

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237044**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **411562**

(22) Data zgłoszenia: **13.03.2015**

(51) Int. Cl.

B01D 53/86 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

B01J 23/06 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

(54) **Nośnikowy katalizator do redukcji emisji tlenu azotu(I) z instalacji kwasu azotowego
oraz sposób jego wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

26.09.2016 BUP 20/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

08.03.2021 WUP 05/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARCIN WILK, Puławy, PL
MAREK INGER, Puławy, PL
MONIKA RUSZAK, Kraków, PL
MAGDALENA SARAMOK, Klikawa, PL
PAWEŁ KOWALIK, Puławy, PL
KATARZYNA ANTONIAK-JURAK, Puławy, PL
ZBIGNIEW SOJKA, Kraków, PL
ANDRZEJ KOTARBA, Kraków, PL
GABRIELA GRZYBEK, Kraków, PL
PAWEŁ STELMACHOWSKI, Kraków, PL
SYLWIA GUDYKA, Rzeszów, PL
PAULINA INDYKA, Prądnik-Korzkiewski, PL**

PL 237044 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nośnikowy katalizator do redukcji emisji tlenku azotu(I) z instalacji kwasu azotowego oraz innych źródeł gazów emitowanych do atmosfery oraz sposób jego wytwarzania.

Tlenek azotu(I) jest niepożądanym produktem ubocznym, który powstaje m.in. w instalacjach kwasu azotowego, w reakcji katalitycznego utleniania amoniaku, w procesie utleniania związków organicznych, podczas spalania paliw kopalnych i odpadów. Gaz ten nie ulega żadnym reakcjom w całym konwencjonalnym ciągu technologicznym i w konsekwencji jest emitowany do atmosfery z gazami resztkowymi.

Najefektywniejszymi technologiami usuwania tlenku azotu(I) w instalacjach kwasu azotowego są procesy katalitycznego rozkładu tlenku azotu(I) ze strumienia gazów nitrozowych w utleniaczu amoniaku (w temperaturze: 750–940°C) i w strumieniu gazów resztkowych (w temperaturze: 200–450°C).

Katalizatory lub/i sposoby wytwarzania katalizatorów do rozkładu tlenku azotu(I) są przedmiotem wielu patentów. Część z nich przeznaczona jest do usuwania tlenku azotu(I) ze strumienia gazów nitrozowych w utleniaczu amoniaku: np. opisy patentowe WO04096702A2 (*Johnson Matthey*), WO09955621 i WO0023176 (*BASF*), WO0202230 (*Yara*), WO0013789 (*Hermsdorfer Institut*), WO009907638 (*Steinmueler*), WO9964139 (*Grande Paroisse*), DE102004024026A1 (*Heraeus*), PL206340 i PL20766 (*INS*). Katalizatory opisane w powyższych patentach nie znajdują zastosowania w procesie usuwania tlenku azotu(I) ze strumienia gazów resztkowych, głównie ze względu na zbyt niską temperaturę tych gazów. Podgrzanie gazów resztkowych do temperatury powyżej 750°C generuje problemy techniczne i wysokie koszty. Dlatego konieczne jest zastosowanie katalizatorów działających efektywnie w temperaturze poniżej 450°C.

Zasadniczym atutem zastosowania procesu usuwania tlenku azotu(I) ze strumienia gazów resztkowych jest zupełny brak ingerencji w operacje jednostkowe ciągu produkcyjnego. Dodatkowo łagodniejsze warunki pracy katalizatora zapewniają dłuższy czas jego eksploatacji w porównaniu z procesem wysokotemperaturowym. W przypadku, gdy usuwanie tlenku azotu(I) odbywa się na drodze bezpośredniego rozkładu (bez użycia reduktorów), jedynymi produktami rozkładu są azot i tlen, będące składnikami powietrza. Głównym problemem technologicznym jest opracowanie odpowiednio aktywnych układów katalitycznych, mogących pracować w rzeczywistych warunkach procesowych w stosunkowo niskiej temperaturze w obecności innych składników gazów resztkowych (NO_x , O_2 i H_2O).

