

K I V O N A T

Fémkatalizátor porózus hordozón, eljárás előállítására és alkalmazására

BRITISH TECHNOLOGY GROUP LTD., LONDON, NAGY-BRITANNIA

A bejelentés napja: 1992.07.17.

Elsőbbsége: 1991.07.29. (91306928.2) EURÓPA

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/GB92/01312

A nemzetközi közzététel száma: WO 93/02776

A találmány tárgya eljárás füstgázokban lévő nitrogén-oxid (NO) ammónia alkalmazásával nitrogénné való redukciójára alkalmas katalizátor előállítására. A találmány szerint gamma-alumínium-oxid vagy titánnal vagy titán/volframáttal módosított szilícium-dioxid porózus hordozóra oxidatív hőkezelt mangán-dioxidot visznek fel.

254/94

S.B.G. & K.
Budapesti Nemzetközi
Szakmai Iroda
H-1061 Budapest, Dalszínház u. 10.
Telefon: 153-3733, Fax: 153-3664

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

10075

A

58.385/BE

N806 BOLD 53/36

BOLD 23/34

68780

⁴ Fémkatalizátor ² porózus ³ hordozó ¹ eljárás ⁵ előállítására és ⁶ alkal-
mazása

BRITISH TECHNOLOGY GROUP LTD., LONDON, NAGY-BRITANNIA

Feltalálók:

KAPTEIJN Freek, AMSTERDAM,

SINGOREDJO, Lydia, AMSTERDAM, HOLLANDIA

A bejelentés napja: 1992.07.17.

Elsőbbsége: 1991.07.29. (306928) EURÓPA

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/GB92/01312

A nemzetközi közzététel száma: WO 93/02776

A találmány porózus hordozós fémtartalmú katalizátorra, előállítási eljárására, valamint a katalizátor alkalmazásával megvalósított redukciós eljárásra vonatkozik.

A földgázipar régóta keresi a megoldást a 13 - 14 térfogat % vízgőzt, 5 - 6 térfogat % oxigént, 6 - 7 térfogat % szén-dioxidot és 100 térfogat ppm nitrogén-oxidot tartalmazó füstgázok nitrogén-oxid-tartalmának feleslegben alkalmazott oxigénnel, tipikusan 375 - 425 K hőmérsékleten megvalósított eltávolítására. A nitrogén-oxidok az egyéb, égetést alkalmazó iparágak füstgázai-ban és a motor kipufogógázokban is előfordulnak. Ezeket a gázokat az atmoszférába való kiengedés előtt kívánatos megtisztítani.

Az EP-B-256 590 számú európai szabadalmi iratban olyan katalizátort ismertetnek, amely szilícium-oxid hordozón titán/vanádium katalizátort tartalmaz, és a nitrogén-oxidokat ammónia jelenlétében nitrogénné és vízzé redukálja. Ez a megoldás azonban 423 K hőmérsékleten még 10 000 óránkénti gáz térsebesség (a meghatározást lásd később) mellett is csak 64 %-os hatékonyságú, ami az ipari alkalmazások egy részében túl alacsony.

A fenti reakció lejátszatására alkalmas katalizátorokat ismertetnek még a következő irodalmi helyeken is:

Catalysis Today 7, 157-165 (1990), (szénhordozós rézsó katalizátorok);

Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20, 301-304 (1981) (molibdén titán-oxid/cirkónium-oxid/szilícium-oxid hordozón);

International Chemical Engineering 15, 546-549 (1975), [platina, réz(II)-oxid-króm(III)-oxid, réz(II)-oxid, vanádium(V)-oxid,

nikkel-oxid, vas(III)-oxid, mangán-oxid-króm(III)-oxid, molibdén-oxid, kobalt(II)-dikobalt(III)-oxid és volfrám-trioxid]; és

Bulletin of Chemical Society of Japan 54, 3347-3350 (1981), [mangán(III)-oxid és mangán(III)-oxid-kobalt(II)-dikobalt(III)-oxid, amelyet 1 mm-es szemcsék alakjában csapatnak ki izzított karbonátokból], ez a katalizátor kén-dioxiddal lassan részlegesen irreverzibilis szennyeződést szenved.

