



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

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

(11) 
1-0020054

(51)⁷ **B01D 53/56, B01J 8/00, 29/00, C01B**
21/00

(13) **B**

-
- | | |
|---|---------------------------------|
| (21) 1-2009-01071 | (22) 13.12.2007 |
| (86) PCT/US2007/025566 13.12.2007 | (87) WO2008/085280A2 17.07.2008 |
| (30) 11/651,290 09.01.2007 US | |
| 11/731,570 29.03.2007 US | |
| (45) 26.11.2018 368 | (43) 25.08.2010 269 |
| (73) TANAKA HOLDINGS CO., LTD. (JP) | |
| 7-3, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-6422, Japan | |
| (72) MALYALA, Rajashekhar (CA), IRETSKAYA, Svetlana (US), DEGUNS, Eric (CA), GOLDEN, Stephen, J. (US) | |
| (74) Văn phòng luật sư Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES) | |
-

(54) **CHẤT XÚC TÁC ĐỂ KHỬ XÚC TÁC CHỌN LỌC NITƠ OXIT BẰNG AMONIAC Ở NHIỆT ĐỘ CAO VÀ PHƯƠNG PHÁP KHỬ SỬ DỤNG CHẤT XÚC TÁC NÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến chất xúc tác và phương pháp khử chọn lọc nitơ oxit ("NO_x") bằng amoniac. Chất xúc tác này bao gồm thành phần thứ nhất chứa zeolit hoặc hỗn hợp zeolit được chọn từ nhóm bao gồm ZSM-5, ZSM- 11, ZSM-12, ZSM-18, ZSM-23, MCM-zeolit, mordenit, faujasit, ferierit, zeolit beta, và hỗn hợp của chúng; thành phần thứ hai chứa ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm xeri, sắt, đồng, gali, mangan, crom, coban, molipden, thiếc, reni, tantan, osmi, bari, bo, canxi, stronti, kali, vanadi, niken, vonfram, actini, hỗn hợp actini, lantanoit, hỗn hợp các lantanoit, và hỗn hợp của chúng; tùy ý chất tích trữ oxy và tùy ý oxit vô cơ. Chất xúc tác này khử chọn lọc nitơ oxit thành nitơ bằng amoniac ở nhiệt độ cao. 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 ở mức thấp trong dòng khí thải. Chất xúc tác và phương pháp này có ứng dụng đặc biệt để khử chọn lọc nitơ oxit trong khí thải của tuabin chạy bằng khí đốt và động cơ ga, mặc dù chất xúc tác và phương pháp này có ứng dụng rộng rãi đối với nhiều dòng khí có lượng oxy dư và nhiệt độ cao. Nhiệt độ của khí thải của tuabin chạy bằng khí đốt và động cơ ga là cao. Cả nhiệt độ cao lẫn mức NO_x thấp trong khí đi vào này là thách thức đối với chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc.

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 từ mức thấp xuống mức cực thấp bằng amoniac ở nhiệt độ cao.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

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 chu trình đơn và chu trình hỗn hợp, động cơ ga, và động cơ diezen. Khí thải của các nguồn này được quy định ở cả Mỹ và châu Âu. Trong những năm gần đây, luật quy định về tiêu chuẩn khí thải trở nên nghiêm ngặt hơn và sẽ tiếp tục nghiêm ngặt hơn trong tương lai. Nhiều quốc gia yêu cầu loại bỏ 90% NO_x . Nói chung, tuabin chạy bằng khí đốt hiện đại thải ra khoảng 25 phần triệu (part per million: ppm) NO_x , do đó lượng NO_x này cần phải giảm tới khoảng 2,5ppm để phù hợp với quy định của chính phủ.

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 các xe chạy bằng diezen cũng được quy định ở cả Mỹ và châu Âu.

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.

Nhiệt độ của khí thải là quan trọng trong việc xác định loại chất xúc tác có thể được sử dụng do một số chất xúc tác nhất định hoạt động (hoặc hoạt động tốt nhất) trong khoảng nhiệt độ nhất định. Khí thải của động cơ diezen thường khá thấp, khoảng 200°C, trong khi khí thải của tuabin chạy bằng khí đốt và động cơ ga thường nằm trong khoảng từ 300°C đến 700°C. Do đó, chất xúc tác được sử dụng với các ứng dụng của diezen không thể làm việc hiệu quả khi sử dụng với tuabin chạy bằng khí đốt hoặc động cơ ga và ngược lại.

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 Mỹ 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 ở mức 200°C hoặc ở nhiệt độ cao.

