



(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)



1-0036262

(51)^{2020.01} B01J 23/22

(13) B

(21) 1-2019-06946

(22) 10/12/2019

(45) 25/07/2023 424

(43) 25/05/2020 386ASC

(73) Đại học Bách khoa Hà Nội (VN)

Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

(72) Lương Xuân Điền (VN); Huỳnh Đăng Chính (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHẤT XÚC TÁC XỬ LÝ KHÍ NO_x BẰNG QUÁ TRÌNH NGHIÊN TRỘN VẬT LÝ

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất chất xúc tác xử lý khí NO_x bằng quá trình nghiền trộn vật lý, bao gồm các bước:

i) chuẩn bị hỗn hợp gồm có phối tử là axit oxalic, hợp chất vanadat, thêm polyme, thêm dung dịch chứa phối tử của hợp chất có nhóm cacboxylic, hợp chất có nhóm amin hoặc hợp chất có nhóm hydroxyl vào hỗn hợp nêu trên, thêm tiếp rượu etylic và tiếp tục nghiền trộn vật lý hỗn hợp;

ii) chuẩn bị hỗn hợp gồm có phối tử là axit oxalic, nguyên liệu chứa nguyên tố hóa trị 4 và nguyên liệu chứa nguyên tố hóa trị 6, thêm dung dịch chứa phối tử của axit xitric hoặc hợp chất có nhóm hydroxyl vào hỗn hợp nêu trên, thêm tiếp rượu etylic và tiếp tục nghiền trộn vật lý hỗn hợp;

iii) sấy khô các hỗn hợp thu được ở bước i) và ii) sau đó đem nghiền trộn vật lý hoặc nghiền trộn vật lý cùng chất mang nếu thực hiện ép viên; và

iv) nung mẫu thu được ở bước iii) để thu được chất xúc tác;

trong đó chất xúc tác thu được có thành phần xúc tác chứa 4% khối lượng hoặc nhiều hơn của oxit vanadi tính theo oxit V₂O₅, có diện tích bề mặt riêng BET từ 5 m²/g hoặc nhiều hơn, và được sử dụng để khử khí NO_x ở 300°C hoặc thấp hơn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất chất xúc tác xử lý (khử) khí NO_x gây ô nhiễm không khí bằng quá trình nghiền trộn vật lý.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Một trong những chất ô nhiễm phát ra không khí qua quá trình đốt cháy nhiên liệu là các oxit nitơ (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 hoặc N_2O_5). Các oxit nitơ có thể gây mưa axit, suy giảm tầng ozon, và sương mù quang hóa và ảnh hưởng lớn đến môi trường và cơ thể con người, và do đó, việc xử lý oxit nitơ đã là một vấn đề quan trọng.

Một kỹ thuật đã biết để xử lý khí oxit nitơ là phản ứng khử xúc tác chọn lọc (SCR) sử dụng amoniac (NH_3) làm chất khử (NH_3 -SCR). Như được mô tả trong Tài liệu sáng chế 1, chất xúc tác chứa oxit vanadi trên nền oxit titan được sử dụng rộng rãi làm chất xúc tác cho phản ứng khử xúc tác chọn lọc. Oxit titan là chất mang tốt nhất do oxit titan có hoạt tính thấp đối với oxit lưu huỳnh và nó có tính ổn định cao.

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn đăng ký sáng chế Nhật Bản chưa được thẩm định số 2004 -275852.

Các vấn đề được giải quyết

Oxit vanadi đóng vai trò chính trong NH_3 -SCR, nhưng oxit vanadi cùng với chất mang chứa khoảng 1 % khối lượng (wt.%) hoặc hơn sẽ không tốt vì oxit vanadi oxi hóa SO_2 thành SO_3 . Do đó, oxit vanadi thường được sử dụng với lượng 1% khối lượng hoặc ít hơn so với chất mang của nó. Hơn nữa, trong NH_3 -SCR hiện tại, chất xúc tác chứa oxit vanadi (và oxit vonfram trong một số trường hợp) trên nền chất mang oxit titan hầu như không phản ứng ở nhiệt độ thấp và vì vậy cần phải được sử dụng ở nhiệt độ cao cỡ 300°C đến 400°C .

Để tăng mức độ tự do trong việc thiết kế các thiết bị và cơ sở vật chất để thực hiện và tăng hiệu quả của quá trình NH_3 -SCR, sự phát triển của chất xúc tác có hoạt tính khử oxit nitơ cao ngay cả ở nhiệt độ thấp đã được yêu cầu.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là cung cấp chất xúc tác thể hiện hiệu quả khử cao ở nhiệt độ thấp và không gây ra quá trình oxy hóa trong phản ứng khử xúc tác chọn lọc sử dụng amoniac làm chất khử. Cụ thể hơn, mục đích của sáng chế là cung cấp chất xúc tác xử lý các khí oxit nitơ gây ô nhiễm không khí, thu được bằng cách phủ thành phần xúc tác lên một chất mang, trong đó thành phần xúc tác này chứa 4% khối lượng hoặc nhiều hơn của oxit vanadi tính theo V_2O_5 và có diện tích bề mặt riêng BET từ $5\text{m}^2/\text{g}$ trở lên, chất xúc tác này có thể được sử dụng để khử khí NO_x ở 300°C hoặc nhiệt độ thấp hơn.

Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất chất xúc tác xử lý khí NO_x bằng quá trình nghiền trộn vật lý, phương pháp này bao gồm các bước:

i) chuẩn bị hỗn hợp gồm có:

phối tử là axit oxalic,

hợp chất vanadat, trong đó hợp chất vanadat được chọn từ nhóm bao gồm amoni vanadat, magiê vanadat, canxi vanadat, stronti vanadat, bari vanadat, kẽm vanadat, thiếc vanadat, lithi vanadat, và hợp chất phức kim loại chứa vanadat,

trong đó hỗn hợp này được chuẩn bị bằng cách nghiền trộn vật lý với thời gian nằm trong khoảng từ 1 phút đến 60 phút;

thêm polyme tự nhiên là vỏ trấu biến tính, rơm rạ biến tính hoặc chitin biến tính hoặc polyme nhân tạo là Pluronic[®] F-127 (copolyme ba khối của poly(etylen oxit)-poly(propylen oxit)-poly(etylen oxit)), polyvinylpyrrolidon (PVP), Span 60 (Sorbitan stearat), Span 80 (Sorbitan monooleat) hoặc Metolose (ete xenluloza tan trong nước); và

thêm dung dịch chứa phối tử của hợp chất có nhóm cacboxylic được chọn từ nhóm bao gồm axit oxalic, axit xitric và axit phtalic; hợp chất có nhóm amin được chọn từ nhóm bao gồm axetylaxetonat, hexametylentetramin, glyxin và etylendiamin; hoặc hợp chất có nhóm hydroxyl được chọn từ nhóm bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, glyxerol, diglyxerol, triglyxerol, polyglyxerol và tris(hydroxymetyl)aminometan vào hỗn hợp nêu trên; và

thêm tiếp rượu etylic;

tiếp tục nghiền trộn vật lý hỗn hợp với thời gian nằm trong khoảng từ 1 phút đến 60 phút;

trong đó ở bước i), tỷ lệ mol của hợp chất vanadat và hỗn hợp các phối tử nằm trong khoảng từ 1: 0,1 đến 1: 8;

ii) chuẩn bị hỗn hợp gồm có:

axit oxalic,

nguyên liệu chứa nguyên tố hóa trị 4, cụ thể là Ti hoặc Si, và

nguyên liệu chứa nguyên tố hóa trị 6, cụ thể là Cr, Mo hoặc W,

trong đó hỗn hợp này được chuẩn bị bằng cách nghiền trộn vật lý với thời gian nằm trong khoảng từ 1 phút đến 60 phút;

thêm dung dịch chứa phối tử của axit xitric hoặc hợp chất có nhóm hydroxyl được chọn từ nhóm bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, glyxerol, diglyxerol, triglyxerol, polyglyxerol và tris(hydroxymetyl)aminometan vào hỗn hợp nêu trên; và

thêm tiếp rượu etylic;

tiếp tục nghiền trộn vật lý hỗn hợp với thời gian nằm trong khoảng từ 1 phút đến 60 phút;

iii) sấy khô các hỗn hợp thu được ở bước i) và ii) sau đó đem nghiền trộn vật lý hoặc nghiền trộn vật lý cùng chất mang nếu thực hiện ép viên; và

iv) nung mẫu thu được ở bước iii) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200 đến 400°C để thu được chất xúc tác;

trong đó lượng hợp chất vanadat và các nguyên liệu nêu trên được sử dụng sao cho thu được chất xúc tác có thành phần xúc tác chứa 4% khối lượng hoặc nhiều hơn của oxit vanadi tính theo oxit V_2O_5 và có diện tích bề mặt riêng BET từ 5 m²/g hoặc nhiều hơn; và

trong đó chất xúc tác thu được được sử dụng để khử khí NO_x ở 300°C hoặc thấp hơn, tốt hơn là ở 100 đến 300°C.

