



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0029588

(51)⁷ B01J 21/00

(13) B

(21) 1-2009-01072

(22) 13/12/2007

(86) PCT/US2007/025490 13/12/2007

(87) WO2008/085265 A1 17/07/2008

(30) 11/651,290 09/01/2007 US

(45) 25/09/2021 402

(43) 25/08/2010 269A

(73) TANAKA HOLDINGS CO., LTD. (JP)

7-3, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-6422, Japan

(72) GOLDEN, Stephen, J. (US); IRETSKAYA, Svetlana (US).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) CHẤT XÚC TÁC ĐỂ KHỬ XÚC TÁC CHỌN LỌC NITƠ OXIT BẰNG AMONIAC VÀ PHƯƠNG PHÁP KHỬ CHỌN LỌC NITƠ OXIT TRONG DÒNG KHÍ BẰNG AMONIAC

(57) Sáng chế đề cập đến chất xúc tác và phương pháp khử chọn lọc nitơ oxit bằng amoniac ở nhiệt độ thấp. Chất xúc tác này bao gồm thành phần thứ nhất là đồng, crom, coban, niken, mangan, sắt, niobi hoặc hỗn hợp của chúng, thành phần thứ hai là xeri, lantanoit, hỗn hợp các lantanoit, hoặc hỗn hợp của chúng, và zeolit. Chất xúc tác này cũng có thể chứa stronti làm thành phần thứ hai bổ sung. Chất xúc tác này có độ ổn định thủy nhiệt cao. Chất xúc tác này có hoạt tính cao đối với quá trình chuyển hoá nitơ oxit trong dòng khí thải, và không bị ảnh hưởng đáng kể bởi tỷ lệ NO/NO₂. Chất xúc tác và phương pháp này có ứng dụng đặc biệt để khử chọn lọc nitơ oxit trong khí thải của xe chạy bằng dầu diezen do nhiệt độ của khí thải của xe chạy bằng dầu diezen thấp, và khí thải này thường có tỷ lệ NO/NO₂ cao.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất xúc tác và phương pháp khử xúc tác chọn lọc nitơ oxit bằng amoniac ở nhiệt độ thấp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Động cơ diezen thường vận hành ở tỷ lệ không khí với nhiên liệu cao hơn tỷ lệ theo hệ số tỷ lượng. Lượng khí thải chứa nitơ oxit và hạt của xe chạy bằng dầu diezen có thể là đáng kể. Khí thải của xe chạy bằng diezen được quy định ở cả Hoa Kỳ và châu Âu.

Nitơ oxit cũng có mặt trong khí thải của các nguồn tĩnh như nhà máy điện, các quy trình công nghiệp, tuabin chạy bằng khí đốt, v.v..

Một phương pháp để loại bỏ NO_x trong khí thải là cho dòng khí thải tiếp xúc với chất khử như amoniac với sự có mặt của chất xúc tác ở nhiệt độ cao. Phản ứng xúc tác của chất khử với NO_x được gọi là phản ứng khử xúc tác chọn lọc (selective catalytic reduction: SCR). Ure, amoni hydroxit, amoni format và các hoá chất chứa nitơ khác cũng có thể được sử dụng làm nguồn amoniac.

Chất xúc tác của phản ứng SCR bằng amoniac truyền thống dựa trên vanadi oxit/titan oxit. Ví dụ, Imanari và các đồng tác giả (patent Hoa Kỳ số 4,833,113) mô tả chất xúc tác SCR chứa oxit của titan, oxit của vonfram và oxit của vanadi. Chất xúc tác vanadi oxit/titan oxit dùng cho phản ứng SCR bằng amoniac thường hoạt động ở nhiệt độ khoảng 250-370°C. Khí thải của xe tải hạng nhẹ chạy bằng dầu diezen thường ở nhiệt độ khoảng 200°C hoặc thấp hơn. Chất xúc tác vanadi oxit/titan oxit dùng cho phản ứng SCR không có hoạt tính đáng kể ở nhiệt độ thấp bằng 200°C.

Byrne (patent Hoa Kỳ số 4,961,917, được chuyển nhượng cho Engelhard

Corporation) bộc lộ phương pháp cho amoniac, nitơ oxit và oxy đi qua chất xúc tác zeolit được hoạt hoá bằng sắt hoặc đồng để xúc tác chọn lọc quá trình khử nitơ oxit. Chất xúc tác mới được hoạt hoá bằng đồng có hoạt tính cao. Tuy nhiên, chất xúc tác chứa đồng khử hoạt tính đáng kể khi bị lão hoá. Mặc dù chất xúc tác chứa sắt ổn định hơn nhiều so với chất xúc tác chứa đồng, nó có hoạt tính tối đa ở nhiệt độ khoảng 350-500°C, cao hơn đáng kể so với nhiệt độ 200°C của nhiều dòng khí thải diesel.

Cần có chất xúc tác cho phản ứng SCR bằng amoniac ổn định đối với quá trình lão hoá và có hoạt tính ở nhiệt độ thấp hơn so với chất xúc tác cho phản ứng SCR bằng amoniac thông thường.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp khử chọn lọc nitơ oxit trong dòng khí bằng amoniac bằng cách cho dòng khí này tiếp xúc với amoniac với sự có mặt của chất xúc tác có thành phần thứ nhất chứa ít nhất một chất trong nhóm bao gồm đồng, crom, coban, niken, mangan, sắt, niobi và hỗn hợp của chúng; thành phần thứ hai chứa ít nhất một chất trong nhóm bao gồm xeri, lantanoit, hỗn hợp các lantanoit, và hỗn hợp của chúng; và ít nhất một zeolit.

Theo một phương án, chất xúc tác để khử xúc tác chọn lọc nitơ oxit bằng amoniac bao gồm thành phần thứ nhất chứa ít nhất một chất trong nhóm bao gồm đồng, crom, coban, niken, mangan, sắt, niobi, và hỗn hợp của chúng; thành phần thứ hai chứa ít nhất một chất trong nhóm bao gồm xeri, lantanoit, hỗn hợp các lantanoit, và hỗn hợp của chúng; và ít nhất một zeolit.

Lantanoit dùng để chỉ Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho hoặc Yb.

Theo một phương án khác, chất xúc tác để khử xúc tác chọn lọc nitơ oxit bằng amoniac bao gồm thành phần thứ nhất chứa ít nhất một chất trong nhóm bao gồm đồng, crom, coban, niken, mangan, sắt, niobi, và hỗn hợp của chúng; thành phần thứ hai chứa ít nhất một chất trong nhóm bao gồm xeri, lantanoit,

hỗn hợp các lantanit, và hỗn hợp của chúng; và ít nhất một zeolit, và không có chất khác hoạt động như chất xúc tác để khử nitơ oxit bằng amoniac.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 là đồ thị thể hiện tỷ lệ phần trăm chuyển hoá NO theo nhiệt độ tính bằng °C, trước và sau khi lão hoá thủy nhiệt, của chất xúc tác chứa mangan, chất xúc tác chứa xeri, và chất xúc tác chứa thành phần thứ nhất là xeri và thành phần thứ hai là mangan;

Fig. 2 là đồ thị thể hiện tỷ lệ phần trăm chuyển hoá NO hoặc NO_x theo nhiệt độ tính bằng °C của chất xúc tác zeolit beta được trao đổi sắt mới và chất xúc tác zeolit beta được trao đổi sắt lão hoá thủy nhiệt với khí nguyên liệu thứ nhất chứa NO và khí nguyên liệu thứ hai chứa cả NO và NO₂;

Fig. 3 là đồ thị thể hiện tỷ lệ phần trăm chuyển hoá NO hoặc NO_x theo nhiệt độ tính bằng °C của chất xúc tác mới và chất xúc tác lão hoá thủy nhiệt có thành phần thứ nhất là mangan và thành phần thứ hai là xeri với khí nguyên liệu thứ nhất chứa NO và khí nguyên liệu thứ hai chứa cả NO và NO₂;

Fig. 4 là đồ thị thể hiện tỷ lệ phần trăm chuyển hoá NO hoặc NO_x theo nhiệt độ tính bằng °C của chất xúc tác mangan-xeri và tỷ lệ phần trăm chuyển hoá của chất xúc tác zeolit beta được trao đổi sắt với khí nguyên liệu thứ nhất chứa NO và khí nguyên liệu thứ hai chứa cả NO và NO₂; và

Fig. 5 là đồ thị so sánh tỷ lệ phần trăm chuyển hoá NO theo nhiệt độ tính bằng °C của nhiều loại chất xúc tác có và không có thành phần thứ hai bổ sung là stronti, trong đó chất xúc tác này lão hoá thủy nhiệt trước khi thử nghiệm.

Mô tả chi tiết sáng chế

Khí thải của xe mô tô và các động cơ như tuabin chạy bằng khí đốt chứa nitơ oxit. Nitơ oxit trong khí thải này có thể được loại bỏ bằng cách cho khí thải tiếp xúc với chất khử như amoniac với sự có mặt của chất xúc tác khử xúc tác

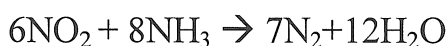
chọn lọc. Amoniac hoặc chất khử khác phản ứng với nitơ oxit để tạo ra nitơ và nước.

Hơi nước trong khí thải này có thể khử hoạt tính của chất xúc tác SCR, làm giảm mức độ chuyển hoá NO_x . Do đó, độ ổn định thủy nhiệt của chất xúc tác SCR là quan trọng.

