

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246810 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441039**

(22) Data zgłoszenia: **2022.04.26**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.10.30 BUP 44/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.03.10 WUP 10/2025**

(51) MKP:

B01J 29/072 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
NOWYCH SYNTEZ CHEMICZNYCH, Puławy, PL
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**MAGDALENA SARAMOK, Klikawa, PL
MAREK INGER, Puławy, PL
MONIKA RUSZAK, Kraków, PL
MARCIN WILK, Puławy, PL
KATARZYNA ANTONIAK-JURAK, Puławy, PL
MONIKA MOTAK, Kraków, PL
AGNIESZKA SZYNASZEK-WAWRYCA,
Pustków Osiedle, PL
BOGDAN SAMOJEDEN, Kraków, PL**

(54) Tytuł:

Zeolitowy katalizator do selektywnej redukcji NO_x amoniakiem i sposób jego wytwarzania

PL 246810 B1

Opis wynalazku

DZIEDZINA TECHNIKI

Przedmiotem wynalazku jest zeolitowy katalizator do selektywnej redukcji NO_x amoniakiem w gazach resztkowych z instalacji kwasu azotowego(V) oraz sposób jego wytwarzania.

Katalizator stanowi tlenek żelaza osadzony na zeolitowym nośniku.

STAN TECHNIKI

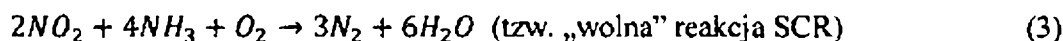
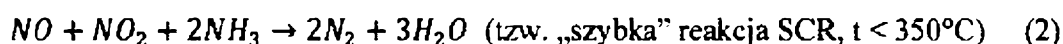
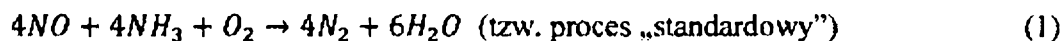
Kwas azotowy jest ważnym surowcem w wielu procesach przemysłowych. Jest wykorzystywany do produkcji saletry amonowej, jak również jako produkt pośredni w syntezie kaprolaktamu, kwasu adypinowego czy dinitrotoluenu. Produkcja kwasu azotowego przyczynia się do emisji znacznej ilości szkodliwych gazów, głównie tlenku azotu (NO) i dwutlenku azotu (NO₂), określanych sumarycznie jako NO_x. Mogą one powodować poważne szkody zdrowotne (w tym choroby układu oddechowego i sercowo-naczyniowego), jak również zagrożenia dla środowiska naturalnego, zatem konieczne jest zmniejszenie emisji NO_x z gazów odlotowych z instalacji kwasu azotowego. Obecność NO_x w strumieniu gazów odlotowych (zwanych gazami resztkowymi) wynika z ich niepełnej przemiany do HNO₃, zachodzącej w kolumnie absorpcyjnej. Wielkość emisji NO_x zależy od parametrów pracy kolumny absorpcyjnej (ciśnienia oraz temperatury) i może dochodzić do 3000 ppm.

Decyzja Rady Unii Europejskiej 2017/1757 z dnia 17 lipca 2017 r, reguluje aktualnie obowiązujące limity emisji dla instalacji produkujących kwas azotowy, według której od 2013 r. dopuszczalne stężenie NO_x w strumieniu gazów resztkowych z istniejących i nowo uruchamianych instalacji kwasu azotowego wynosi odpowiednio 190 mg/m³ oraz 160 mg/m³. Spełnienie tych standardów wymaga zastosowania efektywnych technologii oczyszczania gazów resztkowych.

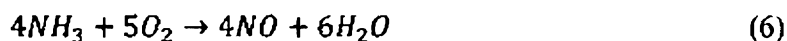
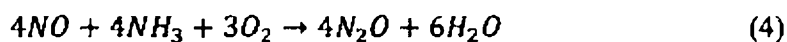
Znanych jest kilka metod-ograniczania emisji NO_x z instalacji kwasu azotowego, takich jak wysokosprawna absorpcja, nieselektywna redukcja katalityczna (NSCR), selektywna redukcja katalityczna (SCR) oraz absorpcja w roztworze wodorotlenku sodu.

Najbardziej wydajną technologią jest selektywna redukcja katalityczna, przy użyciu amoniaku jako reduktora (SCR-NH₃).

