



(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)



1-0032393

(51)⁸ B01J 23/92; B01J 38/48; B01D 53/86; (13) B
B01J 23/28

(21) 1-2017-04102

(22) 13/04/2016

(86) PCT/JP2016/061893 13/04/2016

(87) WO 2016/167280 A1 20/10/2016

(30) 2015-085472 17/04/2015 JP

(45) 25/07/2022 412

(43) 26/02/2018 359A

(73) Mitsubishi Power, Ltd. (JP)

3-1, Minatomirai 3-chome, Nishi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 220-8401, Japan

(72) KAI Keiichiro (JP); KATO Yasuyoshi (JP); IMADA Naomi (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP TÁI SINH CHẤT XÚC TÁC KHỬ NITƠ ĐÃ SỬ DỤNG

(57) Sáng chế đề cập đến chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng được tái sinh bằng phương pháp bao gồm bước đưa chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng chứa oxit titan là thành phần thiết yếu tiếp xúc với dịch huyền phù của các hạt chứa oxit mangan, bước đưa sản phẩm thu được đi làm ráo chất lỏng, và bước đưa sản phẩm đã làm ráo chất lỏng vào quy trình sấy khô, ngoài ra, phương pháp này còn bao gồm bước thấm dung dịch bao gồm hợp chất chứa ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm vanadi, molypden và vonfram vào trong chất xúc tác khử nitơ sau quy trình sấy khô, và bước đưa sản phẩm đã thấm đi xử lý sấy khô.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp tái sinh chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến phương pháp tái sinh chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng chứa oxit titan là thành phần thiết yếu để thu được chất xúc tác khử nitơ tái sinh có hiệu suất khử nitơ cao hơn, với số lượng thao tác ít và chi phí thấp, trong khi duy trì hình dạng của nó.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất xúc tác chứa oxit titan là thành phần thiết yếu thể hiện hoạt tính cao và độ bền cao trong quy trình khử nitơ mà sử dụng amoniac hoặc urê, và do đó được sử dụng rộng rãi ở nội địa và quốc tế. Trong chất xúc tác khử nitơ này, hiệu suất khử nitơ bị giảm, trong suốt quá trình sử dụng trong một khoảng thời gian dài, do độ bám dính của chất độc xúc tác như thành phần kiềm, arsen, phospho hoặc thành phần tương tự mà có trong khí thải, làm thô các hạt xúc tác bằng cách nung kết, hoặc tương tự. Khi hiệu suất khử nitơ bị giảm, chất xúc tác được thay thế bởi chất xúc tác khử nitơ mới. Cho đến khi thay thế, một lượng lớn chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng được sản xuất. Chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng được tái sinh để làm giảm nguyên liệu thải loại, chi phí sản xuất chất xúc tác và tương tự.

Đối với phương pháp tái sinh chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng, ví dụ, tài liệu sáng chế 1 mô tả phương pháp bao gồm bước hòa tan chất xúc tác dạng rắn của oxit titan đã sử dụng trong axit vô cơ, gia nhiệt dung dịch thu được để gây ra sự phân hủy của nó, và sau đó vô hiệu hóa sản phẩm thu được bằng chất kiềm.

Tài liệu sáng chế 2 mô tả phương pháp bao gồm bước bào chế bột nhão chứa nước, axit sulfuric và/hoặc các muối của axit sulfuric, và bột thành phần chất xúc tác chứa oxit bất kỳ trong số oxit titan và oxit vanadi; oxit titan, oxit vanadi và oxit molypden; oxit titan, oxit vanadi và oxit vonfram; hoặc oxit titan, oxit vanadi, oxit molypden và oxit vonfram, và bước phủ bột nhão, bằng phương pháp phun hoặc phương pháp ngâm, trên bề mặt của chất xúc tác khử nitơ hoạt

động thấp mà nguyên tố kim loại kiềm hoặc nguyên tố kim loại kiềm thổ bám dính vào đó.

Tài liệu sáng chế 3 mô tả phương pháp bao gồm bước tạo ra axit oxalic được mang trên chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng gồm có chất nền kim loại chứa sắt như dây kim loại hoặc tương tự và thành phần xúc tác khử nitơ, bước xử lý sản phẩm thu được với dung dịch chứa muối amoni của axit vonfram, và bước đưa sản phẩm đã xử lý vào quy trình sấy khô.