Theo một phương án thực hiện, trong đó ở bước iii), các hỗn hợp sau khi sấy được nghiền trộn vật lý với chất kết dính, dung môi hữu cơ chứa nhóm hydroxy và/hoặc nhóm ete, để phủ lên hoặc ép viên với chất mang, mẫu thu được được sấy khô trước khi đem đi nung ở bước iv).

Theo một phương án thực hiện, trong đó ở bước i), tỷ lệ mol của hợp chất vanadat và hỗn hợp các phối tử nằm trong khoảng từ 1: 1 đến 1: 5.

Theo một phương án thực hiện, trong đó chất mang được sử dụng là chất mang bất kỳ miễn là không bị biến dạng ở nhiệt độ 150°C hoặc cao hơn; các chất mang có thể được tạo hình từ sứ, gốm, hoặc kim loại, tốt hơn là titan; chất mang có thể có hình dạng bất kỳ như dạng bột, dạng tấm, dạng viên, dạng chất lỏng, dạng cột, dạng hình ngôi sao, hình vòng, hình vòng có rãnh, hình cầu, hình vẩy, hình viên thuốc, hình tổ ong, dạng ép đùn, dạng ép đùn có rãnh.

Theo một phương án thực hiện, trong đó chất xúc tác thu được có thành phần xúc tác, ngoài oxit vanadi, còn bao gồm:

oxit titan, oxit silic hoặc zeolit,

oxit của nguyên tố Cr, Mo hoặc W.

Theo một phương án thực hiện, trong đó chất xúc tác thu được chứa oxit vanadi bao gồm oxit VO, oxit V_2O_3 , oxit V_2O_4 , oxit V_2O_5 và nguyên tố vanadi

trong oxit vanadi có thể có hóa trị 5, hóa trị 4, hóa trị 3 hoặc hóa trị 2 hình thành trong phản ứng khử.

Hiệu quả đạt được bởi sáng chế

Chất xúc tác khử oxit nitơ thu được bằng phương pháp theo sáng chế cho thấy hiệu quả xử lý oxit nitơ cao đặc biệt là ở 300°C hoặc thấp hơn, cho phép khử khí NO độc hại thành N₂. Phản ứng khử xúc tác chọn lọc sử dụng chất xúc tác khử oxit nitơ theo sáng chế này có thể được thực hiện ở 300°C hoặc thấp hơn, và do đó quá trình oxy hóa SO₂ không xảy ra.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 biểu thị các kết quả nhiễu xạ tia X mẫu bột của các chất xúc tác V₂O₅ được sản xuất trong ví dụ 1, ví dụ 2, ví dụ 3, và ví dụ 4. Các mẫu xúc tác V₂O₅ này được chuẩn bị bằng phương pháp nghiền trộn vật lý sử dụng tác nhân tạo phức gồm hỗn hợp các axit hữu cơ.

Hình 2 biểu thị các kết quả nhiễu xạ tia X mẫu bột của các chất xúc tác V₂O₅ được sản xuất trong ví dụ 1, ví dụ 5, ví dụ 6, ví dụ 7, ví dụ 8, ví dụ 9, và ví dụ 10. Các mẫu xúc tác V₂O₅ này được chuẩn bị bằng phương pháp nghiền trộn vật lý với các tác nhân khử polyme (tự nhiên hoặc nhân tạo) và/hoặc polyol như polyglyxerol và/hoặc vật liệu cacbon.

Hình 3 biểu thị các kết quả nhiễu xạ tia X mẫu bột của các chất xúc tác V₂O₅ được sản xuất trong ví dụ 1, ví dụ 11, ví dụ 12, ví dụ 13 và ví dụ 14. Các mẫu xúc tác V₂O₅ này chứa hoặc không chứa WO₃ được chuẩn bị bằng phương pháp nghiền trộn vật lý trên chất mang TiO₂ (P25) hoặc SiO₂.

Hình 4 mô tả hoạt tính xúc tác trong NH₃-SCR của các xúc tác V₂O₅ được sản xuất trong ví dụ 1, ví dụ 2 và ví dụ 3.

Hình 5 mô tả mối liên hệ giữa nhiệt độ phản ứng và độ chọn lọc N₂ trong NH₃-SCR sử dụng các xúc tác V₂O₅ được sản xuất trong ví dụ 1, ví dụ 2, ví dụ 3.

Hình 6 mô tả hoạt tính xúc tác trong NH_3 -SCR của các xúc tác V_2O_5 được sản xuất trong ví dụ 1, ví dụ 5 và ví dụ 6.

Hình 7 mô tả mối liên hệ giữa nhiệt độ phản ứng và độ chọn lọc N_2 trong NH_3 -SCR sử dụng các xúc tác V_2O_5 được sản xuất trong ví dụ 1, ví dụ 5 và ví dụ 6.

Hình 8 mô tả hoạt tính xúc tác trong NH_3 -SCR sử dụng các xúc tác V_2O_5 được sản xuất trong ví dụ 1, ví dụ 11, ví dụ 12, ví dụ 13, và ví dụ 14.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, các nội dung của sáng chế này sẽ được mô tả.

Sáng chế liên quan đến chất xúc tác khử thu được bằng cách phủ thành phần xúc tác lên một chất mang, trong đó thành phần xúc tác này chứa khoảng 4 % khối lượng hoặc nhiều hơn của vanadi oxit tính theo oxit V_2O_5 và có diện tích bề mặt riêng BET $5 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc cao hơn. Chất xúc tác này được sử dụng để xử lý khí NO_x ở 300°C hoặc thấp hơn. Chất xúc tác khử như vậy tạo ra hiệu ứng khử cao hơn ngay cả trong môi trường nhiệt độ thấp hơn so với các chất xúc tác đã biết như chất xúc tác vanadi (có thể có cả vonfram)/titan.

Cụ thể, khi chất xúc tác khử chứa khoảng 4 % khối lượng hoặc nhiều hơn của oxit vanadi tính theo oxit V_2O_5 theo sáng chế khi được sử dụng trong phản ứng khử xúc tác chọn lọc sử dụng amoniac làm chất khử (NH_3 -SCR), tỷ lệ chuyển đổi NO là khoảng 60% trở lên ở nhiệt độ phản ứng 150°C . Ngay cả ở nhiệt độ phản ứng 100°C , tỷ lệ chuyển đổi NO vượt quá 20%.

Thành phần xúc tác của xúc tác nêu trên có thể chứa oxit titan và oxit vonfram hoặc oxit molipđen, ngoài oxit vanadi. Hơn nữa, thành phần xúc tác này có thể chứa kim loại quý, kim loại chuyển tiếp và kim loại nhóm chính. Tốt hơn là, oxit crom và oxit molipđen cũng có thể được bao gồm.

Theo một phương án thực hiện, thành phần xúc tác của xúc tác nêu trên có thể chứa 6% khối lượng của oxit vanadi tính theo V_2O_5 . Theo một phương án thực hiện, hàm lượng oxit vanadi trong thành phần xúc tác có thể là 100%.

Oxit vanadi được mô tả ở trên bao gồm oxit VO, oxit V_2O_3 , oxit V_2O_4 , oxit V_2O_5 và nguyên tố vanadi trong oxit V_2O_5 có thể có hóa trị 5, hóa trị 4, hóa trị 3 hoặc hóa trị 2 hình thành trong phản ứng khử xúc tác chọn lọc sử dụng amoniac làm chất khử (NH_3 -SCR).