Byrne (patent Mỹ 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 điều chế 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 diezen. Ngoài ra, chất xúc tác chứa đồng và sắt có hoạt tính thấp ở nhiệt độ cao hơn 500°C, nhiệt độ này thường xảy ra với động cơ ga và tuabin chạy bằng khí đốt, và không hiệu quả lắm trong việc khử NO_x.

Ito và các đồng tác giả (patent Mỹ số 5,900,222) bộc lộ quy trình xử lý khí chứa NO_x ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 560°C bằng cách sử

dụng chất xúc tác zeolit chứa xeri và chất khử. Chất xúc tác này được dự định để sử dụng chủ yếu với khí thải diezen. Nói chung, động cơ diezen thải ra lượng NO_x cao hơn nhiều so với tuabin chạy bằng khí đốt và động cơ ga. Do tốc độ chuyển hoá NO_x thường là hàm số của lượng NO_x có mặt cần được khử, nên chất xúc tác hữu hiệu để khử lượng NO_x cao có thể không hữu hiệu để khử lượng NO_x thấp và ngược lại.

Ichiki và các đồng tác giả (Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2005/0159304) bộc lộ chất xúc tác loại nito để sử dụng ở nhiệt độ cao. Nhiều chất xúc tác được mô tả. Chất xúc tác chứa oxit hỗn hợp gồm titan oxit và ít nhất một oxit trong số vonfram oxit, molipden oxit và bo oxit. Một chất xúc tác khác chứa ziricon oxit và SO_3 hoặc SO_4^{2-} . Chất xúc tác cuối cùng được mô tả chứa ít nhất một oxit trong số vonfram oxit, molipden oxit và bo oxit được mang trên chất mang chứa ziricon oxit và SO_3 hoặc SO_4^{2-} . Dữ liệu trong thời gian dài không được đưa ra. Một số nhược điểm của một số chất xúc tác được mô tả này bao gồm việc sử dụng axit sulfuric để điều chế chất xúc tác và chất xúc tác này có thể không có hoạt tính lâu dài.

Cần có chất xúc tác cho phản ứng khử xúc tác chọn lọc bằng amoniac ổn định đối với quá trình lão hoá và có hoạt tính ở nhiệt độ cao và hiệu quả trong việc làm giảm thêm mức NO_x thấp của khí thải.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất chất xúc tác và phương pháp khử chọn lọc nito oxit trong dòng khí bằng amoniac bằng cách cho dòng khí này tiếp xúc với amoniac với sự có mặt của chất xúc tác. Chất xúc tác này có thành phần thứ nhất chứa zeolit hoặc hỗn hợp zeolit được chọn từ nhóm bao gồm ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-18, ZSM-23, MCM-zeolit, mordenit, faujasit, ferierit, zeolit beta và hỗn hợp của chúng; thành phần thứ hai được chọn từ nhóm bao gồm xeri, sắt, đồng, gali, mangan, crom, coban, molipden, thiếc,

reni, tantan, osmi, bari, bo, canxi, stronti, kali, vanadi, niken, vonfram, actini, hỗn hợp actini, lantanoid, hỗn hợp các lantanoid và hỗn hợp của chúng; tùy ý chất tích trữ oxy (oxygen storage material: OSM); và tùy ý oxit vô cơ. Chất xúc tác theo sáng chế là đặc biệt hữu ích để sử dụng với khí thải có nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 300°C đến 700°C. Cần lưu ý rằng nhiệt độ khí thải được dùng để chỉ nhiệt độ khí thải khi nó ra khỏi động cơ.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 là đồ thị thể hiện tỷ lệ phần trăm chuyển hoá NO_x theo nhiệt độ tính bằng °C, bằng cách sử dụng chất xúc tác có lớp phủ chịu nước hỗn hợp chứa xeri, trong đó lượng xeri trên chất xúc tác có lớp phủ chịu nước hỗn hợp chứa xeri là 19g/l. Đồ thị này thể hiện năm đường cong hình chuông ở điều kiện lượng NO_x trong khí đi vào khác nhau;

Fig. 2 là đồ thị thể hiện tỷ lệ phần trăm chuyển hoá NO_x theo nhiệt độ tính bằng °C bằng cách sử dụng các chất xúc tác có lớp phủ chịu nước hỗn hợp chứa xeri và chất xúc tác có lớp phủ chịu nước hỗn hợp không chứa xeri;

Fig. 3 là đồ thị thể hiện tỷ lệ phần trăm chuyển hoá NO_x và mức giảm NH_3 theo tỷ lệ NH_3/NO_x bằng cách sử dụng chất xúc tác chứa lượng xeri khác nhau;

Fig. 4 là đồ thị thể hiện tỷ lệ phần trăm chuyển hoá NO_x và mức giảm NH_3 theo tỷ lệ NH_3/NO_x bằng cách sử dụng chất xúc tác có lượng lớp phủ chịu nước hỗn hợp khác nhau;

Fig. 5 là đồ thị thể hiện mức độ chuyển hoá NO_x theo thời gian hoạt động ở nhiệt độ 500°C bằng cách sử dụng chất xúc tác có lớp phủ chịu nước hỗn hợp chứa xeri.

