

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244075 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434810**

(22) Data zgłoszenia: **2020.07.27**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.01.31 BUP 05/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.11.27 WUP 48/2023**

(51) MKP:

B01J 23/22 (2006.01)

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
NOWYCH SYNTEZ CHEMICZNYCH, Puławy, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MONIKA RUSZAK, Kraków, PL

MAREK INGER, Puławy, PL

MARCIN WILK, Puławy, PL

KATARZYNA ANTONIAK-JURAK, Puławy, PL

JAKUB RAJEWSKI, Radom, PL

MAGDALENA SARAMOK, Klikawa, PL

PAWEŁ KOWALIK, Puławy, PL

(54) Tytuł:

**Katalizator do selektywnej redukcji NOx amoniakiem w gazach resztkowych z instalacji
kwasu azotowego, i sposób jego wytwarzania**

PL 244075 B1

Opis wynalazku

DZIEDZINA TECHNIKI

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do selektywnej redukcji NO_x amoniakiem (NH₃-SCR) w gazach resztkowych z instalacji kwasu azotowego i sposób jego wytwarzania.

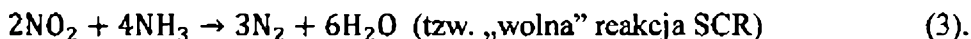
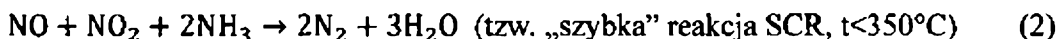
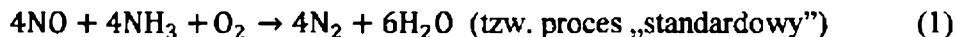
STAN TECHNIKI

Tlenki azotu NO+NO₂ (określane ogólnym wzorem jako NO_x) powstają w wielu przemysłowych procesach utleniania, zachodzących z udziałem paliw kopalnych lub związków zawierających azot (np. amoniak). Konieczność ograniczania stężenia tlenków azotu (NO_x) w strumieniu gazów odlotowych z instalacji przemysłowych wynika z ich szkodliwego wpływu na środowisko naturalne i organizm ludzki. Tlenki te przyczyniają się do powstawania kwaśnych deszczy i niszczenia warstwy ozonowej. Ponadto, wchodzą w złożone reakcje fotochemiczne z innymi zanieczyszczeniami powietrza tworząc fotochemiczny smog. Ich szkodliwy wpływ na organizm ludzki objawia się uszkodzeniem płuc, a niekiedy chorobami nowotworowymi. Wpływ ten jest ok. 100-krotnie wyższy od wpływu tlenku węgla CO (T. Bonin-gari et al./ Current Opinion in Chemical Engineering 13 (2016) 133).

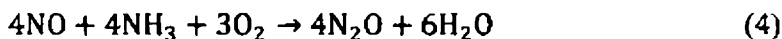
Tlenki azotu stanowią składnik gazów resztkowych, emitowanych przez instalacje kwasu azotowego (HNO₃). Obecność NO_x w strumieniu gazów resztkowych z tych instalacji wynika z ich niepełnej przemiany (absorpcji) do HNO₃, zachodzącej w kolumnie absorpcyjnej.

Aspekt prawny emisji NO_x reguluje Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (EU) 2010/75/EU w sprawie emisji przemysłowych, Dyrektywa 2016/2284 w sprawie redukcji krajowych emisji niektórych rodzajów zanieczyszczeń atmosferycznych oraz Decyzja Rady Unii Europejskiej 2017/1757 z dnia 17 lipca 2017 r. Obecnie, dopuszczalne stężenie NO_x w strumieniu gazów resztkowych z istniejących i nowo uruchamianych instalacji kwasu azotowego wynosi odpowiednio 90 oraz 75 ppmv. Przewiduje się, że limity te zostaną zaostrzone po 2020 r. Spełnienie tych standardów, zwłaszcza w istniejących instalacjach, wymaga zastosowania efektywnych i ekonomicznych technologii oczyszczania gazów resztkowych. Korzystne jest m.in. zastosowanie metod katalitycznych, szczególnie metody selektywnej katalitycznej redukcji NO_x przy użyciu amoniaku jako reduktora (SCR-NH₃).

W zależności od temperatury pracy katalizatora, zawartości tlenu i wartości stosunku molowego NO₂/NO w strumieniu gazu resztkowego, proces selektywnej katalitycznej redukcji NO_x amoniakiem może przebiegać według następujących reakcji (M. H. Kim et al./ Catalysts 8 (2018) 134, BASF Corporation, zgłoszenie WO 2017/216690 A1):



W nieoptymalnych warunkach procesu dla danego typu katalizatora, możliwe jest wystąpienie niepożądanych reakcji ubocznych, prowadzących do wytworzenia N₂O lub NO:



Proces selektywnej katalitycznej redukcji NO_x amoniakiem jest zwykle realizowany w temperaturze 200–450°C. Ze względu na ryzyko gromadzenia się azotanu amonu w reaktorze SCR-NH₃, unika się stosowania temperatury niższej niż 200°C. W temperaturze powyżej 450°C, selektywność redukcji NO_x obniża się ze względu na wzrost szybkości niepożądanego reakcji utleniania amoniaku do NO (zgodnie z reakcją 6).

Do efektywnego przebiegu procesu selektywnej katalitycznej redukcji NO_x amoniakiem niezbędna jest obecność powierzchniowych centrów aktywnych, które ulegają cyklicznej redukcji i utlenianiu. Niski potencjał redoks katalizatora skutkuje niższą aktywnością w procesie deNO_x. Niekorzystny

jest również zbyt wysoki potencjał redoks, ponieważ sprzyja nieselektywnej reakcji utleniania NH_3 i przyczynia się do obniżenia selektywności katalizatora w kierunku N_2 (np. w przypadku katalizatorów na bazie metali szlachetnych w temperaturze $>250^\circ\text{C}$).

Z literatury patentowej i naukowej znanych jest wiele katalizatorów do selektywnej redukcji NO_x amoniakiem. W ich skład wchodzi metale szlachetne, metale przejściowe (G. Busca et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 18 (1998) 1–36), metale ziem rzadkich lub zeolity modyfikowane metalami przejściowymi (opisy patentowe: ThyssenKrupp US20140363359A1 i US20130149225A1, Johnson Matthey US20170341022, BASF WO2012007874 i US2013/0202524A1). Korzystne jest także osadzenie fazy aktywnej na nośnikach ceramicznych, tj.: TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 i CeO_2 , co zwiększa wytrzymałość mechaniczną katalizatora i zapewnia większą stabilność jego pracy. Komercyjne katalizatory, stosowane w instalacjach kwasu azotowego w procesie SCR- NH_3 , są oparte głównie na V_2O_5 na nośniku Al_2O_3 (Rhodia/Rhone Poluenc) lub TiO_2 (BASF) oraz zeolitach modyfikowanych jonami metali przejściowych (Grande Paroisse, UHDE, BASF, CASALE).