Wakker és Gerritsen a Proc.American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry 35 (1), 170 (1990) irodalmi helyen olyan gamma-alumínium-oxid hordozós mangán-oxid katalizátort ismertetnek, amelyet úgy állítanak elő, hogy az alumínium-oxidot mangán-acetát, -szulfát, -nitrát vagy -oxalát oldattal impregnálják, szárítják, adott esetben kalcinálják, és 600 °C-on hidrogénnel redukálják. Ez a katalizátor kén-hidrogén forró reaktorgázokból való eltávolítására alkalmas, azonban a nitrogén-oxidokat nem redukálja.

Egy hasonló katalizátort (mangán-acetát vagy -nitrát oldattal impregnált, gőzzel aktivált karbonizált tőzeg, 2 térfogat % oxigénnel izzítva) ismertet nitrogén-oxid ammóniás redukálására az International Symposium on Carbon (1990) kibővített kivonatában Tsukuba az 590. oldalon. Ez a katalizátor alkalmas a nitrogén-oxid 425 K alatt megvalósított redukálására, de e feletti hőmérsékleten aktivitása irreverzibilisen csökken. Ez nagyon komoly probléma, semmi nem garantálja az ipari folyamatokban (például petrolkémiai krakkolásban keletkező gázok) véletlenszerű hőmérsékletemelkedését 425 K felé.

A találmány nitrogén-oxid redukálására alkalmas katalizátorok olyan előállítási eljárására vonatkozik, amelyben egy oldószerben porózus hordozóra mangánvegyületet viszünk fel, az oldószert eltávolítjuk, és a hordozót a mangánvegyülettel együtt egy 550 K-tól 850 K-ig terjedő hőkezelésnek vetjük alá; ez a hőkezelés a mangán(II) oxidálására alkalmas, és a hordozó egy szervetlen anyag. A hőkezelést előnyösen legalább 0,01 - 0,03 és még előnyösebben legalább 0,05, például legalább 0,1 atmoszféra nyomású oxigén jelenlétében végezzük. Az oxigénforrás lehet levegő vagy 1/2 vagy ettől több atmoszféra nyomású tiszta oxigén.

A hőkezelés hőmérséklete 720 K, előnyösen 750 K-tól 830 K-ig, még előnyösebben 800 K-ig terjed. A hőkezelés időtartama a hőmérséklettől függően a következőképpen alakul:

550 - 625 K: 12 - 48 óra, előnyösen 18 - 36 óra

625 - 720 K: 4 - 18 óra, előnyösen 6 - 12 óra

720 - 830 K: 1 1/2 - 6 óra, előnyösen 2 - 4 óra.

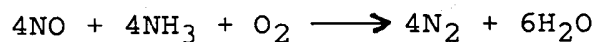
A felső időhatár kibővíthető, de ez nem előnyös. Mindenesetre, ha a hőkezelést 625 K felett végezzük, az 525 K-ről 625 K-re emelés ideje előnyösen legalább 1 óra.

Az előnyösen szilícium-oxidot vagy alumínium-oxidot vagy mindkettőt tartalmazó porózus szervetlen hordozót a mangán-oxidal való kezeléskor vagy ezután titán-dioxiddal vagy volfrám-trioxiddal vagy mindkettővel is tölthetjük, és a volfrám-trioxidot volframát, előnyösen oldat, előnyösen ammónium-volframát alakban alkalmazzuk. Ha hordozóként titán-dioxidot alkalmazunk, a volfrám- és mangánvegyületeket egymás után vagy egyidejűleg visszük fel.

Az így kapott katalizátor nitrogén-oxid oxigén jelenlétében, nitrogén- és hidrogéntartalmú vegyület, például ammónia alkalmazásával, előnyösen 475 K-ig terjedő hőmérsékleten megvalósított redukálására alkalmas. Ha az ammónia alkalmazása gyakorlati okokból nem előnyös, például az autómotorok esetén, alkalmazhatunk egy szilárd vegyületet, előnyösen amincsoportot tartalmazó vegyületet, például karbamidot.