Mô tả chi tiết sáng chế

Khí thải của xe mô tô và các động cơ như tuabin chạy bằng khí đốt

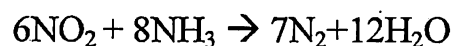
chứa các nitơ oxit. Các nitơ oxit trong khí thải này có thể được loại bỏ bằng cách cho khí thải tiếp xúc với chất khử như amoniac với sự có mặt của chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc. Amoniac hoặc chất khử khác phản ứng với nitơ oxit để tạo ra nitơ và nước.

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. Khí thải của tuabin chạy bằng khí đốt và động cơ ga có nhiệt độ cao, nằm trong khoảng từ 300°C đến 700°C . Do đó, hoạt tính của chất xúc tác SCR chọn lọc ở nhiệt độ cao là quan trọng đối với các ứng dụng của động cơ ga và tuabin chạy bằng khí đốt. Chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc theo các phương án của sáng chế có hoạt tính chuyển hoá NO_x cao ở nhiệt độ cao.

Theo Alcorn (patent Mỹ 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:



Như được chứng minh trong các Ví dụ dưới đây, chất xúc tác SCR theo các phương án của sáng chế có hoạt tính cao ở nhiệt độ cao với mức NO_x trong khí đi vào thấp. Chất xúc tác SCR theo sáng chế vẫn có hoạt tính ở nhiệt độ cao trong thời gian dài.

Chất xúc tác theo sáng chế bao gồm: thành phần thứ nhất chứa zeolit hoặc hỗn hợp zeolit được chọn từ nhóm bao gồm ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-18, ZSM-23, MCM-zeolit, mordenit, faujasit, ferierit, zeolit beta và hỗn hợp của chúng, thành phần thứ hai được chọn từ nhóm bao gồm xeri, sắt, đồng, gali, mangan, crom, coban, molipden, thiếc, reni, tantan, osmi, bari, bo, canxi, stronti, kali, vanadi, niken, vonfram, actini, hỗn hợp actini, lantanoit, hỗn hợp các lantanoit, và hỗn hợp của chúng; chất tích trữ oxy (oxygen storage material: OSM) và tùy ý oxit vô cơ. Lantanoit được dùng để chỉ Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho hoặc Yb. Actini được dùng để chỉ Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No và Lr. Nói chung, chất tích trữ oxy có thể là chất trên cơ sở xeri oxit như được mô tả chi tiết hơn dưới đây. Oxit vô cơ có thể là nhôm oxit, silic oxit hoặc titan oxit, như được mô tả chi tiết hơn dưới đây.

Chất xúc tác theo sáng chế là có lợi hơn so với chất xúc tác đã biết. Một số patent như patent Mỹ số 5,900,222 đề cập đến chất xúc tác zeolit chứa xeri. Toàn bộ chất xúc tác theo tài liệu này là zeolit, nên chất xúc tác này có thể đắt tiền. Tuy nhiên, chất xúc tác theo sáng chế bao gồm thành phần thứ nhất chứa zeolit hoặc hỗn hợp zeolit, thành phần thứ hai chứa chất được chọn từ nhóm bao gồm xeri, sắt, đồng, gali, mangan, crom, coban, molipden, thiếc, reni, tantan, osmi, bari, bo, canxi, stronti, kali, vanadi, niken, vonfram, actini, hỗn hợp actini, lantanoit, hỗn hợp các lantanoit và hỗn hợp của chúng; tùy ý chất tích trữ oxy và tùy ý oxit vô cơ. Sự có mặt của các thành phần bổ sung này giúp không cần dùng 100% zeolit trong khi có tốc độ chuyển hoá cao tạo ra chất xúc tác hiệu quả về chi phí hơn. Mặc dù không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết bất kỳ, các thành phần bổ sung này cũng được cho là làm cho chất xúc tác có khả năng làm giảm hơn nữa mức NO_x thấp trong khí đi vào.