Metale szlachetne osadzone na nośnikach ceramicznych (np. Pt-Rh/ γ - Al_2O_3 , P. Forzatti, *Applied Catalysis A: General* 222(1-2) (2001) 221–236) 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 ograniczają: wysoki koszt, wąski zakres temperatury pracy (150 – 250°C) oraz niska selektywność. Dodatkowo, w obecności metali szlachetnych, w temperaturze wyższej niż 200°C , wzrasta ryzyko tworzenia się w reaktorze SCR soli amonowych.

Większość katalizatorów de NO_x , znanych z literatury patentowej, jest oparta na zeolitach modyfikowanych metalami przejściowymi, zwłaszcza kobaltom (Co-ZSM-5 ThyssenKrupp Industrial Solutions AG opis pat. US 20140363359 A1), miedzią (np. Cu-SSZ-13 Battelle Memorial Institute opis pat. US 20180021725, Cu-CFLA Johnson Matthey opis pat. US 20170341022, Cu-ZSM-34 BASF opis pat. WO 2012007874) lub żelazem (np. Fe-BEA BASF SE opis pat. US 2013/0202524 A1, Fe-ZSM-5 ThyssenKrupp UHDE GmbH opis pat. US 20130149225 A1). Są to najczęściej zeolity o wysokiej zawartości krzemu typu MFI, BEA, FER, MOR, FAU, MEL lub SAPO-18/SAPO-34 (Fe-, Co-, Cu-, lub Mn-SAPO-18/SAPO-34, Johnson Matthey opis pat. US 20120184429), korzystnie zeolity typu ZSM-5. Metale przejściowe, stanowiące fazę aktywną, są wprowadzane do sieci zeolitu na drodze wymiany jonowej, korzystnie w ilości 2–7% wag.

Z opisów patentowych znanych jest kilka metod usuwania NO_x z gazów resztkowych na katalizatorach zeolitowych w procesie dwustopniowym, połączonym z usuwaniem N_2O . Są to głównie różne warianty procesu Envi NO_x (ThyssenKrupp/UHDE, opis pat. WO 2015185506 A1), polegające na: selektywnej katalitycznej redukcji NO_x amoniakiem i katalitycznym rozkładzie N_2O (wariant I, opisy patentowe US 2013/0149225, PL 205073 B1) i/lub selektywnej katalitycznej redukcji N_2O amoniakiem lub węglowodorami w strumieniu gazów resztkowych (wariant II, opisy pat. EP 1497014, WO 03/84646, WO A 01/51182, JP A 06/126177) lub selektywnej katalitycznej redukcji NO_x i N_2O w strumieniu gazów resztkowych w połączeniu z katalitycznym rozkładem N_2O w strumieniu gazów nitrozowych (wariant III, opisy pat. EP 1515791 B1, EP 2017 3162427 A1, CA 20032489109/ WO 03/105998).

Znane jest również z opisu patentowego EP 2017 3162427 A1 rozwiązanie firmy CASALE S.A., polegające na trzystopniowym oczyszczaniu gazów resztkowych z NO_x i N_2O w reaktorze SCR: NO_x są redukowane amoniakiem na pierwszym i trzecim złożu katalizatora w postaci zeolitu modyfikowanego jonami żelaza i/lub miedzi, natomiast N_2O jest usuwany przez katalityczny rozkład na drugim złożu katalizatora zeolitowego modyfikowanego jonami żelaza. Zastosowanie tego rozwiązania pozwala na oczyszczanie strumienia gazu z NO_x z ponad 95% efektywnością.

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-de NO_x w szerokim zakresie temperatury 200 – 550°C , przy bardzo niskim lub zerowym przebiegu amoniaku (opisy pat. US 2018/0021725, ThyssenKrupp UHDE GmbH US 2014 0363359 A1, WO 2012113516 A1). Niewątpliwą wadą katalizatorów zeolitowych jest jednak wysoki koszt produkcji (m.in. ze względu na cenę składników strukturotwórczych), znaczne zużycie energii podczas ich wytwarzania oraz długotrwały i wieloetapowy proces syntezy.

Z opisu patentowego EP 2368628 A1 (Paul Scherrer Institut, 2011) znany jest nośnikowy katalizator, w którym fazę aktywną stanowi tlenek niobu na nośniku CeO_2 (30% wag. $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$) lub CeO_2 - ZrO_2 , domieszkowany jonami La, Nd lub Pr. Katalizator ten charakteryzuje się wysoką aktywnością w procesie de NO_x (w strumieniu modelowej mieszaniny gazów), zbliżoną do aktywności komercyjnego katalizatora wanadowego w zakresie temperatury 300 – 450°C ($>95\%$ stopień redukcji NO_x).

Spośród metali przejściowych, największą aktywnością charakteryzuje się wanad, zwłaszcza w postaci tlenku V_2O_5 . V_2O_5 wchodzi w skład fazy aktywnej komercyjnych katalizatorów SCR, stosowanych zarówno w mobilnych, jak również stacjonarnych źródłach emisji NO_x , w tym w instalacjach kwasu azotowego:

- $V_2O_5/\alpha-Al_2O_3$ (Rhone Poulenc, opis pat. US4314913) – katalizator DN110, ponad 90% konwersja NO_x w zakresie temperatury 185–370°C,

- V_2O_5/TiO_2 (BASF, katalizator 04–89, A. Spiegel, Nitrogen+Syngas 319 (2012), BASF opis pat. WO2017216690A1, ThyssenKrupp UHDE opisy pat. WO2012113516A1 i US20030143142A1).

Z literatury patentowej i naukowej znanych jest kilka wariantów katalizatora wanadowego na nośniku TiO_2 . Szczególnie wysoką efektywnością w procesie SCR-de NO_x charakteryzują się katalizatory typu $V_2O_5-WO_3(MoO_3)/TiO_2$, znane z opisów patentowych US3279884, US4085193, WO2011129929A2 i US20140363359A1 (UHDE). Dodatek molibdenu i/lub wolframu wpływa na poprawę aktywności i selektywności katalizatora, dodatkowo WO_3 pełni rolę stabilizatora strukturalnego. Molibden charakteryzuje się większą reaktywnością od wolframu i jest łatwiej dostępny, jednak jego wadą jest duża lotność w warunkach przemysłowych. Fazę aktywną wprowadza się na nośnik metodą impregnacji z wodnego roztworu prekursora tlenku wanadu z dodatkiem kwasu szczawiowego i kalcynuje w temperaturze około 450°C. Przed naniesieniem V_2O_5 na TiO_2 , nośnik impregnuje się wodnym roztworem prekursora wolframu z dodatkiem kwasu szczawiowego, a następnie kalcynuje w temperaturze około 450°C (P. Tao et al., Global NEST Journal, 19(1), (2017) 160–166).