A találmány részletesebb bemutatására a következő példát ismertetjük:

Katalizátort állítunk elő, amely kémény- vagy füstgázok nitrogén-oxid-tartalmának alacsony hőmérsékleten (100 - 200 °C-on) megvalósított szelektív katalitikus redukálására alkalmas. A redukálást ammóniával végezzük a következő reakcióegyenlet szerint:



A nitrogén-dioxid megfelelő reakcióval a környezetre szintén ártalmatlan nitrogénné és vízzé is redukálható, de ez a reakció kevesebb elemi oxigént igényel.

Az A példákban alkalmazott hordozó: gamma-alumínium-oxid, a B példákban szilícium-oxid, a C példákban titán-oxid és a D példákban szilícium-oxid-alumínium-oxid. A gamma-alumínium-oxid fajlagos BET felülete 200 m²/g, V_p értéke 0,5 cm³/g és d_p értéke 210 - 250 μm.

A hordozót belső felületének (azaz pórusainak) és külső felületének megtöltésével vagy bevonásával módosíthatjuk is. Ehhez nagyon diszpergált és amennyire lehet egy rétegben (monolayer) vagy négy egy rétegben (quarter-monolayer) felvitt legfeljebb 10

tömeg % módosítószer alkalmazunk, amelyet a példákban a következőképpen jelölünk:

0 = módosítószer nélküli,

1 = TiO_2

2 = WO_3

A példákban alkalmazott AO jelölés a nem módosított gamma-alumínium-oxid hordozóra, a B1 jelölés a TiO_2 -vel töltött szilícium-oxid hordozóra (10 tömeg % TiO_2) vonatkozik. A WO_3 -t ammónium-volframát in situ bontásával alkalmazzuk 6 tömeg % mennyiségben. Ezek együtt is jelen lehetnek. Alkalmazhatunk nehezebb vagy könnyebb töltőanyagokat is.

A mangán-oxid alkalmazását úgy végezzük, hogy a hordozót (amelyet előzőleg 24 órán át szárítunk 393 K-n) egy közel telített (vagy kívánt esetben kevésbé koncentrált) magánsó vagy komplex prekursor oldatban (ionmentes vízben vagy más, nem kívánt maradékot nem hagyó oldószerben) keverjük. A magánsó lehet:

- i) mangán-nitrát $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$ vagy szerves só, például
- ii) mangán-acetát $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$,
- iii) mangán-oxalát,
- iv) mangán-EDTA-komplex vagy
- v) mangán-volfrám-kombinált katalizátor vagy az ii) pont szerinti komponens +

alumínium-wolframát $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ ebben a sorrendben alkalmazva (ismertetését lásd később).

A példákban alkalmazott AO1 jelölés olyan nem módosított gamma-alumínium-oxid hordozóra vonatkozik, amely mangán-nitrát prekursorból származó mangán-oxidot tartalmaz.

A prekursor oldat térfogata a hordozó pórustérfogatával ekvivalens. A prekursor oldat hordozó pórusaiba való betöltését az úgynevezett "pórustérfogat impregnáló" vagy "kezdődő nedvesedési" eljárással végezhetjük. Víz oldószer esetén az oldószert úgy távolítjuk el, hogy a terméket szobahőmérsékleten szárítjuk egy éjszakán át (a fenti (v) terméknel 24 órás szárítást alkalmaztunk), majd 2 órán át 50 °C-on, további 2 órán át 60 °C-on, majd 2 órán át 70 °C-on és ezután egy éjszakán át 85 °C-on (körülbelül 360 K) szárítjuk.