Znane są z opisów patentowych US 7485276 B2, WO 2001051182 A1, WO 2000048715 A1 i WO 201051181 A1 metody jednoczesnego usuwania tlenku azotu(I) i NO_x z gazów resztkowych z instalacji kwasu azotowego. Proces oczyszczania strumienia gazu z ww. tlenków odbywa się dwustopniowo, w jednym dwustrefowym reaktorze lub w dwóch oddzielnych reaktorach, w temperaturze 350–550°C (temperatura reakcji zależy m.in. od rodzaju katalizatora) z udziałem reduktorów (amoniak, metan, LPG – *Liquefied Petroleum Gas*) oraz katalizatorów opartych na zeolitach (ZSM-5, MFI, MOR, FER, BEA) modyfikowanych jonami żelaza.

W literaturze patentowej wyodrębnić można zasadnicze grupy katalizatorów: zeolitowe, nośnikowe, tlenkowe oraz mieszane. Z przeglądu stanu techniki w literaturze naukowej i z doniesień patentowych wynika, że duża część katalizatorów, przeznaczonych do niskotemperaturowego rozkładu tlenku azotu(I), jest oparta na zeolitach modyfikowanych jonami różnych metali. Opis patentowy US 7901648 B2 dotyczy zeolitów FER, BEA, MFI modyfikowanych metalami szlachetnymi: Rh, Ru, Ag, Os lub Ir oraz przejściowymi: Cr, Fe, Co, Ni lub Cu (np. Co-Rh-FER, Fe-Rh-FER, Fe-Ru-MOR, Fe-Rh-BEA, Fe-Ru-ZSM-5). Zostały one przetestowane w warunkach zbliżonych do rzeczywistych w temperaturze 300–600°C.

Z opisów patentowych US 2006/0088469 A1 i RU 2297278 C2 znane są również katalizatory zeolitowe (np. MFI, BEA) domieszkowane żelazem i jednym lub więcej metalami przejściowymi: Cu, Co, Ni, Mn, Cr, w obecności których w warunkach pilotowych stwierdzono 88–100% konwersję tlenku azotu(I) w temperaturze 350–370°C. Katalizatory tego typu mogą być również наносzone na monolit kordierytowy, czego przykładem jest przedstawiony w opisie patentowym US 2006/0088469 A1 układ $\text{Co}[\text{Fe}-\text{Al}]\text{MFI}$ na nośniku $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$.

Temperaturę konwersji tlenku azotu(I) w obecności modyfikowanego żelazem lub kobaltom katalizatora zeolitowego (np. Fe-ZSM-5, Co-ZSM-5) można obniżyć stosując dodatkowo czynnik redukujący,

np. amoniak, metan, propan lub LPG, co zostało opisane w opisie patentowym WO 1999049954. Jednakże zastosowanie reduktora przyczynia się do zwiększenia emisji CO₂ (główny gaz cieplarniany).

Nośnikowy układ katalityczny znany z opisu patentowego WO 2011036320, złożony z rodu i tlenku ceru modyfikowanego jednym lub więcej metalem z grupy Pr, La, Zr, Y, Th lub Sm, naniesiony na monolityczny nośnik γ -Al₂O₃ (np. 0,2% wag. Rh/49,9% wag. Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_x/49,9% wag. γ -Al₂O₃ (x < 2)) jest aktywny w temperaturze niższej niż 525°C. Może on być zastosowany w procesie rozkładu tlenku azotu(I) w strumieniu gazów reszkowych z instalacji kwasu azotowego oraz w gazach spalinyowych w silnikach Diesla.

Opis patentowy US 6846471 opisuje serię katalizatorów, których fazę aktywną stanowi rod lub rod z domieszką innych metali (Mg, Zn, Fe, Ni) na nośniku Al₂O₃ mogącym zawierać dodatkowo Mg, Zn, Fe, Ni lub Mn.

Opisy patentowe US 6379640 B1 i WO 199315824 dotyczą bimetalicznych katalizatorów nośnikowych, np.: Fe-(Co, Ni, Rh, Pa, Ir, Pt, Mn, La lub Ce)/ZrO₂, przeznaczonych do rozkładu N₂O w zakresie temperatur 400–650°C oraz NiO-Co₃O₄/ZrO₂ aktywny w temperaturze 280–400°C.

Wśród wszystkich ww. układów katalitycznych, przeznaczonych do niskotemperaturowego rozkładu tlenku azotu(I), szczególnie interesujące ze względu na swoje właściwości, aktywność i dużą stabilność są katalizatory zawierające w swym składzie tlenek kobaltu o strukturze spinelu. Potwierdzeniem tego mogą być liczne patenty, w tym: katalizator na bazie tlenku kobaltu o strukturze spinelu promowany cezem (593DEL2007), dwufazowy katalizator, składający się z przynajmniej jednego tlenkowego związku kobaltu oraz tlenku magnezu (US 6890499 B2), dwufazowy katalizator na bazie spinelu kobaltowego, o wzorze Co₃O₄-La_{1-x}Cu_xCoO₃ (DE 19700490 A1).