Z opisów patentowych US4929586, US8975206B2, US2009143225A1, WO2017/101449A1 (BASF Corporation) znane są katalizatory, składające się z binarnego tlenku wanadu i antymonu o strukturze krystalicznej rutylu, typu $VSbO_4$ i/lub $V_{0,92}Sb_{0,92}O_4$ na nośniku TiO_2 , o zawartości wanadu nie przekraczającej 6% wag. Koszt nośnika TiO_2 jest dość wysoki, w związku z tym zastępuje się go częściowo tańszymi nieorganicznymi tlenkami, np. SiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 i/lub Al_2O_3 (np. $VSbO_4/TiO_2/WO_3/SiO_2$). Preferowana zawartość tytanu w katalizatorze nośnikowym wynosi do 50% wag. (opis pat. US4929586). Katalizator V/Sb/ TiO_2 otrzymuje się metodą współstrącania z wodnej zawiesiny, zawierającej prekursory tlenków lub tlenki wanadu, antymonu oraz tytanu i/lub SiO_2 , stosując jako czynnik strącający amoniak, węglan amonu, wodorotlenek potasu lub sodu. Zawiesinę tlenków lub prekursorów tlenków fazy aktywnej można również nanieść na uformowany nośnik. Według autorów patentu, katalizator V/Sb/ TiO_2 wykazuje wysoką aktywność w szerokim zakresie temperatury od 200 do 550°C.

Zaletą komercyjnych katalizatorów wanadowych jest ich niższy koszt wytwarzania w porównaniu z katalizatorami zeolitowymi. Ich wadą jest toksyczność wanadu, węższy zakres temperatury pracy oraz niższa selektywność w kierunku tworzenia N_2 w temperaturze powyżej 350°C, skutkująca zwiększeniem zawartości N_2O w strumieniu gazów w kominie.

Jako potencjalne katalizatory do niskotemperaturowej redukcji NO_x amoniakiem (proces LT-SCR) proponowane są: Ni-Mn O_x / TiO_2 (B. Thirupathi et al Journal of Catalysis 2012, 288, 74–83), Cr-Mn O_x (Z. Chen, Journal of Catalysis 2010, 276, 56–65), Mn O_x -Ce O_2 (F. Gao et al., Catalysts 7 (2017) 199), Mn-Ce-V- WO_x / TiO_2 (X. Zhao, Catalysts 8(76) 2018 35–48), Mn O_x - Fe_2O_3 (K. Zhang et al., Catalysts 8 (2018) 151–165) i Mn O_2 - SiO_2 / TiO_2 (opis pat. CN 102989447 (2013)). Charakteryzują się one ponad 95% efektywnością w usuwaniu tlenków NO_x w zakresie temperatury 200–300°C. Według autorów publikacji K. Zhang et al. (Catalysts 8 (2018) 151–165), korzystna jest obecność w katalizatorze SCR więcej niż jednego metalu, który może występować na różnych stopniach utlenienia. Synergiczne oddziaływanie pomiędzy składnikami fazy aktywnej może bowiem prowadzić do poprawy właściwości redoks katalizatora oraz do zwiększenia ilości i mocy kwasowych centrów aktywnych, istotnych dla procesu de NO_x .

Aktywnymi składnikami katalizatorów de NO_x są również jony metali ziem rzadkich (cer, niob) oraz metali przejściowych: Cu, Co, Ni, Mn, Cr, Fe i V (G. Busca, Applied Catalysis B: Environmental, 18 (1998) 1–36, F. Gao, Catalysts 7 (2017) 199).

W ostatnich latach, ze względu na dużą aktywność w procesie redukcji NO_x amoniakiem, zwłaszcza w zakresie niższej temperatury (200–280°C), dostępność oraz niski koszt, coraz większe zainteresowanie wzbudzają katalizatory zawierające żelazo. Ich wysoka aktywność wynika m.in. z dobrych właściwości redoks, zapewniających swobodną cykliczną zmianę stopni utlenienia żelaza pomiędzy Fe^{3+} i Fe^{2+} ($Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$) w trakcie procesu SCR- NH_3 (związaną z procesem adsorpcji gazowego amoniaku i regeneracją centrów aktywnych Fe^{3+}). W literaturze patentowej i naukowej opisano wiele katalizatorów de NO_x , w których składnikiem fazy aktywnej są związki żelaza, tj.: glinokrzemiany promowane Fe_2O_3 ,

Fe₂O₃-PILC, Fe-ZSM-5, γ -Fe₂O₃, aerożele Fe₂O₃-SiO₂, Fe₂O₃/WO₃/ZrO₂, Fe₂O₃/sadza, FeTiO_x, Fe/TiO₂, Fe₂O₃-TiO₂, FeMnTiO_x, Mn-Fe/TiO₂, Fe-Sn-MnO_x, WO_x/Fe₂O₃, Fe-Mn-Ce/ γ -Al₂O₃, Fe_xEr_{1-x}VO₄/TiO₂-WO₃-SiO₂ Ce-Fe/TiO₂ i Fe₂(SO₄)₃/TiO₂ (Yulin Li et al., *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 3(3) (2016) 185, M. H. Kim, et al., *Catalysts*, 8 (2018) 134, L. Xu et al., *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 63 (2018) 391–404, H. Liu, et al., *Aerosol and Air Quality Research*, 17 (2017) 1898–1908, F. Liu et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 230, 165–176 (2018)). Katalizatory te otrzymywano różnymi metodami, tj.: wymiany jonowej, impregnacji, współstrącania, zol-żel i syntezy szablonowej (z dodatkiem matryc strukturotwórczych). Niektóre z tych metod są kosztowne i złożone, co ogranicza ich zastosowanie w przemysłowej produkcji katalizatorów. Należy do nich m.in. synteza z zastosowaniem szablonów strukturotwórczych, która pozwala na otrzymywanie katalizatorów o kontrolowanych właściwościach fizycznych i chemicznych.

Komercyjnymi katalizatorami, zawierającymi w swym składzie Fe₂O₃, są katalizatory GPT11 firmy Grande Paroisse (Fe₂O₃+Cr₂O₃/Al₂O₃, >90% stopień redukcji NO_x w zakresie temperatury 210–350°C, *Nitrogen* 174 (1988)) i DN-cat firmy Mitsubishi Chemical Industries (zawierający tlenki V₂O₅ i Fe₂O₃, >95% stopień redukcji NO_x w temperaturze >400°C, M. Yamaguchi et al., *Hydrocarbon Processing* 101–106 (1976), *Nitrogen* 113 (1978)).