Proces SCR-NH₃ może przebiegać według różnych mechanizmów, w zależności od składu gazów (stężenia O₂, stosunku stężeń NO₂/NO) oraz temperatury pracy wybranego katalizatora (*Moon Hyeon Kim i in. Catalysts 2018, 8 (4), 134*):



Możliwe jest wystąpienie niepożądanych reakcji ubocznych utleniania amoniaku, prowadzących do wytworzenia N₂O lub NO:



Zakres okna temperaturowego dla procesu selektywnej katalitycznej redukcji NO_x amoniakiem to zwykle 200–450°C. Poniżej 200°C może wystąpić niepożądany proces tworzenia się soli amonowych. Osadzenie się soli, w chłodniejszych miejscach instalacji jest niebezpieczne ze względu na ich wybuchowy charakter (*Fengyu Gao i in. Appl. Surf. Sci. 2018, 443, 103, Manfred Koebel i in: Catal. Today 2002, 73, 239*). Ze względów technologicznych i ekonomicznych proces nie powinien być prowadzony w temperaturze wyższej niż 450°C. Co więcej, część katalizatorów wykazuje znaczny spadek aktywności i selektywności w temperaturze powyżej 350°C na skutek biegnących reakcji ubocznych, np. utleniania amoniaku do NO oraz tworzenia się N₂O (zgodnie z reakcjami 5 i 6).

W praktyce przemysłowej jako katalizatory selektywnej redukcji NO_x amoniakiem stosowane są głównie układy V₂O₅ oparte na nośnikach Al₂O₃ (*US4314913, Rhone-Toluenc Industries*) lub na TiO₂ (*WO 2017/216690 A1, BASF Corporation*) oraz zeolitach modyfikowanych jonami metali przejściowych

(US 2020/0061536 A1 CASALE). Zaletą komercyjnych katalizatorów wanadowych jest ich wysoka aktywność i selektywność, szczególnie w niskiej temperaturze. Niewątpliwą ich wadą jest toksyczność wanadu, wązszy, zakres temperatury pracy oraz niższa selektywność w kierunku tworzenia N_2 w temperaturze powyżej $350^{\circ}C$, skutkująca zwiększeniem zawartości N_2O w strumieniu gazów emitowanych do atmosfery.

Z literatury patentowej i naukowej znanych jest wiele katalizatorów do selektywnej redukcji NO_x amoniakiem. Są to m.in. metale szlachetne (Pt, Rh, Pd) lub ich stopy, na nośniku $\gamma-Al_2O_3$ (Pt-Rh/ $\gamma-Al_2O_3$), Rh-Sn/ $\gamma-Al_2O_3$, 0,1% Pt-0,05% Rh/ Al_2O_3). W obecności tych katalizatorów redukcja amoniakiem przebiega selektywnie w niskiej temperaturze (P. Forzatti, *Applied Catalysis A: General* 222(1–2), 2001, 221). Katalizatory tego typu charakteryzują się bardzo wysoką aktywnością w procesie de NO_x , lecz są używane głównie w przypadku mobilnych źródeł emisji NO_x . Ich zastosowanie w instalacjach kwasu azotowego jest ograniczone przez wysoki koszt, wąski zakres temperatury pracy (150 – $250^{\circ}C$) oraz niską selektywność. Dodatkowo, w obecności metali szlachetnych, w temperaturze wyższej niż $200^{\circ}C$, wzrasta ryzyko tworzenia się w reaktorze SCR soli amonowych.

Większość katalizatorów procesu SCR- NH_3 , często badanych i opisywanych w literaturze to katalizatory tlenkowe (tlenki żelaza, miedzi, wanadu, manganu, niobu) w postaci fazy aktywnej osadzonej na nośnikach ceramicznych, tj.: TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 i CeO_2 . Z literatury patentowej znany jest korzystny wpływ dodatku tlenków wolframu i/lub molibdenu do układu V_2O_5/TiO_2 (US 3279884, BASF Corporation, US 4085193, Hitachi Ltd, WO 2011/129929 A2 i US 20140363359 A1, ThyssenKrupp Industrial Solutions AG). Dodatki te wpływają zarówno na poprawę aktywności i selektywności katalizatora, a WO_3 pełni również rolę stabilizatora strukturalnego. Molibden charakteryzuje się większą reaktywnością od wolframu i jest łatwiej dostępny. Istotnym mankamentem jest jednak jego duża lotność w warunkach procesowych podczas eksploatacji na instalacjach przemysłowych.

Z opisów patentowych US 4929586, US 8975206 B2, US 2009/143225 A1, WO 2017/101449 A1 znane są katalizatory, składające się z binarnego tlenku wanadu i antymonu o strukturze krystalicznej rutylu, ($VSbO_4$) osadzone na nośniku TiO_2 . Z uwagi na wysoki koszt nośnika TiO_2 , możliwa jest częściowa jego zamiana na tańszy odpowiednik w postaci nieorganicznych tlenków, np. SiO_2 , ZrO_2 , Fr_2O_3 i/lub Al_2O_3 ($VSbO_4/TiO_2/WO_3/SiO_2$). Układy te wykazują wysoką aktywność w szerokim zakresie temperatury 200 – $550^{\circ}C$.