Khí thải của các động cơ diezen hạng nhẹ có nhiệt độ thấp khoảng 200°C . Do đó, hoạt tính ở nhiệt độ thấp của chất xúc tác SCR là quan trọng đối với ứng dụng của động cơ diezen. Chất xúc tác SCR theo các phương án của sáng chế có hoạt tính chuyển hoá NO_x cao ở nhiệt độ thấp.

Theo Alcorn (patent Hoa Kỳ số 4,912,726), quá trình khử NO được cho là cần có mặt oxy, trong khi quá trình khử NO_2 không cần oxy. Alcorn cũng cho rằng quá trình khử NO_2 dễ thực hiện hơn quá trình khử NO.

Alcorn cho rằng bằng chứng dường như chứng minh cho quy trình hai bước để khử xúc tác chọn lọc bằng amoniac, trong đó các phản ứng dưới đây xảy ra song song:



Đã biết rõ rằng chất xúc tác SCR có hoạt tính chuyển hoá NO_x ở tỷ lệ NO/NO_2 cao là thấp hơn so với ở tỷ lệ thấp. Chỉ khoảng 5% khí NO_x trong khí thải diezen là NO_2 . Do đó, hoạt tính của chất xúc tác SCR ở nhiệt độ thấp và tỷ lệ NO/NO_2 cao là yếu tố quan trọng đối với ứng dụng của diezen.

Mặc dù tỷ lệ NO/NO_2 có thể giảm bằng cách oxy hoá NO trong khí thải này thành NO_2 bằng chất xúc tác oxy hoá diezen (diesel oxidation catalyst: DOC), chất xúc tác DOC có thể chuyển hoá không hiệu quả NO thành NO_2 trong điều kiện nhiệt độ thấp là nhiệt độ có thể gặp trong khí thải diezen. Ngoài ra, chất xúc tác DOC thường là trên cơ sở platin và có thể đắt tiền. Cuối cùng,

chất xúc tác DOC có thể mất khả năng của nó làm chuyển hoá NO thành NO₂ ở nhiệt độ thấp theo thời gian do quá trình lão hoá và/hoặc nhiễm độc.

Như được chứng minh trong các Ví dụ dưới đây, chất xúc tác SCR theo các phương án của sáng chế có hoạt tính ở nhiệt độ thấp cao hơn so với chất xúc tác theo giải pháp đã biết ở cả tỷ lệ NO/NO₂ cao và thấp. Chất xúc tác SCR theo sáng chế cũng có độ ổn định thủy nhiệt cao hơn so với chất xúc tác theo giải pháp đã biết. Khí thải diezen thường chứa lượng đáng kể nước. Do đó, độ ổn định thủy nhiệt là yếu tố chính đối với các ứng dụng của diezen.

Chất xúc tác theo sáng chế bao gồm: thành phần thứ nhất chứa ít nhất một chất trong nhóm bao gồm đồng, crom, coban, niken, mangan, sắt, niobi, và hỗn hợp của chúng; thành phần thứ hai chứa ít nhất một chất trong nhóm bao gồm xeri, lantanoit, hỗn hợp các lantanoit, và hỗn hợp của chúng; và ít nhất một zeolit. Chất xúc tác này có thể tùy ý chứa thêm stronti làm thành phần thứ hai bổ sung. Tốt hơn nếu chất xúc tác này cũng có thể bao gồm chất tích trữ oxy ("oxygen storage material: OSM"). Nói chung, chất tích trữ oxy có thể là chất trên cơ sở xeri oxit như được mô tả chi tiết hơn dưới đây.

Như được chứng minh trong các Ví dụ dưới đây, thành phần thứ nhất và thành phần thứ hai của chất xúc tác theo các phương án của sáng chế có thể có tác dụng hiệp đồng với nhau. Tác dụng hiệp đồng này có thể tạo ra mức độ chuyển hoá NO_x cao ở nhiệt độ thấp và tỷ lệ NO/NO₂ cao. Tác dụng hiệp đồng giữa thành phần thứ nhất và thành phần thứ hai cũng có thể giúp ổn định chất xúc tác này đối với quá trình lão hoá thủy nhiệt. Thành phần thứ hai bổ sung tùy ý là stronti cũng có thể làm tăng mức độ chuyển hoá NO của chất xúc tác theo các phương án của sáng chế.

Thành phần thứ nhất

Thành phần thứ nhất của chất xúc tác theo các phương án của sáng chế có thể bao gồm ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm đồng, crom, coban, niken, mangan, sắt, niobi, và hỗn hợp của chúng. Mangan là một ví dụ về thành

phần thứ nhất.

Chất xúc tác theo sáng chế có thể chứa thành phần thứ nhất với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 20% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 3 đến 15% trọng lượng, và tốt nhất là từ 5 đến 8% trọng lượng, trong đó tỷ lệ % trọng lượng của thành phần thứ nhất được tính trên cơ sở kim loại.

Thành phần thứ hai

Thành phần thứ hai của chất xúc tác theo các phương án của sáng chế có thể bao gồm ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm xeri, lantanoit, hỗn hợp các lantanoit, và hỗn hợp của chúng. Xeri là một ví dụ về thành phần thứ hai.

Chất xúc tác theo sáng chế có thể chứa thành phần thứ hai với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 35% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 5 đến 25% trọng lượng, và tốt nhất là từ 8 đến 15% trọng lượng, trong đó tỷ lệ % trọng lượng của thành phần thứ hai được tính trên cơ sở kim loại.

Thành phần stronti

Chất xúc tác theo các phương án của sáng chế cũng có thể bao gồm thành phần thứ hai là stronti bổ sung vào thành phần thứ hai hoặc để thay thế một phần thành phần thứ hai được chọn từ nhóm bao gồm xeri, lantanoit, hỗn hợp các lantanoit, và hỗn hợp của chúng.

Nếu chất xúc tác theo các phương án của sáng chế chứa thành phần thứ hai là stronti, chất xúc tác này có thể chứa thành phần thứ hai là stronti với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 35% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 5 đến 25% trọng lượng, và tốt nhất là từ 8 đến 15% trọng lượng, trong đó tỷ lệ % trọng lượng của thành phần thứ hai là stronti được tính theo kim loại stronti.

Zeolit

Chất xúc tác theo các phương án của sáng chế có thể bao gồm ít nhất một

zeolit. Zeolit có thể được chọn từ nhóm bao gồm ZSM-5, zeolit beta, zeolit loại ZSM, zeolit loại MCM, mordenit, faujasit, ferierit, và hỗn hợp của chúng. Theo một phương án, zeolit có thể được chọn từ nhóm bao gồm ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-18, ZSM-23, MCM-zeolit, Zeolit beta, và hỗn hợp của chúng. ZSM-5 có thể là một ví dụ về zeolit để dùng làm thành phần trong chất xúc tác theo các phương án của sáng chế.

Zeolit hoặc hỗn hợp zeolit có thể ở dạng H, dạng Na, dạng amoni, hoặc hỗn hợp của chúng. Dạng H của zeolit có thể là ví dụ về dạng zeolit hoặc hỗn hợp zeolit.

Zeolit cũng có thể được trao đổi, toàn bộ hoặc một phần, với thành phần thứ nhất và/hoặc thành phần thứ hai. Tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ của zeolit có thể nằm trong khoảng từ 1 đến 500, tốt hơn nữa là từ 10 đến 150, và tốt nhất là từ 30 đến 70. Mặc dù không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, zeolit có tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ cao hơn 10 được cho là có thể có lợi để làm tăng độ ổn định thủy nhiệt của chất xúc tác. Tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ bằng khoảng 40 có thể là tỷ lệ làm ví dụ.

Theo một phương án, toàn bộ hoặc một phần thành phần thứ nhất, thành phần thứ hai, hoặc cả thành phần thứ nhất và thành phần thứ hai có thể được thấm hoặc trao đổi vào zeolit hoặc hỗn hợp zeolit. Theo một phương án, một phần thành phần thứ nhất và/hoặc thành phần thứ hai có thể được trao đổi vào zeolit hoặc hỗn hợp zeolit, và một phần thành phần thứ nhất và/hoặc thành phần thứ hai có thể được thấm vào zeolit hoặc hỗn hợp zeolit.

Chất xúc tác có thể chứa zeolit với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 90% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 20 đến 90% trọng lượng, và tốt nhất là từ 40 đến 80% trọng lượng. Zeolit cũng có thể là hỗn hợp zeolit.

Chất tích trữ oxy

Chất tích trữ oxy có thể là một thành phần tùy ý của chất xúc tác theo các phương án của sáng chế. Nói chung, tốt hơn nếu chất xúc tác theo sáng chế chứa

ít nhất một chất tích trữ oxy. Chất tích trữ oxy có thể bao gồm chất trên cơ sở xeri oxit. Chất tích trữ oxy có thể hấp thụ oxy từ dòng nguyên liệu giàu oxy và nhường oxy cho dòng nguyên liệu thiếu oxy. Chất tích trữ oxy cũng có thể là nền mang cho thành phần thứ nhất và/hoặc thành phần thứ hai.

Nói chung, tổng diện tích bề mặt của chất trên cơ sở xeri oxit có thể giảm khi chất trên cơ sở xeri oxit này được nung tới nhiệt độ 800°C hoặc cao hơn. Một hoặc nhiều oxit kim loại có thể được thêm vào chất trên cơ sở xeri oxit để làm giảm mức độ nung kết chất trên cơ sở xeri oxit trong quá trình tiếp xúc với nhiệt độ cao. Oxit kim loại được ưu tiên có thể được thêm vào chất trên cơ sở xeri oxit có thể là một hoặc nhiều chất được chọn từ nhóm bao gồm ZrO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 , hoặc oxit kim loại đất hiếm khác. Kim loại đất hiếm được định nghĩa là scandi và ytri và các nguyên tố có nguyên tử số từ 57 đến 71. Theo một phương án của sáng chế, chất tích trữ oxy có thể là chất trên cơ sở xeri oxit có thành phần theo công thức $Ce_{1-a}Zr_aO_2$ hoặc $Ce_{1-c-d}Zr_cLa_dO_2$, trong đó La là ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm Y , La , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Ho hoặc Yb .