Niemodyfikowany lity katalizator Fe₂O₃ charakteryzuje się wysoką aktywnością jedynie w procesie niskotemperaturowej selektywnej redukcji NO_x amoniakiem (>95% konwersja NO_x w temperaturze 200–270°C, X. Wang et al., *Journal of Environmental Sciences* 2013, 25(12) 2469–2475). W zakresie temperatury 300–400°C, stanowiącej zakres optymalnej pracy katalizatora wanadowego, efektywność usuwania NO_x w obecności Fe₂O₃ może obniżyć się nawet do 40% (*Applied Catalysis B: Environmental*, 230 (2018) 165–176). Katalizator Fe₂O₃ otrzymano np. przez zmieszanie wodnego roztworu siarczanu(VI) żelaza(II) i siarczanu(VI) żelaza(III) z amoniakiem jako czynnikiem strącającym (pH=8) oraz kalcynację prekursora tego tlenku w temperaturze ok. 300°C (w katalizatorze obecne są fazy maghemitu γ -Fe₂O₃ i hematytu α -Fe₂O₃, *Journal of Environmental Sciences* 2013, 25(12) 2469–2475). Aktywną fazę α -Fe₂O₃ można również uzyskać przez termiczny rozkład magnetytu α -FeOOH w temperaturze ok. 400–800°C (H. Liu et al., *Aerosol and Air Quality Research*, 17 (2017) 1898–1908).

Właściwości utleniająco-redukujące katalizatorów żelazowych, zakres temperatury ich pracy, stabilność, selektywność, aktywność oraz odporność na zatrucie centrów aktywnych można modyfikować przez ich osadzenie na nośniku oraz przez powierzchniową lub strukturalną modyfikację innymi składnikami aktywnymi w procesie SCR (metalami lub tlenkami metali przejściowych i/lub ziem rzadkich). Korzystne jest stosowanie nośników o właściwościach kwasowych, np. Al₂O₃ (M. T. Jan et al., *Chem. Eng. Technol.*, 30(10), (2007) 1440–1444). Przykładem jest katalizator Fe₂O₃ (2,6% mol)/Al₂O₃, otrzymywany przez impregnację komercyjnego nośnika Al₂O₃ metodą pierwszej wilgotności. Katalizator ten pozwala na usuwanie NO_x ze strumienia gazu z niemal 100% efektywnością w zakresie temperatury 310–335°C. Ze wzrostem zawartości Fe₂O₃ na powierzchni Al₂O₃ poszerza się zakres temperatury pracy katalizatora i wzrasta jego selektywność w kierunku tworzenia N₂, lecz równocześnie obniża się stopień redukcji NO_x. Modyfikacja katalizatora Fe₂O₃/Al₂O₃ tlenkiem wolframu (WO₃) i/lub osadzenie tlenku żelaza na nośniku ZSM-5 lub ZrO₂ (N. Apostolescu et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, 104–114, 2006) umożliwia zwiększenie maksymalnej temperatury jego pracy oraz podwyższenie jego selektywności i aktywności w zakresie wyższej temperatury procesu deNO_x.

Tlenki żelaza na nośniku ZrO₂ lub TiO₂ są traktowane jako katalizatory nowej generacji, ze względu na ich wysoką aktywność w procesie deNO_x. Przykładem tego typu katalizatorów są: Fe₂O₃/TiO₂ (>90% redukcja NO_x w zakresie temperatury 200–350°C, F. Liu et al., *Catalysis Today*, 201 (2013) 131–138) i Fe₂(SO₄)₃/TiO₂ (98% redukcja NO_x w zakresie temperatury 350–450°C, L. Ma et al., *J. Phys. Chem.* 115 (2011) 7603). Nośnik TiO₂ charakteryzuje się większą aktywnością w procesie deNO_x w porównaniu z Al₂O₃, ze względu na silniejsze właściwości kwasowe, jednak jego wadą jest wysoki koszt.

Katalizator żelazowy może być także osadzony na węglu aktywnym (W. Yang et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 2677–2685). Tego typu nośnik charakteryzuje się silnie kwasowymi właściwościami, wysoką powierzchnią właściwą i można go łatwo modyfikować. W skład fazy aktywnej katalizatora, poza Fe₂O₃ (3% wag.) wchodzi również tlenek wanadu (V₂O₅) (0,5% wag.). Składniki aktywne nanoszono metodą koimpregnacji z wodnego roztworu azotanu żelaza i metawanadanu amonu z dodatkiem kwasu szczawiowego. Pomimo dobrych właściwości teksturalnych i rozwiniętej powierzchni właściwej, aktywność katalizatora jest zbliżona do aktywności układu V₂O₅/TiO₂.

Powierzchniowa modyfikacja Fe_2O_3 tlenkiem wolframu ($\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, opis pat. CN103170346A (2013), F. Liu et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 230 (2018) 165–176 i *Chemical Engineering Journal*, 299, 255–262 (2016), M. Kułczyński et al., *Heat Analysis and Thermodynamic Effects*, 351–395, ISBN 978-953-307-585-3) zwiększa jego potencjał redoks (poprzez indukcyjny efekt wiązań W-O-Fe), ogranicza przebieg niepożądanych reakcji nieselektywnego utleniania NH_3 , poszerza zakres temperatury pracy katalizatora żelazowego oraz zwiększa jego hydrotermalną stabilność. Tlenek wolframu pełni funkcję promotora „chemicznego”, zwiększając liczbę kwasowych centrów aktywnych (Lewisa) na powierzchni katalizatora oraz ich dostępność dla adsorpcji i aktywacji cząsteczek NH_3 , oraz promotora strukturalnego hamującego spiekanie tlenku Fe_2O_3 . Modyfikowany katalizator żelazowy $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, otrzymano poprzez strącenie prekursora Fe_2O_3 z wodnego roztworu soli żelaza ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) z dodatkiem mocznika lub amoniaku jako czynnika strącającego oraz kalcynację prekursora w temperaturze 400–600°C. Fazę WO_3 osadzono na drodze impregnacji tlenku żelaza wodnym roztworem soli wolframu (np. $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) z dodatkiem kwasu szczawiowego oraz kalcynację prekursora katalizatora w temperaturze 400–600°C. Katalizator $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ można również otrzymać przez jednoczesne strącenie z roztworu nośnika i fazy aktywnej, np. przez zmieszanie hydrożelu wodorotlenku żelaza z wodnym roztworem para-wolframianu amonu (metoda zol-żel). Uzyskany materiał poddaje się suszeniu i obróbce termicznej. W obecności katalizatora WO_3 (10% wag.)/ Fe_2O_3 , proces redukcji NO_x w strumieniu modelowej mieszaniny gazów zachodzi z ponad 90% efektywnością w zakresie temperatury 275–425°C.