Tài liệu sáng chế 4 mô tả phương pháp bao gồm bước thấm nước vào trong chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng chứa oxit titan, oxit vanadi, oxit vonfram hoặc oxit molybden, và nhôm sulfat là thành phần thiết yếu, bước xử lý nhiệt chất xúc tác đã thấm tại nhiệt độ không nhỏ hơn 50°C và không lớn hơn 100°C để thủy phân nhôm sulfat trong chất xúc tác, và sau đó rửa chất xúc tác thu được với nước.

Tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP S55-145532 A

Tài liệu sáng chế 2: JP 2000-024520 A

Tài liệu sáng chế 3: JP 2004-267897 A

Tài liệu sáng chế 4: JP 2012-245480 A.

Vấn đề kỹ thuật cần giải quyết

Trong phương pháp loại bỏ chất độc xúc tác bằng cách rửa, thì có những vấn đề chung như dưới đây. (1) Đòi hỏi một lượng lớn nước hoặc hóa chất cho quy trình rửa. Ngoài ra, còn đòi hỏi chi phí đáng kể để xử lý nước thải. (2) Nếu arsen hoặc phospho được hấp thụ vào oxit titan trong trạng thái là axit oxo, thì nó không thể bị loại bỏ một cách đầy đủ bằng cách rửa với nước hoặc hóa chất, và do đó mức độ phục hồi của hiệu suất khử nitơ là thấp hơn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp tái sinh chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng chứa oxit titan là thành phần thiết yếu vào trong chất xúc tác

khử nitơ tái sinh có hiệu suất khử nitơ cao hơn, với số lượng thao tác ít và không tốn kém, trong khi duy trì hình dạng của nó.

Cách thức giải quyết vấn đề

Những nghiên cứu để đạt được mục đích của sáng chế đã dẫn đến việc hoàn thành sáng chế bao gồm những phương án dưới đây.

1. Phương pháp tái sinh chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng, phương pháp này bao gồm các bước:

bước đưa chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng chứa oxit titan là thành phần thiết yếu tiếp xúc với dịch huyền phù của các hạt chứa oxit mangan,

bước đưa sản phẩm thu được đi làm ráo chất lỏng, và

bước đưa sản phẩm đã làm ráo chất lỏng vào quy trình sấy khô.

2. Phương pháp tái sinh chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng theo mục 1, trong đó các hạt chứa oxit mangan là oxit mangan mà được mang trên các hạt oxit titan hoặc oxit mangan mà được mang trên các hạt oxit nhôm.

3. Phương pháp tái sinh chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng theo mục 1 hoặc mục 2, trong đó oxit mangan là MnO hoặc Mn_3O_4 .

4. Phương pháp tái sinh chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 3, ngoài ra phương pháp này còn bao gồm các bước:

bước thẩm dung dịch bao gồm hợp chất chứa ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm vanadi, molybden và vonfram vào trong chất xúc tác khử nitơ sau quy trình sấy khô, và bước đưa sản phẩm đã thẩm đi xử lý sấy khô.

Hiệu quả có lợi của sáng chế

Theo phương pháp tái sinh của sáng chế, chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng chứa oxit titan là thành phần thiết yếu có thể được kích hoạt lại để thu được chất xúc tác khử nitơ tái sinh có hiệu suất khử nitơ cao hơn với số lượng thao tác ít và không tốn kém, trong khi vẫn duy trì được hình dạng của nó một cách đầy đủ.

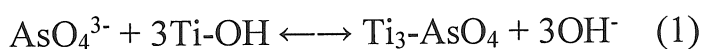
Theo phương pháp tái sinh của sáng chế, thậm chí nếu arsen hoặc phospho được hấp thụ mạnh mẽ vào oxit titan trong trạng thái là axit oxo, thì chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng có thể được tái sinh bên trong chất xúc tác khử nitơ tái sinh có hiệu suất khử nitơ cao hơn với số lượng thao tác ít và không tốn kém.