Theo một phương án làm ví dụ, chất tích trữ oxy trong chất xúc tác theo sáng chế có thể có công thức $Ce_{0,24}Zr_{0,66}La_{0,04}Y_{0,06}O_2$ (CZLY), $Ce_{0,24}Zr_{0,67}Ln_{0,09}O_2$ (CZL), $Ce_{0,68}Zr_{0,32}O_2$ (CZO) hoặc $Ce_{0,24}Zr_{0,67}Nd_{0,09}O_2$ (CZN). Chất tích trữ oxy khác cũng có thể là thích hợp.

Nếu chất xúc tác theo các phương án của sáng chế bao gồm ít nhất một chất tích trữ oxy, chất xúc tác có thể chứa chất tích trữ oxy với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 90% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 20 đến 70% trọng lượng, và tốt nhất là từ 30 đến 60% trọng lượng. Tỷ lệ % trọng lượng của chất tích trữ oxy là tính theo oxit.

Mặc dù không muốn bị giới hạn bởi lý thuyết, chất tích trữ oxy được cho là có thể làm gia tăng tính năng của chất xúc tác theo các phương án của sáng chế bằng cách cải thiện khả năng oxy hoá NO thành NO_2 của chất xúc tác. NO_2

có thể phản ứng với amoniac hoặc chất khử khác nhanh hơn so với NO. Do đó, việc làm tăng khả năng oxy hoá NO thành NO₂ của chất xúc tác có thể cải thiện hoạt tính của chất xúc tác để xúc tác quá trình khử chọn lọc NO_x bằng amoniac. Chất tích trữ oxy cũng có thể cải thiện tính lưu biến của huyền phù đặc trong nước để làm lớp phủ chịu nước tùy ý (được mô tả dưới đây) chứa chất tích trữ oxy.

Oxit vô cơ

Chất xúc tác theo các phương án của sáng chế cũng có thể chứa ít nhất một oxit vô cơ được chọn từ nhóm bao gồm nhôm oxit, silic oxit, titan oxit, silic oxit-nhôm oxit, và dung dịch rắn, oxit hỗn hợp, hoặc hỗn hợp của chúng. Nhôm oxit là một ví dụ về oxit vô cơ để sử dụng trong chất xúc tác theo các phương án của sáng chế. Oxit vô cơ có thể được sử dụng, ví dụ, dưới dạng một phần lớp phủ chịu nước, như được mô tả dưới đây. Oxit vô cơ có thể được thay thế cho toàn bộ hoặc một phần chất tích trữ oxy. Theo một phương án, tổng lượng chất tích trữ oxy và lượng oxit vô cơ có thể là lượng như nêu trên đối với riêng chất tích trữ oxy. Oxit vô cơ khác có thể thay thế, toàn bộ hoặc một phần, cho chất tích trữ oxy, mặc dù oxit vô cơ có thể có chức năng khác với chất tích trữ oxy. Oxit vô cơ có thể cải thiện tính lưu biến của huyền phù đặc trong nước để làm lớp phủ chịu nước tùy ý và làm tăng khả năng bám dính của lớp phủ chịu nước với nền mang nếu chất xúc tác cần được phủ lên đá nguyên khối.

Chất xúc tác định hình

Theo một phương án, chất xúc tác theo sáng chế có thể được đúc thành hình dạng thích hợp như dạng tổ ong, viên, hoặc hạt. Theo một phương án khác, chất xúc tác có thể được ép đùn thành sản phẩm ép đùn.

Theo một phương án, chất xúc tác theo các phương án của sáng chế có thể được tạo hình bằng cách nghiền hoặc tán ít nhất một thành phần trong số: thành phần thứ nhất chứa ít nhất một chất trong nhóm bao gồm oxit hoặc muối hoặc hợp chất khác của đồng, crom, coban, niken, mangan, sắt, niobi, và hỗn hợp của

chúng; thành phần thứ hai chứa ít nhất một chất trong nhóm bao gồm xeri, lantanoit, hỗn hợp các lantanoit, và hỗn hợp của chúng; và ít nhất một zeolit để tạo thành bột nhão. Chất tích trữ oxy tùy ý và/hoặc thành phần thứ hai tùy ý là stronti cũng có thể được nghiền hoặc tán cùng với thành phần bất kỳ còn lại hoặc tất cả các thành phần còn lại. Các thành phần còn lại của chất xúc tác có thể được thêm vào bằng các phương pháp mà người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này đã biết rõ.

Bột nhão này có thể được ép đùn qua khuôn để tạo thành sản phẩm ép đùn. Sản phẩm ép đùn có thể được sấy và nung, theo cách này tạo thành chất xúc tác. Các cách tạo hình chất xúc tác định hình khác cũng có thể là thích hợp.

Chế phẩm chất xúc tác

Có lợi nếu chất xúc tác theo các phương án của sáng chế có thể được kết hợp với nền mang để tạo thành chế phẩm chất xúc tác. Do đó, theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chế phẩm chất xúc tác bao gồm:

(a) nền mang;

(b) chất xúc tác bao gồm:

thành phần thứ nhất chứa ít nhất một chất trong nhóm bao gồm đồng, mangan, sắt, crom, coban, niken, niobi, và hỗn hợp của chúng;

thành phần thứ hai chứa ít nhất một chất trong nhóm bao gồm xeri, lantanoit, hỗn hợp các lantanoit, và hỗn hợp của chúng; và

ít nhất một zeolit.

Chất xúc tác này có thể tùy ý chứa thêm ít nhất một chất tích trữ oxy và/hoặc stronti làm thành phần thứ hai bổ sung. Chất xúc tác này có thể tùy ý chứa thêm oxit vô cơ được chọn từ nhóm bao gồm nhôm oxit, silic oxit, titan oxit, silic oxit-nhôm oxit, và dung dịch rắn, oxit hỗn hợp, hỗn hợp của chúng. Oxit vô cơ có thể là một phần của lớp phủ chịu nước, hoặc oxit vô cơ có thể

riêng biệt với lớp phủ chịu nước. Theo một phương án làm ví dụ, oxit vô cơ có thể là một phần của lớp phủ chịu nước.

Nền mang

Như được sử dụng ở đây, nền mang có thể là cấu trúc nền bất kỳ đã biết trong lĩnh vực này để mang chất xúc tác. Theo một phương án của sáng chế, nền mang có thể ở dạng hạt hoặc viên. Hạt hoặc viên này có thể được tạo thành từ nhôm oxit, silic oxit-nhôm oxit, silic oxit, titan oxit, hỗn hợp của chúng, hoặc chất thích hợp bất kỳ. Theo một phương án làm ví dụ của sáng chế, nền mang có thể là nền dạng tổ ong. Nền dạng tổ ong này có thể là nền mang dạng tổ ong bằng gốm hoặc nền mang dạng tổ ong bằng kim loại. Nền mang dạng tổ ong bằng gốm có thể được tạo thành từ, ví dụ, silimanit, ziricon oxit, petalit, spodumen, magie silicat, mulit, nhôm oxit, cordierit ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), các chất nhôm-silicat khác, silic carbua, hoặc hỗn hợp của chúng. Các nền mang bằng gốm khác cũng có thể là thích hợp.

Nếu nền mang là nền mang dạng tổ ong bằng kim loại, kim loại này có thể là hợp kim của kim loại thường bền nhiệt, cụ thể là hợp kim trong đó sắt là thành phần chính hoặc chủ yếu. Bề mặt của nền mang bằng kim loại có thể được oxy hoá ở nhiệt độ cao hơn 1000°C để cải thiện độ bền chống ăn mòn của hợp kim này bằng cách tạo lớp oxit trên bề mặt của hợp kim. Lớp oxit trên bề mặt của hợp kim cũng có thể làm tăng tính bám dính của lớp phủ chịu nước với bề mặt của nền mang là đá nguyên khối. Tốt hơn nếu, tất cả các nền mang, hoặc bằng kim loại hoặc bằng gốm, tạo ra cấu trúc nền mang ba chiều.

Theo một phương án của sáng chế, nền mang có thể là đá nguyên khối có nhiều rãnh nhỏ song song kéo dài qua đá nguyên khối này. Các rãnh này có thể có hình dạng mặt cắt ngang và kích thước thích hợp bất kỳ. Ví dụ, các rãnh này có thể có dạng hình thang, hình chữ nhật, hình vuông, hình sin, hình lục giác, hình ô van, hoặc hình tròn, mặc dù các hình dạng khác cũng là thích hợp. Đá nguyên khối có thể chứa từ 9 đến 1200 hoặc nhiều hơn 1200 rãnh dẫn khí vào

trên một inso vuông mặt cắt ngang, mặc dù có thể sử dụng số rãnh ít hơn.