Z literatury naukowej znane są również liczne opisy różnych grup katalizatorów, które badano w reakcji rozkładu tlenku azotu(I). Przykładem takich katalizatorów, badanych w ostatnich latach są: katalizator zeolitowy Fe-Beta/(mezo-SiO₂), M. Rutkowska et al. *Appl Catal. B*, 146 (2014), modyfikowany katalizator zeolitowy Fe-Beta-80°C, R. Lu et al. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, 9 (2014), heksaferryt Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂, B. Ul-Ain et al. *Chin. J. Catal.*, 34 (2013), wielometaliczny katalizator 0.25%Rh/50%Ce_{0,9}Pr_{0,1}O₂/ γ -Al₂O₃, M. Inger et al., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 88 (2013), CuO/CeO₂, M. Zabilskiy et al., *Appl. Catal. B*, 163 (2015), katalizatory nośnikowe składające się z rutenu osadzonego na glinie piankowej, Y. Zhang et al., *J. Mol. Catal.*, 48(4) (2014), nośnikowy katalizator zeolitowy Co/H β , X. Xiang-Yang et al., *J. Fuel Chem. Technol.*, 42 (2014), katalizator tlenkowy Ce_xBa_xNi₉, F. Zhang, *Chem. Eng. J.*, 256 (2014), nośnikowy katalizator składający się ze złota na nośniku o strukturze spinelu, D. Zhe et al., *J. Fuel Chem. Technol.*, 41(10) (2013).

Wiele uwagi poświęca się w literaturze katalizatorom tlenkowym, zawierającym w swoim składzie tlenek kobaltu. Znany jest z publikacji Y. Liang et al. *Catal. Commun.* 4 (2003), Y. Liang et al. *Appl. Catal. B*, 45 (2003), N. Russo et al., *Catal. Today*, 119 (2007), J. Zhang et al., *J. Envir. Sci.*, 26 (2014), B. M. Abu-Zied et al., *Chin. J. Catal.*, 35 (2014), pozytywny wpływ modyfikacji strukturalnej na aktywność katalizatora opartego na spinelu kobaltowym. Również znany jest F. Zasada et al. *Catal. Lett.* 127 (2008), K. Karásková et al. *Chem. Eng. J.* 160 (2010), L. Obalová et al. *Appl. Catal. B*, 90 (2009), G. Maniak et al., *Appl. Catal. B*, 136–137 (2013), L. Obalová et al., *Appl. Catal. A*, 462–463 (2013) pozytywny wpływ modyfikacji powierzchniowej odpowiednią ilością metali alkalicznych na aktywność katalizatora. Wprowadzenie do struktury spinelu jonów innych metali, modyfikuje także wielkość powierzchni właściwej układu katalitycznego oraz właściwości redoksove centrów kobaltowych przez zmianę właściwości elektronowych powierzchni katalizatora, co opisano w publikacji P. Stelmachowski et al., *Appl. Catal. B*, 146, 105–111 (2014). Znany jest również z publikacji, P. Stelmachowski et al. *Catal. Lett.* 130 (2009); M. Inger et al. *Przem. Chem.* 12 (2009), efekt synergii modyfikacji strukturalnej i powierzchniowej katalizatora i wpływ tych modyfikacji na jego aktywność. W publikacji M. Inger et al., *Catal. Today*, 176 (2011) opisano metodę preparatyki katalizatora w postaci spinelu kobaltowego, modyfikowanego jonami cynku i potasu o optymalnym składzie, który testowano w warunkach rzeczywistych w pilotowej instalacji, M. Inger et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (2014).

Aktywność katalizatora, którego fazę aktywną stanowi spinel kobaltowy w dużym stopniu zależy od metody preparatyki katalizatora. Szczególne istotne są sposób wytworzenia i stabilizacji fazy aktywnej oraz temperatura kalcynacji.