Về diện tích bề mặt riêng BET của thành phần xúc tác, diện tích bề mặt riêng BET của thành phần xúc tác là $5 \text{ m}^2/\text{g}$ trở lên, tốt hơn là $10 \text{ m}^2/\text{g}$ trở lên. Ví dụ, trong NH_3 -SCR được thực hiện ở nhiệt độ phản ứng 120°C sử dụng chất xúc tác khử có chứa V_2O_5 và có diện tích bề mặt riêng BET là $38 \text{ m}^2/\text{g}$, tỷ lệ chuyển đổi NO vượt quá 80%. Ngay cả trong NH_3 -SCR được thực hiện ở nhiệt độ phản ứng 120°C sử dụng chất xúc tác khử có chứa V_2O_5 và có diện tích bề mặt riêng BET là $25 \text{ m}^2/\text{g}$, tỷ lệ chuyển đổi NO vượt quá 30%. Tuy nhiên, trong NH_3 -SCR được thực hiện ở nhiệt độ phản ứng 120°C , ví dụ, chất xúc tác khử có diện tích bề mặt riêng BET là $14,7 \text{ m}^2/\text{g}$, là chất xúc tác khử có diện tích bề mặt riêng BET dưới $15 \text{ m}^2/\text{g}$, tỷ lệ chuyển hóa NO đạt 100% với độ chọn lọc N_2 đạt 100%.

Chất xúc tác khử thu được bởi phương pháp theo sáng chế được sử dụng để khử khí NO_x ở 300°C hoặc thấp hơn. Tốt hơn là, chất xúc tác khử được sử dụng để khử khí NO_x ở 100°C hoặc cao hơn và 300°C hoặc thấp hơn. Do đó, quá trình oxy hóa SO_2 thành SO_3 không xảy ra trong phản ứng NH_3 -SCR.

Thành phần xúc tác của chất xúc tác khử khí NO_x có chứa 4% khối lượng hoặc nhiều hơn của oxit vanadi tính theo oxit V_2O_5 và có diện tích bề mặt riêng BET từ $5 \text{ m}^2/\text{g}$ trở lên như nêu trên có thể được tạo ra bởi bất kỳ quá trình nhiệt phân, quá trình nghiền trộn vật lý, và quá trình ngâm tẩm. Tuy nhiên, trong phạm vi của sáng chế này, phương pháp sản xuất chất xúc tác xử lý khí NO_x theo sáng chế có chứa 4% khối lượng hoặc nhiều hơn của oxit vanadi tính theo oxit V_2O_5 và có diện tích bề mặt riêng BET từ $5 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc nhiều hơn bằng quá trình nghiền

trộn vật lý bao gồm các bước nghiền trộn hợp chất vanadat trong hỗn hợp các phối tử, thực hiện sấy khô và thực hiện nung thiêu kết sẽ được mô tả.

Phương pháp sản xuất chất xúc tác xử lý khí NO_x bằng quá trình nghiền trộn vật lý theo sáng chế bao gồm các bước:

i) Chuẩn bị hỗn hợp gồm có:

phối tử là axit oxalic,

hợp chất vanadat, trong đó hợp chất vanadat được chọn từ nhóm bao gồm amoni vanadat, magiê vanadat, canxi vanadat, stronti vanadat, bari vanadat, kẽm vanadat, thiếc vanadat, lithi vanadat, và hợp chất phức kim loại chứa vanadat,

trong đó hỗn hợp này được chuẩn bị bằng cách nghiền trộn vật lý với thời gian nằm trong khoảng từ 1 phút đến 60 phút;

thêm polyme tự nhiên là vỏ trấu biến tính, rơm rạ biến tính hoặc chitin biến tính hoặc polyme nhân tạo là Pluronic® F-127 (copolyme ba khối của poly(etylen oxit)-poly(propylen oxit)-poly(etylen oxit)), polyvinylpyrrolidon (PVP), polyvinyl alcohol (PVA), Span 60 (Sorbitan stearat), Span 80 (Sorbitan monooleat) hoặc Metolose (ete xenluloza tan trong nước).

thêm dung dịch chứa phối tử của hợp chất có nhóm cacboxylic được chọn từ nhóm bao gồm axit oxalic, axit xitric, axit phtalic; các hợp chất có nhóm amin được chọn từ nhóm bao gồm axetylaxetonat, hexametylentetramin, glyxin, etylendiamin; và các hợp chất có nhóm hydroxyl được chọn từ nhóm bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, glyxerol, diglyxerol, triglyxerol, polyglyxerol, tris(hydroxymetyl)aminometan;

thêm tiếp rượu etylic;

tiếp tục nghiền trộn vật lý hỗn hợp với thời gian nằm trong khoảng từ 1 phút đến 60 phút;

trong đó ở bước i), tỷ lệ mol của hợp chất vanadat và hỗn hợp các phối tử nằm trong khoảng từ 1: 0,1 đến 1: 8.

ii) Chuẩn bị hỗn hợp gồm có:

axit oxalic,

nguyên liệu chứa nguyên tố hóa trị 4, cụ thể là Ti hoặc Si, và

nguyên liệu chứa nguyên tố hóa trị 6, cụ thể là Cr, Mo hoặc W,

trong đó hỗn hợp này được chuẩn bị bằng cách nghiền trộn vật lý với thời gian nằm trong khoảng từ 1 phút đến 60 phút;

thêm dung dịch chứa phối tử của axit xitric hoặc hợp chất có nhóm hydroxyl được chọn từ nhóm bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, glyxerol, diglyxerol, triglyxerol, polyglyxerol và tris(hydroxymetyl)aminometan vào hỗn hợp nêu trên; và

thêm tiếp rượu etylic;

tiếp tục nghiền trộn vật lý hỗn hợp với thời gian nằm trong khoảng từ 1 phút đến 60 phút.

iii) Sấy khô các hỗn hợp thu được ở bước i) và ii) sau đó đem nghiền trộn vật lý hoặc nghiền trộn vật lý cùng chất mang nếu thực hiện ép viên.

iv) Nung mẫu thu được ở bước iii) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200 đến 400°C để thu được chất xúc tác thành phẩm.

Quá trình nghiền trộn hợp chất vanadat trong hỗn hợp các phối tử (hợp chất có khả năng tạo phức) tốt nhất là tại tỷ lệ mol của hợp chất vanadat và hỗn hợp các phối tử nằm trong khoảng 1: 0,1 đến 1: 8, mặc dù điều này phụ thuộc vào hỗn hợp các phối tử. Tốt hơn là, tỷ lệ mol của hợp chất vanadat và hỗn hợp các phối tử nằm trong khoảng 1: 1 đến 1: 5.

Lượng hợp chất vanadat và các nguyên liệu nêu trên được sử dụng sao cho thu được chất xúc tác có thành phần xúc tác chứa 4% khối lượng hoặc nhiều hơn

của oxit vanadi tính theo oxit V_2O_5 , có diện tích bề mặt riêng BET từ $5 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc nhiều hơn. Chất xúc tác thu được được sử dụng để khử khí NO_x ở 300°C hoặc thấp hơn, tốt hơn là ở 100 đến 300°C .

Theo một phương án thực hiện, trong đó ở bước iii), các hỗn hợp sau khi sấy được nghiền trộn vật lý với chất kết dính, dung môi hữu cơ chứa nhóm hydroxy và/hoặc nhóm ete, để phủ lên bằng cách phun, ngâm tẩm hỗn hợp này lên chất mang hoặc nghiền trộn hỗn hợp này với chất mang để ép viên, mẫu thu được được sấy khô trước khi đem đi nung ở bước iv).

Chất mang được sử dụng là chất mang bất kỳ miễn là không bị biến dạng ở nhiệt độ 150°C hoặc cao hơn; các chất mang có thể được tạo hình từ sứ, gốm, hoặc kim loại, tốt hơn là titan; chất mang có thể có hình dạng bất kỳ như dạng bột, dạng tấm, dạng viên, dạng chất lỏng, dạng cột, dạng hình ngôi sao, hình vòng, hình vòng có rãnh, hình cầu, hình vẩy, hình viên thuốc, hình tổ ong, dạng ép đùn, dạng ép đùn có rãnh.

Ví dụ về chất mang có thể được sử dụng bao gồm oxit titan, oxit nhôm, oxit silic, polyoxometalat biến tính, zeolit biến tính và hợp chất mạng lưới cơ kim biến tính.

Chất xúc tác xử lý (loại bỏ) khí NO_x thu được bởi phương pháp theo sáng chế có thể ở dạng bột hoặc viên, hoặc hình thù bất kỳ khác như nêu trên.

