

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243044 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437780**

(22) Data zgłoszenia: **2021.05.06**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.11.07 BUP 45/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.06.12 WUP 24/2023**

(51) MKP:

B01J 23/44 (2006.01)

B01J 23/36 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(73) Uprawniony z patentu:
UNIWERSYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH,
Katowice, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
MACIEJ KAPKOWSKI, Żeliszewice, PL
JAROSŁAW POLAŃSKI, Katowice, PL
TOMASZ SIUDYGA, Bytom, PL
GRZEGORZ DERCZ, Sosnowiec, PL
DANIEL LACH, Pszów, PL
IZABELA MATUŁA, Bytom, PL

(74) Pełnomocnik:
Mariusz Grzesiczak, Dąbrowa Górnicza, PL

(54) Tytuł:

Katalizator do redukcji tlenków azotu oraz sposób katalitycznej redukcji tlenków azotu

PL 243044 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do redukcji tlenków azotu oraz sposób katalitycznej redukcji tlenków azotu z gazów stanowiących produkty spalania, celem ograniczenia ich szkodliwości dla środowiska.

Przybierająca na sile antropopresja człowieka na środowisko naturalne jest wynikiem coraz szerszego stosowania paliw kopalnych, między innymi do napędzania gospodarek krajów rozwijających się, przechodzących przez stadium intensywnej industrializacji, takich jak Chiny, Indie czy Brazylia. Działalność człowieka spowodowała kilka istotnych zmian na ziemi poprzez emisję gazów cieplarnianych: N_2O , CO_2 , fluorowęglowodorów i chloroflorowęglowodorów [H. Muroyama i wsp. *J. Catal.* 343 (2016) 178–184]. Przykładowo systematyczny wzrost CO_2 w atmosferze obserwuje się od rewolucji przemysłowej z 280 ppm do 400 ppm w 2016 r. [W. Wang i wsp. *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 3703–3727]. Ograniczenie emisji tlenków węgla (CO_x) i tlenków azotu (NO_x), możliwość wykorzystania CO_2 jako surowca oraz poszukiwania dogodnych źródeł wodoru, wolnych od CO_x , dla ogniw paliwowych stanowią wyzwania nowoczesnych gospodarek [C.D. Koolen i wsp. *ChemSusChem* 12(2019) 164; R. Lan i wsp. *Front. Energy Res.* 2 (2014) 1]. Ponadto wysiłki podejmowane na rzecz walki z globalnym ociepleniem zakładają stosowanie nowych technologii w celu wykorzystania materiałów odpadowych do pozyskania energii, redukcji zanieczyszczeń oraz ochrony środowiska naturalnego. Dla wielu z wyżej wymienionych problemów kluczowym rozwiązaniem jest kataliza. Konsekwencją założeń dotyczących redukcji emisji gazów cieplarnianych, podjętych przez największe gospodarki światowe jest poszukiwanie nowych, skutecznych, heterogenicznych katalizatorów do wykorzystania gazów cieplarnianych jako potencjalnych źródeł energii, bądź ograniczenia ich szkodliwości dla środowiska.

Eliminacja szkodliwych gazów cieplarnianych, w tym tlenków azotu (NO_x) powstających w wyniku spalania paliw kopalnych stanowi obok tlenków siarki (SO_x) i lotnych związków organicznych (VOC) jedno z głównych wyzwań w zakresie ochrony środowiska. W Polsce istnieje obecnie niewielka alternatywa dla pozyskiwania energii z innych źródeł niż spalanie węgla kamiennego/brunatnego. Ponadto nowe regulacje prawne Unii Europejskiej dotyczące emisji gazów cieplarnianych przewidują znaczącą redukcję NO_x , co z punktu widzenia polskiej gospodarki wymusza zastosowanie nowych niskotemperaturowych katalizatorów DeNO_x do osiągnięcia tego założenia. Obecnie proces selektywnej katalitycznej redukcji NO_x realizuje się zarówno w zakładach przemysłowych jak również w samochodach, w których stosuje się katalizatory na bazie ceramicznych materiałów wysokotemperaturowych. Dzięki znanym rozwiązaniom emisja szkodliwych tlenków azotu została już w pewnym stopniu ograniczona, jednak nowe regulacje prawne dotyczące emisji gazów stale ulegają zaostrzeniu wymuszając na producentach konieczność poszukiwania nowych rozwiązań nie tylko w zakresie redukcji emisji NO_x , ale również poprzez ograniczenie energochłonności procesu DeNO_x.