Nền mang cũng có thể là tấm lọc hạt thích hợp bất kỳ. Một số dạng thích hợp của nền này có thể bao gồm tấm lọc dệt, cụ thể là tấm lọc dệt bằng sợi gốm, lưới đan, đĩa lọc, gốm nguyên khối dạng tổ ong, gốm xốp hoặc kim loại xốp, tấm lọc kiểu dòng qua thành, và các tấm lọc thích hợp khác. Tấm lọc kiểu dòng qua thành là tương tự với nền mang dạng tổ ong của chất xúc tác khí thải xe ô tô. Chúng có thể khác với nền mang dạng tổ ong có thể được sử dụng để điều chế chất xúc tác khí thải ô tô thông thường ở chỗ các rãnh của tấm lọc kiểu dòng qua thành có thể được bịt xen kẽ ở đầu vào và đầu ra để khí thải phải đi qua thành xốp của tấm lọc kiểu dòng qua thành trong khi đi từ đầu vào đến đầu ra của tấm lọc kiểu dòng qua thành này.

Lớp phủ chịu nước

Theo một phương án, ít nhất một phần của chất xúc tác theo sáng chế có thể được định vị trên nền mang ở dạng lớp phủ chịu nước. Thuật ngữ "lớp phủ chịu nước," như được sử dụng ở đây, dùng để chỉ lớp phủ bằng chất rắn dạng oxit trên nền mang hoặc cấu trúc nền mang rắn. Chất rắn dạng oxit trong lớp phủ chịu nước có thể là một hoặc nhiều oxit làm chất mang, một hoặc nhiều oxit làm chất xúc tác, hoặc hỗn hợp của oxit là chất mang và oxit là chất xúc tác. Oxit là chất mang là oxit dạng rắn xốp có thể được sử dụng để tạo ra diện tích bề mặt lớn đối với pha được phân tán. Chất mang thường ổn định ở nhiệt độ cao và trong điều kiện khử và oxy hoá. Zeolit và chất tích trữ oxy có thể là chất rắn dạng oxit. Oxit vô cơ cũng có thể là chất rắn dạng oxit.

Theo một phương án, lớp phủ chịu nước có thể được tạo ra trên nền mang bằng cách tạo huyền phù chất mang trong nước để tạo ra huyền phù đặc trong nước và định vị huyền phù đặc trong nước này trên nền mang dưới dạng lớp phủ chịu nước (việc định vị huyền phù trên nền mang này bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, việc làm kết tủa, kết dính, hoá rắn, phủ, và quy trình phủ bất kỳ đã biết để phủ màng mỏng trên chất nền). Chất mang trong huyền phù

đặc này có thể bao gồm zeolit hoặc zeolit và chất tích trữ oxy. Theo một phương án làm ví dụ, chất rắn dạng oxit trong lớp phủ chịu nước có thể tùy ý bao gồm zeolit và/hoặc chất tích trữ oxy. Theo một phương án khác, lớp phủ chịu nước có thể còn bao gồm ít nhất một oxit vô cơ được chọn từ nhóm bao gồm nhôm oxit, silic oxit, titan oxit, silic oxit-nhôm oxit, và dung dịch rắn, oxit hỗn hợp, và hỗn hợp của chúng.

Các thành phần khác như muối của thành phần thứ nhất và/hoặc thành phần thứ hai có thể tùy ý được thêm vào huyền phù đặc trong nước. Các thành phần khác như dung dịch axit hoặc bazơ hoặc các muối hoặc hợp chất hữu cơ khác có thể được thêm vào huyền phù đặc trong nước để điều chỉnh tính lưu biến của huyền phù đặc này. Một số ví dụ về hợp chất có thể được sử dụng để điều chỉnh tính lưu biến bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, amoni hydroxit, nhôm hydroxit, axit axetic, axit xitric, tetraethylamoni hydroxit, các muối tetralkylamoni khác, amoni axetat, amoni xitrat, glyxerol, polyme có bán trên thị trường như polyetylen glycol và các polyme thích hợp khác.

Theo một phương án, thành phần thứ nhất, thành phần thứ hai, hoặc cả thành phần thứ nhất và thành phần thứ hai có thể được thêm vào huyền phù đặc trong nước dưới dạng oxit hoặc hợp chất khác, ví dụ nitrat, axetat hoặc các muối khác và/hoặc hỗn hợp của chúng. Huyền phù đặc này có thể được định vị trên nền mang theo cách thích hợp bất kỳ. Ví dụ, nền mang có thể được nhúng trong huyền phù đặc, hoặc huyền phù đặc có thể được phun lên nền mang. Các phương pháp khác để lắng phủ huyền phù đặc trên nền mang mà người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này đã biết rõ có thể được sử dụng theo các phương án khác của sáng chế. Nếu nền mang là đá nguyên khối có các rãnh song song, lớp phủ chịu nước có thể được tạo ra trên thành của các rãnh này. Khí đi qua rãnh này có thể tiếp xúc với lớp phủ chịu nước trên thành của rãnh cũng như các chất được mang trên lớp phủ chịu nước.

Chất tích trữ oxy được cho là có thể cải thiện tính lưu biến của huyền phù

làm lớp phủ chịu nước. Tác dụng cải thiện này có thể thấy khi kiểm soát và/hoặc sản xuất chất xúc tác. Tính lưu biến gia tăng của huyền phù đặc để làm lớp phủ chịu nước có thể là do sự có mặt của chất tích trữ oxy có thể làm tăng khả năng bám dính của huyền phù đặc làm lớp phủ chịu nước với nền mang.

Theo một phương án của sáng chế, lớp phủ chịu nước có thể được tạo ra bằng cách lắng phủ zeolit và tùy ý chất tích trữ oxy trong huyền phù đặc này lên nền mang. Lớp phủ chịu nước cũng có thể chứa ít nhất một oxit vô cơ được chọn từ nhóm bao gồm nhôm oxit, silic oxit, titan oxit, silic oxit-nhôm oxit, và dung dịch rắn, oxit hỗn hợp, và hỗn hợp của chúng. Dung dịch chứa muối tiền chất tan trong nước của thành phần thứ nhất và/hoặc thành phần thứ hai và/hoặc thành phần thứ hai tùy ý là stronti có thể được thấm và/hoặc trao đổi vào lớp phủ chịu nước sau khi lớp phủ chịu nước được tạo ra trên nền mang. Theo một phương án khác, muối của thành phần thứ nhất và/hoặc thành phần thứ hai và/hoặc thành phần thứ hai tùy ý là stronti có thể được thêm vào huyền phù đặc trong nước để tạo lớp phủ chịu nước. Theo một phương án khác nữa, ít nhất một thành phần trong số thành phần thứ nhất, thành phần thứ hai, và/hoặc thành phần thứ hai tùy ý là stronti có thể được thêm vào huyền phù đặc trong nước để tạo lớp phủ chịu nước dạng oxit.

Nền mang, lớp phủ chịu nước và dung dịch thấm hoặc trao đổi (chứa muối tiền chất tan trong nước của thành phần thứ nhất và/hoặc thành phần thứ hai và/hoặc thành phần thứ hai tùy ý là stronti) có thể được nung để tạo ra chế phẩm chất xúc tác trước hoặc sau khi lớp phủ chịu nước và/hoặc dung dịch này được thêm vào nền mang. Theo một phương án, lớp phủ chịu nước và dung dịch thấm hoặc trao đổi có thể được làm khô trước khi nung.

Phương pháp loại bỏ NO_x

Khí thải có thể được cho tiếp xúc với chất xúc tác theo các phương án của sáng chế với sự có mặt của amoniac với lượng đủ để khử NO_x có trong khí thải. Thông thường, amoniac có thể được đưa vào khí thải trước khi khí thải tiếp xúc

với chất xúc tác theo một phương án của sáng chế. Khí thải và amoniac làm chất khử có thể được cho tiếp xúc với chất xúc tác, nhờ đó khử nitơ oxit trong khí thải.

Ure, amoni hydroxit, amoni format, khí amoniac, hoặc nguồn amoniac thích hợp bất kỳ khác có thể được sử dụng làm nguồn amoniac.

Tỷ lệ mol amoniac/ NO_x có thể nằm trong khoảng từ 0,3 đến 2,5, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,7 đến 2, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,2. Nói chung, tỷ lệ amoniac/ NO_x thấp có thể được ưu tiên để làm giảm đến mức tối thiểu lượng amoniac dư trong khí thải. Lượng amoniac dư trong khí thải này có thể là không mong muốn do vấn đề sức khỏe hoặc mùi.

Vận tốc không gian của khí thải và khí amoniac đi qua chất xúc tác có thể nằm trong khoảng từ 5000 giờ^{-1} đến 180000 giờ^{-1} , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15000 giờ^{-1} đến 90000 giờ^{-1} , và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 20000 giờ^{-1} đến 60000 giờ^{-1} .

Khí thải và amoniac có thể được cho tiếp xúc với chất xúc tác ở nhiệt độ khoảng 140°C đến 700°C , tốt hơn nữa là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150°C đến 600°C , và tốt nhất là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 170°C đến 500°C .

Nếu nhiệt độ của khí thải thấp hơn khoảng 170°C , mức độ khử nitơ oxit có thể thấp. Ở nhiệt độ cao hơn khoảng 400°C , amoniac có thể bị oxy hoá. Nếu amoniac bị oxy hoá, có thể không có đủ lượng chất khử amoniac trong khí thải để khử nitơ oxit.

Nếu amoniac có mặt với lượng dư trong khí thải, ít nhất một phần lượng amoniac dư này có thể được oxy hoá thành nitơ bằng chất xúc tác theo các phương án của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau được dự định để minh hoạ, nhưng không làm giới hạn phạm

vi của sáng chế. Cần hiểu rằng các quy trình khác mà người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này đã biết có thể được sử dụng.