Hợp chất arsen mà có thể được loại bỏ chỉ bởi việc sử dụng một lượng lớn rửa nước hoặc áp dụng các điều kiện khắc nghiệt theo phương pháp thông thường có thể được loại bỏ một cách dễ dàng theo sáng chế. Vì vậy, phạm vi mà trong đó chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng có thể được tái sinh, được mở rộng đáng kể, mà có thể góp phần đáng kể trong việc sử dụng hiệu quả và tái sử dụng nguồn nguyên liệu.

Nguyên lý tái sinh trong sáng chế được giả định như được mô tả dưới đây.

Oxit titan và ion arsenat được coi là chuyển đáng kể về phía sản phẩm (phía bên phải của công thức (1)) trong sự cân bằng hóa học được thể hiện bởi công thức (1). Lượng ion arsenat tách vào pha lỏng là nhỏ, và do đó lượng arsen được loại bỏ bởi một lần rửa là nhỏ.

Oxit mangan và ion arsenat gây ra phản ứng được thể hiện bởi công thức (2) hoặc tương tự. Trong phản ứng này, ion arsenat phản ứng với oxit mangan, và được tạo kết tủa, và do đó nồng độ của ion arsenat trong pha lỏng bị giảm. Kết quả là, phản ứng bên trái được thúc đẩy trong công thức (1). Vì vậy, arsen được hấp thụ vào oxit titan có thể được loại bỏ một cách hiệu quả.



Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp tái sinh chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng theo sáng chế bao gồm bước đưa chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng chứa oxit titan là thành phần thiết yếu tiếp xúc với dịch huyền phù của các hạt chứa oxit mangan; bước đưa sản phẩm thu được đi làm ráo chất lỏng; và sau đó đưa sản phẩm đã làm ráo chất lỏng vào quy trình sấy khô.

Chất xúc tác khử nitơ được sử dụng trong sáng chế chứa oxit titan là thành phần thiết yếu. Ví dụ điển hình của nó có thể bao gồm chất xúc tác có hình dạng tổ ong bao gồm chất nền có hoạt tính xúc tác chứa oxit titan là thành phần thiết yếu và oxit bao gồm nguyên tố như W, Mo, V hoặc nguyên tố tương tự là thành phần phụ; chất xúc tác bao gồm chất nền dạng tấm như dây kim loại, tấm làm từ các sợi thủy tinh hoặc vật liệu tương tự, và chất nền có hoạt tính xúc tác được mang trên chất nền dạng tấm, chất nền có hoạt tính xúc tác bao gồm oxit titan là thành phần thiết yếu và oxit bao gồm nguyên tố như W, Mo, V hoặc nguyên tố tương tự là thành phần phụ; và thành phần khác.

Chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng được sử dụng trong sáng chế được ưu tiên rửa với nước để làm giảm lượng thành phần sulfat SO_4 hoặc thành phần clorua Cl. Thành phần sulfat hoặc thành phần clorua phản ứng với oxit mangan để tạo thành muối mangan hòa tan. Nếu muối mangan này di chuyển vào trong chất xúc tác khử nitơ, thì khả năng oxy hóa SO_2 của chất xúc tác có thể gia tăng. Do đó, trong sáng chế, việc sử dụng chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng mà ở đó lượng thành phần sulfat hoặc thành phần clorua bị giảm bằng cách rửa với nước có thể cải thiện tỷ lệ phục hồi của hiệu suất khử nitơ mà không làm tăng khả năng oxy hóa SO_2 .

Oxit mangan được sử dụng trong sáng chế có thể có dạng bất kỳ trong số oxit mangan (II): MnO , oxit mangan (II, III): Mn_3O_4 , oxit mangan (III): Mn_2O_3 , oxit mangan (IV): MnO_2 và chất tương tự. Trong sáng chế, để dễ dàng tạo thành mangan arsenat: $\text{Mn}_2(\text{AsO}_4)_3$, thì oxit mangan (II): MnO hoặc oxit mangan (II, III): Mn_3O_4 được ưu tiên.

Trong sáng chế, oxit mangan có sẵn trên thị trường có thể được sử dụng. Tuy nhiên, trong oxit mangan thương mại, bề mặt của oxit mangan có thể bị vô hiệu hóa, và do đó ưu tiên kích hoạt bề mặt của nó bằng cách áp dụng xử lý bề mặt trước khi sử dụng.