W literaturze opisano szereg sposobów wytwarzania nanostruktur metalicznych o zróżnicowanych wymiarach stanowiących struktury typu core-shell z jądrem metalu przejściowego w osnowie z tlenku metalu/i CeO_2 , HfO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 . Katalizatory otrzymuje się głównie poprzez hydrolizę alkoksylanu metalu lub w obecności kwasu (6-18)-alkanokarboksyłowego na powierzchni nanocząstkowego jądra stanowiącego rdzeń struktury core-shell, [opis patentowy US2014106260A1]. Otrzymywanie podobnych struktur, w których warstwa tlenkowa umieszczona została na nośniku metalicznym metodą napyłania plazmowego opisano również w innym opisie patentowym [US2014051006]. Powszechnie znana jest również metoda Stobera, dotycząca syntezy katalizatorów na bazie SiO_2 , TiO_2 , ZnO oraz nanoszenie metali na powierzchnię nośników metodą mokrej impregnacji [opis patentowy US20110143916A1]. Reasumując właściwości materiału zależą od ścieżki jego syntezy i w każdym z przypadków modyfikacja struktury jak również metoda syntezy nanocząstek może wpływać na stopień aktywności katalizatora.

W przypadku katalizatorów DeNO_x jako metale aktywne stosuje się głównie kosztowne metale szlachetne (Ru, Rh, Re), jako nośniki metali stosuje się głównie ZrO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 oraz mieszane tlenki metali V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 [J. Due-Hansen, R. Fehrmann, A. Riisager, (2010). *Alternative deNO_x catalysts and technologies*. Kgs. Lyngby, Denmark: Technical University of Denmark (DTU)]. Przykładowo znany jest [opis patentowy US20150118114A1] katalizator na bazie zeolitów posiadający w swoim składzie jeden z wybranych metali z grupy obejmującej Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir, Pt do prowadzenia procesu DeNO_x w obecności gazowego amoniaku. Nośnik katalizatora stanowi tlenek glinu, krzemionka, (niezeolitowa) krzemionka z tlenkiem glinu, naturalnie występujące

składniki gliny, między innymi: TiO_2 , ZrO_2 i SnO_2 . Katalizatory testowano w zakresie 150–550°C, uzyskując 100% konwersję NO_x w temperaturach 180–200°C w zależności od konfiguracji katalizatora. Metalem aktywnym w katalizatorze opisanym w tym wynalazku była miedź lub żelazo. Kolejne rozwiązania w zakresie katalitycznego rozkładu NO_x dotyczą zastosowania tlenków wanadu i/lub wolframu i/lub molibdenu osadzonych na siatce stalowej i impregnowanej anatazową formą TiO_2 [opis patentowy DE3826137A1].

Znane są również inne, pokrewne rozwiązania. Przykładowo z opisu patentowego WO2016154599A1 znany jest sposób wytwarzania katalizatora stanowiącego kompozyt $\text{Re-Pd/Al}_2\text{O}_3$, przydatny w selektywnym uwodornieniu grup karbonylowych. Zawartość Re w katalizatorze wynosi 4–5% wag. natomiast zawartość Pd mieści się w przedziale 0,5–5% wag. Reakcje uwodornienia furanylo-2-karbaldehydów do 2-furanometanoli prowadzono w 25–400°C pod ciśnieniem wodoru w zakresie 1–10 Ba przez 1 godzinę. W efekcie uzyskano około 97% konwersję z selektywnością: 33,3% – 5-HMF, 4,1% – 2,5-DHMF, 1,4% – 5-metylofurfural 15,1% 2,5-dimetylofuran oraz 43,6% – pozostałych niezidentyfikowanych produktów. Analizę prowadzono w oparciu o technikę GC-FID.

Natomiast w opisie patentowym DE10252281A1 ujawniono katalizator na bazie soli Re osadzony na nośniku stanowiącym węgiel aktywny (Degussa 180 firmy Degussa AG, Dusseldorf). Katalizator domieszkowany jest metalami z grupy 8 lub 1B (Ru, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, Co) w zakresie od 0,03 do 30% wagowych, w przeliczeniu na całkowitą ilość katalizatora. Uwodornienie γ -butyrolaktonu prowadzi się w fazie ciekłej na katalizatorach stałych pod ciśnieniem w zakresie od 5 do 220 Ba i w temperaturze w zakresie od 110 do 250°C. Przykładowo katalizator Pd-Re/C o zawartości 0,5% wag. Pd oraz 2,0% wag. Re pozwala na uzyskanie konwersji na poziomie 80%, gdzie główny produkt stanowił około 77%.

Głównymi problemami dla ww. reakcji są ograniczenia kinetyczne oraz warunki środowiskowe. Temperatura pracy katalizatora jest szczególnie istotna w przypadku selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu, gdzie czynnikiem redukującym jest amoniak, a poniżej 180°C dominuje reakcja: $2\text{NH}_3 + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [M. Koebel i wsp. Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 52–59].