Theo một phương án thực hiện, một loại chất xúc tác để làm ví dụ chứa $x\%$ khối lượng V_2O_5 / $y\%$ khối lượng WO_3/TiO_2 ($x \geq 4$, $5 \geq y \geq 0$) từ nguyên liệu amoni vanadat, nguyên liệu chứa nguyên tố hóa trị 4 là TiO_2 và nguyên liệu chứa nguyên tố hóa trị 6 là WO_3 , có thể được sản xuất như một chất xúc tác khử theo phương pháp của sáng chế. Cụ thể:

Nghiền trộn đều amoni vanadat với bột axit oxalic, đưa dung dịch axit xitric và rượu etylic vào và tiếp tục nghiền, thực hiện quá trình sấy khô hỗn hợp bột nhão thu được rồi đem nghiền mịn, thu được mẫu A.

Nguyên liệu chứa vonfram được chuẩn bị tương tự như mẫu A đi từ amoni paratungstat $((\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ được đem nghiền trộn đều với mẫu A.

Thêm titan oxit (TiO_2) làm chất mang, thực hiện quá trình nghiền trộn, thực hiện quá trình sấy, và sau đó thực hiện nung thiêu kết.

Phương pháp theo sáng chế làm tăng diện tích bề mặt riêng và mức độ khuyết tật của chất xúc tác xử lý khí NO_x , giúp cải thiện hiệu quả xử lý khí NO_x trong phản ứng khử xúc tác chọn lọc. Bằng cách sử dụng chất xúc tác này, hiệu quả xử lý khí NO_x được tạo ra trong phản ứng khử xúc tác chọn lọc ở 300°C hoặc thấp hơn là rất cao, mà không gây ra sự oxy hóa SO_2 .

Sáng chế này không có giới hạn với các nội dung được trình bày ở trên, sự biến đổi, cải tiến, và phương pháp tương tự bất kỳ đều được bao gồm trong sáng chế này miễn là mục tiêu của sáng chế đạt được.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Bột amoni vanadat được nghiền trộn với bột axit oxalic, tỷ lệ mol của amoni vanadi: axit oxalic = 1: 3. Sau khi amoni vanadat được nghiền trộn đều với axit oxalic trong 5 phút; đưa dung dịch axit xitric 1M và rượu etylic vào và tiếp tục nghiền trong 5 phút; tiếp đó hỗn hợp bột nhão chuyển qua sấy khô ở 80°C ít nhất 8 giờ. Sau đó, bột khô sau sấy được nghiền mịn thu được mẫu A và đem đi nung trong không khí ở 300°C trong 4 giờ. Oxit V_2O_5 sau khi nung được sử dụng làm chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 1. Tên mẫu của chất xúc tác khử trong ví dụ 1 thu được từ quá trình nghiền trộn vật lý này là " $\text{V}_2\text{O}_5_SG_300$ ".

Ví dụ 2

Bột amoni vanadat được nghiền trộn với bột axit oxalic, tỷ lệ mol của amoni vanadi: axit oxalic = 1: 3. Sau khi amoni vanadat được nghiền trộn đều với axit oxalic trong 5 phút; đưa dung dịch axit xitric 1M và rượu etylic vào và tiếp tục nghiền trong 5 phút; tiếp đó hỗn hợp bột nhão chuyển qua sấy khô ở 80°C ít

nhất 8 giờ. Sau đó, bột khô sau sấy được nghiền mịn và đem đi nung trong không khí ở 325°C trong 4 giờ. Oxit V_2O_5 sau khi nung được sử dụng làm chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 2. Tên mẫu của chất xúc tác khử trong ví dụ 2 thu được từ quá trình nghiền trộn vật lý này là “ $V_2O_5_SG_325$ ”.

Ví dụ 3

Bột amoni vanadat được nghiền trộn với bột axit oxalic, tỷ lệ mol của amoni vanadi: axit oxalic = 1: 3. Sau khi amoni vanadat được nghiền trộn đều với axit oxalic trong 5 phút; đưa dung dịch axit xitric 1M và rượu etylic vào và tiếp tục nghiền trong 5 phút; tiếp đó hỗn hợp bột nhão chuyển qua sấy khô ở 80°C ít nhất 8 giờ. Bột khô sau sấy được nghiền mịn, sau đó được nghiền trộn với dung môi diglyxerol và đem đi nung trong không khí ở 325 °C trong 4 giờ. Oxit V_2O_5 sau khi nung được sử dụng làm chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 3. Tên mẫu của chất xúc tác khử trong ví dụ 3 thu được từ quá trình nghiền trộn vật lý này là “ $V_2O_5_SG_325_diglyxerol$ ”.

Ví dụ 4

Bột amoni vanadat được nghiền trộn với bột axit oxalic, tỷ lệ mol của amoni vanadi: axit oxalic = 1: 3. Sau khi amoni vanadat được nghiền trộn đều với axit oxalic trong 5 phút; đưa dung dịch axit xitric 1M và rượu etylic vào và tiếp tục nghiền trong 5 phút; tiếp đó hỗn hợp bột nhão chuyển qua sấy khô ở 80°C ít nhất 8 giờ. Bột khô sau sấy được nghiền mịn, sau đó được nghiền trộn với lượng nhiều hơn của dung môi diglyxerol và đem đi nung trong không khí ở 325°C trong 4 giờ. Oxit V_2O_5 sau khi nung được sử dụng làm chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 4. Tên mẫu của chất xúc tác khử trong ví dụ 4 thu được từ quá trình nghiền trộn vật lý này là “ $V_2O_5_SG_325_diglyxerol_more$ ”.

Ví dụ 5

Bột amoni vanadat được nghiền trộn với bột axit oxalic, tỷ lệ mol của amoni vanadi: axit oxalic = 1: 3. Sau khi amoni vanadat được nghiền trộn đều với

axit oxalic và nanocomposit C/SiO₂ đi từ vỏ trấu trong 5 phút; đưa dung dịch axit xitric 1M và rượu etylic vào và tiếp tục nghiền trong 5 phút; tiếp đó hỗn hợp bột nhão chuyển qua sấy khô ở 80°C ít nhất 8 giờ. Bột khô sau sấy được nghiền mịn và đem đi nung trong không khí ở 325°C trong 4 giờ. Oxit V₂O₅ sau khi nung được sử dụng làm chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 5. Tên mẫu của chất xúc tác khử trong ví dụ 5 thu được từ quá trình nghiền trộn vật lý này là “V₂O₅_SG_325_C_HTC”.

Ví dụ 6

Bột amoni vanadat được nghiền trộn với bột axit oxalic, tỷ lệ mol của amoni vanadi: axit oxalic = 1: 3. Sau khi amoni vanadat được nghiền trộn đều với axit oxalic và nanocomposit C/SiO₂ đi từ vỏ trấu trong 5 phút; đưa dung dịch axit xitric 1M và rượu etylic vào và tiếp tục nghiền trong 5 phút; tiếp đó hỗn hợp bột nhão chuyển qua sấy khô ở 80°C ít nhất 8 giờ. Bột khô sau sấy được nghiền mịn, sau đó được nghiền trộn với dung môi diglyxerol và đem đi nung trong không khí ở 250°C và cuối cùng mẫu thu được đem đi nghiền mịn và nung ở 325°C trong 4 giờ. Oxit V₂O₅ sau khi nung được sử dụng làm chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 6. Tên mẫu của chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 6 thu được từ quá trình nghiền trộn vật lý này là “V₂O₅_SG_325_C_HTC_diglyxerol”.

Ví dụ 7

Bột amoni vanadat được nghiền trộn với bột axit oxalic, tỷ lệ mol của amoni vanadi: axit oxalic = 1: 3). Sau khi amoni vanadat được nghiền trộn đều với axit oxalic và Pluronic® F-127 trong 5 phút; đưa dung dịch axit xitric 1M và rượu etylic vào và tiếp tục nghiền trong 5 phút; tiếp đó hỗn hợp bột nhão chuyển qua sấy khô ở 80°C ít nhất 8 giờ. Bột khô sau sấy được nghiền mịn, sau đó được nghiền trộn với dung môi diglyxerol và đem đi nung trong không khí ở 250°C và cuối cùng mẫu thu được đem đi nghiền mịn và nung ở 325°C trong 4 giờ. Oxit V₂O₅ sau khi nung được sử dụng làm chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 7.

Tên mẫu của chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 7 thu được từ quá trình nghiền trộn vật lý này là “ $\text{V}_2\text{O}_5_SG_325_F127_diglyxerol$ ”.