Ví dụ 1

Tác dụng hiệp đồng giữa thành phần thứ nhất là mangan và thành phần thứ hai là xeri

Chất xúc tác có thành phần được thể hiện trong Bảng 1 được điều chế và thử nghiệm về khả năng khử xúc tác chọn lọc nitơ oxit bằng amoniac. Tỷ lệ % trọng lượng của mangan và xeri được tính trên cơ sở cả oxit lẫn kim loại, trong đó tỷ lệ % trọng lượng trên cơ sở kim loại được để trong dấu ngoặc đơn trong Bảng này.

Bảng 1

Thành phần của chất xúc tác chứa Mn và Ce

Chất xúc tác số	Tỷ lệ % trọng lượng Mn_2O_3 (Mn)	Tỷ lệ % trọng lượng CeO_2 (Ce)	Tỷ lệ % trọng lượng zeolit	Tỷ lệ % trọng lượng OSM
1	8,8 (6,1)	0	45,6	45,6
2	0	13,5 (11)	43,25	43,25
3	7,7 (5,4)	12,3 (10)	40	40

Zeolit và OSM được định vị trên nền mang dưới dạng lớp phủ chịu nước với lượng 150 g/l. Lớp phủ chịu nước này được làm khô ở nhiệt độ trong phòng và sau đó nung ở nhiệt độ 550°C trong 4 giờ. Dung dịch nước chứa mangan nitrat và xeri nitrat được kết hợp và thấm vào lớp phủ chịu nước trên nền mang. Chất xúc tác này được làm khô và nung ở nhiệt độ 550°C trong 2 giờ.

Chất xúc tác trong Bảng 1 được thử nghiệm dưới dạng chất xúc tác mới và sau khi lão hoá thủy nhiệt trong không khí chứa khoảng 10% hơi nước ở nhiệt độ 750°C trong 20 giờ.

Chất xúc tác này được thử nghiệm về khả năng khử xúc tác chọn lọc NO_x với thành phần của khí đi vào là 350 phần triệu (part per million: ppm) NO, 350 ppm NH₃, 5% CO₂, 50 ppm C₃H₆, 14% O₂, 10% H₂O, lượng còn lại là N₂. Vận tốc không gian là 30000 giờ⁻¹. Nhiệt độ được tăng từ 140 đến 400°C ở tốc độ 20°C/phút. Fig. 1 là đồ thị thể hiện tỷ lệ phần trăm chuyển hoá NO theo nhiệt độ tính bằng °C của chất xúc tác chứa mangan nhưng không chứa xeri (chất xúc tác 1), chất xúc tác chứa xeri nhưng không chứa mangan (chất xúc tác 2), và chất xúc tác chứa cả mangan và xeri (chất xúc tác 3). Các chất xúc tác này được thử nghiệm dưới dạng chất xúc tác mới và sau khi lão hoá thủy nhiệt.

Như được thể hiện trên Fig. 1, chất xúc tác chứa Mn/Ce mới (chất xúc tác 3) có hoạt tính chuyển hoá NO cao hơn so với chất xúc tác chứa Mn mới (chất xúc tác 1) trong ít nhất là hầu hết khoảng nhiệt độ. Chất xúc tác chứa Mn mới (chất xúc tác 1) lại có hoạt tính chuyển hoá NO cao hơn so với chất xúc tác chứa Ce mới (chất xúc tác 2).

Hoạt tính của cả ba chất xúc tác này giảm sau khi lão hoá thủy nhiệt. Hoạt tính của chất xúc tác 1 chỉ chứa Mn giảm do lão hoá thủy nhiệt nhiều hơn so với hoạt tính của chất xúc tác chứa Mn/Ce (chất xúc tác 3), là chất xúc tác theo các phương án của sáng chế. Mặc dù mức độ giảm hoạt tính của chất xúc tác chứa Ce (chất xúc tác 2) khi lão hoá thủy nhiệt là trung bình, hoạt tính của chất xúc tác chứa Ce mới thấp hơn nhiều so với hoạt tính của hai chất xúc tác mới còn lại. Chất xúc tác chứa Ce lão hoá thủy nhiệt có hoạt tính thấp nhất so với chất xúc tác bất kỳ trong số các chất xúc tác được thể hiện trên Fig.1.

Chất xúc tác 3 chứa thành phần thứ nhất là mangan và thành phần thứ hai là xeri, là chất xúc tác theo các phương án của sáng chế, có hoạt tính cao hơn đáng kể so với chất xúc tác 1 có thành phần thứ nhất là mangan và chất xúc tác 2

chứa thành phần thứ hai là xeri tương ứng. Chất xúc tác 3 là chất xúc tác Mn/Ce hỗn hợp, ổn định đối với quá trình lão hoá thủy nhiệt hơn so với chất xúc tác chứa Mn hoặc chất xúc tác chứa Ce.

Hoạt tính của chất xúc tác Mn/Ce hỗn hợp, chất xúc tác theo một phương án của sáng chế, là cao hơn so với hoạt tính của chất xúc tác có một thành phần, cả khi mới và sau khi lão hoá. Thành phần thứ nhất Mn và thành phần thứ hai Ce có tác dụng hiệp đồng với nhau.

Ví dụ 2

Sự ảnh hưởng của khí nguyên liệu chứa NO và NO/NO₂ đến hoạt tính khử xúc tác chọn lọc của chất xúc tác zeolit beta được trao đổi sắt

Zeolit beta được trao đổi sắt là sản phẩm của Tricat GmbH, Bitterfeld, Đức.

Chất xúc tác 4 có thành phần được thể hiện trong Bảng 2 được điều chế với zeolit beta được trao đổi sắt.

Bảng 2

Thành phần của chất xúc tác beta được trao đổi sắt

Chất xúc tác số	Tỷ lệ % trọng lượng zeolit beta được trao đổi sắt	Tỷ lệ % trọng lượng OSM
4	50	50

Chất xúc tác 4 được thử nghiệm dưới dạng chất xúc tác mới và sau khi lão hoá thủy nhiệt với hai loại khí nguyên liệu khác nhau. Khí nguyên liệu thứ nhất chứa 350 ppm NO nhưng không chứa NO₂. Khí nguyên liệu thứ hai chứa hỗn hợp gồm 175 ppm NO và 175 ppm NO₂. Đồ thị thể hiện mức độ chuyển hoá NO/NO_x theo nhiệt độ của cả hai loại khí nguyên liệu được thể hiện trên Fig. 2.

Quá trình lão hoá thủy nhiệt ít ảnh hưởng đến hoạt tính của chất xúc tác 4 với cả khí nguyên liệu chứa NO/NO₂ hỗn hợp lẫn khí nguyên liệu chỉ chứa NO.

Hoạt tính của cả chất xúc tác 4 mới và chất xúc tác 4 bị lão hoá thủy nhiệt với khí nguyên liệu chứa NO nhưng không chứa NO₂ thấp hơn nhiều so với hoạt tính của chất xúc tác này với nguyên liệu khí chứa NO/NO₂ hỗn hợp. Mức độ chuyển hoá NO với khí nguyên liệu chứa NO ở nhiệt độ 200°C của chất xúc tác 4 mới và bị lão hoá thủy nhiệt lần lượt chỉ bằng khoảng 14% và 11%, so với hoạt tính bằng khoảng 84% và 89% của chất xúc tác mới và bị lão hoá thủy nhiệt với khí nguyên liệu chứa NO/NO₂ hỗn hợp. Chất xúc tác 4 sắt/zeolit không chuyển hoá NO_x hiệu quả nếu khí nguyên liệu chứa NO nhưng không chứa NO₂. Khí thải diesel thường có tỷ lệ NO/NO₂ cao. Do đó, chất xúc tác sắt/zeolit có thể được cho là có hoạt tính thấp đối với quá trình chuyển hoá NO_x bằng cách khử xúc tác chọn lọc trong ngành diesel.

Ví dụ 3

Sự ảnh hưởng của nguyên liệu khí chứa NO và NO/NO₂ đến hoạt tính của chất xúc tác Mn/Ce/zeolit/OSM

Chất xúc tác 3, chất xúc tác Mn/Ce/zeolit/OSM, chất xúc tác theo một phương án của sáng chế, được thử nghiệm về hoạt tính khử xúc tác chọn lọc trong Ví dụ 3 với dòng nguyên liệu chứa NO và NO/NO₂ theo cách giống như với chất xúc tác Fe/zeolit beta, chất xúc tác 4 trong Ví dụ 2. Chất xúc tác này được thử nghiệm dưới dạng chất xúc tác mới và sau khi lão hoá thủy nhiệt. Kết quả được thể hiện bằng đồ thị trên Fig.3.

Hoạt tính chuyển hoá NO_x của chất xúc tác 3 mới và lão hoá thủy nhiệt với khí nguyên liệu chứa NO/NO₂ hỗn hợp là gần giống nhau.

Mức độ chuyển hoá NO của chất xúc tác Mn/Ce mới và lão hoá thủy nhiệt với dòng nguyên liệu chứa NO nhưng không chứa NO₂ là thấp hơn so với hoạt tính tương ứng với dòng nguyên liệu chứa NO/NO₂ hỗn hợp. Tuy nhiên, mức độ

khác nhau về độ chuyển hoá giữa dòng nguyên liệu chứa NO/NO₂ hỗn hợp và dòng nguyên liệu chỉ chứa NO của chất xúc tác Mn/Ce/zeolit/OSM, chất xúc tác 3, không gần bằng chất xúc tác Fe/zeolit-beta, chất xúc tác 4 của Ví dụ 2. Việc so sánh hoạt tính giữa chất xúc tác 3 và chất xúc tác 4 với khí nguyên liệu chứa NO nhưng không chứa NO₂ được thể hiện chi tiết hơn trong Ví dụ 4.