Alternatywą dla katalizatorów tlenkowych są katalizatory oparte na zeolitach modyfikowanych metalami przejściowymi, zwłaszcza miedzią (US 2018/002172, Battelle Memorial Institute Inc; US 2017/0341022, Johnson Matthey, WO 2012/007874, BASF), żelazem (US 2013/0202524 A1, BASF SE; US 2013/0149225 A1, ThyssenKrupp Industrial Solutions AG) lub kobaltem (US 2014/0363359 A1, ThyssenKrupp Industrial Solutions AG). Zeolity modyfikowane jonami metali przejściowych charakteryzują się wysoką aktywnością ($> 90\%$ stopień redukcji NO_x) i selektywnością (bardzo niska lub zerowa emisja N_2O) w procesie SCR- NH_3 w szerokim zakresie temperatury 200 – $550^{\circ}C$, przy bardzo niskim lub zerowym przebiegu amoniaku (US 2018/0021725, Battelle Memorial Institute Inc; US 20140363359 A1 ThyssenKrupp Industrial Solutions AG, WO 2012113516 A1).

Znany jest z opisów patentowych WO 2008/132452 i US 2017/0341022, Johnson Matthey PLC katalizator na bazie zeolitu glinokrzemianowego domieszkowany jonami miedzi w ilości 3% wag., wprowadzanymi na drodze wymiany jonowej. W pierwszej kolejności w pozycje jonowymienne wprowadzane były jony NH_4^+ z roztworu NH_4NO_3 , a następnie jony Cu^{2+} z roztworu jej soli. Katalizator ten składa się z zeolitu typu CHA, AEI i AFX oraz BEA, MOR, MFI lub FER naniesionego na monolit (np. kordierytowy) lub uformowanego w monolit.

Innym katalizatorem, w postaci zeolitu modyfikowanego jonami miedzi oraz jonami metali alkalicznych, jest katalizator SSZ-13 znany z opisu patentowego US 2018/0021725 A1, Battelle Memorial Institute Inc. Syntetyczny zeolit typu CHA, domieszkowany jonami Cu^{2+} w ilości poniżej 2% wag. oraz jonami metali alkalicznych i metali ziem rzadkich w ilości poniżej 5% wag., wykazuje dużą aktywność w procesie redukcji w zakresie temperatury 150 – $300^{\circ}C$ (w zakresie 200 – $300^{\circ}C$ konwersja NO_x przekracza 90%). Selektywność procesu w obecności katalizatora SSZ-13 jest o 20% wyższa niż konwencjonalnego Cu-CHA. Proces wymiany jonowej prowadzi się w dwóch etapach. Najpierw do struktury zeolitu wprowadza się jony metali 1 i 2 grupy układu okresowego (Li, Na, K, Rb, Cs i Mg, Ca, Sr, Ba) w ilości 0,01–5% wag., a następnie jony miedzi w ilości 0,01–2% wag.

Znany jest z WO 2012/007874 katalizator na bazie zeolitu ZSM-34, OFF i/lub ERI dotowany jonami miedzi w ilości 1–10% wag., oraz metalem alkalicznym w ilości 0,7–1,5% wag. Katalizator ten, wykazuje konwersję NO powyżej 60% w temperaturze $200^{\circ}C$ i powyżej 75% w temperaturze $450^{\circ}C$.

W patencie *US 2014/0363359 A1*, *ThyssenKrupp industrial Solutions AG* zaprezentowano urządzenie do oczyszczania gazów resztkowych z NO_x i N_2O , w skład którego wchodzi między innymi komora ze złożem katalizatora do redukcji NO_x . Katalizator może mieć dowolną geometrię, lecz korzystnie jest, gdy charakteryzują się dużą wartością stosunku powierzchni do objętości, a spadki ciśnienia na złożu są jak najmniejsze. Katalizatorem deNO_x zaproponowanym w ww. patencie mogą być zeolity domieszkowane metalami przejściowymi (Co, Cu, Fe), a także Mn, V, Cr, Ni. Zawartość metali przejściowych w zeolicie zależy od jego masy i mieści się w zakresie od 0,1 do 25% wag., korzystnie 2–7% wag. Korzystne jest, gdy zastosowanym zeolitem są zeolity wysokokrzemowe, co skutkuje zwiększeniem stabilności hydrotermalnej, np. zeolit MFI, BEA, FER, MOR, MEL lub ich mieszaniny, najkorzystniej typ ZSM-5.

Z literatury patentowej dotyczącej katalizatorów do procesu SCR- NH_3 znanych jest wiele zeolitów modyfikowanych żelazem i miedzią. Wśród nich katalizator zeolitowy na bazie BEA opisany w *US 2013/0202524 A1*, *BASF SE*. Może to być [B-Si-O]-BEA, [Ga-Si-O]-BEA, [Ti-Si-O]-BEA. Zeolity te poddaje się wymianie jonowej w celu wprowadzenia jonów żelaza i miedzi, przy czym całkowita zawartość jonów żelaza wynosi 5,2–5,4% wag. i miedzi 4–6,5% wag. w przeliczeniu na Fe_2O_3 i CuO. Taki katalizator, w postaci wyłoczek, tabletek lub naniesiony na nośnik ceramiczny, przeznaczony jest do stosowania w silnikach diesla lub strumieniu gazów przemysłowych (w tym z instalacji kwasu azotowego). Katalizator jest aktywny w szerokim zakresie temperatury 150–700°C.