Hơn nữa, trong sáng chế, oxit mangan (II): MnO thu được bằng cách nung muối mangan hóa trị hai như mangan oxalat và chất tương tự tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300 đến 500°C dưới áp suất giảm như trong dòng khí nitơ

có thể được sử dụng. Oxit mangan (II): MnO thu được bằng phương pháp này được ưu tiên, do nó có bề mặt mà trên đó ion arsenat được hấp thụ dễ dàng.

Các hạt chứa oxit mangan được sử dụng trong sáng chế có thể là các hạt chứa oxit mangan, nhưng để làm tăng diện tích tiếp xúc với ion arsenat và ion tương tự để có khả năng làm giảm lượng oxit mangan được sử dụng, ưu tiên các hạt chứa oxit mangan được mang trên các hạt chất mang.

Các hạt chất mang được sử dụng trong sáng chế không bị giới hạn cụ thể, nhưng ưu tiên các hạt oxit titan hoặc các hạt oxit nhôm. Để làm các hạt oxit titan, các hạt oxit titan loại anata được ưu tiên. Để làm các hạt oxit nhôm, các hoạt oxit nhôm hoạt tính được ưu tiên. Các hạt chất mang được sử dụng trong sáng chế không bị giới hạn cụ thể bởi diện tích bề mặt cụ thể. Diện tích bề mặt cụ thể của các hạt chất mang được ưu tiên nằm trong khoảng từ 80 đến $200m^2/g$.

Oxit mangan có thể được mang trên các hạt chất mang bởi kỹ thuật đã biết. Ví dụ điển hình về kỹ thuật này có thể bao gồm phương pháp bao gồm bước thẩm dung dịch manganat vào trong các hạt chất mang gồm có oxit titan, oxit nhôm hoặc chất tương tự, và sau đó được đưa vào quy trình sấy khô, và tương tự. Trong phương pháp được mô tả ở trên, quy trình nung có thể được áp dụng thay thế cho quy trình sấy khô hoặc thực hiện sau quy trình sấy khô.

Lượng oxit mangan được mang trên các hạt chất mang được ưu tiên nằm trong khoảng từ 1 đến 20% khối lượng.

Dịch huyền phù được sử dụng trong sáng chế là chất lỏng huyền phù mà các hạt chứa oxit mangan làm huyền phù được tạo huyền phù trong môi trường tạo huyền phù. Để làm môi trường tạo huyền phù, ưu tiên sử dụng nước. Kích thước của các hạt chứa oxit mangan ở dạng huyền phù không bị giới hạn cụ thể miễn là kích thước của các hạt nằm trong phạm vi mà trong đó trạng thái huyền phù được duy trì. Khi các hạt chứa oxit mangan làm huyền phù được sử dụng, thì lượng oxit mangan có trong dịch huyền phù được ưu tiên nằm trong khoảng từ 1 đến 30% khối lượng. Khi các hạt chứa oxit mangan mà được mang trên các hạt chất mang được sử dụng làm huyền phù, lượng các hạt chứa oxit mangan có trong dịch huyền phù được ưu tiên nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng.

Theo quan điểm sự hấp thụ, trên oxit mangan, ion arsenat được tách vào pha lỏng để tạo điều kiện chuyển đổi thành arsenat, dịch huyền phù được sử dụng trong sàng chế được ưu tiên là có tính axit. Trong dịch huyền phù, chất điều chỉnh pH có thể có để axit hóa dịch huyền phù. Ví dụ điển hình về chất điều chỉnh pH có thể bao gồm axit hữu cơ hoặc muối của nó, axit vô cơ hoặc muối của nó, và chất tương tự. Để làm axit hữu cơ, có thể dùng axit oxalic, axit xitric và chất tương tự. Để làm axit vô cơ, có thể dùng axit vô cơ như axit nitric, axit sulfuric và chất tương tự. Lượng chất điều chỉnh pH có trong dịch huyền phù được ưu tiên nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% khối lượng.