Ví dụ 8

Bột amoni vanadat được nghiền trộn với bột axit oxalic, tỷ lệ mol của amoni vanadi: axit oxalic = 1: 3. Sau khi amoni vanadat được nghiền trộn đều với axit oxalic và lượng nhiều hơn của Pluronic® F-127 trong 5 phút; đưa dung dịch axit xitric 1M và rượu etylic vào và tiếp tục nghiền trong 5 phút; tiếp đó hỗn hợp bột nhão chuyển qua sấy khô ở 80°C ít nhất 8 giờ. Bột khô sau sấy được nghiền mịn, sau đó được nghiền trộn với lượng nhiều hơn của dung môi diglyxerol và đem đi nung trong không khí ở 250°C và cuối cùng mẫu thu được đem đi nghiền mịn và nung ở 325°C trong 4 giờ. Oxit V_2O_5 sau khi nung được sử dụng làm chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 8. Tên mẫu của chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 8 thu được từ quá trình nghiền trộn vật lý này là “ $\text{V}_2\text{O}_5_SG_325_F127_diglyxerol_more$ ”.

Ví dụ 9

Bột amoni vanadat được nghiền trộn với bột axit oxalic, tỷ lệ mol của amoni vanadi: axit oxalic = 1: 3. Sau khi amoni vanadat được nghiền trộn đều với axit oxalic và polyvinylpyrrolidon (PVP) trong 5 phút; đưa dung dịch axit xitric 1M và rượu etylic vào và tiếp tục nghiền trong 5 phút; tiếp đó hỗn hợp bột nhão chuyển qua sấy khô ở 80°C ít nhất 8 giờ. Bột khô sau sấy được nghiền mịn, sau đó được nghiền trộn với dung môi diglyxerol và đem đi nung trong không khí ở 250°C và cuối cùng mẫu thu được đem đi nghiền mịn và nung ở 325°C trong 4 giờ. Oxit V_2O_5 sau khi nung được sử dụng làm chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 9. Tên mẫu của chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 9 thu được từ quá trình nghiền trộn vật lý này là “ $\text{V}_2\text{O}_5_SG_325_PVP_diglyxerol$ ”.

Ví dụ 10

Bột amoni vanadat được nghiền trộn với bột axit oxalic, tỷ lệ mol của amoni vanadi: axit oxalic = 1: 3. Sau khi amoni vanadat được nghiền trộn đều với axit oxalic và metolose (hi65SH) trong 5 phút; đưa dung dịch axit xitric 1M và rượu etylic vào và tiếp tục nghiền trong 5 phút; tiếp đó hỗn hợp bột nhão chuyển qua sấy khô ở 80°C ít nhất 8 giờ. Bột khô sau sấy được nghiền mịn, sau đó được nghiền trộn với dung môi diglyxerol và đem đi nung trong không khí ở 250°C và cuối cùng mẫu thu được đem đi nghiền mịn và nung ở 325°C trong 4 giờ. Oxit V_2O_5 sau khi nung được sử dụng làm chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 10. Tên mẫu của chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 10 thu được từ quá trình nghiền trộn vật lý này là “ $V_2O_5_SG_325_Hi65SH_diglyxerol$ ”.

Ví dụ 11

Nguyên liệu chứa vonfram được chuẩn bị tương tự như mẫu A ở ví dụ 1 đi từ amoni paratungstat $((NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6 \cdot xH_2O)$ được đem nghiền trộn đều với mẫu A khoảng 5 phút và sau đó đưa chất mang titan dioxit (TiO_2 , P25) vào và tiếp đó nghiền trộn khoảng 10 phút và sau đó nung thiêu kết tại 325°C trong 4 giờ. Hỗn hợp oxit 4wt% V_2O_5 /1wt% WO_3 / TiO_2 sau khi nung được sử dụng làm chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 11.

Ví dụ 12

Nguyên liệu chứa vonfram được chuẩn bị tương tự như mẫu A ở ví dụ 1 đi từ amoni paratungstat $((NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6 \cdot xH_2O)$ được đem nghiền trộn đều với mẫu A khoảng 5 phút và sau đó đưa chất mang titan dioxit (TiO_2 , P25) vào và tiếp đó nghiền trộn khoảng 10 phút và sau đó nung thiêu kết tại 325°C trong 4 giờ. Hỗn hợp oxit 6wt% V_2O_5 /1wt% WO_3 / TiO_2 sau khi nung được sử dụng làm chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 12.

Ví dụ 13

Nguyên liệu chứa vonfram được chuẩn bị tương tự như mẫu A ở ví dụ 1 đi từ amoni paratungstat $((NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6 \cdot xH_2O)$ được đem nghiền trộn đều với

mẫu A khoảng 5 phút và sau đó đưa chất mang titan dioxit (TiO_2 , P25) vào và tiếp đó nghiền trộn khoảng 10 phút và sau đó nung thiêu kết tại 325°C trong 4 giờ. Hỗn hợp oxit $8\text{wt}\%\text{V}_2\text{O}_5/1\text{wt}\%\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ sau khi nung được sử dụng làm chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 13.

Ví dụ 14

Mẫu A ở ví dụ 1 và chất mang silica (SiO_2 , Q10) nghiền trộn khoảng 10 phút và sau đó nung thiêu kết tại 325°C trong 4 giờ. Hỗn hợp oxit $4\text{wt}\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ sau khi nung được sử dụng làm chất xúc tác xử lý khí NO_x trong ví dụ 14.

Trong các ví dụ trên đây, phương pháp đánh giá và đo hoạt tính cho các mẫu thử nghiệm như sau:

Phân tích nhiễu xạ bột tia X đã được thực hiện với máy đo phòng thí nghiệm thông minh Rigaku sử dụng Cu-K α .

Hình 1-3 biểu thị các kết quả nhiễu xạ tia X mẫu bột kết quả của các chất xúc tác V_2O_5 được sản xuất trong ví dụ 1, ví dụ 2, ví dụ 3, ví dụ 4, ví dụ 5, ví dụ 6, ví dụ 7, ví dụ 8, ví dụ 9, ví dụ 10, ví dụ 11, ví dụ 12, ví dụ 13 và ví dụ 14.

Diện tích bề mặt riêng BET được đo bằng máy đo MicrotracBEL BELSORP-max. Quá trình tiền xử lý được thực hiện trong môi trường khí Argon ở 200°C trong 2 giờ, và sau đó phép đo được thực hiện ở -196°C . Bảng 1 trình bày diện tích bề mặt riêng BET của các mẫu xúc tác V_2O_5 : ví dụ 1 và ví dụ 3.

Bảng 1

Diện tích bề mặt riêng BET của các chất xúc tác V_2O_5	
Ví dụ 1 (V_2O_5 _SG_300)	25 m^2/g
Ví dụ 3 (V_2O_5 _SG_325_diglyxerol)	14,7 m^2/g

Xác định hoạt tính của xúc tác: phản ứng NH₃-SCR được thực hiện bằng cách sử dụng lò phản ứng dòng chảy cố định theo các điều kiện được liệt kê trong Bảng 2 dưới đây. Trong số các khí đã đi qua lớp xúc tác, NO, NH₃, NO₂ và N₂O đã được phân tích với máy đo phổ hồng ngoại Jasco FT-IR-4700.

Bảng 2

Các điều kiện đo NH ₃ -SCR	
Lượng xúc tác	0,375 g
Tốc độ dòng khí	250 mLmin ⁻¹ (NO: 250 ppm, NH ₃ : 250 ppm, O ₂ : 4 % thể tích) (2000 ppm NO/Ar 31,3 mL min ⁻¹) (2000 ppm NH ₃ /Ar 31,3 mL min ⁻¹) (O ₂ , 14 mL min ⁻¹) (Ar 177,4 mL min ⁻¹)
Vận tốc không gian	40000 mLh ⁻¹ g _{cat} ⁻¹

Hơn nữa, tỷ lệ chuyển đổi NO và độ chọn lọc N₂ được tính toán từ các công thức dưới đây. Ở đây NO_{vào} thể hiện nồng độ NO ở đầu vào ống phản ứng, NO_{ra} thể hiện nồng độ NO ở đầu ra của ống phản ứng, N_{2 ra} thể hiện nồng độ N₂ ở đầu ra của ống phản ứng, NH_{3 vào} thể hiện cho nồng độ NH₃ ở đầu vào ống phản ứng và NH_{3 ra} thể hiện nồng độ NH₃ ở đầu ra của ống phản ứng.