Ngoài ra, chất xúc tác theo sáng chế hoạt động tốt ở nhiệt độ cao. Cho

đến nay, không chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc ở nhiệt độ cao nào có tác dụng làm giảm lượng NO_x đi vào từ mức thấp xuống mức cực thấp mà không làm mất hoạt tính đáng kể ở nhiệt độ cao trong thời gian dài. Cách làm hiện nay là làm nguội khí thải tới nhiệt độ mà chất xúc tác có hoạt tính. Quá trình làm nguội này là tốn kém, tốn thời gian và cần thiết bị và không gian rộng. Chất xúc tác theo sáng chế giải quyết được vấn đề này. Không cần đến quy trình làm nguội ở phạm vi rộng do chất xúc tác hoạt động ở nhiệt độ của khí thải là cao.

Thành phần thứ nhất

Chất xúc tác theo các phương án của sáng chế chứa ít nhất một zeolit. Zeolit này 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. Theo một phương án, thành phần thứ nhất có thể là hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều zeolit, tốt hơn là ZSM-5 và zeolit beta. Theo một phương án khác, tỷ lệ zeolit beta với ZSM-5 khoảng 1:1. Theo một phương án khác, thành phần thứ nhất có thể là hỗn hợp gồm mordenit và ZSM-5, tốt hơn là với tỷ lệ khoảng 1: 1. Theo một phương án khác, thành phần thứ nhất có thể là hỗn hợp gồm faujasit và ZSM-5, tốt hơn là với tỷ lệ khoảng 1:1. Các zeolit có thể được kết hợp ở tỷ lệ khác nhau.

Zeolit hoặc hỗn hợp zeolit có thể ở dạng H, dạng Na, dạng amoni, hoặc hỗn hợp của chúng. Dạng H của zeolit là dạng được ưu tiên của zeolit hoặc hỗn hợp zeolit.

Thuật ngữ “trao đổi với” có nghĩa là các vị trí proton trên zeolit được thay bằng thành phần thứ hai nhưng thành phần thứ hai còn dư này được rửa đi. Thuật ngữ “được xử lý bằng” và “được trao đổi với” là đã biết đối với

người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Thuật ngữ “được xử lý bằng” bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, “trao đổi với”, hoặc zeolit được trộn với thành phần thứ hai và các vị trí proton trên zeolit được thay bằng thành phần thứ hai, ví dụ xeri, và zeolit được bổ sung thêm thành phần thứ hai. Zeolit cũng có thể được xử lý bằng 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 gia 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 được ưu tiên.

Chất xúc tác có thể chứa zeolit với lượng nằm trong khoảng từ 20% đến 100% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 40% đến 80% trọng lượng, và tốt nhất là khoảng 50% trọng lượng.

Thành phần thứ hai

Thành phần thứ hai của chất xúc tác theo các phương án của sáng chế có thể chứa ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm xeri, sắt, đồng, gali, mangan, crom, coban, molipden, thiếc, reni, tantan, osmi, bari, bo, canxi, stronti, kali, vanadi, niken, vonfram, actini, hỗn hợp actini, lantanoit, hỗn hợp các lantanoit, và hỗn hợp của chúng, tốt hơn là xeri.

Chất xúc tác theo sáng chế có thể chứa thành phần thứ hai với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 30% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 5% đến 20% trọng lượng, trong đó tỷ lệ % trọng lượng của thành phần thứ hai được tính trên cơ sở tổng lượng kim loại so với tổng trọng lượng của zeolit, chất tích trữ oxy và oxit vô cơ, chất này có thể có mặt hoặc không có mặt.

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, sắt, đồng,

gali, mangan, crom, coban, molipden, thiếc, reni, tantan, osmi, bari, bo, canxi, stronti, kali, vanadi, niken, vonfram, actini, hỗn hợp actini, lantanoit, hỗn hợp các lantanoit, và hỗn hợp của chúng. Không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, thành phần stronti được cho là có thể cải thiện tính lưu biến và độ dính của chất xúc tác.

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.

Chất tích trữ oxy

Chất tích trữ oxy có thể là một thành phần bổ sung của chất xúc tác theo sáng chế. Nói chung, 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 hai.