Cách thức để đưa chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng tiếp xúc với dịch huyền phù không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ, sự tiếp xúc có thể được thực hiện bằng cách ngâm chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng vào trong dịch huyền phù. Khi sự tiếp xúc được thực hiện bằng cách ngâm, thì dịch huyền phù có thể được sử dụng với lượng từ 3 đến 20 phần khối lượng so với 1 phần khối lượng của chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng. Nhiệt độ của dịch huyền phù trong suốt quá trình ngâm được ưu tiên là từ nhiệt độ bình thường đến 100°C. Ở trạng thái mà chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng được ngâm vào trong dịch huyền phù ưu tiên giữ trong 20 đến 200 giờ trong khi khuấy dịch huyền phù. Dịch huyền phù có thể được khuấy bằng phương tiện là máy khuấy, bơm và phương tiện tương tự. Vì vậy, arsen trong chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng được chuyển đổi thành ion arsenat và tương tự và tách vào dịch huyền phù, và được hấp thụ vào oxit mangan.

Tiếp theo, sau một khoảng thời gian định trước, chất xúc tác khử nitơ được lấy ra khỏi dịch huyền phù và chất lỏng được làm ráo khỏi chất xúc tác khử nitơ. Sản phẩm thu được có thể được rửa với nước trước khi làm ráo chất lỏng khi cần thiết. Các hạt chứa oxit mangan được gắn trên bề mặt có thể được loại bỏ bằng cách rửa với nước, và sau đó đưa vào quy trình sấy khô. Quy trình sấy khô không bị giới hạn cụ thể bởi cách thức thực hiện, và có thể được thực hiện bởi cách thức là làm khô tự nhiên, sấy khô ở nhiệt độ thông thường, sấy khô ở nhiệt độ cao và cách thức tương tự, chẳng hạn.

Tiếp theo, thành phần phụ của chất xúc tác như V, Mo, W hoặc thành phần tương tự có thể được bổ sung cho chất xúc tác khử nitơ được đưa vào quy trình sấy khô được mô tả ở trên. Cách thức cung cấp không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ, thành phần phụ có thể được cung cấp bằng phương pháp bao gồm bước thẩm dung dịch bao gồm hợp chất chứa ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm vanadi, molybden và vonfram vào trong chất xúc tác khử nitơ được đưa vào quy trình sấy khô, và sau đó đưa sản phẩm đã thẩm đi xử lý sấy khô.

Ví dụ điển hình về hợp chất chứa nguyên tố vanadi có thể bao gồm vanadyl sulfat, amoni metavanadat, oxit vanadi, và hợp chất tương tự. Để làm hợp chất chứa nguyên tố molybden, có thể dùng amoni molybdat và hợp chất tương tự. Để làm hợp chất chứa nguyên tố vonfram, có thể dùng amoni vonframat và hợp chất tương tự. Ngoài ra, nguyên tố phospho hoặc nguyên tố nhôm có thể được cung cấp vào đó khi cần thiết. Sự cung cấp Al hoặc P có thể được thực hiện bằng phương pháp thẩm tương tự như trong sự cung cấp V hoặc nguyên tố tương tự. Ví dụ điển hình về hợp chất chứa nguyên tố phospho có thể bao gồm axit phosphoric, axit polyphosphoric, và hợp chất tương tự. Để làm hợp chất chứa nguyên tố nhôm, có thể dùng nhôm sulfat khan, nhôm sulfat hydrat và hợp chất tương tự.

Nồng độ và lượng dung dịch chứa nguyên tố nêu trên có thể được thiết lập một cách thích hợp dựa vào lượng thành phần xúc tác được cung cấp được yêu cầu để chất xúc tác tái sinh có hiệu suất khá.

Sự thẩm có thể được thực hiện bằng cách đặt dung dịch trong bình chứa, và ngâm chất xúc tác để được tái sinh trong đó; phun dung dịch từ vòi lên trên bề mặt của chất xúc tác để được tái sinh, hoặc tương tự. Thời gian thẩm không bị giới hạn cụ thể miễn là thời gian đủ cho dung dịch được thẩm nhập vào trong các lỗ của chất xúc tác để được tái sinh.

Sau khi thẩm, chất lỏng có thể được làm ráo khỏi sản phẩm thu được, và sau đó sản phẩm đã làm ráo chất lỏng có thể được đưa đi xử lý sấy khô. Xử lý sấy khô không bị giới hạn cụ thể bởi phương pháp, và có thể được thực hiện bởi cách thức làm khô tự nhiên, sấy khô ở nhiệt độ thông thường, sấy khô ở nhiệt độ

cao và cách thức tương tự, chẳng hạn. Ngoài ra, sau khi xử lý sấy khô, quy trình nung có thể được áp dụng vào đó khi cần thiết.