Znane są: katalizator na bazie spinelu kobaltowego domieszkowany jonami niklu i cynku oraz modyfikowany promotorami zwiększającymi aktywność (K i/lub Na) i ułatwiającymi formowanie (Ca i/lub Mg) w ilości 0,01–5% wag. (PL 213796 B1), katalizator kompozytowy składający się z tlen-

ków kobaltu w ilości 25–88,6% wag. i cynku 10,99–60% wag. jako komponentów głównych oraz promotorów w postaci metali alkalicznych w ilości 0,01–5% wag. i grafitu w ilości 0,4–10% wag., (P.393992) otrzymywany zgodnie z metodą opisaną w P.393991. Ponadto fazę aktywną na bazie spinelu kobaltowego osadzono na monolicie kordierytowym, co stanowi przedmiot zgłoszenia patentowego nr P. 409311 (2014).

Celem wynalazku jest nośnikowy katalizator do redukcji emisji tlenku azotu(I) z instalacji kwasu azotowego oraz sposób jego wytwarzania nieposiadający wad katalizatorów omówionych wcześniej, takich jak niska wytrzymałość mechaniczna, wysokie stężenie składnika aktywnego i koszty jego wytwarzania oraz konieczność stosowania reduktorów w temperaturze poniżej 400°C.

Nośnikowy katalizator do redukcji emisji tlenku azotu(I) z instalacji kwasu azotowego, wg wynalazku, charakteryzuje się tym, że zawiera fazę aktywną o strukturze spinelu złożoną z tlenku kobaltu i tlenku cynku w proporcjach masowych 4–8:1, w przeliczeniu na proste tlenki $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{ZnO}$ oraz promotor alkaliczny w postaci tlenku potasu w proporcji masowej 50–120 $\text{Co}_3\text{O}_4:1 \text{ K}_2\text{O}$, naniesione na uformowany nośnik złożony z ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, przy czym ilość fazy aktywnej stanowi 1–25% wag., a korzystnie 5–20% wag. katalizatora).

Sposób wytwarzania nośnikowego katalizatora do redukcji emisji tlenku azotu(I) z instalacji kwasu azotowego polegający na impregnacji nośnika glinowego wodnym roztworem zawierającym sole kobaltu, cynku i potasu, przy czym jako sole stosuje się odpowiednie azotany, a następnie suszeniu, kalcynacji uzyskanego układu, charakteryzuje się tym, że do 1,2–1,5 kg hydroksytlenku glinu stopniowo dodaje się 1 kg wodnego roztworu kwasu azotowego o stężeniu 0,001–0,5% wag., całość miesza się do uzyskania pasty o homogenicznej konsystencji, uzyskaną pastę poddaje się procesowi wytłaczania, a uformowane kształtki suszy się w temperaturze 100–110°C przez minimum 8 godzin, kalcynuje w temperaturze 1200–1600°C przez minimum 4 godziny i studzi do temperatury otoczenia, po czym otrzymane kształtki zawierające $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zanurza się i przetrzymuje przez 1 godzinę w roztworze impregnacyjnym soli kobaltu, cynku i potasu w postaci azotanów o temperaturze 70–95°C o stosunku masowym tych soli wynoszącym odpowiednio 1:0,12–0,17:0,008–0,02, w którym stężenie soli stanowi 40–50% wag., suszy się przez minimum 12 godzin w temperaturze 100–110°C i następnie kalcynuje w temperaturze 450–500°C przez minimum 4 godziny, ewentualnie po ostudzeniu powtarzając jedno lub wielokrotnie operacje impregnacji, suszenia i kalcynacji, w wyniku czego otrzymuje się gotowy produkt.

Korzystnie jako rozpuszczalnik do sporządzenia roztworu impregnacyjnego zawierającego azotany kobaltu, cynku i potasu o stosunku masowym tych składników wynoszącym odpowiednio 1:0,12–0,17:0,008–0,02 stosuje się wodny roztwór etano-1,2- diolu lub propano-1,2,3-triolu w proporcji objętościowej w stosunku do objętości wody 1:1–9.

Nieoczekiwanie okazało się, że obok znanego wcześniej pozytywnego wpływu dotacji spinelu kobaltowego cynkiem i promotorem alkalicznym (w postaci tlenku potasu), wykorzystanie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ jako nośnika katalizatora, sposób wprowadzenia fazy aktywnej na drodze jednoczesnej impregnacji nośnika solami Co, Zn, K, przy użyciu wodnego roztworu etano-1,2-diolu lub propano-1,2,3-triolu, skład i stężenie roztworu impregnacyjnego oraz temperatura kalcynacji mają korzystny wpływ na aktywność katalizatora nośnikowego. Co więcej, efekty te w znacznej mierze mają charakter addytywny, co w rezultacie pozwala na wytworzenie katalizatora nośnikowego o wyższej aktywności od dotychczas znanych. Zatem opisany nośnikowy katalizator posiada oryginalny skład oraz sposób wytwarzania zasadniczo odmienny od sposobu opisanego w zgłoszeniach patentowych P.393991 i P.409311, gdzie katalizator otrzymywano przez współstrącenie prekursora i jego obróbkę termiczną.