Powstający azotan amonu oraz złoże wapniowe najczęściej występujące w postaci siarczanu wapnia prowadzą do osadzenia porów katalizatora i zmniejszenia ilości dostępnych miejsc aktywnych katalizatora, a tym samym jego dezaktywacji. Dezaktywacja katalizatora obejmuje wypadkową różnych procesów, z których najistotniejszymi zjawiskami są zatrucie metalami ciężkimi (As, Hg, Tl), zanieczyszczenie i spiekanie ziaren, ogólnie intensyfikujące się wraz ze wzrostem temperatury procesu.

Celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie metalicznego nanomateriału kompozytowego, który umożliwi rozszerzenie zakresu pracy katalizatora w procesie selektywnej katalitycznej redukcji NO_x oraz efektywnego sposobu selektywnej katalitycznej redukcji NO_x . Wynalazek wpisuje się w obecny trend bazujący na poszukiwaniu uniwersalnych i multifunkcyjnych materiałów katalitycznych pozwalających na realizację kilku procesów jednocześnie. W odróżnieniu od znanych rozwiązań, niniejszy wynalazek pozwala na ograniczenie lub całkowitą eliminację ww. opisanych trudności poprzez prowadzenie reakcji w znacznie niższej temperaturze.

Istotę wynalazku stanowi katalizator do redukcji tlenków azotu charakteryzujący się tym, że stanowi niklowy nośnik katalityczny z naniesioną na nim fazą aktywną w postaci nanocząstek metali przejściowych Pd oraz Re, o rozmiarach nanocząstek od 1 do 100 nm, korzystnie dla Pd poniżej 20 nm, najkorzystnie ≤ 10 nm, a dla Re poniżej 10 nm, najkorzystnie ≤ 5 nm, przy czym zawartość nanocząstek fazy aktywnej na powierzchni nośnika katalitycznego wynosi od 0,01% wag. do 6% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosi od 110 : 1 do 8 : 1, korzystnie 10 : 1.

Korzystnie, niklowy nośnik wykonany jest z czystego niklu.

Korzystnie, niklowy nośnik wykonany jest z tlenku niklu.

Korzystnie, niklowy nośnik wykonany jest ze stopu niklu z metalem wybranym spośród: molibden, kobalt, cyrkon, przy czym zawartość niklu w stopie w mieści się w zakresie od 70% wag. do 97% wag., przy czym najkorzystnie jeśli niklowy nośnik wykonany jest ze stopu:

- niklu z molibdenem w proporcjach 80% wag. : 20% wag., lub
- niklu z kobaltem w proporcjach 97% wag. : 3% wag., lub
- niklu z cyrkonem w proporcjach 70% wag. : 30% wag.

Korzystnie, niklowy nośnik wykonany jest z niklu pasywowanego tlenkami metali wybranych spośród: molibden, kobalt, cyrkon.

Korzystnie, niklowy nośnik ma postać proszku o ziarnach w rozmiarze od 2 do 170 μm , korzystnie 50 μm .

Korzystnie, nikłowy nośnik ma postać elementu standardowo stosowanego jako wypełnienie reaktorów katalitycznych, zwłaszcza drutu, siatki lub piany metalicznej.

Istotę wynalazku stanowi również sposób katalitycznej redukcji tlenków azotu polegający na tym, że strumień gazu w postaci $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{NH}_3$ przepuszcza się z natężeniem przepływu w zakresie od 0,5 do 10 dm^3/h , korzystnie od 2 do 3 dm^3/h , przez umieszczone w reaktorze złożo katalizatora stanowiącego nikłowy nośnik katalityczny z naniesioną na nim fazą aktywną w postaci nanocząstek metali przejściowych Pd oraz Re, o rozmiarach nanocząstek od 1 do 100 nm, korzystnie dla Pd poniżej 20 nm, najkorzystniej ≤ 10 nm, a dla Re poniżej 10 nm, najkorzystniej ≤ 5 nm, przy czym zawartość nanocząstek fazy aktywnej na powierzchni nośnika katalitycznego wynosi od 0,01% wag. do 6% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosi od 110 : 1 do 8 : 1, korzystnie 10 : 1, a proces prowadzi się w temperaturze od 100°C do 550°C, korzystnie od 180°C do 350°C.

Korzystnie, strumień gazu w postaci $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{NH}_3$ stosuje się w proporcjach od 1 : 2,5 : 1 do 1 : 3,43 : 3,86, korzystnie 1 : 2,5 : 2.

Korzystnie, do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik wykonany z czystego niklu.

Korzystnie, do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik wykonany z tlenku niklu.