$$\text{Tỷ lệ chuyển đổi NO} = \frac{NO_{vào} - NO_{ra}}{NO_{vào}} \times 100$$

$$\text{Độ chọn lọc N}_2 = \frac{2 * N_{2 ra}}{(NO_{vào} + NH_{3 vào}) - (NO_{ra} + NH_{3 ra})} \times 100$$

$$(2 * N_{2 ra} = (NO_{vào} + NH_{3 vào}) - (NO_{ra} + NH_{3 ra} + NO_{2 ra} + 2 * N_{2O ra}))$$

Hình 4 mô tả hoạt tính trong NH_3 -SCR của các xúc tác V_2O_5 : ví dụ 1, ví dụ 2 và ví dụ 3. Từ đây, chúng ta có thể thấy rằng mặc dù chất xúc tác V_2O_5 ở ví dụ 3 có diện tích bề mặt riêng ($14,7 \text{ m}^2/\text{g}$) nhỏ hơn so với chất xúc tác V_2O_5 ở ví dụ 1 ($25 \text{ m}^2/\text{g}$) nhưng hoạt tính của chất xúc tác V_2O_5 ở ví dụ 3 lại hiệu quả hơn so với chất xúc tác V_2O_5 ở ví dụ 1. Qua đó thấy được vai trò của tác nhân diglyxerol, các phối tử tạo phức như axit oxalic, axit xitric cùng với rượu etylic nói riêng và các tác nhân tương tự trong quá trình tổng hợp nói chung.

Hình 5 và hình 7 mô tả độ chọn lọc N_2 của các xúc tác V_2O_5 : ví dụ 1, ví dụ 2, ví dụ 3, ví dụ 5 và ví dụ 6. Tất cả đều cho thấy ở nhiệt độ từ $100 - 300^\circ\text{C}$: độ chọn lọc N_2 đều bằng 100%.

Hình 6 mô tả hoạt tính trong NH_3 -SCR của các xúc tác V_2O_5 : ví dụ 1, ví dụ 5 và ví dụ 6. Từ đây, chúng ta có thể thấy rằng mặc dù chất xúc tác V_2O_5 ở ví dụ 5 có độn thêm than trấu (C/SiO_2 đã được chức năng hóa) có hoạt tính tương tự như chất xúc tác V_2O_5 ở ví dụ 1. Thêm vào đó, trong quá trình tổng hợp ở ví dụ 5, việc thêm một lượng diglyxerol vào sẽ làm tăng hoạt tính và tương đương như hoạt tính của chất xúc tác V_2O_5 ở ví dụ 3. Qua đó thấy được vai trò của tác nhân diglyxerol, các polyme tự nhiên hay nhân tạo đem trộn vào trong quá trình sản xuất chất xúc tác V_2O_5 không làm giảm hoạt tính của xúc tác thu được.

Hình 8 mô tả hoạt tính trong NH_3 -SCR của các xúc tác V_2O_5 : ví dụ 1 (V_2O_5), ví dụ 11 ($4\text{wt.}\%\text{V}_2\text{O}_5/1\text{wt.}\%\text{WO}_3/\text{TiO}_2$), ví dụ 12 ($6\text{wt.}\%\text{V}_2\text{O}_5/1\text{wt.}\%\text{WO}_3/\text{TiO}_2$), ví dụ 13 ($8\text{wt.}\%\text{V}_2\text{O}_5/1\text{wt.}\%\text{WO}_3/\text{TiO}_2$) và ví dụ 14 ($4\text{wt.}\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$). Từ kết quả thu được trong Hình 8, hiệu quả xúc tác của mẫu ví dụ 12 ($6\text{wt.}\%\text{V}_2\text{O}_5/1\text{wt.}\%\text{WO}_3/\text{TiO}_2$) thể hiện tốt nhất so với các mẫu ví dụ 11 và ví dụ 13. Thêm vào đó, hiệu quả của chất xúc tác V_2O_5 ở mẫu ví dụ 14 ($4\text{wt.}\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$) trên nền chất mang SiO_2 thể hiện cao tương đương với hiệu quả xúc tác V_2O_5 trong mẫu ví dụ 1 ($100\text{wt.}\%\text{V}_2\text{O}_5$).

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này thấy rõ là có thể tạo ra một số thay đổi và cải biến cho quy trình, thiết bị và các phương pháp đã được

mô tả ở đây, mà không chệch khỏi phạm vi của sáng chế. Cần phải hiểu rằng, phạm vi bảo hộ của sáng chế được xác định bởi các điểm yêu cầu bảo hộ.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp sản xuất chất xúc tác xử lý khí NO_x bằng quá trình nghiền trộn vật lý, phương pháp này bao gồm các bước:

i) chuẩn bị hỗn hợp gồm có:

phối tử là axit oxalic,

hợp chất vanadat, trong đó hợp chất vanadat được chọn từ nhóm bao gồm amoni vanadat, magiê vanadat, canxi vanadat, stronti vanadat, bari vanadat, kẽm vanadat, thiếc vanadat, lithi vanadat, và hợp chất phức kim loại chứa vanadat,

trong đó hỗn hợp này được chuẩn bị bằng cách nghiền trộn vật lý với thời gian nằm trong khoảng từ 1 phút đến 60 phút;

thêm polyme tự nhiên là vỏ trấu biến tính, rơm rạ biến tính hoặc chitin biến tính hoặc polyme nhân tạo là Pluronic® F-127 (copolyme ba khối của poly(etylen oxit)-poly(propylen oxit)-poly(etylen oxit)), polyvinylpyrrolidon (PVP), Span 60 (Sorbitan stearat), Span 80 (Sorbitan monooleat) hoặc Metolose (ete xenluloza tan trong nước);

thêm dung dịch chứa phối tử của hợp chất có nhóm cacboxylic được chọn từ nhóm bao gồm axit oxalic, axit xitric và axit phtalic; hợp chất có nhóm amin được chọn từ nhóm bao gồm axetylaxetonat, hexametylentetramin, glyxin và etylendiamin; hoặc hợp chất có nhóm hydroxyl được chọn từ nhóm bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, glyxerol, diglyxerol, triglyxerol, polyglyxerol và tris(hydroxymetyl)aminometan vào hỗn hợp nêu trên; và

thêm tiếp rượu etylic;

tiếp tục nghiền trộn vật lý hỗn hợp với thời gian nằm trong khoảng từ 1 phút đến 60 phút;

trong đó ở bước i), tỷ lệ mol của hợp chất vanadat và hỗn hợp các phối tử nằm trong khoảng từ 1: 0,1 đến 1: 8;

ii) chuẩn bị hỗn hợp gồm có:

axit oxalic,

nguyên liệu chứa nguyên tố hóa trị 4, cụ thể là Ti hoặc Si, và

nguyên liệu chứa nguyên tố hóa trị 6, cụ thể là Cr, Mo hoặc W,

trong đó hỗn hợp này được chuẩn bị bằng cách nghiền trộn vật lý với thời gian nằm trong khoảng từ 1 phút đến 60 phút;

thêm dung dịch chứa phối tử của axit xitric hoặc hợp chất có nhóm hydroxyl được chọn từ nhóm bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, glyxerol, diglyxerol, triglyxerol, polyglyxerol và tris(hydroxymetyl)aminometan vào hỗn hợp nêu trên; và

thêm tiếp rượu etylic;

tiếp tục nghiền trộn vật lý hỗn hợp với thời gian nằm trong khoảng từ 1 phút đến 60 phút;

iii) sấy khô các hỗn hợp thu được ở bước i) và ii) sau đó đem nghiền trộn vật lý hoặc nghiền trộn vật lý cùng chất mang nếu thực hiện ép viên; và

iv) nung mẫu thu được ở bước iii) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200 đến 400°C để thu được chất xúc tác;

trong đó lượng hợp chất vanadat và các nguyên liệu nêu trên được sử dụng sao cho thu được chất xúc tác có thành phần xúc tác chứa 4% khối lượng hoặc nhiều hơn của oxit vanadi tính theo oxit V_2O_5 và có diện tích bề mặt riêng BET từ 5 m²/g hoặc nhiều hơn; và

trong đó chất xúc tác thu được được sử dụng để khử khí NO_x ở 300°C hoặc thấp hơn, tốt hơn là ở 100 đến 300°C.

2. Phương pháp sản xuất chất xúc tác theo điểm 1, trong đó ở bước iii), các hỗn hợp sau khi sấy được nghiền trộn vật lý với chất kết dính, dung môi hữu cơ chứa

nhóm hydroxy và/hoặc nhóm ete, để phủ lên hoặc ép viên với chất mang, mẫu thu được được sấy khô trước khi đem đi nung ở bước iv).

