x v různých koncentracích a zbytek plynné směsi byl tvořen N_2 . Lože katalyzátoru obsahovalo keramickou pěnu o objemu 40 ml (průměr 48 mm, výška 22 mm), celkový objemový průtok plynu byl 1000 ml (20 °C, 101 kPa).

Konverze N_2O při různých podmínkách měření

Reakční teplota, °C	Složení reakčního plynu		
	0,1 % mol. N_2O v N_2	0,1 % mol. N_2O + 5 mol. % O_2 + 2 mol. % H_2O v N_2	0,1 % mol. N_2O + 5 mol.% O_2 + 2 mol. % H_2O + 0,02 % mol. NO v N_2
450	100	98	91
420	100	95	56
390	99	90	11
360	97	79	1
330	88	55	0
300	66	21	0

Příklad 2

Příprava Co_3O_4 s 3 % hmotn. Cs na keramické pění $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ s obsahem aktivní vrstvy 6 % hmotn. Co_3O_4 a přidáním glycerolu do impregnačního roztoku

Vodný roztok dusičnanu kobaltnatého (Co^{II}) v koncentraci 670 g/l a dusičnanu cesného (Cs^{I}) v koncentraci 19 g/l a glycerolu v koncentraci 335 g/l se intenzivně míchá a zahřívá se na 60 až 80 °C. Keramická pěna se ponoří do impregnačního roztoku na dobu 20 minut. Poté se katalyzátor suší 4 hodiny při 105 °C a kalcinuje se ve vzduchu 4 hodiny při teplotě 500 °C. Tak

5 připravený katalyzátor obsahoval 6 % hmotn. aktivní vrstvy, což odpovídá 0,024 g $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Cs}$ v 1 ml pěny a 3 % hmotn. Cs v přírůstku Co_3O_4 .

Katalytický rozklad N_2O na Co_3O_4 s 3 % hmotn. Cs na keramické pěně $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ s obsahem aktivní vrstvy 6 % hmotn. Co_3O_4

Katalyzátor připravený podle popsaného postupu byl umístěn do trubkového reaktoru z nerezové oceli s vnitřním průměrem 5 cm a uvedený do styku s odplynem obsahujícím 1000 ppm tedy 0,1 % mol. N_2O , dále O_2 , H_2O a NO_x v různých koncentracích a zbytek plynné směsi byl tvořen N_2 . Lože katalyzátoru obsahovalo keramickou pěnu o objemu 40 ml (průměr 48 mm, výška 22 mm),

15 celkový objemový průtok plynu byl 1000 ml (20 °C, 101 kPa).

Konverze N_2O při různých podmínkách měření

Reakční teplota, °C	Složení reakčního plynu		
	0,1 % mol. N_2O v N_2	0,1 % mol. N_2O + 5 mol. % O_2 + 2 mol. % H_2O v N_2	0,1 % mol. N_2O + 5 mol.% O_2 + 2 mol. % H_2O + 0,02 % mol. NO v N_2
450	100	98	94
420	100	97	76
390	100	95	26
360	98	92	3
330	95	83	0,6
300	86	57	0

Průmyslová využitelnost

Katalyzátor pro odstranění oxidu dusného z odpadních průmyslových plynů podle tohoto vynálezu lze využít při rozkladu N_2O z odpadních plynů při výrobě kyseliny dusičné, kyseliny

25 šťavelové, glyoxalu a dalších.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy katalyzátoru pro odstranění oxidu dusného z odpadních průmyslových plynů při reakčních teplotách 300 až 450 °C, **vyznačující se tím**, že se připraví impregnační roztok tvořený vodným roztokem dusičnanu kobaltnatého v koncentraci 660 až 1980 g/l, dusičnanu cesného v koncentraci 2,4 až 85,8 g/l a glycerolu v koncentraci do 990 g/l, který se

35 míchá a zahřívá na teplotu 60 až 80 °C, do impregnačního roztoku se ponoří keramická pěna na dobu alespoň 20 min, na jejímž povrchu se vytvoří aktivní vrstva katalyzátoru tvořená Co_3O_4 v množství 5 až 15 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru s alkalickým promotorem Cs v množství 0,3 až 4 % hmotn., vztaženo na hmotnost aktivní vrstvy, přičemž

40 katalyzátor se následně suší po dobu 4 hod při teplotě 105 °C a kalcinuje po dobu 4 hod na vzduchu při teplotě 500 °C.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že molární poměr kobaltu a glycerolu se při přípravě impregnačního roztoku upraví na 1:1.

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že molární poměr kobaltu a cesia se při přípravě impregnačního roztoku upraví na 55:1.

- 5 4. Katalyzátor pro odstranění oxidu dusného z odpadních průmyslových plynů při reakčních teplotách 300 až 450 °C, připravený způsobem podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že je tvořen keramickou pěnou jako nosičem, na jejímž povrchu je aktivní vrstva tvořená Co_3O_4 v množství 5 až 15 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru s alkalickým promotorem Cs v množství 0,3 až 4 % hmotn., vztaženo na hmotnost aktivní vrstvy.
- 10