Znane jest z opisu patentowego *US 2012/0184429 A1*, *Johnson Matthey PLC* rozwiązanie, w którym w skład katalizatora wchodzi zeolity (o strukturze CHA, AEI), glino-fosforanowe sita molekularne (AIPO) czy krzemofosforanowe sita molekularne (SAPO) podstawione metalami (MeAIPO, MeSAPO), gdzie Me = As, B, Be, Co, Fe, Ga, Ge, Li, Mg, Zn lub Zr. Metal może być wprowadzony w pory lub osadzony na powierzchni sita. Katalizator wg wynalazku składa się z jednego lub więcej metali przejściowych spośród: Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir, Pt, osadzonych na nośniku w formie sita molekularnego zawierającego przynajmniej dwie fazy zrostowe. Katalizator wykazał wysoką aktywność w zakresie temperatury 175–550°C, korzystnie 200–250°C. Zawartość metali przejściowych w sicie molekularnym zawiera się w zakresie od 0,01 do 20% wag., korzystnie 0,5–5% wag.

Sposób oczyszczania strumienia gazu z tlenków azotu na drodze kilku etapowej technologii znany jest z opisów patentowych *WO 2012/113516 A1*, *PL 205073*, *WO 03/105998*, *PL 209337 B1*, *US 2013/0149225 A1*, *ThyssenKrupp Industrial Solutions AG*, w której jednym z etapów jest usuwanie NO_x przy udziale reduktora (NH_3) oraz katalizatora zeolitowego domieszkowanego żelazem. Zgodnie z wynalazkiem, jako katalizatory preferowane są zeolity MPI, BEA, FER, MOR, FAU, MEL, a szczególnie MFI, BEA, FER, w których sieciowy glin został częściowo izomorficznie podstawiony przez jeden lub więcej pierwiastków z grupy: B, Be, Ga, Fe, Cr, V, As, Sb i Bi oraz zeolity, w których sieciowy krzem został izomorficznie podstawiony przez jeden lub więcej pierwiastków z grupy: Ge, Ti, Zr, Hf, przy czym zawartość żelaza w przeliczeniu na masę zeolitu, zawiera się do 25% wag, korzystnie 0,1–10% wag. Preferowane są zeolity, które nie posiadają porów większych od 7 Å.

W opisie patentowym *US 8541331 B2* wykazano wysoką konwersję uzyskaną na katalizatorze zeolitowym zawierającym zarówno szkieletowe kationy żelaza, jak i poza szkieletowe kationy żelaza, głównie zeolicie ZSM-5, BEA czy chabazycie. Możliwa do uzyskania była konwersja $\text{NO}_x > 80\%$ w zakresie 300–500°C. Ujawniono również sposób bezpośredniej syntezy wytwarzania zeolitu glinokrzemianowego zawierającego żelazo, który nie wymaga stosowania etapu pośredniego, takiego jak wymiana jonowa lub impregnacja.

W opisie patentowym *WO 2021/041024 A1* układy katalityczne zawierają modyfikowane żelazem sito molekularne zawierające około 6% wag. żelaza, w przeliczeniu na całkowitą masę sita molekularnego, przy czym zawartość żelaza dodawana jest do sita molekularnego w co najmniej dwóch oddzielnych etapach. W pierwszym etapie zawartość żelaza wynosi od około 2 do 8% wag., a druga zawartość żelaza wynosi od około 6 do 10% wag., w oparciu o całkowitą masę promowanego zeolitu żelazem. Określenie sita molekularne obejmuje takie materiały jak SAPO, AIPO i MeAPO. W różnych przykładach wykonania materiał zeolitowy ma strukturę szkieletową BEA, przy czym struktura szkieletowa BEA zawiera YO_2 i X_2O_3 , gdzie Y jest pierwiastkiem cztero-wartościowym (Si, Sn, Ti, Zr, Ge), a X jest pierwiastkiem trójwartościowym (Al, B, In, Ga, Fe), najczęściej X oznacza Si, a Y oznacza Al.

I. Botto i in. (*The Journal of the Argentine Chemical Society* 92, 1/3, 2004, 139) wykazali dobrą aktywność katalizatorów przygotowanych na bazie naturalnego klinoptylolitu modyfikowanego kobaltem i mieszaniną kobalt/rod w procesie SCR propanem. Obróbkę surowego klinoptylolitu prowadzono

w pierwszej kolejności w 0,5 M roztworze NH_4Cl , a następnie po wysuszeniu i kalcynowaniu w temperaturze 500°C poddano działaniu 0,01 M octanu kobaltu lub dodatkowo chlorku rodu (III) w celu otrzymywania monometalicznych lub bimetalicznych katalitycznych układów zeolitowych.