Korzystnie, do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik wykonany ze stopu niklu z metalem wybranym spośród: molibden, kobalt, cyrkon, w którym zawartość niklu mieści się w zakresie od 70% wag. do 97% wag., przy czym najkorzystniej jeśli nikłowy nośnik wykonany jest ze stopu:

– niklu z molibdenem w proporcjach 80% wag. : 20% wag., lub

– niklu z kobaltem w proporcjach 97% wag. : 3% wag., lub

– niklu z cyrkonem w proporcjach 70% wag. : 30% wag.

Korzystnie, do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik wykonany z niklu pasywowanego tlenkami metali wybranych spośród: molibden, kobalt, cyrkon.

Korzystnie, do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik w postaci proszku o ziarnach w rozmiarze od 2 do 170 μm , najkorzystniej 50 μm .

Korzystnie, do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik w postaci elementu standardowo stosowanego jako wypełnienie reaktorów katalitycznych, zwłaszcza drutu lub siatki lub piany metalicznej

Korzystnie, proces prowadzi się w sposób ciągły w układzie co najmniej dwóch połączonych ze sobą równolegle reaktorów wyposażonych w węzły usuwania ubocznych produktów reakcji w obrębie strefy reakcji, w taki sposób, że naprzemiennie, w czasie gdy w jednym reaktorze prowadzi się reakcję selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu to w drugim reaktorze prowadzi się równolegle proces regeneracji złoża katalitycznego, przy czym w najkorzystniejszym wariantcie ciepło odzyskane w procesie regeneracji złoża wykorzystuje się do wstępnego podgrzewania strumienia reagentów w reaktorze znajdującym się w fazie procesowej.

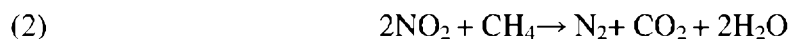
Korzystnie, po obniżeniu aktywności złoża katalitycznego przygotowuje się układ do kolejnego cyklu, w taki sposób, że katalizator poddaje się regeneracji polegającej na usunięciu zaadsorbowanych na katalizatorze pozostałości reakcji, poprzez przepuszczenie przez złożo katalizatora strumienia wodoru w czasie od 10 do 150 minut, korzystnie 100 minut, w temperaturze powyżej 80°C, korzystnie w temperaturze 350°C.

Podstawowymi zaletami rozwiązania według wynalazku są:

- obniżenie energochłonności procesu DeNOx w niskich temperaturach w porównaniu do obecnie stosowanych rozwiązań, co przekłada się na redukcję kosztów inwestycyjnych i większe bezpieczeństwo realizacji ww. procesów;
- zapewnienie niskotemperaturowej konwersji NOx z praktycznie 100% wydajnością już w temp. 180°C;
- ograniczenie odkładania siarki oraz spiekania ziaren na powierzchni katalizatora poprzez synergistyczne oddziaływanie kombinacji metali Pd : Re : Ni i/lub ich tlenków, jednocześnie pozwalające na samooczyszczanie powierzchni katalizatora;
- ograniczenie zawartości nanometali aktywnych (Re oraz Pd) preferencyjnie do 1% na nośniku nikłowym i/lub tlenkach niklu pozwala na ograniczenie kosztów produkcji funkcjonalnych katalizatorów oraz otwiera drogę do komercjalizacji wynalazku na szerszą skalę;
- niskie koszty i łatwość regeneracji katalizatora bez konieczności usuwania złoża z reaktora poprzez przepalenie złoża katalizatora wodorem i/lub poprzez przyłożenie napięcia elektrycznego, proces może być realizowany w sposób automatyczny na podstawie osiągniętych stopni konwersji mierzonych w gazach opuszczających reaktor katalityczny;

- możliwość ponownego i wielokrotnego wykorzystania katalizatora po przeprowadzeniu procesu regeneracji.

W odróżnieniu od znanych rozwiązań niniejszy wynalazek pozwala na ograniczenie lub całkowitą eliminację osadzenia centrów aktywnych katalizatora przez azotan amonu i/lub siarczan wapnia poprzez prowadzenie reakcji w znacznie łagodniejszej temperaturze pod ambidentnym ciśnieniem gazów. Przykładowo katalizator według wynalazku w procesie DeNOx umożliwia wykorzystanie do redukcji tlenków azotu jednocześnie amoniaku, tlenków węgla oraz prostych węglowodorów (metan) ograniczając zużycie amoniaku. W równaniach 1–3 przedstawiono zalety wykorzystania ww. reagentów.



Przedmiot wynalazku przedstawiono bliżej w poniższych przykładach realizacji oraz na rysunku Fig. 1, który przedstawia wyniki aktywności niklowych katalizatorów stopowych (150 μm) z dodatkiem 0,3–5% wag. nanocząstek Pd i Re w wybranych stosunkach molowych. Natomiast w Tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy EDXRF w zakresie zawartości metali 0,3–5% wag. w kompozytowym materiale katalitycznym.