Ví dụ 4

So sánh chất xúc tác Mn/Ce/zeolit/OSM với chất xúc tác Fe/Zeolit Beta/OSM với khí nguyên liệu chứa NO

Fig. 4 thể hiện đồ thị so sánh hoạt tính chuyển hoá NO của chất xúc tác 3, chất xúc tác Mn/Ce/zeolit/OSM, với hoạt tính của chất xúc tác 4, chất xúc tác Fe/Zeolit beta/OSM, với dòng nguyên liệu chứa NO nhưng không chứa NO₂. Đồ thị này thể hiện kết quả của cả chất xúc tác mới và lão hoá thủy nhiệt.

Chất xúc tác Mn/Ce/zeolit/OSM, chất xúc tác theo các phương án của sáng chế, có hoạt tính chuyển hoá NO với khí nguyên liệu chứa NO cao hơn nhiều so với hoạt tính của chất xúc tác Fe/Zeolit beta trong cả khoảng nhiệt độ được thể hiện trên Fig. 4, của cả chất xúc tác mới và chất xúc tác lão hoá thủy nhiệt.

Mức độ chuyển hoá NO của chất xúc tác Mn/Ce/zeolit/OSM mới và lão hoá thủy nhiệt, chất xúc tác 3, ở nhiệt độ 200°C lần lượt là khoảng 84% và 58%, so với hoạt tính bằng khoảng 14% và 11% của chất xúc tác Fe/Zeolit beta/OSM mới và lão hoá thủy nhiệt, chất xúc tác 4, ở cùng nhiệt độ này. Hoạt tính chuyển hoá NO của chất xúc tác chứa sắt ở nhiệt độ 200°C với dòng nguyên liệu chứa NO nhưng không chứa NO₂ là rất thấp.

Chất xúc tác 3, chất xúc tác theo các phương án của sáng chế, chuyển hoá hữu hiệu NO ở nhiệt độ thấp và tỷ lệ NO/NO₂ cao thường gặp trong các ứng dụng của diezen. Chất xúc tác 4 là chất xúc tác sắt/zeolit, không chuyển hoá hữu hiệu NO trong các điều kiện này.

Ví dụ 5

Điều chế và thử nghiệm chất xúc tác khi có và không có thành phần thứ hai tùy ý là stronti

Một loạt chất xúc tác có và không có thành phần thứ hai tùy ý là stronti được điều chế và thử nghiệm. Thành phần của các chất xúc tác này được thể hiện trong Bảng 3 dưới đây. Đồ thị thể hiện tỷ lệ phần trăm chuyển hoá NO theo nhiệt độ sau khi lão hoá thủy nhiệt của các chất xúc tác nêu trong Bảng 3 được thể hiện trên Fig. 5.

Tất cả các chất xúc tác này chứa khoảng 40% trọng lượng OSM CZLY và khoảng 40 % trọng lượng zeolit, ngoài các thành phần khác. Các chất xúc tác này chứa khoảng 7% trọng lượng các thành phần hoặc thành phần thứ nhất, khoảng 13% trọng lượng các thành phần hoặc thành phần thứ hai, và khoảng 8% trọng lượng thành phần thứ hai là stronti, nếu có mặt, để thay thế một phần thành phần thứ hai ban đầu. Tất cả các tỷ lệ % trọng lượng là tính trên cơ sở kim loại oxit. Ký hiệu ML trong Bảng 3 dùng để chỉ hỗn hợp các lantanoit trong dung dịch lantanoit nitrat hỗn hợp, là sản phẩm của Molycorp.

Bảng 3

Thành phần của chất xúc tác khi có và không có thành phần stronti

Chất xúc tác số	Thành phần thứ nhất	Thành phần thứ hai	Thành phần stronti?
3	Mangan	Xeri	Không
5	Mangan, đồng	Lantan	Không
6	Mangan, đồng	Lantan	Có
7	Mangan	Lantan	Không
8	Mangan	Lantan	Có
9	Mangan	Praseodym	Không
10	Mangan	Praseodym	Có
11	Mangan	ML	Không

Fig. 5 là đồ thị thể hiện mức độ chuyển hoá NO theo nhiệt độ tính bằng °C của các chất xúc tác nêu trong Bảng 3. Các chất xúc tác này được thử nghiệm trong điều kiện giống như Ví dụ 1.

Các chất xúc tác 6, 8 và 10 chứa stronti làm thành phần thứ hai bổ sung. Các chất xúc tác 5, 7, và 9 là chất xúc tác tương ứng không chứa stronti làm thành phần thứ hai bổ sung. Như được thể hiện trên Fig. 5, chất xúc tác có stronti làm thành phần thứ hai bổ sung có hoạt tính chuyển hoá NO cao hơn so với các chất xúc tác không chứa stronti làm thành phần thứ hai bổ sung trên ít nhất là hầu hết khoảng nhiệt độ. Chất xúc tác chứa stronti làm thành phần thứ hai bổ sung có hoạt tính chuyển hoá NO cao hơn so với chất xúc tác tương ứng không chứa stronti làm thành phần thứ hai bổ sung.

Ví dụ 6

Điều chế và thử nghiệm chất xúc tác có thành phần thứ nhất và thành phần thứ hai khác nhau

Một loạt chất xúc tác có thành phần được thể hiện trong Bảng 4 được điều chế và thử nghiệm về hoạt tính khử xúc tác chọn lọc bằng amoniac. Tất cả các chất xúc tác này đều chứa zeolit và OSM. ML thông thường (không hạn chế) có thành phần như sau: 7,5% trọng lượng PrO_x (trong đó x nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2); 63% trọng lượng $\text{LaO}_{1,5}$; 7,5% trọng lượng CeO_2 và 22 % trọng lượng $\text{NdO}_{1,5}$.

Bảng 4

Thành phần của chất xúc tác

Chất xúc tác số	Thành phần thứ nhất	Thành phần thứ hai
13	Đồng	Không
1	Mangan	Không
14	Sắt	Không

15	Niobi	Không
16	Hỗn hợp Cu, Mn, Fe, Nb	Không
2	Không	Xeri
17	Không	Lantan
18	Không	ML
19	Không	ML và xeri
20	Đồng	Xeri
21	Đồng	Lantan
22	Đồng	ML
23	Đồng	ML và xeri
3	Mangan	Xeri
7	Mangan	Lantan
11	Mangan	ML
12	Mangan	Neodym
24	Mangan	ML và xeri
25	Sắt	Xeri
26	Sắt	Lantan
27	Sắt	ML
28	Sắt	ML và xeri
29	Niobi	Xeri
30	Niobi	Lantan
31	Niobi	ML
32	Niobi	ML và xeri
33	Hỗn hợp Cu, Mn, Fe, Nb	Xeri
34	Hỗn hợp Cu, Mn, Fe, Nb	Lantan
35	Hỗn hợp Cu, Mn, Fe, Nb	ML
36	Hỗn hợp Cu, Mn, Fe, Nb	ML và xeri
37	Hỗn hợp Cu, Mn	ML và stronti
38	Hỗn hợp Cu, Mn, Fe, Nb	ML và stronti

39	Hỗn hợp Cu, Mn	ML, xeri và stronti
40	Hỗn hợp Cu, Mn, Fe, Nb	ML, xeri và stronti
6	Hỗn hợp Cu, Mn	ML và stronti
41	Hỗn hợp Cu, Mn, Fe, Nb	ML và stronti

Các chất xúc tác được thử nghiệm. Chất xúc tác có thành phần thứ nhất mà không có thành phần thứ hai hoặc có thành phần thứ hai mà không có thành phần thứ nhất được dự đoán là có hoạt tính thấp hơn ở nhiệt độ thấp và độ ổn định thủy nhiệt thấp hơn so với chất xúc tác tương ứng có cả thành phần thứ nhất và thành phần thứ hai. Hoạt tính ở nhiệt độ thấp là quan trọng đối với các ứng dụng của dầu diesel do khí thải diesel thường ở nhiệt độ thấp. Độ ổn định thủy nhiệt cũng là quan trọng đối với các ứng dụng của dầu diesel do khí thải diesel chứa hơi nước.

Chất xúc tác theo các phương án của sáng chế có hoạt tính khử chọn lọc NO_x bằng amoniac cao hơn so với chất xúc tác theo giải pháp đã biết. Ngoài ra, chất xúc tác theo các phương án của sáng chế có hoạt tính chuyển hoá NO_x cao ở nhiệt độ thấp và tỷ lệ NO/NO_2 cao là điều kiện thường gặp trong khí thải diesel. Chất xúc tác theo các phương án của sáng chế còn có độ ổn định thủy nhiệt cao, một yếu tố quan trọng trong các ứng dụng của dầu diesel.

Chất xúc tác theo các phương án của sáng chế có thể dùng cho các dòng khí khác chứa NO_x , cụ thể là dòng khí thải có thể chứa tỷ lệ NO/NO_2 cao. Một số ví dụ ứng dụng bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, khí thải của xe chạy bằng động cơ diesel, khí thải của tua bin chạy bằng khí đốt, khí thải của máy phát điện chạy bằng diesel, khí thải của nhà máy điện, khí thải của nhà máy hoá chất và các ứng dụng thích hợp khác.