Az eljárást addig ismételjük, amíg a hordozó kívánt mangántartalmát elérjük. Kevesebb mangántartalmú hordozó előállításához kisebb mangántartalmú prekursor oldat szükséges, és ha ezt az oldatot nagyobb mangántartalmú hordozó előállításához alkalmazzuk, több impregnáló-oldószer eltávolító lépés szükséges.

A szárítást közvetlenül 85 - 100 °C-on is végezhetjük.

A mintát ezután levegőben vagy oxigénben (nem tapasztaltunk különbséget) 4 K/perc sebességgel 575 K-ig melegítjük, majd 1 órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk a só/komplexek oxidáló bonthatására, ezután 4 K/perc sebességgel tovább melegítjük 775 K-ra, és ezen a hőmérsékleten tartjuk 3 órán át. A 775 K helyett a tökéletes izzítás rovására 725 K-es izzítást is végezhetünk, vagy alkalmazhatunk 830 K-es izzítást is a mangán vízgőz fázisú vesztesége vagy a katalitikusan kevésbé aktív állapotba való hőátalakulása által okozott katalizátor aktivitás csökkenés figyelembevételével. A 3 órát kiterjeszthetjük például 24 órára is, ez azonban nem jelent további változást. A mintát ezután lassan szobahőmérsékletre hűtjük, és így használatra kész terméket kapunk.

Ezzel az eljárással a prekuzorral való impregnálásnak megfelelően a hordozó mangántartalma a fém mennyiségére számolva 3,3, 8,3, illetve 15,5 tömeg %. Ezt az eredményt a példákban AOi3,3, stb. jelöléssel adjuk meg.

A (v) pont szerinti esetben ezeket a műveleteket az ammónium-volframátos impregnálással, szárítással és izzítással végezzük a fentiekben ismerttetettek szerint.

Általánosságban azt mondhatjuk, hogy módosítószer alkalmazása esetén a hordozót izzíthatjuk a mangán prekuzor hozzáadása előtt, vagy egyszerűen csak megszárítjuk, vagy fordítva is eljárhatunk, azaz először hozzáadjuk a mangán prekuzort, majd megszárítjuk, adott esetben izzítjuk, majd hozzáadjuk a módosítószert, megszárítjuk, és kalcináljuk.

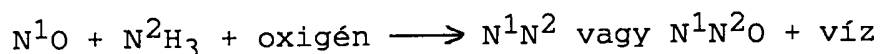
A katalizátor oxidatív hőkezelésével létrejövő aktív fázis fajtáját olyan hőmérséklet-programmos redukcióval határozhatjuk meg, amely a hordozón lévő fém-oxid redukciós lépéseit megkülönböztető jelöléssel mutatja.

A katalizátor vizsgálatát 60 liter (normál állapotú) gáz/g hordozós katalizátor/óra sebességű gázáramban, azaz $54\,000\text{ óra}^{-1}$ óránkénti térfogati térsebesség (volume hourly space velocity = VHSV), másképpen 54 000 térfogat ekvivalens/óra változás és 50 térfogat ppm nitrogén-oxidot, 500 térfogat ppm ammóniát, 2 térfogat ppm oxigént és a többi részben héliumot tartalmazó gáz alkalmazásával végezzük.

Az AOii katalizátorral elérhető eredmények: a nitrogén-oxid nitrogénné való konverziója 425 K hőmérsékleten, 200 órás vizsgálattal, minimális dinitrogén-oxid képződés mellett 95 %. Ez u-

többi eredmény azért értékes, mert a katalizátor a dinitrogén-oxidot ammóniával nem bontja el. 425 K felett a katalizátor elkezd oxidálni az ammóniát, nem kívánt nitrogén-oxid (termelékenység elleni hatás) és dinitrogén-oxid (káros) képződés mellett. A 300 °C feletti alkalmazás nem javasolt, mert a katalizátor nitrogénképződési szelektivitása csökkenhet. A katalizátor a nitrogén-oxid redukciójára szelektív hatású, és nem katalizálja az egyéb füstgáz komponenseket, elsősorban például a szén-dioxidot.