We wszystkich przykładach, w kompozycji gazów zastosowano dwa strumienie gazów zawierające osobno tlenki azotu (0,2% NO₂ + 5% O₂ + 94,8% He) oraz osobno reduktor, to jest amoniak (0,2% NH₃ + 5% O₂ + 94,8% He), co wynikało z ryzyka wykroplenia gazów w butli, dlatego strumienie obu gazów były mieszane na bieżąco w reaktorze, podgrzewane i przepuszczone przez złożę katalizatora. Tak dobrany skład modelowej mieszaniny gazów w pełni symulował odpylone gazy w skali przemysłowej. Hel zastosowano jako gaz nośny, a jego obecność pozwalała na bieżącą analizę gazów w chromatografii i wykreślenie wybranych krzywych procesowych zaprezentowanych na Fig. 1.

Przykład 1

Katalizator 0,1% PdRe(10:1)/Ni w procesie selektywnej katalitycznej redukcji NOx.

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, głównie 7 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, głównie 3 nm, naniesionych na proszek Ni o wielkości ziaren 5 μm, przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 0,1% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni – 99,9% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 10:1. Katalizator ułożono w formie jednej warstwy a reaktor przepływowy zasilano równolegle dwoma strumieniami gazów NO₂ + O₂ + He oraz NH₃ + O₂ + He ze stałym natężeniem przepływu 2 dm³/h, mieszanych na bieżąco w reaktorze. W wypływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość NOx techniką chromatografii GC-FID. Prowadząc proces w temperaturze 309°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji NOx na poziomie 88,6%. W trakcie 3-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie selektywnej katalitycznej redukcji NOx każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożę katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 110°C w czasie 50 minut.

Przykład 2

Katalizator 1% PdRe(10:1)/Ni w procesie selektywnej katalitycznej redukcji NOx.

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, głównie 10 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, głównie 5 nm, naniesionych na proszek Ni o wielkości ziaren 150 μm, przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 1% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni – 99% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 10:1. Katalizator ułożono w formie jednej warstwy a reaktor przepływowy zasilano równolegle dwoma strumieniami gazów NO₂ + O₂ + He oraz NH₃ + O₂ + He ze stałym natężeniem przepływu 2,5 dm³/h. W wypływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość NOx techniką chromatografii GC-FID. Prowadząc proces w temperaturze 167°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji NOx na poziomie 96,7%. W trakcie 10-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie selektywnej katalitycznej redukcji NOx każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożę katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 340°C w czasie 10 minut.

Przykład 3**Katalizator 5% PdRe(10:1)/Ni w procesie selektywnej katalitycznej redukcji NOx.**

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, głównie 16 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, głównie 9 nm, naniesionych na proszek Ni o wielkości ziaren 50 μm , przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 5% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni – 95% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 10:1. Katalizator ułożono w formie jednej warstwy a reaktor przepływowy zasilano równolegle dwoma strumieniami gazów $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{He}$ oraz $\text{NH}_3 + \text{O}_2 + \text{He}$ ze stałym natężeniem przepływu 3 dm^3/h . W wypływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość NOx techniką chromatografii GC-FID. Prowadząc proces w temperaturze 199°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji NOx na poziomie 94,3%. W trakcie 5-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie selektywnej katalitycznej redukcji NOx każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 85°C w czasie 75 minut.

Przykład 4**Katalizator 0,3% PdRe(8:1)/Ni w procesie selektywnej katalitycznej redukcji NOx.**

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, głównie 16 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, głównie 6 nm, naniesionych na proszek Ni o wielkości ziaren 150 μm , przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 0,3% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni – 99,7% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 8:1. Katalizator ułożono w formie jednej warstwy a reaktor przepływowy zasilano równolegle dwoma strumieniami gazów $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{He}$ oraz $\text{NH}_3 + \text{O}_2 + \text{He}$ ze stałym natężeniem przepływu 3 dm^3/h . W wypływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość NOx techniką chromatografii GC-FID. Prowadząc proces dla katalizatora 0,3% PdRe(8:1)/Ni w temperaturze 295°C po kilku milisekundach uzyskano 78% konwersję NOx. Krzywe procesowe dla zakresu temperatur 100–300°C ww. stosunku molowym nanocząstek Re i Pd osadzonych na Ni zestawiono na Fig. 1. Zawartość metali w materiale kompozytowym przedstawiono w Tabeli 1. W trakcie 5-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie selektywnej katalitycznej redukcji NOx każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 125°C w czasie 100 minut.