Wyniki uzyskane przez Ghasemian i in. (*Scientific Journal of Ilam University of Medical Sciences*, 23, 5, 2015) wskazują na dobrą aktywność protonowanego klinoptylolitu w procesie SCR przy użyciu metanu jako reduktora. Najwyższą aktywność usuwania NO_x , (63%) uzyskano w temperaturze 450°C przy obciążeniu złoża 20280 h^{-1} .

Należy podkreślić, że większość badań nad zastosowaniem zmodyfikowanego klinoptylolitu w SCR dotyczy zastosowania węglowodorów jako reduktorów, a badania nad zastosowaniem klinoptylolitu w SCR- NH_3 są bardzo ograniczone. Badania przeprowadzone przez Moreno-Tost i in. (*Appl. Catal. B Environ.* 2004, 50, 279) wykazały wysoką aktywność katalityczną klinoptylolitu modyfikowanego miedzią w atmosferze bogatej w tlen oraz w obecności wody i SO_2 w zakresie temperatury $180\text{--}330^\circ\text{C}$. Ponadto, zmodyfikowany klinoptylolit wykazał wysoką odporność na działanie H_2O .

Ghasemian i in. (*Chem, Eng. J.* 2014, 252, 112; *Chem. Eng. J.* 2014, 236, 464) zwrócili uwagę na zeolit z grupy heulandytu (klinoptylolit), jako interesujący ewentualny nośnik dla katalizatora procesu SCR- NH_3 . Ze względu na właściwości fizyko-chemiczne klinoptylolitu, otrzymanie katalizatora na bazie tego zeolitu wymaga dwu- lub trzystopniowej modyfikacji, takiej jak wymiana jonowa i kalcynacja. Stwierdzono, że po wymianie jonowej z NH_4^+ i obróbce termicznej zeolit nie uległ degradacji strukturalnej. Największą konwersję dla katalizatora na bazie klinoptylolitu uzyskano w temperaturze $300\text{--}450^\circ\text{C}$. Dodatkowo dealuminacja zeolitu nisko stężonym kwasem szczawiowym zwiększa selektywność wobec azotu cząsteczkowego podczas procesu SCR- NH_3 , ze względu na obecność dodatkowych centrów kwasowych.

Znane jest z publikacji M. Saramok i in. (*Catalysts* 2021, 11(4), 450) korzystne działanie klinoptylolitu jako nośnika katalizatora do procesu SGR- NH_3 w instalacjach kwasu azotowego. Przebadano niemodyfikowany klinoptylolit dla którego w badaniach modelowych prowadzonych na drobnym ziarnie w temperaturze $350\text{--}450^\circ\text{C}$ uzyskano stopień konwersji NO_x powyżej 30%. Co więcej, potwierdzono korzystny wpływ modyfikacji polegającej na obróbce klinoptylolitu w 5% roztworze HCl lub HNO_3 oraz wprowadzaniu jonów żelaza do sieci zeolitu metodą impregnacji. Dla otrzymanego katalizatora w badaniach modelowych w temperaturze $350\text{--}450^\circ\text{C}$ uzyskano stopień konwersji NO_x wyższy o 50 punktów procentowych w stosunku do niemodyfikowanego klinoptylolitu. Badania przeprowadzone w warunkach pilotowych potwierdziły jego wysoką efektywność. Wykorzystując do badań gazy rzeczywiste, w temperaturze powyżej 400°C uzyskano stopień konwersji NO_x przekraczający 80%, przy obciążeniu $\text{GHSV} = 26500 \text{ h}^{-1}$, zachowując jednocześnie selektywność względem N_2 . W pracy nie został zaprezentowany sposób wytwarzania gotowego katalizatora, uformowanego w kształtki o pożądanych parametrach użytkowych, w reakcji selektywnej redukcji NO_x amoniakiem.

UJAWNIE NIE WYNA LAZKU

Przedmiotem wynalazku jest zeolitowy katalizator do selektywnej redukcji NO_x amoniakiem, zawierający tlenek żelaza osadzony na nośniku. Katalizator charakteryzuje się tym, że prekursorem nośnika jest zeolit z grupy heulandytu (HEU), korzystnie o zawartości klinoptylolitu nie mniejszej niż 85%, przy czym w katalizatorze finalnym zawartość głównych składników w przeliczeniu na tlenki wynosi: Fe_2O_3 od 1 do 15% wag., Al_2O_3 od 5 do 20% wag., a SiO_2 od 60 do 80% wag. masy katalizatora.

