

## **Monolityczny katalizator do nisko- i średniotemperaturowego rozkładu podtlenku azotu i sposób jego wytwarzania**

Przedmiotem wynalazku jest monolityczny katalizator do nisko- i średniotemperaturowego rozkładu podtlenku azotu i sposób jego wytwarzania.

Monolityczny katalizator według wynalazku może znaleźć zastosowanie w instalacjach przemysłowych, szczególnie w dwu- i wysokociśnieniowych instalacjach kwasu azotowego, w temperaturze 200-600°C, w których stężenie podtlenku azotu w strumieniu gazów odlotowych nie przekracza 3 % obj.

Na mocy przepisów prawnych obowiązujących w Polsce oraz w Unii Europejskiej istnieje obowiązek redukcji emisji gazów cieplarnianych emitowanych ze źródeł stacjonarnych, zwłaszcza z instalacji przemysłowych. Ilość gazów cieplarnianych emitowanych z instalacji przemysłowych musi być monitorowana i nie może przekraczać ilości wynikającej z przydzielonych praw do emisji. Od 2013 roku dotyczy to również emisji podtlenku azotu.

Jednym z największych przemysłowych emiterów podtlenku azotu są instalacje do produkcji kwasu azotowego. Do najefektywniejszych metod usuwania podtlenku azotu należą metody katalityczne, spośród których duży potencjał aplikacyjny posiada m.in. nisko- i średniotemperaturowy rozkład podtlenku azotu ze strumienia gazów odlotowych. Atutem tego rozwiązania jest możliwość umieszczenia złoża katalizatora w specjalnie zaprojektowanym reaktorze umieszczonym na rurociągu gazów odlotowych z instalacji przemysłowych, a dobór ilości katalizatora w reaktorze pozwala na uzyskanie pożądanej, wysokiej redukcji emisji podtlenku azotu, bez generowania innych gazów, szkodliwych dla środowiska.

Znane są z wielu opisów patentowych katalizatory do rozkładu podtlenku azotu oraz sposoby ich wytwarzania. Część z nich dotyczy jednak katalizatorów stosowanych w procesach wysokotemperaturowych.

W opisach patentowych WO04096702, WO09955621, WO0023176, WO0202230, WO0013789, WO009907638, WO9964139, PL206340, PL207666 oraz DE102004024026A1 i P.388518 opisano katalizatory, które nie znajdują zastosowania w procesie nisko- i średniotemperaturowym rozkładu podtlenku azotu.

Z opisu patentowego WO1999049954A1 znana jest metoda katalitycznej redukcji podtlenku azotu w obecności katalizatora zeolitowego i z dodatkiem reduktora (metan, propan, LPG lub ich kombinacja) w temperaturze 400°C lub niższej.

Z kolei z opisów patentowych WO2001051181 i WO2001051182 znane są metody usuwania podtlenku azotu na katalizatorze zeolitowym z gazów odlotowych z instalacji kwasu azotowego w procesie dwustopniowym połączonym z usuwaniem NO<sub>x</sub>.

Katalityczny rozkład zachodzi w temperaturze 425-520°C, natomiast redukcja w temperaturze 300-520°C, przy czym temperatura reakcji zależy od zastosowanej metody.

Znana jest z opisu patentowego WO2000048715 metoda oczyszczania gazów odlotowych z podtlenku azotu i NO<sub>x</sub>, zwłaszcza z instalacji produkujących kwas azotowy, polegająca na redukcji tych tlenków w temperaturze 200-600°C na katalizatorze beta-zeolitowym w obecności amoniaku jako reduktora.

Znana jest również z opisu patentowego US20060088469 metoda wytwarzania i aktywacji wielometalicznego katalizatora zeolitowego, który umożliwia rozkład powyżej 80% podtlenku azotu w temperaturze poniżej 350°C.

W opisie patentowym WO2011036320 opisano układ katalityczny z rodem jako fazą aktywną naniesioną na mieszany tlenek ceru i jeden lub wiele metali z grup przejściowych i na tlenek glinu jako nośnik monolityczny, mogący znaleźć zastosowanie przy usuwaniu podtlenku azotu z instalacji przemysłowych lub spalin pochodzących z silników Diesla.

Z opisu patentowego PL213796 znany jest katalizator o strukturze spinelu do niskotemperaturowego rozkładu podtlenku azotu w gazach resztkowych z instalacji kwasu azotowego na bazie tlenku kobaltu charakteryzujący się tym, że zawiera tlenek kobaltu w ilości 45-99,97 % wagowych, tlenek niklu w ilości 0,01-30 % wagowych, tlenek cynku w ilości 0,01-20 % wagowych jako zasadnicze składniki oraz promotory w postaci tlenków metali ziem alkalicznych takich jak Ca i/lub Mg i metali alkalicznych takich jak Na i/lub K w ilości 0,01-5 % wagowych.