Przykład 5**Katalizator 1,3% PdRe(17:1)/Ni97Co3 w procesie selektywnej katalitycznej redukcji NOx.**

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, głównie 16 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, głównie 6 nm, naniesionych na proszek stopowy Ni97Co3 o wielkości ziaren 150 μm , przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 1,3% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni97Co3 – 98,7% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 17:1. Katalizator ułożono w formie jednej warstwy a reaktor przepływowy zasilano równolegle dwoma strumieniami gazów $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{He}$ oraz $\text{NH}_3 + \text{O}_2 + \text{He}$ ze stałym natężeniem przepływu 3 dm^3/h . W wypływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość NOx techniką chromatografii GC-FID. Prowadząc proces w temperaturze 305°C po kilku milisekundach dla układu 1,3% PdRe(17:1)/Ni97Co3 uzyskano 85% konwersję NOx. Krzywe procesowe dla zakresu temperatur 100–300°C ww. stosunku molowego nanocząstek Re i Pd na stopie Ni97Co3 zestawiono na Fig. 1. Zawartość metali w materiale kompozytowym przedstawiono w Tabeli 1. W trakcie 5-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie selektywnej katalitycznej redukcji NOx każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 125°C w czasie 100 minut.

Przykład 6**Katalizator 1,5% PdRe(88:1)/Ni70Zr30 w procesie selektywnej katalitycznej redukcji NOx.**

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, głównie 16 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, głównie 6 nm, naniesionych na proszek stopowy Ni70Zr30 o wielkości ziaren 150 μm , przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 1,5% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni70Zr30 – 98,5% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 88:1. Katalizator

ułożono w formie jednej warstwy a reaktor przepływowy zasilano równolegle dwoma strumieniami gazów $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{He}$ oraz $\text{NH}_3 + \text{O}_2 + \text{He}$ ze stałym natężeniem przepływu $3 \text{ dm}^3/\text{h}$. W wyływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość NO_x techniką chromatografii GC-FID. Prowadząc proces w temperaturze 260°C po kilku milisekundach dla układu $1,5\% \text{ PdRe}(88:1)/\text{Ni}70\text{Zr}30$ uzyskano 86% konwersję NO_x . Krzywe procesowe dla zakresu temperatur $100\text{--}300^\circ\text{C}$ ww. stosunku molowego nanocząstek Re i Pd na stopie $\text{Ni}70\text{Zr}30$ zestawiono na Fig. 1. Zawartość metali w materiale kompozytowym przedstawiono w Tabeli 1. W trakcie 5-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie selektywnej katalitycznej redukcji NO_x każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożę katalityczne strumienia wodom w temperaturze 125°C w czasie 100 minut.

Przykład 7

Katalizator $5,0\% \text{ PdRe}(109:1)/\text{Ni}80\text{Mo}20$ w procesie selektywnej katalitycznej redukcji NO_x .

W reaktorze przepływowym o średnicy $7,5 \text{ mm}$ ze stałym złożem umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie $1\text{--}100 \text{ nm}$, głównie 16 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie $1\text{--}100 \text{ nm}$, głównie 6 nm , naniesionych na proszek stopowy $\text{Ni}80\text{Mo}20$ o wielkości ziaren $150 \mu\text{m}$, przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły $5,0\%$ wag. złoża katalitycznego a proszek $\text{Ni}80\text{Mo}20 - 95,0\%$ wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił $109:1$. Katalizator ułożono w formie jednej warstwy a reaktor przepływowy zasilano równolegle dwoma strumieniami gazów $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{He}$ oraz $\text{NH}_3 + \text{O}_2 + \text{He}$ ze stałym natężeniem przepływu $3 \text{ dm}^3/\text{h}$. W wyływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość NO_x techniką chromatografii GC-FID. Prowadząc proces w temperaturze 270°C po kilku milisekundach dla układu $5,0\% \text{ PdRe}(109:1)/\text{Ni}80\text{Mo}20$ uzyskano 88% konwersję NO_x . Krzywe procesowe dla zakresu temperatur $100\text{--}300^\circ\text{C}$ ww. stosunku molowego nanocząstek Re i Pd na stopie $\text{Ni}80\text{Mo}20$ zestawiono na Fig. 1. Zawartość metali w materiale kompozytowym przedstawiono w Tabeli 1. W trakcie 5-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie selektywnej katalitycznej redukcji NO_x każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożę katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 125°C w czasie 100 minut.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator do redukcji tlenków azotu **znamienny tym**, że stanowi nikłowy nośnik katalityczny z naniesioną na nim fazą aktywną w postaci nanocząstek metali przejściowych Pd oraz Re, o rozmiarach nanocząstek od 1 do 100 nm , korzystnie dla Pd poniżej 20 nm , najkorzystniej $\leq 10 \text{ nm}$, a dla Re poniżej 10 nm , najkorzystniej $\leq 5 \text{ nm}$, przy czym zawartość nanocząstek fazy aktywnej na powierzchni nośnika katalitycznego wynosi od $0,01\%$ wag. do 6% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosi od $110 : 1$ do $8 : 1$, korzystnie $10 : 1$.
2. Katalizator według zastrz. 1 **znamienny tym**, że nikłowy nośnik wykonany jest z czystego niklu.
3. Katalizator według zastrz. 1 **znamienny tym**, że nikłowy nośnik wykonany jest z tlenku niklu.
4. Katalizator według zastrz. 1 **znamienny tym**, że nikłowy nośnik wykonany jest ze stopu niklu z metalem wybranym spośród: molibden, kobalt, cyrkon, przy czym zawartość niklu w stopie w mieści się w zakresie od 70% wag. do 97% wag.
5. Katalizator według zastrz. 4 **znamienny tym**, że nikłowy nośnik wykonany jest ze stopu niklu z molibdenem w proporcjach 80% wag. : 20% wag.
6. Katalizator według zastrz. 4 **znamienny tym**, że nikłowy nośnik wykonany jest ze stopu niklu z kobaltem w proporcjach 97% wag. : 3% wag.
7. Katalizator według zastrz. 4 **znamienny tym**, że nikłowy nośnik wykonany jest ze stopu niklu z cyrkonem w proporcjach 70% wag. : 30% wag.
8. Katalizator według zastrz. 1 **znamienny tym**, że nikłowy nośnik wykonany jest z niklu pasywowanego tlenkami metali wybranymi spośród: molibden, kobalt, cyrkon.
9. Katalizator według zastrz. 1 **znamienny tym**, że nikłowy nośnik ma postać proszku o ziarnach w rozmiarze od 2 do $170 \mu\text{m}$, korzystnie $50 \mu\text{m}$.
10. Katalizator według zastrz. 1 **znamienny tym**, że nikłowy nośnik ma postać elementu standardowo stosowanego jako wypełnienie reaktorów katalitycznych, zwłaszcza drutu, siatki lub piany metalicznej.