Korzystnie zawartość Fe_2O_3 wynosi od 4 do 10% wag. masy katalizatora.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania zeolitowego katalizatora do selektywnej redukcji NO_x amoniakiem. W sposobie wg wynalazku prekursor nośnika katalizatora, który stanowi zeolit z grupy heulandytu (HEU), poddaje się częściowej dealuminacji w roztworze HNO_3 o stężeniu 1–10% wag., korzystnie 4–5% wag. przez 1–2,5 h, a następnie dekantacji, korzystnie powtarzając powyższe operacje co najmniej trzykrotnie, a następnie odmywaniu wodą zdemineralizowaną do uzyskania pH odcieku 4,5–6, filtracji, suszeniu w temperaturze $80\text{--}110^\circ\text{C}$, po czym formuje się znanymi metodami w kształtki o średnicy i wysokości mieszczących się w zakresie od 1,5 do 12 mm, suszy w temperaturze $80\text{--}110^\circ\text{C}$, kalcynuje w temperaturze $300\text{--}900^\circ\text{C}$, korzystnie $450\text{--}500^\circ\text{C}$ przez 1–4 h, impregnuje wodnym roztworem rozpuszczalnej soli żelaza(II), suszy i kalcynuje w wyniku czego otrzymuje się gotowy produkt. Korzystnie jest przed uformowaniem kształtek do masy dodać etano-1,2-diol lub propano-1,2,3-triol lub alkohol poliwinylowy lub pochodną metylcelulozy, wybraną z grupy obejmującej eter 2-hydroksy-etylometylowy celulozy, eter hydroksypropylo-celulozy w ilości 0,1–2% wag. w stosunku do masy zeolitu.

Korzystnie jest prowadzić impregnację w wodnym roztworze siarczanu(VI) żelaza(II) o stężeniu 0,5–1,4 M nie krócej niż 0,5 h w temperaturze 25–95°C, jeszcze korzystniej w temperaturze 40–50°C, po czym suszyć w temperaturze 80–110°C do stałej masy i kalcynować w temperaturze 300–900°C, korzystnie 400–550°C, i ewentualnie powtórzyć powyższe czynności dwu- lub trzykrotnie.

Obok znanych właściwości modyfikowanego klinoptylolitu oraz pozytywnego wpływu dodatku żelaza na aktywność i selektywność w reakcji SCR-NH₃, sposób wytwarzania katalizatora polegający na wprowadzeniu jonów żelaza do sieci zeolitu na drodze jedno lub kilkukrotnej impregnacji nośnika z dodatkiem etano-1,2-diolu lub propano-1,2,3-triolu lub alkoholu poli-winylowego lub pochodnej metylocelulozy oraz właściwa temperatura kalcynacji nośnika, pozwalają na otrzymanie katalizatora o wysokiej aktywności (konwersja NO_x > 95% w 450°C) i selektywności (obniżenie stężenia N₂O w gazach za złożem katalitycznym).

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że katalizator wg wynalazku jest aktywny w reakcji redukcji tlenków azotu (NO_x) amoniakiem ze strumienia gazów resztkowych z instalacji kwasu azotowego, zawierającego obok tlenków azotu (NO_x), azot, tlen, podtlenek azotu, parę wodną, argon, ditlenek węgla, o stężeniu typowym dla instalacji przemysłowej, w temperaturze 300–450°C. W przeprowadzonych badaniach aktywności katalizatora potwierdzono stopień konwersji NO_x na poziomie 78–96%, w zależności od zawartości Fe₂O₃ w katalizatorze. Katalizator w którym zawartość Fe₂O₃ wynosi poniżej 4% wag. w badaniach wykazuje w temperaturze 450°C stopień konwersji NO_x na poziomie 80%. Stopień konwersji NO_x dla katalizatora o zawartości Fe₂O₃ powyżej 10% wag. nie jest wyższy od stopnia konwersji NO_x uzyskiwanego dla katalizatora, którego zawartość Fe₂O₃ mieści się w optymalnym zakresie 4–10% wag., co więcej zmierzony w temperaturze 450°C stopień konwersji NO_x takiego katalizatora jest o 5 p.p. niższy.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady.