Znany jest także z opisu patentowego P.393992 kompozytowy katalizator na bazie tlenku kobaltu do niskotemperaturowego rozkładu podtlenku azotu w gazach resztkowych z instalacji kwasu azotowego charakteryzujący się tym, że zawiera tlenek kobaltu w ilości 25-88,6% wagowych, tlenek cynku w ilości 10,99-60 % wagowych jako zasadnicze składniki, przy czym tlenek cynku wprowadza się w dwóch etapach, podczas wytrącania oraz przed formowaniem katalizatora, a stosunek tlenku cynku wprowadzonego w procesie wytrącania osadu do tlenku cynku dodawanego przed formowaniem wynosi 1:0,26-13,3 oraz zawiera składniki poprawiające aktywność w postaci metali alkalicznych w ilości 0,01-5 % wagowych w przeliczeniu na tlenki tych metali i grafit w ilości 0,4-10 % wagowych.

Wadą w/w katalizatorów jest ich niska wytrzymałość mechaniczna oraz konieczność stosowania reduktorów, co powoduje wtórną emisję gazów cieplarnianych ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ). Ponadto niska wytrzymałość mechaniczna może być przyczyną powstawania pyłów, które również mogą stanowić zagrożenie dla środowiska lub stabilnej pracy turbiny ekspansyjnej stosowanej m.in. w instalacjach kwasu azotowego.

Również w literaturze naukowej opisano wyniki badań w zakresie katalitycznego rozkładu podtlenku azotu. Publikacje te dotyczą badań na wielu różnych układach: metalicznych, tlenkowych oraz mieszanych (F. Kapteijn et al./Appl. Catal. B 9 (1996) 25). Spośród układów tlenkowych badane były m.in. związki o różnej strukturze, takie jak: perowskity, spinele, zeolity, pochodne hydrotalkitów. Szczególne miejsce spośród wszystkich badanych układów katalitycznych, ze względu na swoje właściwości, zajmują układy tlenkowe o strukturze spinelu.

Jednak otrzymanie katalizatora aktywnego w środowisku gazów resztkowych w temperaturze występującej w instalacjach kwasu azotowego wymaga umiejętnego przeprowadzenia modyfikacji tlenku kobaltu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  heteroatomami. Modyfikacja tlenku kobaltu heteroatomami może mieć dwojaki charakter: strukturalny i powierzchniowy. W przypadku modyfikacji strukturalnej część jonów kobaltu zastąpionych zostaje jonami innego metalu, najczęściej niklu, magnezu lub cynku, nie wpływając na strukturę spinelu. W przypadku modyfikacji powierzchniowej na powierzchnię katalizatora wprowadza się jony metali z grupy I.

Znany jest z publikacji, Y. Liang et al. Catalysis Communications 4 (2003) 505-509; Y. Liang et al. Applied Catalysis B: Environmental 45 (2003) 85-90, pozytywny wpływ modyfikacji strukturalnej na aktywność katalizatora. Również znany jest, F. Zasada et al. Catalysis Letters 127 (2008) 126-131, K. Karásková et al. Chemical Engineering Journal 160 (2010) 480-487, L. Obalová et al. Applied Catalysis B: Environmental 90 (2009) 132-140, pozytywny wpływ

modyfikacji powierzchniowej dla takich dodatków jak potas, sód, bar, cer. Stężenie ww. jonów na powierzchni ma istotny wpływ na aktywność katalizatora.

Znany jest również z publikacji, P. Stelmachowski et al. *Catalysis Letters* 130 (2009) 637-641; M. Inger et al. *Przemysł Chemiczny* 12 (2009) 1307-1313, efekt synergii modyfikacji strukturalnej i powierzchniowej katalizatora i wpływ tych modyfikacji na jego aktywność.

Pomimo dużej prostoty metody otrzymywania katalizatora, opisaney w zgłoszeniach patentowych P.393992 i P.393991 produkcja na skalę przemysłową litej formy katalizatora spinelowego, pomimo jego wysokiej aktywności, generuje wysokie koszty związane z wysoka ceną związków kobaltu. W związku z powyższym wynikła konieczność opracowania alternatywnej formy katalizatora spinelowego, w której kosztowna faza aktywna zawierająca kobalt byłaby rozproszona na nośniku, a tym koszty produkcji katalizatora uległyby znacznemu obniżeniu. Proponowany katalizator usuwa wady omówionych katalizatorów, zapewniając wysoką aktywność oraz stabilność katalityczną i mechaniczną, przy niskich kosztach jego wytwarzania i stosowania.

Celem wynalazku jest monolityczny katalizator do nisko- i średniotemperaturowego rozkładu podtlenku azotu oraz sposób jego wytwarzania.