11. Sposób katalitycznej redukcji tlenków azotu **znamienny tym**, że strumień gazu w postaci $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{NH}_3$ przepuszcza się z natężeniem przepływu w zakresie od 0,5 do 10 dm^3/h , korzystnie od 2 do 3 dm^3/h , przez umieszczone w reaktorze złożo katalizatora stanowiącego nikłowy nośnik katalityczny z naniesioną na nim fazą aktywną w postaci nanocząstek metali przejściowych Pd oraz Re, o rozmiarach nanocząstek od 1 do 100 nm, korzystnie dla Pd poniżej 20 nm, najkorzystniej ≤ 10 nm, a dla Re poniżej 10 nm, najkorzystniej ≤ 5 nm, przy czym zawartość nanocząstek fazy aktywnej na powierzchni nośnika katalitycznego wynosi od 0,01% wag. do 6% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosi od 110 : 1 do 8 : 1, korzystnie 10 : 1, a proces prowadzi się w temperaturze od 100°C do 550°C, korzystnie od 180°C do 350°C.
12. Sposób według zastrz. 11 **znamienny tym**, że strumień gazu w postaci $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{NH}_3$ stosuje się w proporcjach od 1 : 2,5 : 1 do 1 : 3,43 : 3,86, korzystnie 1 : 2,5 : 2.
13. Sposób według zastrz. 11 **znamienny tym**, że do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik wykonany z czystego niklu.
14. Sposób według zastrz. 11 **znamienny tym**, że do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik wykonany z tlenku niklu.
15. Sposób według zastrz. 11 **znamienny tym**, że do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik wykonany ze stopu niklu z metalem wybranym spośród: molibden, kobalt, cyrkon, przy czym zawartość niklu w stopie w mieści się w zakresie od 70% wag. do 97% wag.
16. Sposób według zastrz. 15 **znamienny tym**, że do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik wykonany ze stopu niklu z molibdenem w proporcjach 80% wag. : 20% wag.
17. Sposób według zastrz. 15 **znamienny tym**, że do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik wykonany ze stopu niklu z kobaltem w proporcjach 97% wag. : 3% wag.
18. Sposób według zastrz. 15 **znamienny tym**, że do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik wykonany ze stopu niklu z cyrkonem w proporcjach 70% wag. : 30% wag.
19. Sposób według zastrz. 11 **znamienny tym**, że do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik wykonany z niklu pasywowanego tlenkami metali wybranych spośród: molibden, kobalt, cyrkon.
20. Sposób według zastrz. 11 **znamienny tym**, że do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik w postaci proszku o ziarnach w rozmiarze od 2 do 170 μm , korzystnie 50 μm .
21. Sposób według zastrz. 11 **znamienny tym**, że do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik w postaci elementu standardowo stosowanego jako wypełnienie reaktorów katalitycznych, zwłaszcza drutu lub siatki lub piany metalicznej.
22. Sposób według zastrz. 11 **znamienny tym**, że proces prowadzi się w sposób ciągły w układzie co najmniej dwóch połączonych ze sobą równolegle reaktorów wyposażonych w węzły usuwania ubocznych produktów reakcji w obrębie strefy reakcji, w taki sposób, że naprzemiennie, w czasie gdy w jednym reaktorze prowadzi się reakcję selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu to w drugim reaktorze prowadzi się równolegle proces regeneracji złoża katalitycznego, przy czym w najkorzystniejszym wariantcie ciepło odzyskane w procesie regeneracji złoża wykorzystuje się do wstępnego podgrzewania strumienia reagentów w reaktorze znajdującym się w fazie procesowej.
23. Sposób według zastrz. 11 **znamienny tym**, że po obniżeniu aktywności złoża katalitycznego przygotowuje się układ do kolejnego cyklu, w taki sposób, że katalizator poddaje się regeneracji polegającej na usunięciu zaadsorbowanych na katalizatorze pozostałości reakcji, poprzez przepuszczenie przez złożo katalizatora strumienia wodoru w czasie od 10 do 150 minut, korzystnie 100 minut, w temperaturze powyżej 80°C, korzystnie w temperaturze 350°C.