Sáng chế được mô tả cụ thể hơn bằng cách minh họa qua các ví dụ được mô tả dưới đây. Tuy nhiên, phạm vi của sáng chế không bị giới hạn bởi những ví dụ này.

Phép đo năng suất khử nitơ

Trong lò phản ứng hình ống được thiết lập tại 350°C, một tấm chất xúc tác khử nitơ có kích thước là 20mm × 100mm được đặt vào. Khí có tỷ lệ thành phần được thể hiện trong bảng 1 được nạp vào lò phản ứng hình ống với tốc độ 3,1L/phút để xác định năng suất khử nitơ.

Bảng 1

1. Hợp phần khí	
NO _x	200ppm
NH ₃	240ppm
SO ₂	500ppm
O ₂	3%
CO ₂	12%
H ₂ O	12%
2. Tốc độ dòng khí	3,1L/phút
3. Nhiệt độ	350°C
4. Lượng chất xúc tác	20mm-chiều rộng x 100mm (tổng chiều dài) - một tấm

Hàm lượng arsen và mangan

Phép phân tích tia X huỳnh quang được tiến hành trên chất xúc tác, và hàm lượng As và Mn được tính theo khối lượng của As₂O₃ và MnO.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Để tấm cơ sở dây kim loại làm từ SUS 430, bột nhão chất xúc tác bao gồm oxit titan, amoni vonfram và amoni metavanadat được áp dụng theo tỷ lệ 94/5/1 là tỷ lệ nguyên tử của Ti/Mo/V, và sản phẩm thu được được sấy khô để

thu được chất xúc tác khử nitơ dạng tấm. Không có arsen được phát hiện trong chất xúc tác khử nitơ dạng tấm mới.

Quy trình khử nitơ của khí thải từ than được tiến hành sử dụng chất xúc tác khử nitơ dạng tấm trong 20000 giờ. Trong chất xúc tác khử nitơ được sử dụng trong quy trình nêu trên, 2,8% khối lượng arsen được phát hiện dưới dạng As_2O_3 . Năng suất khử nitơ của chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng là 38%.

Mảnh nhỏ có kích thước $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ được cắt từ chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng, và được dùng làm mẫu chất xúc tác để được tái sinh trong thử nghiệm.

Ví dụ 1

Mangan oxalat dihydrat (sản xuất bởi Kishidchemical Co. Ltd.) được sấy khô tại 120°C trong 12 giờ và sau đó được sấy khô trong dòng khí nitơ tại 500°C trong 2 giờ để thu được oxit mangan (II): bột MnO . Để 100mL nước, 10g bột MnO được bổ sung để thu được dịch huyền phù a.

Một tấm chất xúc tác để được tái sinh được ngâm vào trong dịch huyền phù a. Trong khi dịch huyền phù được khuấy, trạng thái ngâm được duy trì tại 60°C trong 120 giờ. Chất xúc tác để được tái sinh được lấy ra khỏi dịch huyền phù, và được rửa với 100mL nước để loại bỏ huyền phù được gắn trên bề mặt chất xúc tác. Sau đó, chất lỏng được làm ráo một cách đầy đủ khỏi sản phẩm thu được, và sản phẩm đã làm ráo chất lỏng được sấy khô tại 150°C trong 1 giờ, và sau đó được sấy khô tại 350°C trong 24 giờ để thu được chất xúc tác khử nitơ tái sinh 1a. Trong chất xúc tác khử nitơ tái sinh 1a, hàm lượng arsen là 0,8% khối lượng tính theo As_2O_3 , và hàm lượng mangan là ít hơn 0,1% khối lượng tính theo MnO . Năng suất khử nitơ của chất xúc tác khử nitơ tái sinh 1a là 55%.

Ví dụ 2

Mangan oxalat dihydrat (sản xuất bởi Kishidchemical Co. Ltd.) được sấy khô tại 120°C trong 12 giờ, và sau đó được sấy khô trong dòng không khí tại 500°C trong 2 giờ để thu được oxit mangan (II, III): bột Mn_3O_4 . Để 100mL nước, 10g bột Mn_3O_4 được bổ sung để thu được dịch huyền phù b.