Charakterystyka fizykochemiczna przy zastosowaniu metod XRD, spektroskopii Ramana, mikroskopii SEM/TEM, analizy XPS wykazała, że zachowana została struktura spinelu oraz pożądana wysoka dyspersja nanoziaren, a otrzymany katalizator wykazuje wysoką homogeniczność składu i morfologii. Ponadto układ ten charakteryzuje się wysoką, znacząco przewyższającą wymagania, wytrzymałością mechaniczną oraz niższymi kosztami wytwarzania.

W wyniku wykonanych badań stwierdzono, że nośnikowy katalizator przygotowany w sposób będący przedmiotem wynalazku jest aktywny w reakcji rozkładu tlenku azotu(I) ze strumienia gazów o składzie typowym dla gazów resztkowych z instalacji kwasu azotowego oraz innych źródeł, zawierających obok tlenku azotu(I) inne składniki gazowe takie jak: para wodna, inne tlenki azotu (NO , NO_2), tlen, azot, hel, argon, ditlenek węgla w temperaturze 300–500°C i umożliwia efektywną redukcję emisji tlenku azotu(I) zwłaszcza z instalacji kwasu azotowego.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady:

P R Z Y K Ł A D 1

100 g hydroksytlenku glinu umieszczono w zbiorniku zaopatrzonym w wolnoobrotowe mieszadło, a następnie dodawano porcjami wodny roztwór kwasu azotowego o stężeniu 0,008% wag., stale mieszając, do uzyskania plastycznej konsystencji. Tak przygotowaną masę wytłaczano, a uformowane kształtki suszono w temperaturze 105°C przez 12 godzin oraz kalcynowano w temperaturze 1500°C. Po wystudzeniu 80 g otrzymanych kształtek zanurzano i przetrzymano przez 1 godzinę w roztworze impregnacyjnym przygotowanym przez rozpuszczenie 100 g sześciowodnego azotanu(V) kobaltu(II), 17 g sześciowodnego azotanu(V) cynku(II) i 1 g azotanu(V) potasu w takiej ilości wody, że końcowa objętość całości wyniosła 100 ml, podgrzany do temperatury 80°C. Następnie zaimpregnowany nośnik suszono w temperaturze 105°C przez 12 godzin, po czym kalcynowano przez 4 godziny w temperaturze 450°C.

Otrzymany niniejszym sposobem katalizator zawierał 6,5% wag. Co_3O_4 , 1,1% wag. ZnO i 0,2% wag. K_2O . Analiza fazowa metodą dyfraktometru proszkowej wykazała obecność w próbce jedynie fazy spinelowej oraz fazy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. W kontakcie ze strumieniem gazów resztkowych pochodzących z instalacji kwasu azotowego, o składzie 900 ppm NO_x , 700 ppm N_2O , 0,60% objętościowych H_2O , 2,0% objętościowych O_2 , N_2 – reszta, w temperaturze 400°C uzyskano stopień rozkładu tlenku azotu(I) na poziomie 92%.