Theo một số phương án của sáng chế, không cần đến chất tích trữ oxy. Theo các phương án này, chất xúc tác có thể bao gồm thành phần thứ nhất chứa zeolit hoặc hỗn hợp zeolit được chọn từ nhóm bao gồm ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-18, ZSM-23, MCM-zeolit, mordenit, faujasit, ferierit, zeolit beta và hỗn hợp của chúng; thành phần thứ hai được chọn từ nhóm bao gồm xeri, sắt, đồng, gali, mangan, crom, coban, molipden, thiếc, reni, tantan, osmi, bari, bo, canxi, stronti, kali, vanadi, niken, vonfram, actini, hỗn hợp actini, lantanoit, hỗn hợp các lantanoit và hỗn hợp của chúng; và tùy ý oxit vô cơ. Chất xúc tác này có thể được sử dụng để làm giảm hơn nữa mức NO_x trong khí đi vào tháp, ở mức bằng hoặc thấp hơn 50ppm. Theo một số phương án của sáng chế, chất xúc tác có thể được sử dụng để giảm mức NO_x

cao, ví dụ trên 50ppm, xuống mức thấp hơn.

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 bổ sung 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 bổ sung vào chất trên cơ sở xeri oxit có thể là một hoặc nhiều chất được chọn từ 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 Lan ít nhất là một chất được chọn từ nhóm bao gồm Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, hoặc Yb hoặc hỗn hợp của chúng, “a” có thể nằm trong khoảng từ 0 đến 1 và “c” có thể nằm trong khoảng từ 0 đến 1 và “d” có thể nằm trong khoảng từ 0 đến 1 nhưng “c+d” không bằng 0.

Theo một phương án khác, 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). Theo phương án ưu tiên của sáng chế, chất tích trữ oxy là $Ce_{0,24}Zr_{0,66}La_{0,04}Y_{0,06}O_2$ (CZLY). Theo một phương án ưu tiên khác, chất tích trữ oxy là $Ce_{0,68}Zr_{0,32}O_2$ (CZO). Các chất tích trữ oxy khác cũng có thể là thích hợp.

Nếu chất xúc tác theo các phương án của sáng chế chứa ít nhất một chất tích trữ oxy, chất xúc tác này có thể chứa chất tích trữ oxy với lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 90% trọng lượng, tốt hơn là từ 20% đến 70% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 30% đến 60% trọng lượng và tốt nhất là 40% trọng lượng. Tỷ lệ % trọng lượng của chất tích trữ oxy là tính theo oxit.

Mặc dù không muốn bị giới hạn ở lý thuyết, chất tích trữ oxy được cho

là có thể làm tăng tính năng của chất xúc tác theo các phương án của sáng chế bằng cách cải thiện khả năng oxy hoá NO thành NO₂ của chất xúc tác. NO₂ 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 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 bao gồm ít nhất một oxit vô cơ được chọn từ nhóm bao gồm Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZnO₂, SnO₂, dung dịch, oxit hỗn hợp, hoặc hỗn hợp của chúng. Không làm giới hạn phạm vi sáng chế, nhôm oxit vô cơ để sử dụng trong chất xúc tác theo các phương án của sáng chế. Một chức năng của oxit vô cơ là làm phân tán thành phần thứ nhất và thành phần thứ hai và giúp liên kết dễ dàng với nền mang. 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 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 zeolit hoặc hỗn hợp zeolit được chọn từ nhóm bao gồm ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-18, ZSM-23, MCM-zeolit, mordenit, faujasit, ferierit, zeolit beta, và hỗn hợp của chúng, thành phần thứ hai bao gồm ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm xeri, sắt, đồng, gali, mangan, crom, coban, molipden, thiếc, reni, tantan, osmi, bari, bo, canxi, stronti, kali, vanadi, niken, vonfram, actini, hỗn hợp actini, lantanoit, hỗn hợp các lantanoit, và hỗn hợp của chúng để tạo ra bột nhão. Chất tích trữ oxy 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 bổ sung vào bằng các phương pháp mà đã biết bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này.

Bột nhão này có thể được ép đùn qua khuôn để tạo ra sản phẩm ép đùn. Sản phẩm ép đùn có thể được sấy và nung, theo cách này tạo ra 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 ra chế phẩm chất xúc tác. Do đó, theo một khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến chế phẩm chất xúc tác bao gồm:

(a) nền mang;

(b) chất xúc tác bao gồm:

thành phần thứ nhất chứa zeolit hoặc hỗn hợp zeolit được chọn từ nhóm bao gồm ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-18, ZSM-23, MCM-zeolit, mordenit, faujasit, ferierit, zeolit beta, và hỗn hợp của chúng;

thành phần thứ hai bao gồm ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao

gồm xeri, sắt, đồng, gali, mangan, crom, coban, molipden, thiếc, reni, tantan, osmi, bari, bo, canxi, stronti, kali, vanadi, niken, vonfram, actini, hỗn hợp actini, lantanoit, hỗn hợp các lantanoit, và hỗn hợp của chúng;

tuỳ ý chất tích trữ oxy;

và tuỳ ý oxit vô cơ.