Sáng chế có thể được thể hiện ở các dạng cụ thể khác mà không chệch khỏi các đặc trưng chủ yếu của nó. Phương án được mô tả cần được hiểu theo mọi khía cạnh chỉ là để minh hoạ và không làm giới hạn phạm vi của sáng chế. Do đó, phạm vi của sáng chế được chỉ ra bởi các yêu cầu bảo hộ kèm theo chứ

không phải bởi phần mô tả trên đây. Tất cả các thay đổi thuộc nội dung và phạm vi tương đương của yêu cầu bảo hộ đều thuộc phạm vi của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất xúc tác để khử xúc tác chọn lọc nitơ oxit bằng amoniac, chất xúc tác này bao gồm:

thành phần thứ nhất chứa hỗn hợp bao gồm đồng và mangan;

thành phần thứ hai chứa hỗn hợp bao gồm lantan và stronti, hỗn hợp bao gồm lantanoit và stronti, hoặc hỗn hợp bao gồm lantanoit và xeri và stronti, và trong đó lantanoit là hỗn hợp bao gồm 7,5% trọng lượng PrO_x (trong đó x nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2), 63% trọng lượng $\text{LaO}_{1,5}$, 7,5% trọng lượng CeO_2 và 22 % trọng lượng $\text{NdO}_{1,5}$; và

ít nhất một zeolit.

2. Chế phẩm chất xúc tác bao gồm:

nền mang; và

chất xúc tác để khử xúc tác chọn lọc nitơ oxit bằng amoniac, chất xúc tác này bao gồm:

thành phần thứ nhất chứa hỗn hợp bao gồm đồng và mangan;

thành phần thứ hai chứa hỗn hợp bao gồm lantan và stronti, hỗn hợp bao gồm lantanoit và stronti, hoặc hỗn hợp bao gồm lantanoit và xeri và stronti,

trong đó chất xúc tác này được cố định trên nền mang, và trong đó lantanoit là hỗn hợp bao gồm 7,5% trọng lượng PrO_x (trong đó x nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2), 63% trọng lượng $\text{LaO}_{1,5}$, 7,5% trọng lượng CeO_2 và 22 % trọng lượng $\text{NdO}_{1,5}$; và

ít nhất một zeolit.

3. Phương pháp khử chọn lọc nitơ oxit trong dòng khí bằng amoniac, trong đó dòng khí này chứa các nitơ oxit, phương pháp này bao gồm bước:

cho dòng khí tiếp xúc với amoniac với sự có mặt của chất xúc tác, chất xúc tác này bao gồm:

thành phần thứ nhất chứa hỗn hợp bao gồm đồng và mangan;

thành phần thứ hai chứa hỗn hợp bao gồm lantan và stronti, hỗn hợp bao gồm lantanoit và stronti, hoặc hỗn hợp bao gồm lantanoit và xeri và stronti, và trong đó lantanoit là hỗn hợp bao gồm 7,5% trọng lượng PrO_x (trong đó x nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2), 63% trọng lượng $\text{LaO}_{1,5}$, 7,5% trọng lượng CeO_2 và 22 % trọng lượng $\text{NdO}_{1,5}$; và

ít nhất một zeolit.

Fig.1

Tác dụng hiệp đồng của Mn-Ce. Chất xúc tác chứa Mn; Ce và Mn-Ce trên nền mang zeolit-OSM, mới và lão hoá thủy nhiệt