Chất xúc tác khử nitơ tái sinh 2a thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc dịch huyền phù b được sử dụng thay thế cho dịch huyền phù a. Trong chất xúc tác khử nitơ tái sinh 2a, hàm lượng arsen là 1,2% khối lượng tính theo As_2O_3 , và hàm lượng mangan là ít hơn 0,1% khối lượng tính theo MnO. Năng suất khử nitơ của chất xúc tác khử nitơ tái sinh 2a là 53%.

Ví dụ 3

Dung dịch mangan nitrat chứa nước được bổ sung vào bột oxit titan loại anatase có diện tích bề mặt cụ thể là $90\text{m}^2/\text{g}$, và sản phẩm thu được được làm bay hơi để sấy khô. Sản phẩm được hóa cứng-khô được nung tại 500°C trong 2 giờ để thu được 10% khối lượng oxit mangan được mang trên bột oxit titan. Đến 100mL nước, 10g oxit mangan được mang trên bột oxit titan được bổ sung để thu được dịch huyền phù c.

Chất xúc tác khử nitơ tái sinh 3a thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc dịch huyền phù c được sử dụng thay thế cho dịch huyền phù a. Trong chất xúc tác khử nitơ tái sinh 3a, hàm lượng arsen là 0,9% khối lượng tính theo As_2O_3 , và hàm lượng mangan là 0,2% khối lượng tính theo MnO. Năng suất khử nitơ của chất xúc tác khử nitơ tái sinh 3a là 54%.

Ví dụ 4

Dung dịch mangan nitrat chứa nước được bổ sung vào bột oxit nhôm có diện tích bề mặt cụ thể là $200\text{m}^2/\text{g}$, và sản phẩm thu được được làm bay hơi để sấy khô. Sản phẩm được hóa cứng-khô được nung tại 500°C trong 2 giờ để thu được 10% khối lượng oxit mangan được mang trên bột oxit nhôm. Đến 100mL nước, 10g oxit mangan được mang trên bột oxit nhôm được bổ sung để thu được dịch huyền phù d.

Chất xúc tác khử nitơ tái sinh 4a thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc dịch huyền phù d được sử dụng thay thế cho dịch huyền phù a. Trong chất xúc tác khử nitơ tái sinh 4a, hàm lượng arsen là 0,7% khối lượng tính theo As_2O_3 , và hàm lượng mangan là 0,2% khối lượng tính theo MnO. Năng suất khử nitơ của chất xúc tác khử nitơ tái sinh 4a là 56%.

Ví dụ so sánh 1

Chất xúc tác khử nitơ tái sinh 1b thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc 100mL nước tinh khiết được sử dụng thay thế cho dịch huyền phù a. Kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ so sánh 2

Chất xúc tác khử nitơ tái sinh 2b thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc 100mL dung dịch axit oxalic chứa nước 1N được sử dụng thay thế cho dịch huyền phù a. Kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ 5

Vào trong 180mL nước tinh khiết, 5g amoni metavanadat (NH_4VO_3) và 5g molypden trioxide (MoO_3) được hòa tan để thu được dung dịch trong suốt và nâu vàng. Dung dịch này là dung dịch chứa nước của muối phức hợp axit oxo được thể hiện bởi công thức phân tử: $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{V}_3\text{O}_{15}$.

Chất xúc tác khử nitơ tái sinh 1a thu được trong ví dụ 1 được ngâm vào trong dung dịch chứa nước trong 30 giây để thấm dung dịch chứa nước vào trong chất xúc tác khử nitơ tái sinh 1a. Chất xúc tác khử nitơ được lấy ra khỏi dung dịch chứa nước, chất lỏng được làm ráo đầy đủ khỏi sản phẩm thu được, và sau đó sản phẩm đã làm ráo chất lỏng được sấy khô tại 120°C trong 1 giờ, và sau đó được sấy khô tại 350°C trong 24 giờ để thu được chất xúc tác khử nitơ tái sinh 5a. Kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ 6

Chất xúc tác khử nitơ tái sinh 6a thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 5 ngoại trừ việc chất xúc tác khử nitơ tái sinh 2a được sử dụng thay thế cho chất xúc tác khử nitơ tái sinh 1a. Kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ 7