Rysunek

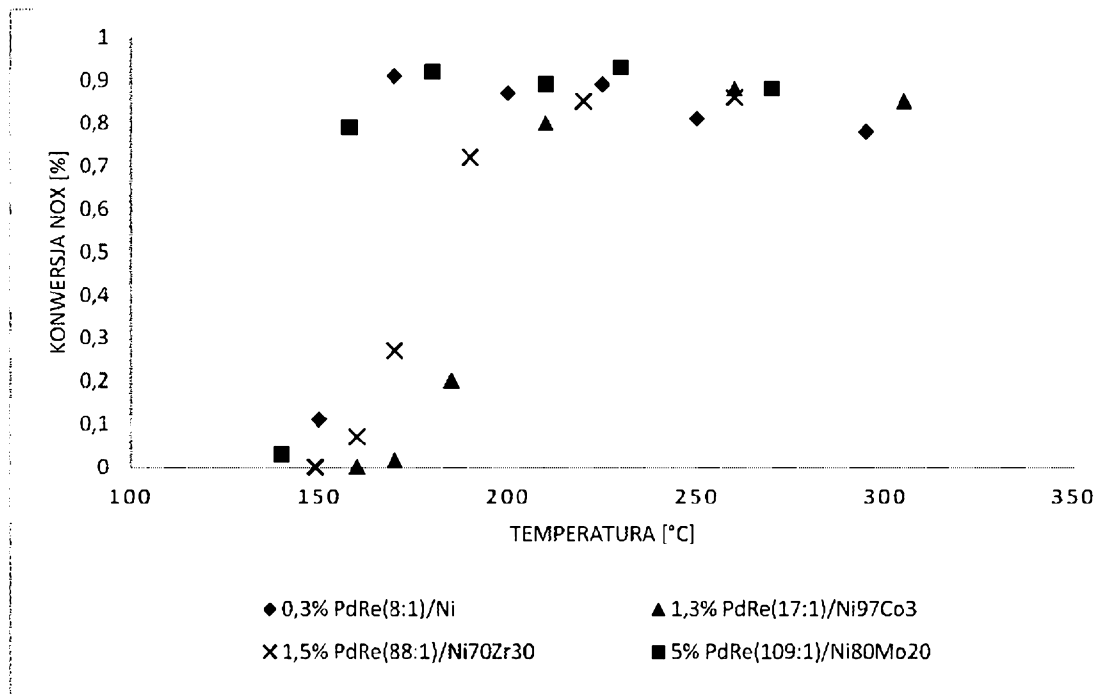


Fig. 1

Tabela 1

Katalizator	Zawartość pierwiastka [% wag.]					
	Ni	Pd	Re	Co	Zr	Mo
0,3% PdRe(8:1)/Ni	99 ± 2,5	0,26 ± 0,010	0,057 ± 0,0021	-	-	-
1,3% PdRe(17:1)/Ni97Co3	95,1 ± 3,5	1,18 ± 0,069	0,12 ± 0,008	2,99 ± 0,17	-	-
1,5% PdRe(88:1)/Ni70Zr30	67,6 ± 3,1	1,52 ± 0,088	0,03 ± 0,004	-	28,5 ± 1,6	-
5,0% PdRe(109:1)/Ni80Mo20	74,3 ± 3,4	4,99 ± 0,29	0,08 ± 0,007	-	-	19,8 ± 1,2