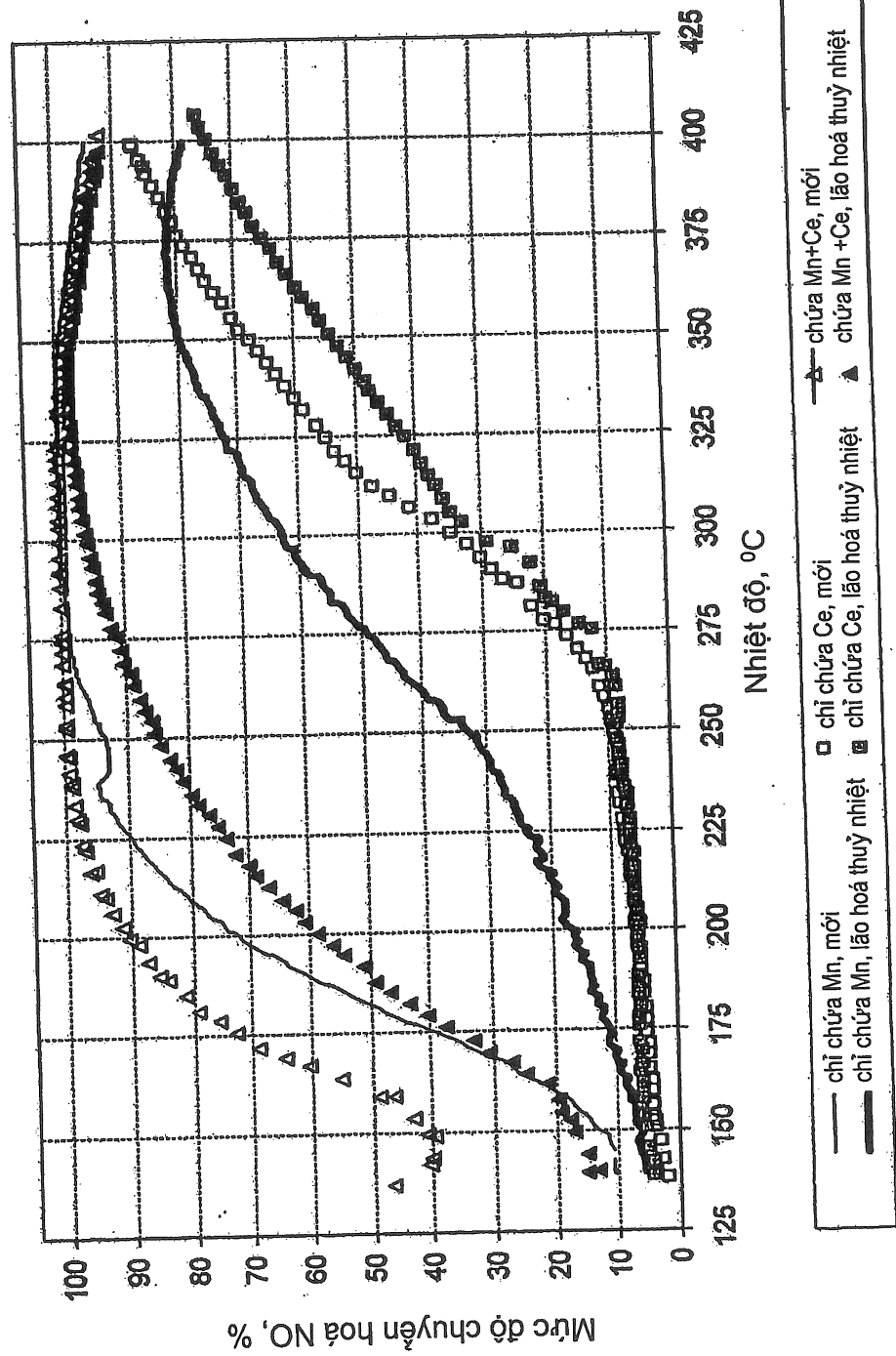


Fig. 2

Chất xúc tác chứa Mn+Ce trên zeolit-OSM mới và lão hoá thủy nhiệt

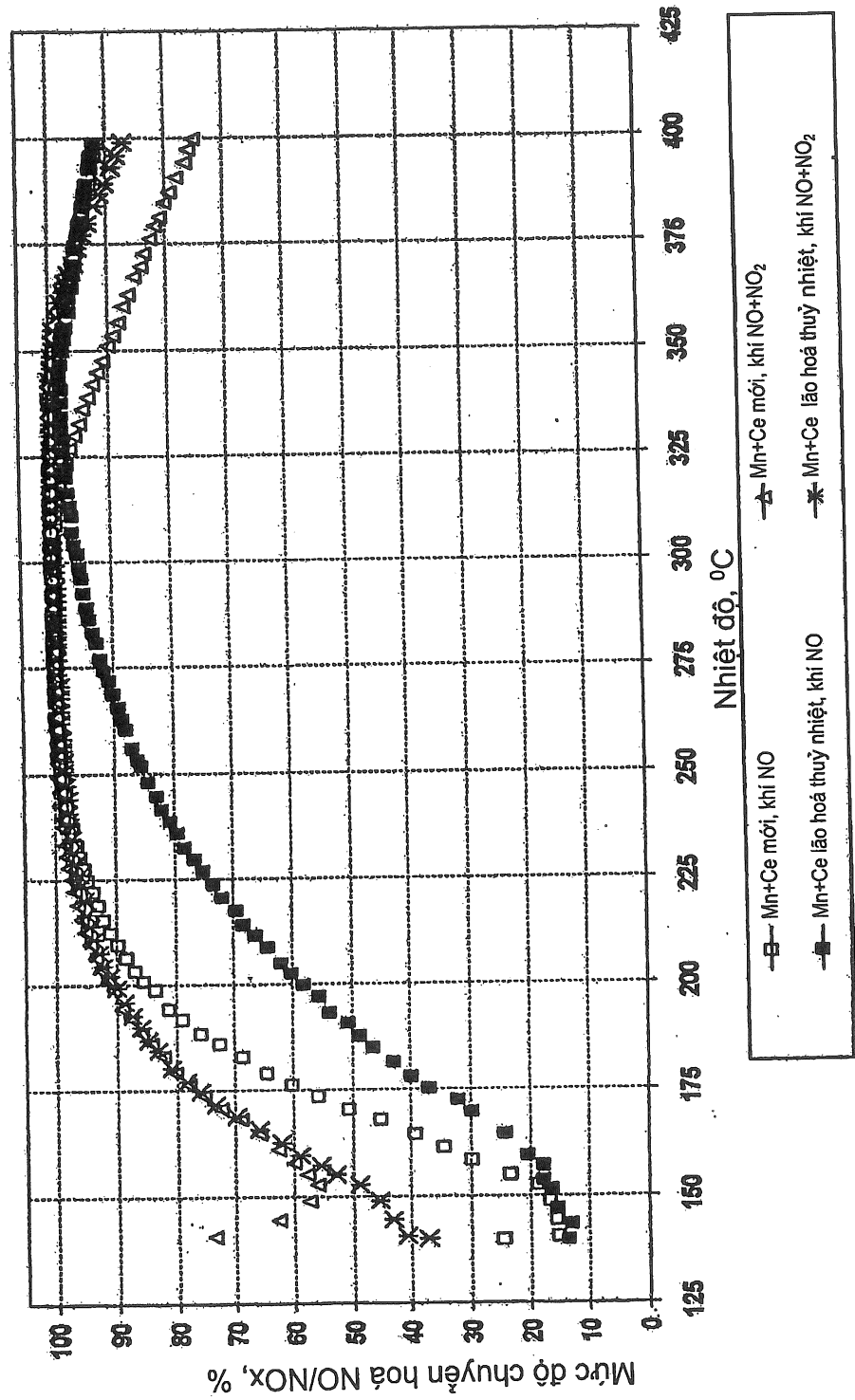


Fig. 3

Chất xúc tác chứa Mn+Ce trên zeolit-OSM mới và
lão hoá thủy nhiệt

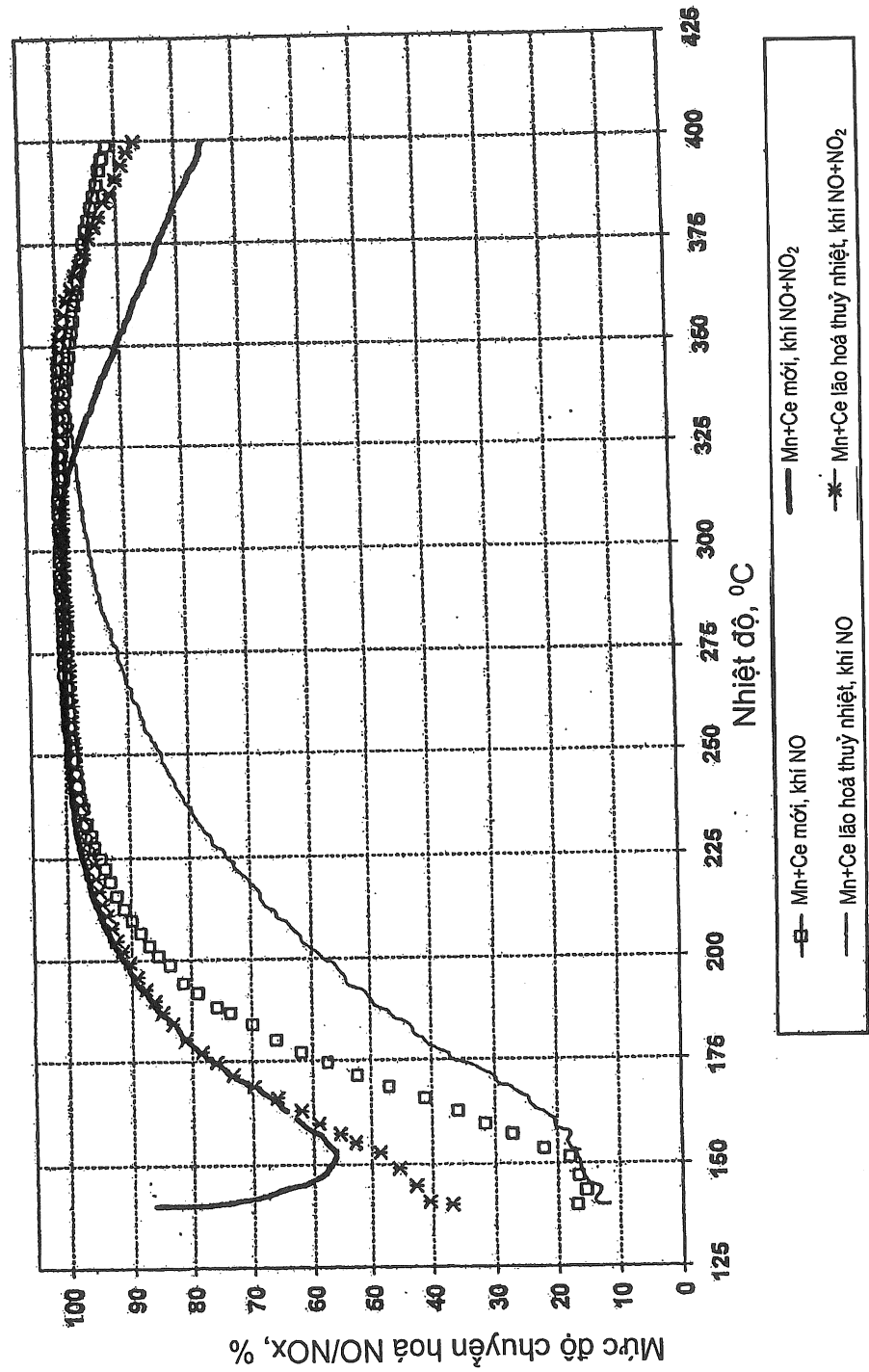


Fig.4

So sánh chất xúc tác Fe-beta (trao đổi) với chất xúc tác chứa Mn-Ce trên zeolit-OSM, khí chỉ chứa NO

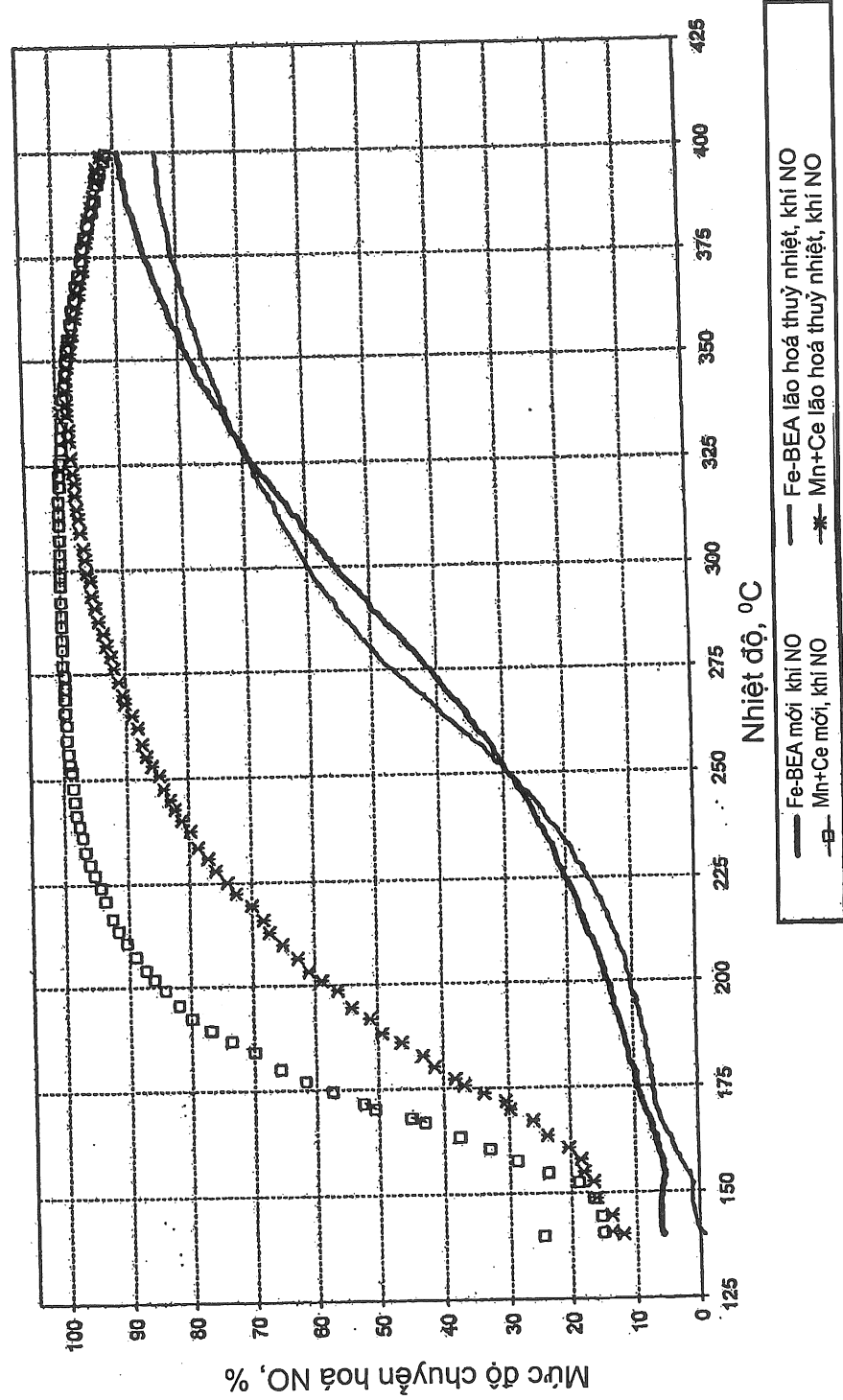


Fig.5