Aktywność katalizatora żelazowego można zwiększyć przez strukturalną modyfikację tlenku żelaza innymi metalami. Z publikacji A. Stahl et al. (*Catalysts* 7(71) (2017) 1–12) znany jest katalizator kompozytowy $\text{Fe}_{0,5}\text{W}\text{CeO}_x$, uzyskany metodą zol-żel. W jego obecności stwierdzono ponad 95% redukcję NO_x w modelowej mieszaninie gazów, w zakresie temperatury 250–500°C (stwierdzono synergiczne oddziaływanie pomiędzy trzema jonami metali: żelaza, wolframu i ceru).

Zbliżoną aktywnością, lecz w węższym zakresie temperatury, charakteryzują się również inne katalizatory kompozytowe: $\text{Fe}_x\text{TiO}_y\text{-TiSO}_4$ (>95% stopień redukcji tlenków azotu w zakresie temperatury 220–350°C, ~94% selektywność w kierunku N_2 w temperaturze 225–400°C, F. Liu et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 96 (2010) 408–420) oraz $\text{Ti}(7,5\%\text{wag.})\text{-Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}_z$ (L. Xu et al. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 63 (2018) 391–404). Dla katalizatora $\text{Ti}(7,5\%\text{wag.})\text{-Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}_z$ uzyskano ~100% stopień redukcji NO_x w zakresie temperatury 250–375°C i >90% w temperaturze 225–400°C.

Znany jest również z publikacji K. Zhao et al. (*Applied Surface Science*, 445 (2018) 454–461) katalizator $\text{Fe}_{0,2}\text{W}_{0,2}\text{Ti}(\text{U}_{0,03})$ modyfikowany mocznikiem jako prekursorem porowatości, który otrzymano metodą one-pot zol-żel. Żel prekursora tlenku tytanu mieszano z wodno-alkoholowym roztworem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ oraz środkiem porotwórczym, po czym prekursor katalizatora suszono przez 12 godzin w temperaturze 80°C i kalcynowano przez 5 godzin w temperaturze 500°C. W obecności tego katalizatora stwierdzono ponad 95% stopień redukcji NO_x w zakresie temperatury 240–420°C.

Z literatury naukowej znanych jest jedynie kilka rodzajów katalizatorów, zawierających w swym składzie zarówno tlenek żelaza (Fe_2O_3) jak również tlenek wanadu (V_2O_5).

Z publikacji L. Scill et al. (*Catalysis Communications* 56(2014) 110–114), znany jest katalizator V_2O_5 (0,17% wag.)/ Fe_2O_3 (0,03% wag.)/ TiO_2 , który otrzymano metodą zol-żel. Tlenek żelaza wprowadzano do niego na 3 sposoby: na etapie tworzenia żelu lub przez impregnację prekursora katalizatora lub katalizatora V_2O_5 (0,17% wag.)/ TiO_2 wodnym roztworem azotanu żelaza. Okazało się, że wprowadzenie tlenku żelaza do katalizatora wanadowego (zwłaszcza na etapie tworzenia żelu lub przed kalcynacją prekursora katalizatora) prowadzi do zwiększenia jego powierzchni właściwej, zwiększenia liczby powierzchniowych centrów kwasowych, poprawy właściwości redoks katalizatora oraz obniżenia stopnia krystaliczności fazy V_2O_5 i wzrostu stopnia jej dyspersji na powierzchni nośnika. Pomimo korzystnego wpływu na właściwości teksturalne i powierzchniowe katalizatora wanadowego, obecność tlenku żelaza nie przyczynia się do zwiększenia jego aktywności, a wręcz prowadzi do jej nieznacznego obniżenia (w temperaturze 200–220°C, stosowanej w jednostkach SCR w spalarniach odpadów, uzyskano jedynie 81% stopień konwersji NO_x) w stosunku do komercyjnego katalizatora VWT (90% stopień konwersji NO_x w temperaturze 220°C).

Z publikacji M. H. Kim et al. (*Catalysts*, 8(134) (2018) 1–17) znany jest katalizator Fe_2O_3 (2,73%wag.)/ V_2O_5 (1–5% wag.)/ WO_3 (10% wag.)/ TiO_2 , o składzie odpowiadającym komercyjnemu katalizatorowi VWT, domieszkowanemu tlenkiem żelaza. Otrzymano go na drodze impregnacji nośnika (10% wag. WO_3/TiO_2) wodnym roztworem NH_4VO_3 z dodatkiem kwasu szczawiowego, a następnie

wodnym roztworem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz kalcynacji prekursora katalizatora w temperaturze 500°C . Wprowadzenie tlenku żelaza miało na celu ograniczenie powstawania ubocznego produktu N_2O w wyniku nieselektywnej reakcji utleniania amoniaku, zachodzącej w obecności katalizatora VWT w temperaturze $>400^\circ\text{C}$. Większa selektywność katalizatora $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ jest związana z silnymi oddziaływaniami elektronowymi pomiędzy jonami Fe^{3+} i V^{5+} oraz z ograniczoną zdolnością utleniającą tlenku wanadu, wchodzącego w skład centrów V-O-Fe. Tego typu centra odgrywają istotną rolę w redukcji N_2O (powstającego w temperaturze $>350^\circ\text{C}$), zgodnie z reakcją (4). Obecność tlenku żelaza w katalizatorze wanadowym z jednej strony pozwala na obniżenie zawartości N_2O w strumieniu oczyszczonego gazu w stosunku do komercyjnego katalizatora VWT, lecz z drugiej prowadzi do obniżenia uzyskiwanego na nim stopnia konwersji NO_x w wyższej temperaturze procesu ($>400^\circ\text{C}$), ze względu na większy udział w procesie SCR niepożądanych reakcji utleniania NH_3 do NO . W temperaturze 450°C , maksymalna konwersja NO_x na katalizatorze $\text{Fe}_2\text{O}_3(2,73\% \text{ wag.})\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ wynosiła 80%, natomiast na katalizatorze VWT tak niski poziom konwersji uzyskano dopiero w temperaturze 480°C .

Alternatywnym rozwiązaniem do opisanego powyżej, znanym z publikacji S. Yang et al. (Catalysis Science & Technology, 1, (2013) 161–168), jest wprowadzenie tlenku Fe_2O_3 w miejsce WO_3 do katalizatora nośnikowego $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$. Działanie to miało na celu zwiększenie selektywności katalizatora w kierunku N_2 oraz obniżenie jego ceny. Proces deNO_x na katalizatorze $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ będzie głównie na centrach Fe^{3+} według mechanizmu Eley-Rideala (pomiędzy zaadsorbowanymi na powierzchni katalizatora cząsteczkami NH_3 i cząsteczkami NO z fazy gazowej). Centra V^{5+} , obecne na powierzchni katalizatora $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, biorą udział w regeneracji centrów Fe^{3+} , polegającej na szybkim transferze elektronu od centrów V^{5+} do Fe^{2+} . Część cząsteczek amoniaku, zaadsorbowanych na powierzchni katalizatora, które nie zostały aktywowane przez centra Fe^{3+} , może ulec aktywacji na centrach powierzchniowych V^{5+} . Katalizator V_2O_5 (2% wag.)/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ charakteryzuje się wysoką aktywnością i selektywnością w procesie SCR- NH_3 w zakresie temperatury $300\text{--}450^\circ\text{C}$ oraz jest odporny na inhibujące działanie wody, obecnej w strumieniu gazu. W związku z tym, jest on obiecującą i tańszą alternatywą dla klasycznego katalizatora deNO_x (SCR- NH_3), opartego na tlenku wanadu.