A nitrogén- és a némely esetben tapasztalható dinitrogén-oxid-képződés a következő reakcióvázlat szerint játszódik le:



Láthatóan nemcsak az ammónia oxidálódik, hanem a nitrogén-oxid is. A dinitrogén-oxid képződés a volfrám-oxiddal töltött gamma-alumínium-oxid hordozón (A2xn példa) majdnem teljesen kiküszöbölődik, és 10 tömeg % titán-oxiddal töltött szilícium-oxid hordozós katalizátor alkalmazásával (B1xn példa) is csökken (a nitrogén-oxid mennyiség egyidejű csökkenése mellett). A csökkenés az alkalmazott mangán-katalizátor mennyiség csökkenésével is elérhető, ez azonban elsősorban nedves füstgázok esetén nem kívánatos.

Bizonyos hordozó és prekursor kombinációs különlegesen aktív és szelektív katalizátorként viselkednek. Ilyenek például a (B/C) (i) és az (A/D) (ii/iii/iv) kombinációk. Különösen előnyös eredményeket mutatnak az A.ii8,4 és a B(1+2)ii8,4 példák (magasabb, például 540 - 560 K hőmérsékleten), valamint a B018,4.

Kén-dioxid, elsősorban 2 térfogat % kén-dioxid hatására, 525

K-en a katalizátor dezaktiválódhat; ezt a hatást az A sorozat tagjai viselik el a legjobban.

Víz hatására a katalizátor inhibítorként viselkedik, azonban növekvő mennyiségű mangán vagy kisebb óránkénti térfogati térsebesség (ami azonban iparilag hátrányos lehet) alkalmazása ezt a hatást kompenzálhatja.

A B1i18,4 példa szerinti katalizátor 400 K-en a nitrogén-oxid 80 %-át, 440 - 475 K tartományban 100 %-át, de 563 K-en is 95 % feletti hányadát eltávolítja.

Az AOi18,4 példa szerinti katalizátorral végzett folyamatos 200 órás kísérletben a nitrogén-oxid 95 %-os konverzióját tapasztaljuk, és ugyanez játszódik le 425 - 525 K tartományban is, ami a hőmérsékletszabályozást egyszerűsíti.

Az AOi8,4 katalizátor alkalmazásával 97 %-os vagy ettől jobb konverziót érhetünk el a 475 - 525 K tartományban, de ezen a tartományon kívül a konverzió élesen letörik.

Ha az egyéb feltételek állandó értéken tartása mellett a mangán mennyiségét növeljük, 500 K-ig nincs változás, de 575 K-en 3,3 tömeg % katalizátorral még 97 %-os konverzió érhető el (hasonló az 500 K-en elérhetőhöz), azonban 8,4 tömeg % és 15,5 tömeg % katalizátor alkalmazásával a konverzió 90 %-ra csökken.

A DOx8,4 katalizátor a D2x8,4 példákban alkalmazott hőmérsékleteken kiváló hatást mutat.

Az AOv példákkal kapott eredményeket az 1. táblázatban foglaljuk össze.

A katalizátort a kezdeti hordozófelület nm^2 -ére számolt fém-atomok számával jelöljük. Az 1. táblázatban a könnyebb érthető-

ség érdekében a tömeg %-ban számolt értékeket is megadjuk.

1. táblázat

fém-oxid [fématom/nm ²]	fémtartalom [tömeg%]	
	Mn ₂ O ₃	WO ₃
(a) Mn ₂ O ₃ (1,86)	4,7	-
(b) Mn ₂ O ₃ (5,00)	11,6	-
(c) Mn ₂ O ₃ (10,00)	20,8	-
(d) Mn ₂ O ₃ (5,00) - WO ₃ (1,07)	10,8	6,8
(e) WO ₃ (1,42)	-	9,8

(i) Kísérlet: Nitrogén-oxid konverzióra kifejtett standard aktivitásmérést végzünk atmoszférikus nyomáson, 50 mg katalizátor alkalmazásával, 385 - 575 K tartományban, 58 000 óra⁻¹ óránkénti térfogati térsebességgel.