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 khác, oxit vô cơ có thể là một phần của lớp phủ chịu nước.

Nền mang

Như được sử dụng trong bản mô tả này, nền mang có thể là cấu trúc nền bất kỳ đã biết trong lĩnh vực này để mang chất xúc tác. Nền mang này có thể là vật liệu chịu lửa, nền mang bằng gốm, cấu trúc dạng tổ ong, nền mang bằng sứ, nền mang bằng kim loại, gốm xốp, vật liệu xốp dạng lưới, hoặc hỗn hợp thích hợp, trong đó nền mang này có nhiều rãnh và có độ xốp cần thiết. Độ xốp là phụ thuộc vào nền mang. Ngoài ra, số rãnh có thể thay đổi tuỳ thuộc vào nền mang được sử dụng. Rãnh của nền mang nguyên khối được mô tả chi tiết hơn dưới đây. Loại và hình dạng của nền mang thích hợp là đã rõ đối với chuyên gia có trình độ trung bình trong lĩnh vực này. Theo một phương án của sáng chế, nền mang có thể ở dạng hạt hoặc viên. Hạt hoặc viên này có thể được tạo ra 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 của sáng chế, nền mang có thể là nền dạng tổ ong. Nền mang 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 ra 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 9 đến 1200 hoặc nhiều hơn 1200 rãnh dẫn khí vào trên một in-sơ 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 số 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 trong bản mô tả này, 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 và mỗi chất này có thể chiếm một phần hoặc toàn bộ lớp phủ chịu nước. 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 kết tủa, 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 hỗn hợp zeolit hoặc zeolit và chất tích trữ oxy. Theo một phương án, chất rắn dạng oxit trong lớp phủ chịu nước có thể bao gồm tùy ý 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 bổ sung 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 bổ sung 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, tetraetylamoni hydroxit, các muối tetralkylamoni, 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 hai có thể được bổ sung 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 trên nền mang mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực 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 hai có thể được thấm và/hoặc trao đổi vào lớp phủ chịu nước sau khi lớp phủ chịu nước được định vị trên nền mang. Theo một phương án khác, muối của thành phần thứ hai có thể được bổ sung vào huyền phù đặc trong nước để tạo lớp phủ chịu nước. Theo một phương án khác nữa, thành phần thứ hai có thể được bổ sung vào huyền phù đặc trong nước để tạo lớp phủ chịu nước dưới 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 hai) 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 bổ sung 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 0,5 đến 4, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,6 đến 2, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,5. 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 khoẻ hoặc mùi.

Vận tốc không gian của khí thải và amoniac đi qua chất xúc tác có thể nằm trong khoảng từ 1000 giờ⁻¹ đến 150000 giờ⁻¹, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5000 giờ⁻¹ đến 100000 giờ⁻¹, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 10000 giờ⁻¹ đến 60000 giờ⁻¹.

Khí thải và amoniac có thể được cho tiếp xúc với chất xúc tác ở nhiệt độ khoảng 300°C đến 700°C, tốt hơn nữa là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350°C đến 600°C, và tốt nhất là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 450°C đến 600°C.

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 trong lĩnh vực này đã biết có thể được sử dụng.

Ví dụ 1

Điều chế chất xúc tác có lớp phủ chịu nước hỗn hợp chứa xeri

Chất xúc tác có lớp phủ chịu nước hỗn hợp chứa xeri (chất xúc tác 1) được điều chế như sau. Huyền phù đặc trong nước để làm lớp phủ chịu nước hỗn hợp được điều chế. Lớp phủ chịu nước hỗn hợp chứa khoảng 10% nhôm oxit, 50% zeolit hỗn hợp và 40% $\text{Ce}_{0,24}\text{Zr}_{0,66}\text{La}_{0,04}\text{Y}_{0,06}\text{O}_2$. Zeolit hỗn hợp bao gồm H-ZSM-5 và H-beta theo tỷ lệ trọng lượng là 50:50. Tất cả tỷ lệ phần trăm là tính theo trọng lượng nếu không được quy định theo cách khác.

Huyền phù đặc này được nghiền bi tới cỡ hạt (d_{50}) khoảng 4-5 μm . Huyền phù này được định vị trên nền mang là đá nguyên khối có 400 lỗ trên 1 inơ vuông sao cho các rãnh có thành bên của đá nguyên khối này được phủ

lớp phủ chịu nước với lượng 160 g/l. Đá nguyên khối đã được phủ này được để dưới ánh sáng để đảm bảo rằng không rãnh nào bị bịt bởi huyền phù đặc tạo lớp phủ chịu nước hỗn hợp. Nếu có rãnh bất kỳ bị bịt hoặc bị tắc, chúng được làm sạch bằng cách thổi không khí bằng cách sử dụng lưới nạo có thổi khí. Nền mang đã phủ lớp phủ chịu nước được làm khô bằng cách thổi không khí qua các rãnh hở ở nhiệt độ trong phòng trong thời gian từ 10 đến 15 giờ. Nền mang đã khô này được nung trong lò nung tĩnh bằng không khí ở nhiệt độ khoảng 550°C trong 4 giờ.