Wyniki badań, opisane w literaturze naukowej i patentowej, wskazują na korzystny synergiczny wpływ pomiędzy fazami V_2O_5 i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, skutkujący wysoką aktywnością i selektywnością katalizatora w procesie deNO_x (ograniczenie tworzenia N_2O na katalizatorze wanadowym dzięki obecności tlenku żelaza). Najkorzystniejszym rozwiązaniem jest zastosowanie tlenku Fe_2O_3 jako nośnika fazy o większej aktywności lub jako fazy pośredniej pomiędzy V_2O_5 i nośnikiem (np. $\text{WO}_x/\text{Fe}_2\text{O}_3$, opis pat. CN103170346A (2013), $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, Catalysis Science & Technology, 1, (2013) 161–168). Równoczesne wprowadzenie na nośnik tlenków Fe_2O_3 i V_2O_5 (Catalysis Communications 56(2014) 110–114) lub naniesienie Fe_2O_3 na powierzchnię V_2O_5 (Catalysts, 8(134) (2018) 1–17) może bowiem prowadzić do uzyskania katalizatora o niższej aktywności w stosunku do komercyjnego katalizatora wanadowego. Opisane powyżej katalizatory wanadowo-żelazowe zostały przetestowane jedynie w strumieniu modelowej mieszaniny gazów, co najprawdopodobniej leży u podstaw braku opracowania komercyjnego katalizatora, zawierającego w swym składzie obie fazy aktywne Fe_2O_3 i V_2O_5 .

Wadą opisanych powyżej katalizatorów nośnikowych jest wysoki koszt TiO_2 . Tańszym rozwiązaniem jest osadzenie Fe_2O_3 na nośniku Al_2O_3 , który podobnie jak TiO_2 , charakteryzuje się obecnością na powierzchni centrów kwasowych, istotnych dla procesu deNO_x . Wprowadzenie na powierzchnię tlenku glinu niewielkiej ilości tlenku żelaza (2,6% mol.) metodą impregnacji, poszerza zakres temperatury pracy katalizatora żelazowego jedynie do ok. 330°C ($>330^\circ\text{C}$ na nośniku Al_2O_3 może zachodzić proces utleniania NH_3 do NO). Zakres ten można zwiększyć, impregnując nośnik większą ilością prekursora fazy Fe_2O_3 , lecz odbywa się to kosztem obniżenia efektywności katalizatora żelazowego w procesie selektywnej redukcji NO_x (Chem. Eng. Technol., 30(10), (2007) 1440–1444).

UJAWNIE WYNALAZKU

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do selektywnej redukcji NO_x , w szczególności amoniakiem w gazach resztkowych z instalacji kwasu azotowego i sposób jego wytwarzania.

Katalizator wg wynalazku charakteryzuje się tym, że prekursor nośnika katalizatora jest złożonym hydroksytlenkiem żelazowo-glinowym, w którym stosunek molowy Fe/Al mieści się w zakresie od 1,5 do 3,0, korzystnie od 1,6 do 2,0, a finalny katalizator zawiera tlenek wanadu V_2O_5 , którego stężenie mieści się w zakresie od 1 do 10% wag. i ewentualnie tlenek lantanu La_2O_3 o stężeniu w zakresie od 0,1 do 5% wag., korzystnie w zakresie od 1 do 3% wag.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania katalizatora do selektywnej redukcji NO_x amoniakiem, który polega na tym, że z roztworu zawierającego co najmniej jeden glinian i co najmniej jedną rozpuszczalną w wodzie sól żelaza(II) wytrąca się złożony hydroksytlenek żelazowo-glinowy stanowiący prekursor nośnika, który poddaje się kolejno starzeniu w roztworze macierzystym, filtracji, przemyciu wodą zdemineralizowaną, suszeniu, formowaniu w kształtki i kalcynacji kształtek, po czym uzyskany nośnik tlenkowy ewentualnie impregnuje się wodnym roztworem azotanu lantanu, suszy, kalcynuje a następnie impregnuje wodnym roztworem metawanadanu amonu, suszy, kalcynuje i ewentualnie powtarza się operacje impregnacji, suszenia i kalcynacji w wyniku czego uzyskuje się katalizator.

Korzystne jest, do wytrącania prekursora nośnika, użycie rozpuszczalnych soli żelaza(II) i wodnego roztworu glinianu sodu i/lub amonu i/lub potasu, podgrzanych do temperatury 60–75°C i utrzymywanie pH powstającej zawiesiny w przedziale 9–13, poprzez dodatek wodorotlenku sodu.

Korzystne jest zastosowanie jako rozpuszczalnej soli żelaza(II) siarczanu i/lub azotanu.

Korzystne jest także, gdy otrzymany w wyniku strącania osad poddaje się procesowi starzenia przez min. 1 godz., po czym odfiltrowuje i otrzymany placek filtracyjny kilkukrotnie przemycia się wodą zdemineralizowaną do uzyskania przewodnictwa elektrolitycznego odcieku poniżej 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a następnie formuje w kształtki, suszy w temperaturze 100–105°C i kalcynuje w temperaturze w zakresie 400–500°C przez minimum 2 godziny. Otrzymane kształtki nośnika ewentualnie impregnuje się przez min. 30 minut wodnym roztworem azotanu lantanu o stężeniu do 180 g La/dm^3 w temperaturze 20–45°C, a następnie suszy w temperaturze 80–120°C i kalcynuje w temperaturze 450–550°C przez minimum 2 godziny, a następnie impregnuje przez min. 30 minut roztworem metawanadanu amonu o stężeniu do 81 g V/dm^3 w temperaturze 40–75°C, suszy przez minimum 2 godziny w temperaturze 80–120°C, po czym kalcynuje w temperaturze 450–550°C przez minimum 3 godziny.

Korzystne jest prowadzenie impregnacji roztworem wodnym soli wanadu z dodatkiem kwasu szczawiowego (ze względu na ograniczoną rozpuszczalność metawanadanu amonu w wodzie), w którym stosunek molowy kwasu szczawiowego do metawanadanu amonu mieści się w zakresie 0,1–5.