A reaktor tápelegy összetétele: nitrogén-oxid 500 térfogat ppm,
 ammónia 500 térfogat ppm,
 oxigén 2 térfogat ppm és
 hélium

a kiegészítő részben.

A (c) kísérletben az óránkénti térfogati térsebességet megduplázzuk, míg az (a) kísérletben lecsökkentjük úgy, hogy a VHSV/Mn állandó maradjon.

A (ii) kísérletben a víz nitrogén-oxid konverzióra kifejtett ha-

tást vizsgáljuk, amelyet úgy végzünk, hogy a gázelegyhez 435 K-en, $31\,000\text{ óra}^{-1}$ térfogati térsebesség mellett vizet adunk. A reakcióelegy összetétele: nitrogén-oxid 525 térfogat ppm,

ammónia	550 térfogat ppm,
O ₂	2,5 térfogat ppm,

víz 0 vagy 4,6 vagy 8,7 térfogat ppm és a kiegészítő rész argon.

A kísérletben a (c) mintát alkalmazzuk.

Az (iii) példában egy hosszú, 600 órás kísérletet végzünk 425 K-en és normál körülmények alkalmazásával. Néhány kísérletben a reakciótermékben lévő mindkét nitrogénatom nyomonkövetésére $^{15}\text{NH}_3$ -t alkalmazunk.

A (iv) kísérletben szulfatálást végzünk, hőmérséklet-egyensúly, levegőáram és 2000 tömeg/térfogat ppm kén-dioxid alkalmazásával. Először a mintát 425 K-en levegőben megszárítjuk, majd a hőmérsékletet 325 K-re csökkentjük. Ezután indítjuk a szulfatálást, és közben a hőmérsékletet 5 K/perc sebességgel 475 K-re növeljük. Ezen a hőmérsékleten folytatjuk a szulfatálást 15 per-cig, majd a katalizátort 425 K-en, standard kísérleti körülmények alkalmazásával megvalósított vizsgálatnak vetjük alá.

Az (i) kísérlet 1. táblázatban ismertetett eredményei azt mutatják, hogy az (e) minta alig mutat nitrogén-oxid redukáló hatást, aktivitása a gamma-alumínium-oxid aktivitásával összemérhető: a (d) minta még valamivel rosszabb hatást mutat. Az egyéb katalizátorokhoz viszonyított nitrogén-oxid konverziós különbség csak 475 K alatt mutatkozik. A nagyobb hőmérséklettartományban nincs különbség, az összes nitrogén-oxid 95 - 100 %-a

átalakul, de az átalakulás 525 K felett csökken.

Az 1. táblázatban ismertetett katalizátorok alkalmazása 425 K felett a nitrogén-oxid nitrogénné való konverziója mellett a kevésbé kívánatos dinitrogén-oxid képződést is eredményez; a legkevesebb dinitrogén-oxid a (d) katalizátor, a legtöbb pedig a mangánban gazdag katalizátorok alkalmazásával képződik.

Az (ii) kísérlet eredménye a következő: nitrogén-oxid konverzió = 98 % (víz nem keletkezik): = 67 % (4,6 térfogat % víz): = 47 % (8,7 térfogat % víz). A víz reverzibilisen gátolja a reakciót, mivel eltávolításával a nitrogén-oxid konverzió pár percen belül visszaáll az eredeti magasabb értékre.

A (b) mintával végzett (iv) kísérletben a szulfatációs eljárás után a nitrogén-oxid konverzió 95 %-ról 85 %-ra csökken. Ebből az következik, hogy a (b) minta 2000 tömeg/térfogat ppm kén-dioxid-tartalmú levegővel való érintkezés után is megtartja magas aktivitását.

A (b) mintával végzett (iii) kísérlet azt mutatja, hogy ez a katalizátor 150 óra múlva is stabilan megtartja aktivitását (körülbelül 94 %-os nitrogén-oxid konverzió).