Nền mang đã nung được làm nguội tới nhiệt độ trong phòng, và lượng nước của nền mang được phủ lớp phủ chịu nước được xác định. Dung dịch xeri nitrat với lượng đủ để tạo ra chất xúc tác hỗn hợp có lớp phủ chịu nước chứa xeri với lượng kim loại xeri bằng 19 g/l chất xúc tác được hoà tan trong lượng nước bằng với lượng nước của nền mang được phủ lớp phủ chịu nước. Dung dịch xeri nitrat này được tẩm đồng nhất vào nền mang đã được phủ. Nền mang được thấm dung dịch xeri nitrat này được để dưới ánh sáng để đảm bảo rằng không rãnh nào bị bịt bởi dung dịch tẩm xeri nitrat. Nếu có rãnh bất kỳ bị bịt hoặc bị tắc, chúng được làm sạch bằng cách thổi không khí bằng cách sử dụng lưới nạo có thổi khí. Nền mang này được làm khô bằng cách thổi không khí qua các rãnh hở ở nhiệt độ trong phòng trong thời gian từ 10 đến 15 giờ. Nền mang đã khô này được nung ở nhiệt độ khoảng 550°C trong 1 giờ.

Quy trình tương tự được sử dụng để thu được chất xúc tác có lớp phủ chịu nước hỗn hợp chứa xeri với lượng xeri là 5 g/l, 10 g/l, 22 g/l, 30 g/l và 40g/l.

Chất xúc tác chứa xeri với lượng xeri bằng 19 g/l và lớp phủ chịu nước hỗn hợp với lượng khoảng 160 g/l được thử nghiệm trong khoảng nhiệt độ từ 300°C đến 700°C ở điều kiện hàm lượng NO_x trong khí đi vào khác nhau bằng cách sử dụng tỷ lệ NH₃/NO_x bằng 1 và vận tốc không gian bằng 15000

giờ⁻¹. Kết quả được thể hiện trên Fig.1.

Kết quả này cho thấy rằng tính năng của chất xúc tác chứa xeri phụ thuộc vào điều kiện thử nghiệm, đặc biệt là vào lượng NO_x có mặt cần được loại bỏ, đặc biệt là ở nhiệt độ cao. Ví dụ, ở nhiệt độ 550°C, khi khí nguyên liệu chứa 5ppm NO_x được thử nghiệm, hiệu suất loại NO_x là khoảng 60% trong khi nếu sử dụng cùng chất xúc tác này với khí nguyên liệu chứa 50ppm NO_x ở nhiệt độ 550°C, hiệu suất loại NO_x quan sát được là khoảng 90%.

Ví dụ 2

Điều chế chất xúc tác có lớp phủ chịu nước hỗn hợp chứa xeri

Chất xúc tác có lớp phủ chịu nước hỗn hợp chứa xeri (chất xúc tác 2) được điều chế như sau. Huyền phù đặc trong nước để làm lớp phủ chịu nước hỗn hợp chứa xeri được điều chế. Bột gồm 10% nhôm oxit, 50% zeolit hỗn hợp và 40% Ce_{0,24}Zr_{0,66}La_{0,04}Y_{0,06}O₂ được trộn với dung dịch chứa xeri nitrat và nước. Zeolit hỗn hợp gồm H-ZSM-5 và H-beta theo tỷ lệ trọng lượng là 50:50. Dung dịch xeri nitrat với lượng đủ được sử dụng để tạo ra lượng xeri trên chất xúc tác thành phẩm là 22 g/l.

Huyền phù đặc này được nghiền bi tới cỡ hạt (d₅₀) khoảng 4-5μm. Huyền phù này được định vị trên nền mang là đá nguyên khối có 400 lỗ trên 1 in vuông sao cho rãnh có thành bên của đá nguyên khối này được phủ lớp phủ chịu nước chứa xeri với lượng 160 g/l. Đá nguyên khối đã được phủ này được để dưới ánh sáng để đảm bảo rằng không rãnh nào bị bị bởi huyền phù đặc tạo lớp phủ chịu nước hỗn hợp. Nếu có rãnh bất kỳ bị bị hoặc bị tắc, thì chúng được làm sạch bằng cách thổi không khí bằng cách sử dụng lưới nạo có thổi khí. Nền mang đã phủ lớp phủ chịu nước này được làm khô bằng cách thổi không khí qua các rãnh hở ở nhiệt độ trong phòng trong thời gian từ 10 đến 15 giờ. Nền mang khô này được nung trong lò nung tĩnh bằng không khí ở nhiệt độ khoảng 550°C trong 4 giờ.