Chất xúc tác khử nitơ tái sinh 7a thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 5 ngoại trừ việc chất xúc tác khử nitơ tái sinh 3a được sử dụng thay thế cho chất xúc tác khử nitơ tái sinh 1a. Kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ 8

Chất xúc tác khử nito tái sinh 8a thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 5 ngoại trừ việc chất xúc tác khử nito tái sinh 4a được sử dụng thay thế cho chất xúc tác khử nito tái sinh 1a. Kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ so sánh 3

Chất xúc tác khử nito tái sinh 3b thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 5 ngoại trừ việc chất xúc tác khử nito tái sinh 1b được sử dụng thay thế cho chất xúc tác khử nito tái sinh 1a. Kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ so sánh 4

Chất xúc tác khử nito tái sinh 4b thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 5 ngoại trừ việc chất xúc tác khử nito tái sinh 2b được sử dụng thay thế cho chất xúc tác khử nito tái sinh 1a. Kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Như được thể hiện trong bảng 2, chất xúc tác khử nito được tái sinh theo phương pháp của sáng chế có hàm lượng arsen thấp và tỷ lệ phục hồi của năng suất khử nito cao.

Bảng 2

	Hàm lượng As trong chất xúc tác (% khối lượng As ₂ O ₃)	Hàm lượng Mn trong chất xúc tác (% khối lượng MnO)	Năng suất khử nitơ (%)
Chất xúc tác để được tái sinh	2,8	Không phát hiện	38
Ví dụ 1	0,8	<0,1	55
Ví dụ 2	1,2	<0,1	53
Ví dụ 3	0,9	0,2	54
Ví dụ 4	0,7	0,2	56
Ví dụ so sánh 1	2,8	Không phát hiện	37
Ví dụ so sánh 2	2,0	Không phát hiện	45
Ví dụ 5	0,7	<0,1	65
Ví dụ 6	1,0	<0,1	62
Ví dụ 7	0,8	0,2	67
Ví dụ 8	0,7	0,2	65
Ví dụ so sánh 3	2,8	Không phát hiện	45
Ví dụ so sánh 4	2,7	Không phát hiện	52

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp tái sinh chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng, phương pháp này bao gồm các bước:

bước đưa chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng, mà arsen và phospho đến từ khí thải bám dính vào đó, chứa oxit titan là thành phần thiết yếu tiếp xúc với dịch huyền phù chứa huyền phù gồm có các hạt chứa oxit mangan, trong đó các hạt chứa oxit mangan là oxit mangan mà được mang trên các hạt oxit nhôm hoặc oxit mangan mà được mang trên các hạt oxit titan,

bước đưa sản phẩm thu được đi loại bỏ huyền phù và làm ráo chất lỏng, và

bước đưa sản phẩm đã loại bỏ huyền phù và đã làm ráo chất lỏng vào quy trình sấy khô,

mà qua đó arsen và phospho được loại bỏ khỏi chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng.

2. Phương pháp tái sinh chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng theo điểm 1, trong đó oxit mangan là MnO hoặc Mn_3O_4 .

3. Phương pháp tái sinh chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng theo điểm 1, phương pháp này còn bao gồm các bước:

bước thêm dung dịch bao gồm hợp chất chứa ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm vanadi, molybden và vonfram vào trong chất xúc tác khử nitơ sau quy trình sấy khô, và

bước đưa sản phẩm đã thêm đi xử lý sấy khô.

4. Phương pháp tái sinh chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng theo điểm 3, trong đó oxit mangan là MnO hoặc Mn_3O_4 .

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng là chất xúc tác có hình dạng tổ ong bao gồm chất nền có hoạt tính xúc tác, hoặc chất xúc tác bao gồm chất nền dạng tấm và chất nền có hoạt tính xúc tác được mang trên chất nền dạng tấm, trong đó oxit titan được sử dụng làm chất nền có hoạt tính xúc tác.

6. Phương pháp theo điểm 3, trong đó chất xúc tác khử nitơ đã sử dụng là chất xúc tác có hình dạng tổ ong bao gồm chất nền có hoạt tính xúc tác, hoặc chất xúc tác bao gồm chất nền dạng tấm và chất nền có hoạt tính xúc tác được mang trên chất nền dạng tấm, trong đó oxit titan được sử dụng làm chất nền có hoạt tính xúc tác.