3. Phương pháp sản xuất chất xúc tác theo điểm 1, trong đó ở bước i), tỷ lệ mol của hợp chất vanadat và hỗn hợp các phối tử nằm trong khoảng từ 1: 1 đến 1: 5.

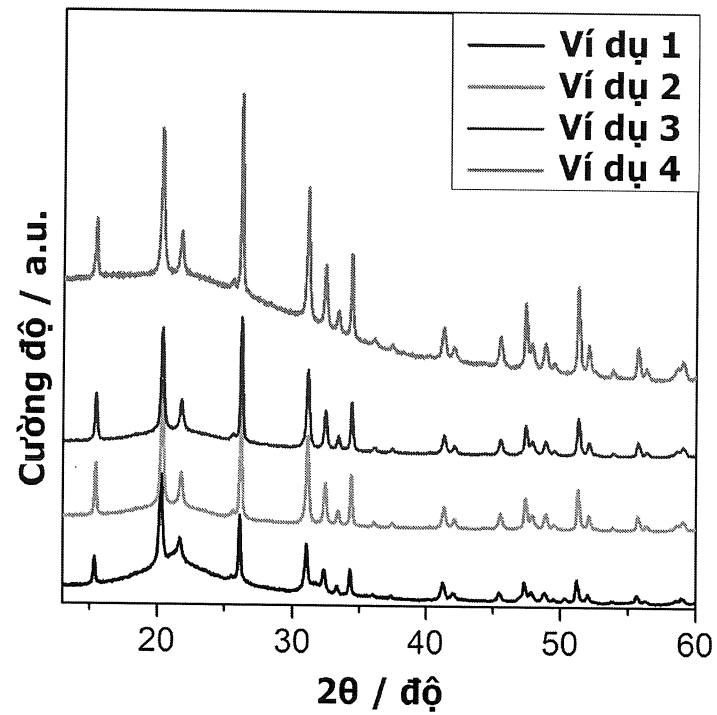
4. Phương pháp sản xuất chất xúc tác theo điểm 2 hoặc 3, trong đó chất mang được sử dụng là chất mang bất kỳ miễn là không bị biến dạng ở nhiệt độ 150°C hoặc cao hơn; các chất mang có thể được tạo hình từ sứ, gốm, hoặc kim loại, tốt hơn là titan; chất mang có thể có hình dạng bất kỳ như dạng bột, dạng tấm, dạng viên, dạng chất lỏng, dạng cột, dạng hình ngôi sao, hình vòng, hình vòng có rãnh, hình cầu, hình vẩy, hình viên thuốc, hình tổ ong, dạng ép đùn, dạng ép đùn có rãnh.

5. Phương pháp sản xuất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất xúc tác thu được có thành phần xúc tác, ngoài oxit vanadi, còn bao gồm:

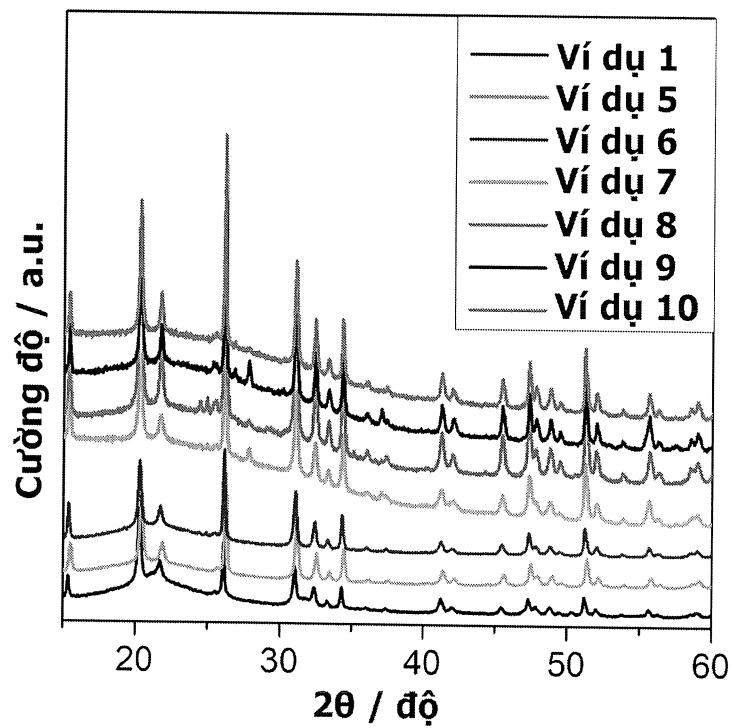
oxit titan, oxit silic hoặc zeolit,

oxit của nguyên tố Cr, Mo hoặc W.

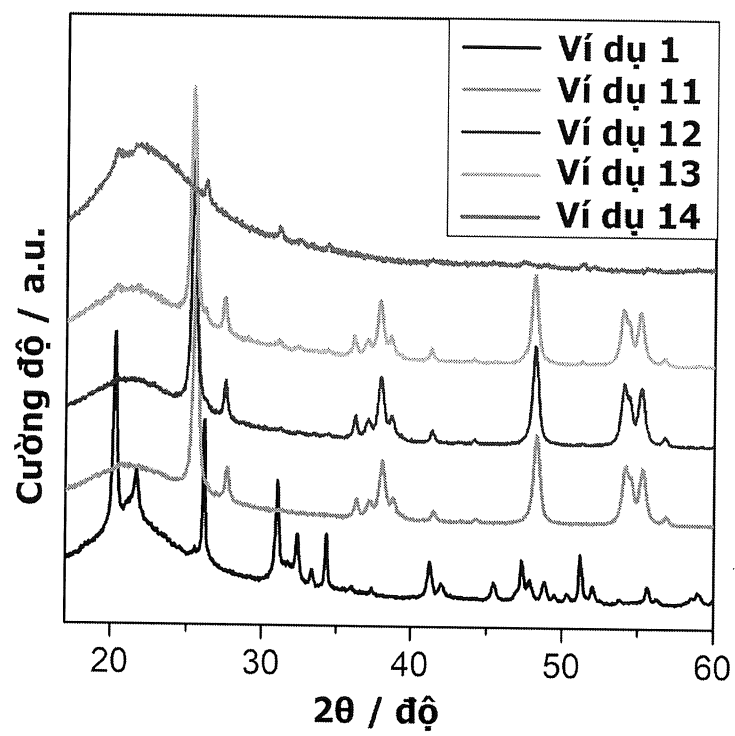
6. Phương pháp sản xuất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất xúc tác thu được chứa oxit vanadi bao gồm oxit VO, oxit V_2O_3 , oxit V_2O_4 , oxit V_2O_5 và nguyên tố vanadi trong oxit vanadi có thể có hóa trị 5, hóa trị 4, hóa trị 3 hoặc hóa trị 2 hình thành trong phản ứng khử xúc tác chọn lọc sử dụng amoniac làm chất khử (NH_3 -SCR).