Nieoczekiwanie okazało się, że obok znanego pozytywnego wpływu tlenku żelaza na selektywność reakcji redukcji NO_x amoniakiem oraz znanej możliwości zastosowania nośnika w postaci tlenku glinu, sposób wytworzenia katalizatora do redukcji NO_x , polegający na wprowadzeniu fazy aktywnej w postaci tlenku wanadu (V_2O_5) na drodze impregnacji nośnika, otrzymanego metodą współstrącania hydroksytlenków żelaza i glinu przy zachowanej proporcji Fe/Al , oraz właściwa temperatura kalcynacji prekursora nośnika i prekursora katalizatora pozwalają na otrzymanie katalizatora o wysokiej aktywności i selektywności, a dodatkowo wprowadzenie tlenku lantanu poprzez impregnację nośnika $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, przed osadzeniem na jego powierzchni tlenku wanadu, przyczynia się do poprawy selektywności (ograniczenie tworzenia produktu ubocznego N_2O) oraz stabilności katalizatora (stabilizacja wanadu na powierzchni nośnika).

Charakterystyka fizykochemiczna przy zastosowaniu analizy XPS wykazała, że dominującą fazą tlenku wanadu w katalizatorze jest V_2O_5 . W wyniku prowadzonych badań stwierdzono, że katalizator otrzymany w sposób będący przedmiotem 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, w temperaturze 250–450°C. Przeprowadzone badania aktywności katalizatora wykazały, że cała ilość wprowadzanego amoniaku zużywana jest do redukcji NO_x , a końcowy stopień konwersji wynosi 79–95%, w zależności od natężenia przepływu gazów resztkowych.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady.

Przykład 1

Do naczynia o objętości 2 dm^3 wprowadzono 0,25 dm^3 wody zdemineralizowanej, podgrzanej do temperatury 70°C i przy intensywnym mieszaniu równocześnie wprowadzono 0,5 dm^3 roztworu siarczanu żelaza(II) o stężeniu 30 g Fe/dm^3 i 0,5 dm^3 glinianu sodu (NaAlO_2) o stężeniu 10 g Al/dm^3 , utrzymując stałą temperaturę w zakresie 70–75°C. Następnie wprowadzano roztwór NaOH o stężeniu 40% wag. do momentu uzyskania $\text{pH}=12$. Całość mieszano przez 90 min, po czym otrzymany osad odfiltrowano oraz przemycano wodą zdemineralizowaną do uzyskania przewodnictwa elektrolitycznego odcieku na poziomie 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$ oraz wysuszono w temperaturze 105°C. Wysuszony osad rozdrobniono do frakcji < 0,5 mm, a następnie dodano wodę w takiej ilości, by otrzymać plastyczną masę (o wilgotności w zakresie 20–30% wag.), którą formowano w kształtki. Otrzymane kształtki nośnika suszono i kalcynowano przez 3 godz. w temperaturze 400°C.

Roztwór o stężeniu $16,2 \text{ g V/dm}^3$, uzyskany wskutek rozpuszczenia $1,3 \text{ g}$ metawanadanu amonu i uzupełnienia do obj. 35 ml wodą zdemineralizowaną podgrzaną do temperatury 80°C , wprowadzono do zbiornika, w którym umieszczono 100 g kształtek nośnika. Całość termostatowano w temperaturze 80°C przez 60 min , po czym kształtki odseparowano, wysuszono w temperaturze 120°C , schłodzono do 30°C , a następnie kalcynowano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 4 godz. Otrzymany niniejszym sposobem finalny katalizator zawierał 1% wag. V_2O_5 .

Aktywność katalizatora (V_2O_5 1% wag.)/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), zbadano w laboratoryjnym reaktorze przepływowym ze złożem stacjonarnym, podłączonym na boczniku do rurociągu gazów resztkowych, pochodzących z instalacji kwasu azotowego. W reaktorze umieszczono próbkę katalizatora o masie 37 g , uformowanego w wytłoczki. Skład gazów resztkowych, kierowanych do oczyszczania z NO_x , był następujący: 2900 ppm NO_x , $520 \text{ ppm N}_2\text{O}$, $2,5\%$ obj. O_2 , $1\text{--}2\%$ obj. H_2O . Szybkość przepływu gazu przez złożę katalizatora wynosiła $0,61 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Do strumienia tego gazu, przed jego wlotem na złożę katalizatora V/Fe-Al , wprowadzono gazowy amoniak w ilości, odpowiadającej stosunkowi molowemu $\text{NH}_3/\text{NO}_x \geq 0,9$.

W obecności katalizatora, uzyskanego zgodnie z przykładem 1 (V_2O_5 (1% wag.)/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), przy temperaturze pracy katalizatora w zakresie $250\text{--}400^\circ\text{C}$ uzyskano stopień redukcji NO_x na poziomie $79\text{--}90\%$.

Przykład 2

Nośnik katalizatora otrzymano analogicznie jak w przykładzie 1. Roztwór do impregnacji nośnika otrzymano poprzez rozpuszczenie $2,62 \text{ g}$ metawanadanu amonu i $5,77 \text{ g}$ kwasu szczawiowego w $28,5 \text{ ml}$ wody zdemineralizowanej w temperaturze 65°C , a następnie uzupełnienie całości wodą zdemineralizowaną do obj. 35 ml . Impregnację nośnika roztworem o stężeniu $32,6 \text{ g V/dm}^3$ prowadzono w temperaturze 65°C przez 60 min , po czym kształtki odseparowano, suszono w temperaturze 120°C , schłodzono, a następnie kalcynowano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 4 godz. , po czym 2-krotnie powtarzano impregnację roztworem metawanadanu amonu, sporządzonym jak poprzednio przy zastosowaniu tych samych warunków impregnacji, a następnie suszono i kalcynowano między impregnacjami. Otrzymany niniejszym sposobem finalny katalizator zawierał 6% wag. V_2O_5 .

Aktywność katalizatora (V_2O_5 (6% wag.)/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), zbadano w laboratoryjnym reaktorze przepływowym ze złożem stacjonarnym, podłączonym na boczniku do rurociągu gazów resztkowych, pochodzących z instalacji kwasu azotowego. W reaktorze umieszczono próbkę katalizatora o masie 38 g , uformowanego w wytłoczki. Skład gazów resztkowych, kierowanych do oczyszczania z NO_x , był następujący: 1800 ppm NO_x , $540 \text{ ppm N}_2\text{O}$, $2,2\%$ obj. O_2 , $1\text{--}2\%$ obj. H_2O . Szybkość przepływu gazu przez złożę katalizatora wynosiła $0,61 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Do strumienia tego gazu, przed jego wlotem na złożę katalizatora V/Fe-Al , wprowadzono gazowy amoniak w ilości, odpowiadającej stosunkowi molowemu $\text{NH}_3/\text{NO}_x \geq 0,9$.