Monolityczny katalizator do nisko- i średniotemperaturowego rozkładu podtlenku azotu w gazach odlotowych według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera fazę aktywną o strukturze spinelu złożoną z tlenku kobaltu i tlenku cynku w proporcjach 5-8:1, w przeliczeniu na proste tlenki  $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{ZnO}$  w ilości 0,01-1% wag., fazę pośrednią złożoną z tlenku cynku, tlenku ceru lub ich mieszaniny w ilości 0,001-5% wag. w stosunku do masy nośnika monolitycznego, nośnik monolityczny jako zasadnicze składniki oraz promotory aktywności w ilości 0,1-2% wag. w stosunku do masy fazy aktywnej. Korzystnie promotorami aktywności są metale alkaliczne w szczególności Na lub K lub Cs.

Sposób wytwarzania monolitycznego katalizatora do nisko- i średniotemperaturowego rozkładu podtlenku azotu w gazach odlotowych według wynalazku charakteryzuje się tym, że nośnik monolityczny poddaje się kolejno mokrej impregnacji roztworem azotanu cynku i/lub roztworem azotanu ceru przez minimum 30 minut, następnie kalcynacji w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  przez minimum 1 godzinę i właściwej mokrej impregnacji przez minimum 1 godzinę roztworem azotanu kobaltu i azotanu cynku o stosunku masowym 6-7:1, a następnie poddaje się obróbce termicznej w temperaturze minimum  $105^\circ\text{C}$  przez 2-16 godzin, po czym temperaturę podwyższa się do minimum  $400^\circ\text{C}$  i utrzymuje ją przez minimum 2 godziny i ewentualnie po ostudzeniu impregnuje się roztworem węglanu potasu lub sodu lub cezu o stężeniu  $0,03\text{-}0,1\text{ mol/dm}^3$ , przez minimum 30 minut, suszy się

w temperaturze 100-120°C przez 1-6 h i kalcynuje się w temperaturze minimum 400°C przez 1-6 h w wyniku czego otrzymuje się gotowy produkt.

Nieoczekiwanie okazało się, że będący przedmiotem wynalazku monolityczny katalizator przygotowany sposobem wg wynalazku jest aktywny w reakcji rozkładu podtlenku azotu ze strumienia gazów zawierających nie więcej niż 3% obj. podtlenku azotu oraz inne składniki gazowe takie jak para wodna, inne tlenki azotu (NO, NO<sub>2</sub>), tlen, azot, hel, argon, ditlenek węgla w obszarze nisko- i średniotemperaturowym. Ponadto okazało się, że zastosowanie monolitycznego katalizatora w miejsce katalizatora w formie pastylek o zbliżonym składzie fazy aktywnej powoduje znaczny wzrost szybkości reakcji rozkładu podtlenku azotu w przeliczeniu na ilość fazy aktywnej, przez co układ odznacza się wyższą aktywnością. Dodatkową zaletą są niskie opory przepływu gazu przez warstwę katalizatora i wysoka wytrzymałość mechaniczna układu katalitycznego. W efekcie uzyskany układ umożliwia efektywne usuwanie podtlenku azotu z przemysłowych instalacji.

Monolityczny katalizator według wynalazku stanowi alternatywną formę katalizatora spinelowego, w której lita faza aktywna zawierająca kobalt jest rozproszona na nośniku.

Charakterystyka fizykochemiczna przy zastosowaniu metod spektroskopii Ramana, mikroskopii SEM, analizy XPS wykazała, że zachowana została struktura spinelu oraz kształtu ziaren, a otrzymany katalizator wykazuje wysoką homogeniczność składu i tekstury.

Monolityczne katalizatory o różnych składach według wynalazku testowano w reaktorze przepływowym, przez który przepuszczano mieszaninę podtlenku azotu i helu lub podtlenku azotu i azotu lub gazy odlotowe zawierające w swoim składzie podtlenek azotu, NO<sub>x</sub> (tlenek azotu(II), tlenek azotu(IV)), azot, tlen, parę wodną, ditlenek węgla i argon w różnych proporcjach, zbliżonych do składu gazów odlotowych z instalacji przemysłowych. Wyniki badań z użyciem w mieszaniny zawierającej 3% obj. podtlenku azotu w azocie, prowadzonych w przedziale temperatury 20-500°C, przy przepływie 1,5 l/min prowadzą do wniosku, że rozkład powyżej 90% osiągany jest w temperaturze 375°C, a jedynymi stwierdzonymi produktami rozkładu są azot i tlen cząsteczkowy. Również wyniki badań rozkładu podtlenku azotu na monolitycznym katalizatorze z użyciem gazów odlotowych z instalacji kwasu azotowego, zawierających w swoim składzie obok podtlenku azotu, NO<sub>x</sub>, azot, tlen, parę wodną, ditlenek węgla i argon, potwierdziły powyżej 90% rozkład podtlenku azotu w temperaturze 340-400°C w zależności od wielkości natężenia przepływu gazu.