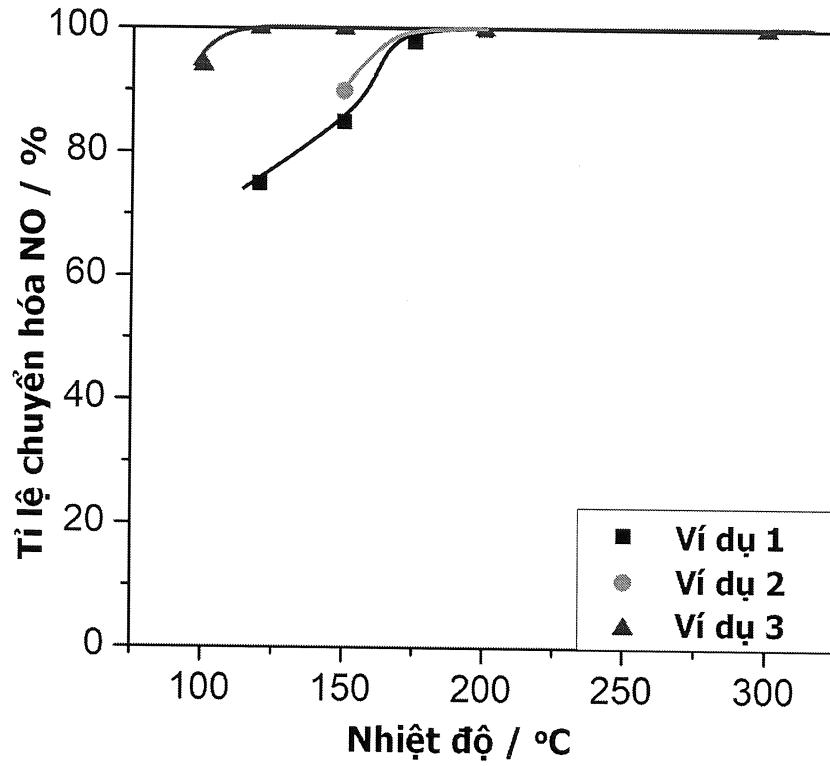
HÌNH 1



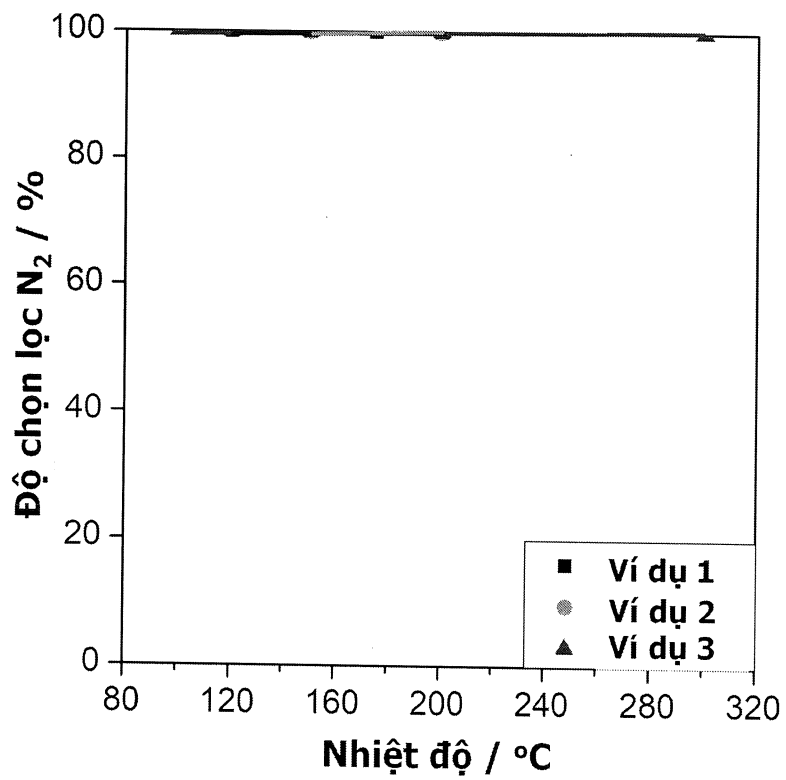
HÌNH 2



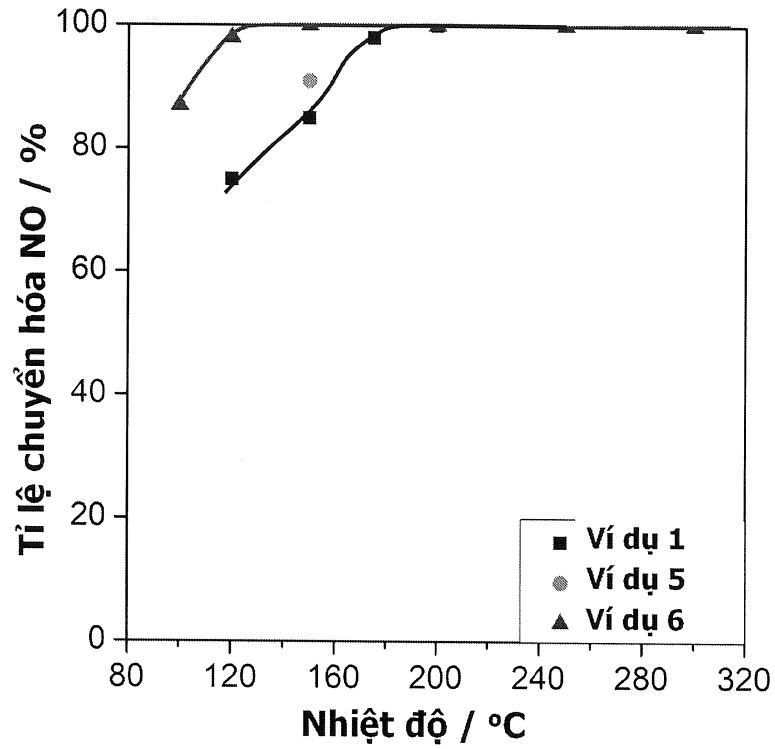
HÌNH 3



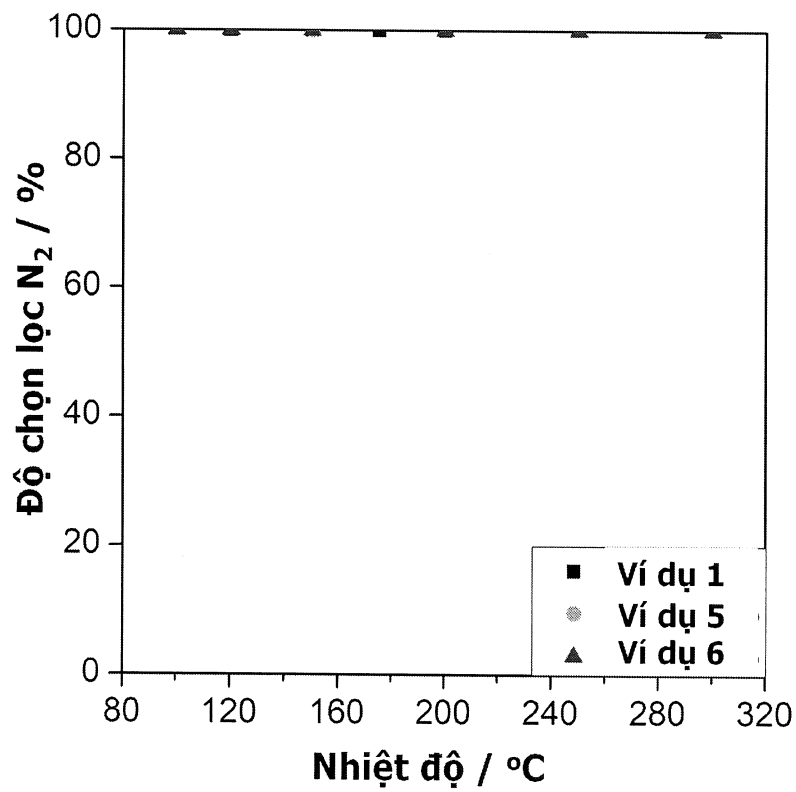
HÌNH 4



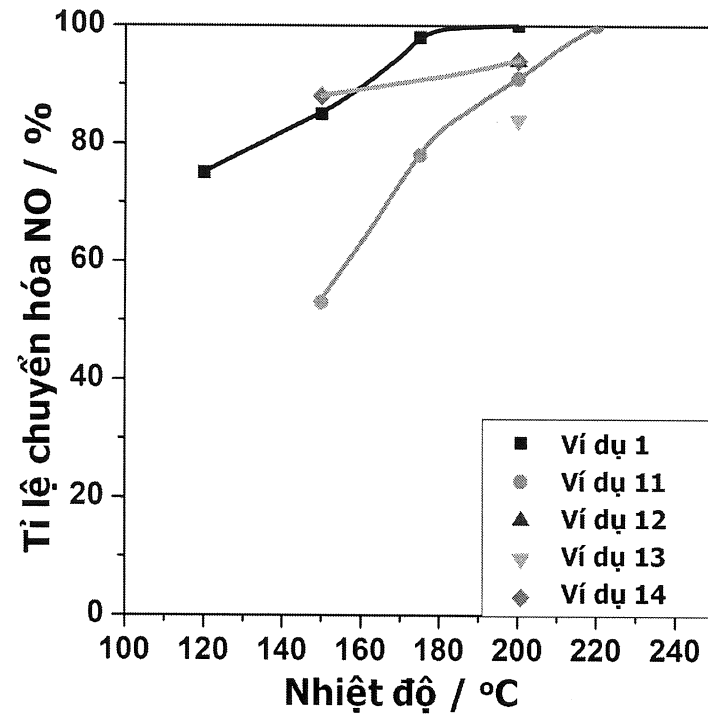
HÌNH 5



HÌNH 6



HÌNH 7



HÌNH 8