W obecności katalizatora, uzyskanego zgodnie z przykładem 2 (V_2O_5 (6% wag.)/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), przy temperaturze pracy katalizatora w zakresie $250\text{--}400^\circ\text{C}$ uzyskano stopień redukcji NO_x na poziomie $87\text{--}95\%$.

Przykład 3

Nośnik katalizatora otrzymany analogicznie jak w przykładzie 1, impregnowano roztworem $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o stężeniu 82 g La/dm^3 . Otrzymany prekursor katalizatora suszono i kalcynowano w temperaturze 500°C przez 3 godziny po czym impregnowano roztworem o stężeniu $24,6 \text{ g V/dm}^3$ otrzymanym poprzez rozpuszczenie $1,98 \text{ g}$ metawanadanu amonu oraz $4,36 \text{ g}$ kwasu szczawiowego w $28,5 \text{ ml}$ wody zdemineralizowanej i uzupełnienie wodą zdemineralizowaną do objętości 35 ml . Następnie termostatowano w temperaturze 75°C przez 40 min . Po upływie 40 min kształtki odseparowano, suszono w temperaturze 120°C , a następnie kalcynowano w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C przez 4 godz. , po czym powtarzano impregnację roztworem metawanadanu amonu, sporządzonym jak poprzednio przy zastosowaniu tych samych warunków impregnacji, następnie suszono i kalcynowano. Otrzymany niniejszym sposobem finalny katalizator zawierał 2% wag. La_2O_3 oraz $2,9\%$ wag. V_2O_5 .

Aktywność katalizatora (V_2O_5 ($2,9\%$ wag.) + La_2O_3 (2% wag.)/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), zbadano w laboratoryjnym reaktorze przepływowym ze złożem stacjonarnym, podłączonym na boczniku do rurociągu gazów resztkowych, pochodzących z instalacji kwasu azotowego. W reaktorze umieszczono próbkę katalizatora o masie 37 g , uformowanego w wytłoczki. Skład gazów resztkowych, kierowanych do oczyszczania z NO_x , był następujący: $960\text{--}1060 \text{ ppm NO}_x$, $545\text{--}555 \text{ ppm N}_2\text{O}$, $2,3\text{--}2,7\%$ obj. O_2 , $2,5\text{--}3,1\%$ obj.

H₂O. Szybkość przepływu gazu przez złożę katalizatora wynosiła 0,61 Nm³/h. Do strumienia tego gazu, przed jego wlotem na złożę katalizatora, wprowadzono gazowy amoniak w ilości, odpowiadającej stosunkowi molowemu NH₃/NO_x ≥ 0,9.

W obecności katalizatora, uzyskanego zgodnie z przykładem 3 (V₂O₅(2,9% wag.)+La₂O₃(2% wag.)Fe₂O₃-Al₂O₃), przy temperaturze pracy katalizatora w zakresie 250–450°C uzyskano stopień redukcji NO_x na poziomie 88–93.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator do selektywnej redukcji NO_x amoniakiem **znamienny tym**, że prekursor nośnika katalizatora jest złożonym hydroksytlenkiem żelazowo-glinowym, w którym stosunek molowy Fe/Al mieści się w zakresie od 1,5 do 3,0, korzystnie od 1,6 do 2,0, a finalny katalizator zawiera tlenek wanadu V₂O₅, którego stężenie mieści się w zakresie 1–10% wag. i ewentualnie tlenek lantanu La₂O₃ o stężeniu w zakresie od 0,1 do 5% wag., korzystnie w zakresie od 1 do 3% wag.
2. Sposób otrzymywania katalizatora do selektywnej redukcji NO_x amoniakiem **znamienny tym**, że z roztworu zawierającego co najmniej jeden glinian i co najmniej jedną rozpuszczalną w wodzie sól żelaza(II) wytrąca się złożony hydroksytlenek żelazowo-glinowy stanowiący prekursor nośnika, który poddaje się kolejno starzeniu w roztworze macierzystym, filtracji, przemywaniu wodą zdemineralizowaną, suszeniu, formowaniu w kształtki i kalcynacji kształtek, po czym uzyskany nośnik tlenkowy ewentualnie impregnuje się wodnym roztworem azotanu lantanu, suszy, kalcynuje a następnie impregnuje wodnym roztworem metawanadanu amonu, suszy, kalcynuje i ewentualnie powtarza się operacje impregnacji, suszenia i kalcynacji w wyniku czego uzyskuje się katalizator.
3. Sposób według zastrzeżenia 2 **znamienny tym**, że wytrącanie prekursora nośnika prowadzi się poprzez dozowanie wodnego roztworu glinianu sodu i/lub amonu i/lub potasu do wodnego roztworu rozpuszczalnej soli żelaza(II), podgrzanych do temperatury w zakresie od 40 do 90°C, korzystnie 60–75°C, oraz dozowanie wodnego roztworu wodorotlenku sodu w taki sposób, aby pH zawiesiny powstającej wskutek reakcji chemicznej pomiędzy składnikami roztworów mieściło się w zakresie od 9 do 13, a następnie starzenie zawiesiny przez nie mniej niż 1 godz.
4. Sposób otrzymywania katalizatora według zastrzeżenia 3 **znamienny tym**, że jako rozpuszczalną sól żelaza(II) stosuje się siarczan i/lub azotan.
5. Sposób według zastrzeżenia 2 **znamienny tym**, że filtrację i przemywanie osadu stanowiącego prekursor nośnika prowadzi się przy użyciu wody zdemineralizowanej lub wody destylowanej do uzyskania przewodnictwa elektrolitycznego odcieku poniżej 500 μS/cm.
6. Sposób według zastrzeżenia 2 **znamienny tym**, że kalcynację prekursora nośnika prowadzi się w temperaturze w zakresie 300–900°C, korzystnie 400–500°C przez min. 2 godziny.
7. Sposób według zastrzeżenia 2 **znamienny tym**, że kształtki nośnika ewentualnie impregnuje się nie krócej niż 30 minut wodnym roztworem azotanu lantanu o stężeniu do 180 g La/dm³ w temperaturze w zakresie 20–45°C, a następnie suszy w temperaturze 80–120°C i kalcynuje w temperaturze 450–550°C przez minimum 2 godziny, po czym impregnuje przez min. 30 min roztworem metawanadanu amonu o stężeniu do 81 g V/dm³, w temperaturze w zakresie 25–95°C, korzystnie w zakresie 40–75°C, a następnie suszy przez minimum 2 godziny w temperaturze w zakresie 80–120°C, po czym kalcynuje w temperaturze 450–550°C przez minimum 3 godziny.
8. Sposób według zastrz. 2 albo 7 **znamienny tym**, że roztwór impregnacyjny soli wanadu przygotowuje się z użyciem kwasu szczawiowego, przy stosunku molowym kwasu szczawiowego do metawanadanu amonu w zakresie od 0,1–5.