P R Z Y K Ł A D 2

100 g hydroksytlenku glinu umieszczono w zbiorniku zaopatrzonym w wolnoobrotowe mieszadło, a następnie dodawano porcjami wodny roztwór kwasu azotowego o stężeniu 0,01% wag., stale mieszając, do uzyskania plastycznej konsystencji. Tak przygotowaną masę wytłaczano, a uformowane kształtki suszono w temperaturze 105°C przez 12 godzin po czym kalcynowano w temperaturze 1500°C przez 4 h. Po wystudzeniu, 80 g otrzymanych kształtek zanurzano i przetrzymano przez 1 godzinę w roztworze impregnacyjnym przygotowanym przez rozpuszczenie 100 g sześciowodnego azotanu(V) kobaltu(II), 15,5 g sześciowodnego azotanu(V) cynku(II) i 1 g azotanu(V) potasu w takiej ilości wodnego roztworu propano-1,2,3-triolu o stosunku objętościowym woda/propano-1,2,3-triol równym 6:4, że końcowa objętość całości wyniosła 100 ml, w temperaturze 80°C. Następnie zaimpregnowany nośnik suszono w temperaturze 105°C przez 16 godzin, po czym kalcynowano przez 4 godziny w temperaturze 500°C. Po wystudzeniu otrzymany katalizator ponownie zanurzano na okres 1 godziny w temperaturze 80°C w roztworze przygotowanym w analogiczny sposób jak poprzednio, po czym suszono w temperaturze 105°C przez 16 godzin, a następnie kalcynowano przez 4 godziny w temperaturze 450°C. Otrzymany niniejszym sposobem katalizator zawierał 12,3% wag. Co_3O_4 , 1,9% wag. ZnO i 0,4% wag. K_2O . Analiza fazowa metodą dyfraktometrii proszkowej wykazała obecność w próbce jedynie fazy spinelowej oraz fazy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. W kontakcie ze strumieniem gazów resztkowych pochodzących z instalacji kwasu azotowego, o składzie 1100 ppm NO_x , 900 ppm N_2O , 0,60% objętościowych H_2O , 2,6% objętościowych O_2 , N_2 – reszta, w temperaturze 400°C uzyskano stopień rozkładu tlenku azotu(I) na poziomie 48%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nośnikowy katalizator do redukcji emisji tlenku azotu(I) z instalacji kwasu azotowego **znamienny tym**, że zawiera fazę aktywną o strukturze spinelu złożoną z tlenku kobaltu i tlenku cynku w proporcjach masowych 4–8:1, w przeliczeniu na proste tlenki $\text{Co}_3\text{O}_4\text{:ZnO}$ oraz promotor alkaliczny w postaci tlenku potasu w proporcji masowej 50–120 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{:1 K}_2\text{O}$, naniesione na uformowany nośnik złożony z $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, przy czym ilość fazy aktywnej stanowi 1–25% wag., a korzystnie 5–20% wag. katalizatora.
2. Sposób wytwarzania nośnikowego katalizatora do redukcji emisji tlenku azotu(I) z instalacji kwasu azotowego polegający na impregnacji nośnika glinowego wodnym roztworem zawierającym sole kobaltu, cynku i potasu, przy czym jako sole stosuje się odpowiednie azotany, a następnie suszeniu, kalcynacji uzyskanego układu, **znamienny tym**, że do 1,2–1,5 kg hydroksytlenku glinu stopniowo dodaje się 1 kg wodnego roztworu kwasu azotowego o stężeniu 0,001–0,5% wag., całość miesza się do uzyskania pasty o homogenicznej konsystencji, uzyskaną pastę poddaje się procesowi wytłaczania, a uformowane kształtki suszy się w temperaturze 100–110°C przez minimum 8 godzin, kalcynuje w temperatu-

rze 1200–1600°C przez minimum 4 godziny i studzi do temperatury otoczenia, po czym otrzymane kształtki zawierające $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zanurza się i przetrzymuje przez 1 godzinę w roztworze impregnacyjnym soli kobaltu, cynku i potasu w postaci azotanów o temperaturze 70–95°C o stosunku masowym tych soli wynoszącym odpowiednio 1:0,12–0,17:0,008–0,02, w którym stężenie soli stanowi 40–50% wag., suszy się przez minimum 12 godzin w temperaturze 100–110°C i następnie kalcynuje w temperaturze 450–500°C przez minimum 4 godziny, ewentualnie po ostudzeniu powtarzając jedno lub wielokrotnie operacje impregnacji, suszenia i kalcynacji, w wyniku czego otrzymuje się gotowy produkt.

3. Sposób według zastrzeżenia 2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik do sporządzenia roztworu impregnacyjnego zawierającego azotany kobaltu, cynku i potasu o stosunku masowym tych składników wynoszącym odpowiednio 1:0,12–0,17:0,008–0,02 stosuje się wodny roztwór etano-1,2-diolu lub propano-1,2,3-triolu w proporcji objętościowej w stosunku do objętości wody 1:1–9.
4. Sposób redukcji emisji tlenku azotu(1) na warstwie katalizatora nośnikowego określonego w zastrz. 1, **znamienny tym**, że redukcję emisji tlenku azotu(I) prowadzi się w temperaturze 300–500°C.