A (d) minta már 325 K-en is működőképes. A kísérletben úgy járunk el, hogy a katalizátoron először ammóniát abszorbeálunk, majd a feleslegben lévő ammónia gáz eltávolítására átfúvatjuk, és nitrogén-oxid és oxigén elegyet bocsátunk át rajta. A nitrogén-oxid és ammónia 50 °C-on lejátszódó reakciója eredményeként azonnal nitrogén képződik. Az oxigén jelenléte azért szükséges, mert különben a hőmérsékletet 100 °C felé kellene emelni. A reakciósebesség ammóniára általában 0 rendű, nitrogén-oxidra és

oxigénre 0,4 rendű, dinitrogén-oxid képződés ebben a kísérletben nem tapasztalható.

Ez az eredmény annak köszönhető, hogy a katalizátort először ammóniával telítjük, és ezután tesszük ki a nitrogén-oxid-tartalmú atmoszférának. Ezzel az elkülönített telítéssel és reagáltatással elkerülhető az ammónia megszökése a környezetbe, ami az ilyen típusú katalizátorok alkalmazásának fontos szempontja.

Az 1 - 2 tömeg % mangántartalmú alumínium-oxid hordozós katalizátorokkal végzett kísérletek eredményei azt bizonyítják, hogy ezek a katalizátorok mangán-egységüknek megfelelő aktivitásúak, és a 3 tömeg % mangántartalmú katalizátorokhoz hasonló selektivitásúak.

S Z A B A D A L M I I G É N Y P O N T O K

1. Eljárás nitrogén-oxid redukálására alkalmas katalizátorok előállítására, amelyben egy oldószerben porózus hordozóra mangánvegyületet viszünk fel, az oldószert eltávolítjuk, és a hordozót a mangánvegyülettel együtt egy 550 K-tól 850 K-ig terjedő hőkezelésnek vetjük alá; azzal jellemezve, hogy ez a hőkezelés a mangán(II) oxidálására alkalmas, és a hordozó egy szervetlen anyag.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy oxigénforrásként levegőt alkalmazunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hőkezelést legalább 0,03 bar túlnyomáson, oxigén jelenlétében végezzük.

4. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hőkezelést 720 - 830 K hőmérséklettartományban végezzük.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hőkezelést 750 - 800 K-on végezzük.

6. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hőkezelést a hőmérséklet függvényében a következőképpen végezzük:

550 - 625 K: legalább 12 óra

625 - 720 K: legalább 4 óra és

720 - 830 K: legalább 1,5 óra.

7. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hőkezelést a hőmérséklet függvényében a

következőképpen végezzük:

550 - 625 K: 18 - 36 óra,

625 - 720 K: 6 - 12 óra és

720 - 830 K: 2 - 4 óra.

8. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hőkezelést 625 K felett végezzük, és az 525 K-ről 625 K-re emelés ideje legalább 1 óra.

9. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy porózus hordozóként gamma-alumínium-oxidot, szilícium-oxidot, titán-oxidot vagy alumínium-oxid-szilícium-oxidot alkalmazunk.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a mangánvegyület alkalmazása előtt vagy azzal egyidejűleg a hordozót titán-oxiddal vagy volfrám-trioxiddal vagy mindkettővel töltjük.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a volfrám-trioxidot egy in situ végzett volframát kezeléssel alkalmazzuk.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy volframátként ammónium-volframát-oldatot használunk.

13. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a mangánvegyületet nitrát-, acetát-, oxalát vagy EDTA-komplex alakban alkalmazzuk.

14. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított katalizátor alkalmazása.

15. Egy katalizátor 14. igénypont szerinti alkalmazása nitrogén-oxid redukciójára oxigén jelenlétében egy nitrogént és

hidrogént tartalmazó vegyület, például karbamid vagy ammónia felhasználásával.

17 oldal rajz nélkül
ur

A meghatalmazott:

Beliczay László
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & L. általános Nemzetközi
Szabadalmi Iroda tagja
H-1061 Budapest, Dózsa György u. 10.
Tel. 153-3664