Przykład 1

Do reaktora o obj. 5 dm³ zaopatrzonego w mieszadło turbinowe wprowadzono 600 g zeolitu o wzorze (Ca,K₂,Na₂,Mg)₄Al₈Si₄₀O₉₆·24H₂O i zawartości klinoptylolitu 87% o uziarnieniu < 0,1 mm oraz 3 dm³ wodnego roztworu HNO₃ o stężeniu 4,5% wag. Tak przygotowaną zawiesinę termostatowano w temperaturze 25°C przez 2 h stale mieszając, utrzymując obroty, mieszadła na poziomie 600 rpm, a następnie poddawano dekantacji. Operacje te powtarzano 3-krotnie, po czym poddano odmywaniu wodą zdemineralizowaną do pH odcieku 5,9, a następnie filtracji. Otrzymany placek filtracyjny rozdrabniano, po czym suszono do stałej masy w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 85–90°C. Materiał po suszeniu homogenizowano, a następnie umieszczano w zbiorniku zaopatrzonym w wolno-obrotowe mieszadło wstępowe. Następnie do odważonych 400 g masy, wprowadzano porcjami 5,5 g eteru 2-hydroksy-etylometylowego celulozy oraz 150 g H₂O stale mieszając, do uzyskania plastycznej konsystencji. Tak przygotowaną masę suszono do wilgotności 14%, po czym rozdrabniano do frakcji 0,3–0,8 mm, a następnie formowano w tabletki o wymiarach d = 5,0 ± 0,05 mm, h = 4,8 ± 0,1 mm i gęstości pozornej równej 1,35 ± 0,05 g/cm³. Uformowany nośnik suszono w temperaturze 105°C przez 10 h, a następnie kalcynowano w 500°C przez 2 h. Po wystudzeniu nośnik w formie tabletek umieszczano w zbiorniku impregnacyjnym i poddawano impregnacji roztworem FeSO₄·7H₂O o stężeniu 1,2 M podgrzanym do temperatury 41 ± 1°C przez 1 h. Po impregnacji kształtki suszono w temperaturze 110°C do stałej masy, a następnie kalcynowano przez 4 h w temperaturze 475°C. Otrzymany niniejszym sposobem finalny katalizator, jako główne składniki zawierał 8,6% wag. Fe₂O₃, 10,1% wag. Al₂O₃, 71% wag. SiO₂.

Aktywność katalizatora uzyskanego zgodnie z przykładem 1, zbadano w skali laboratoryjnej przy użyciu gazów resztkowych pochodzących z instalacji kwasu azotowego. Skład gazów resztkowych był następujący: ok. 900–1000 ppm NO_x, 550–600 ppm N₂O, 0,5–2% obj. O₂, 0,5–1% obj. H₂O. W reaktorze umieszczono próbkę katalizatora o masie 23 g, uformowanego w tabletki. Objętościowy przepływ gazów przez złożę katalizatora wynosił 0,3 Nm³/h przed jego wlotem na złożę katalizatora. Do strumienia gazu wprowadzono gazowy amoniak w ilości pozwalającej na uzyskanie maksymalnej konwersji NO_x przy minimalnym stężeniu NH₃ za złożem katalitycznym (< 10 ppm).

W obecności katalizatora, uzyskanego zgodnie z przykładem 1, w temperaturze 400 i 450°C osiągnięto stopień konwersji NO_x równy odpowiednio 95 i 96%.

Przykład 2

Do reaktora o, obj. 5 dm³ zaopatrzonego w mieszadło turbinowe wprowadzono 500 g zeolitu o wzorze (Ca,K₂,Na₂,Mg)₄Al₈Si₄₀O₉₆·24H₂O i zawartości klinoptylolitu 87% o uziarnieniu < 0,1 mm oraz 2,5 dm³ HNO₃ o stężeniu 5% wag. Otrzymaną zawiesinę poddawano termostатовanej obróbce w 25°C przez 2 h stale mieszając, utrzymując obroty mieszadła na poziomie 500 rpm, a następnie poddawano dekantacji. Operacje te powtarzano 3-krotnie, po czym poddano odmywaniu wodą zdemineralizowaną do pH odcieku 4,6 a następnie filtracji. Otrzymany placek filtracyjny rozdrabniano, po czym suszono do stałej masy w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 90–95°C. Materiał po suszeniu homogenizowano, a następnie umieszczano w zbiorniku zaopatrzonym w wolnoobrotowe mieszadło wstęgowe. Następnie do odważonych 400 g masy, wprowadzano porcjami 83,9 g roztworu alkoholu poliwinylowego o stężeniu 3,3% i lepkości dynamicznej 13,1 cP (25°C) stale mieszając, do uzyskania plastycznej konsystencji. Tak przygotowaną masę suszono do wilgotności 12,0%, po czym rozdrabniano do frakcji 0,3–0,8 mm, a następnie formowano w tabletki o wymiarach $d = 5,0 \pm 0,05$ mm, $h = 4,8 \pm 0,1$ mm i gęstości pozornej równej $1,35 \pm 0,05$ g/cm³. Uformowany nośnik suszono w temperaturze 105°C przez 9 h, a następnie kalcynowano w 500°C przez 2 h. Po wystudzeniu nośnik w formie tabletek umieszczano w zbiorniku impregnacyjnym i poddawano impregnacji wodnym roztworem FeSO₄·7H₂O o stężeniu 1,2 M podgrzanym do temperatury $45 \pm 1^\circ\text{C}$ przez 1 h. Po impregnacji kształtki suszono w temperaturze 110°C do stałej masy, a następnie kalcynowano w powietrzu przez 2 h w temperaturze 500°C. Po wystudzeniu próbkę katalizatora ponownie umieszczano w zbiorniku impregnacyjnym i poddawano impregnacji wodnym roztworem FeSO₄·7H₂O o stężeniu 1,2 M podgrzanym do temperatury $45 \pm 1^\circ\text{C}$. Po impregnacji kształtki suszono w temperaturze 115°C do stałej masy, a następnie kalcynowano przez 4 h w temperaturze 500°C. Po wystudzeniu próbkę katalizatora ponownie impregnowano wodnym roztworem FeSO₄·7H₂O w warunkach jak powyżej, a następnie suszono do stałej masy i kalcynowano przez 4 h w temperaturze 500°C.