Wynalazek został przedstawiony w poniższych przykładach wykonania:

**Przykład 1**

W naczyniu o pojemności 800 cm<sup>3</sup> rozpuszczono w 250 cm<sup>3</sup> wody destylowanej 156 g sześciowodnego azotanu ceru (III) i 10 g azotanu cynku. W uzyskanym roztworze zanurzone monolit kordierytowy o masie 33,1 g, średnicy 2,5 cm, długości 7,5 cm. na 35 minut. Po usunięciu z roztworu otrzymaną próbkę kalcynowano w temperaturze 500°C przez 1 godzinę. Po ostygnięciu próbkę poddano impregnacji roztworem zawierającym 1,14 mmoli Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oraz 0,18 mmoli Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> przez 90 minut, a następnie suszono w piecu przez 4 godziny w temperaturze 120°C, po czym zwiększono temperaturę do 400 i pozostawiono na 4 godziny. Po wystudzeniu otrzymany katalizator zaimpregnowano roztworem węgla potasu o stężeniu 0,03 mol/dm<sup>3</sup> w czasie 30 minut i suszono go w temperaturze 120°C przez 1 godzinę, a następnie kalcynowano w temperaturze 400°C przez 4 godziny.

Otrzymano katalizator złożony z monolitu kordierytowego i naniesioną fazą wynoszącą w przeliczeniu na tlenki 0,30% wagowych Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 0,06% wagowych ZnO, 2,90% wagowych CeO<sub>2</sub>, oraz 0,0006% wagowych K<sub>2</sub>O, w stosunku do masy nośnika kordierytowego, czyli 0,2% wag K<sub>2</sub>O w stosunku do masy fazy aktywnej.

**Przykład 2**

W naczyniu o pojemności 800 cm<sup>3</sup> rozpuszczono w 250 cm<sup>3</sup> wody destylowanej 125g azotanu cynku. W uzyskanym roztworze zanurzone monolit kordierytowy o masie 33,1 g, średnicy 2,5 cm, długości 7,5 cm. na 35 minut. Po usunięciu z roztworu otrzymaną próbkę kalcynowano w temperaturze 500°C przez 1 godzinę. Po ostygnięciu próbkę poddano impregnacji roztworem zawierającym 1,14 mmoli Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oraz 0,18 mmoli Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> przez 90 minut, a następnie suszono w piecu przez 4 godziny w temperaturze 120°C, po czym zwiększono temperaturę do 400 i pozostawiono na 4 godziny. Po wystudzeniu otrzymany katalizator zaimpregnowano roztworem węgla potasu o stężeniu 0,03 mol/dm<sup>3</sup> w czasie 30 minut i suszono go w temperaturze 120°C przez 1 godzinę, a następnie kalcynowano w temperaturze 400°C przez 4 godziny.

Otrzymano katalizator złożony z monolitu kordierytowego i naniesioną fazą wynoszącą w przeliczeniu na tlenki 0,30% wagowych Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 2,20% wagowych ZnO oraz 0,0006% wagowych K<sub>2</sub>O, w stosunku do masy nośnika kordierytowego, czyli 0,2% wag K<sub>2</sub>O w stosunku do masy fazy aktywnej.

**Przykład 3**

Monolityczny katalizator otrzymano w analogicznie jak w Przykładzie 1. W końcowym etapie po wystudzeniu otrzymany katalizator zaimpregnowano roztworem węglanu sodu o stężeniu  $0,03 \text{ mol/dm}^3$  w czasie 30 minut i suszono w temperaturze  $120^\circ\text{C}$  przez 1 godzinę, a następnie kalcynowano w temperaturze  $450^\circ\text{C}$  przez 4 godziny.

Otrzymano monolityczny katalizator złożony z monolitu kordierytowego z naniesioną fazą wynoszącą w przeliczeniu na tlenki  $0,30\%$  wagowych  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $0,06\%$  wagowych  $\text{ZnO}$ ,  $2,90\%$  wagowych  $\text{CeO}_2$ , oraz  $0,0008\%$  wagowych  $\text{Na}_2\text{O}$  w stosunku do masy nośnika kordierytowego, czyli  $0,3\%$  wag  $\text{Na}_2\text{O}$  w stosunku do masy fazy aktywnej.

Rzecznik Patentowy

*Lidia*  
mgr Lidia Jabłońska

D Y R E K T O R

*Cezary Możejki*  
dr inż. Cezary Możejki prof. nadzw.

INSTYTUT NOWYCH SYNTEZ  
CHEMICZNYCH  
Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A  
24-110 Puławy  
NIP 716-000-20-98