Otrzymany niniejszym sposobem finalny katalizator jako główne składniki zawierał 11,9% wag. Fe₂O₃, 9,4% wag. Al₂O₃, 66,7% wag. SiO₂.

Aktywność katalizatora uzyskanego zgodnie z przykładem 2, zbadano w skali laboratoryjnej przy użyciu gazów resztkowych pochodzących z instalacji kwasu azotowego. Skład gazów resztkowych był następujący: ok. 900–1000 ppm NO_x, 550–600 ppm N₂O, 0,5–2% obj. O₂, 0,5–1,5% obj. H₂O. W reaktorze umieszczono próbkę katalizatora o masie 25 g, uformowanego w tabletki. Objętościowy przepływ gazów przez złożę katalizatora wynosił 0,3 Nm³/h przed jego wlotem na złożę katalizatora. Do strumienia gazu wprowadzano gazowy amoniak w ilości pozwalającej, na uzyskanie maksymalnej konwersji przy minimalnym stężeniu NH₃ za złożem katalitycznym (< 10 ppm).

W obecności katalizatora, uzyskanego zgodnie z przykładem 2, w warunkach pracy identycznych jak w przykładzie 1, w temperaturze 400 i 450°C osiągnięto stopień konwersji NO_x równy odpowiednio 93 i 90%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Zeolitowy katalizator do selektywnej redukcji NO_x amoniakiem, zawierający tlenek żelaza osadzony na nośniku, **znamienny tym**, że prekursorem nośnika jest zeolit z grupy heulandytu (HEU), korzystnie o zawartości klinoptylolitu nie mniejszej niż 85%, zaś w katalizatorze finalnym zawartość głównych składników w przeliczeniu na tlenki wynosi: Fe₂O₃ od 1 do 15% wag., Al₂O₃ od 5 do 20% wag., a SiO₂ od 60 do 80% wag. masy katalizatora.
2. Katalizator według zastrzeżenia 1 **znamienny tym**, że zawartość Fe₂O₃ wynosi od 4 do 10% wag., masy katalizatora.
3. Sposób wytwarzania zeolitowego katalizatora do selektywnej redukcji NO_x amoniakiem, określonego w zastrzeżeniu 1, **znamienny tym**, że prekursor nośnika katalizatora, który stanowi zeolit z grupy heulandytu (HEU), poddaje się częściowej dealuminacji w roztworze HNO₃ o stężeniu 1–10% wag., korzystnie 4–5% wag. przez 1–2,5 h, a następnie dekantacji, korzystnie powtarzając powyższe operacje co najmniej trzykrotnie, a następnie odmywaniu wodą zdemineralizowaną do uzyskania pH odcieku 4,5–6, filtracji, suszeniu w temperaturze 80–110°C, po czym formuje się znanymi metodami w kształtki o średnicy i wysokości miesz-

czącej się w zakresie od 1,5 do 12 mm, suszy w temperaturze 80–110°C, kalcynuje w temperaturze 300–900°C, korzystnie 450–500°C przez 1–4 h, impregnuje wodnym roztworem rozpuszczalnej soli żelaza(II), suszy, kalcynuje, w wyniku czego otrzymuje się gotowy produkt.

4. Sposób wg zastrzeżenia 3 **znamienny tym**, że przed uformowaniem kształtek do masy dodaje się etano-1,2-diol lub propano-1,2,3-triol lub alkohol poliwinylowy lub pochodną metylocelulozy wybraną z grupy obejmującej eter 2-hydroksy-etylometylowy celulozy, eter hydroksypropylo-celulozy, w ilości 0,1–2% wag. w stosunku do masy zeolitu.
5. Sposób wg zastrzeżenia 3 albo 4 **znamienny tym**, że impregnację prowadzi się wodnym roztworem siarczanu(VI) żelaza(II) o stężeniu 0,5–1,4 M nie krócej niż 0,5 h w temperaturze 25–95°C, korzystnie w temperaturze 40–50°C, zaś kształtki po impregnacji suszy się w temperaturze 80–110°C i kalcynuje w temperaturze 300–900°C, korzystnie 400–550°C, i ewentualnie powtarza się powyższe czynności dwu- lub trzykrotnie.