Nền mang đã nung được làm nguội tới nhiệt độ trong phòng để thu được chất xúc tác có lớp phủ chịu nước hỗn hợp chứa xeri với lượng 22 g/l (chất xúc tác 2).

Ví dụ 3

Điều chế chất xúc tác có lớp phủ chịu nước hỗn hợp không chứa xeri

Chất xúc tác không chứa xeri được điều chế theo quy trình được mô tả trong ví dụ 2, chỉ khác là không thêm dung dịch xeri nitrat vào hỗn hợp bột. Huyền phù đặc được tạo ra bằng cách trộn bột được mô tả trong ví dụ 2 với nước. Lượng lớp phủ hỗn hợp trên chất xúc tác thành phẩm là khoảng 160 g/l.

Ví dụ 4

Điều chế chất xúc tác có lớp phủ hỗn hợp không chứa zeolit

Bột Al_2O_3 và $\text{Ce}_{0,24}\text{Zr}_{0,66}\text{La}_{0,04}\text{Y}_{0,06}\text{O}_2$ được kết hợp theo tỷ lệ 50:50. Huyền phù đặc được điều chế bằng cách kết hợp hỗn hợp này với nước và dung dịch xeri nitrat. Dung dịch xeri nitrat với lượng đủ được sử dụng để tạo ra lượng xeri trong chất xúc tác thành phẩm là 22 g/l. Huyền phù này được phủ trên nền mang có 400 lỗ trên 1 in² vuông và thu được chất xúc tác thành phẩm theo quy trình được mô tả trong ví dụ 2. Lượng lớp phủ chịu nước hỗn hợp trên chất xúc tác thành phẩm là khoảng 160 g/l, lượng xeri là 22 g/l (chất xúc tác 3).

Ví dụ 5

Tính năng của các chất xúc tác có lớp phủ hỗn hợp khác nhau

Chất xúc tác có lớp phủ hỗn hợp chứa xeri điều chế được theo các ví dụ 1, 2 và 4 và chất xúc tác có lớp phủ hỗn hợp không chứa xeri điều chế được theo ví dụ 3 được thử nghiệm về hoạt tính khử NO_x trong khoảng nhiệt độ từ 300°C đến 700°C bằng cách sử dụng khí đi vào chứa 50ppm NO_x và 50

ppm NH_3 . Thử nghiệm so sánh được thực hiện ở vận tốc không gian 25000 giờ⁻¹. Kết quả được vẽ đồ thị trên Fig.2.

Các kết quả này cho thấy rằng bất kể xeri được đưa vào lớp phủ chịu nước hỗn hợp bằng cách nào, hiệu suất chuyển hoá NO_x , đặc biệt là ở nhiệt độ cao, vẫn bằng nhau. Fig.2 cũng cho thấy rằng cần có xeri trong lớp phủ chịu nước hỗn hợp để đạt được tính năng tốt trong khoảng nhiệt độ từ 300°C đến 500°C. Mức độ chuyển hoá NO_x âm được quan sát khi thử nghiệm được thực hiện bằng cách sử dụng chất xúc tác được mô tả trong ví dụ 4. Điều này là do chất xúc tác này không chỉ không hoạt tính đối với quá trình chuyển hoá NO_x thành N_2 bằng cách sử dụng NH_3 , mà nó còn oxy hoá NH_3 thành NO_x , do đó làm tăng tổng lượng NO_x của hỗn hợp khí sau khi xúc tác so với hỗn hợp nguyên liệu trước khi xúc tác.

Ví dụ 6

Tính năng của các mẫu chứa lượng xeri khác nhau trên lớp phủ chịu nước hỗn hợp

Các mẫu chất xúc tác được điều chế chứa lượng xeri khác nhau như được mô tả trong ví dụ 1 và được thử nghiệm về hoạt tính chuyển hoá NO_x ở tỷ lệ NH_3/NO_x khác nhau. Fig.3 thể hiện đồ thị mức độ chuyển hoá NO_x trên trục Y chính và mức độ giảm NH_3 trên trục Y phụ theo tỷ lệ NH_3/NO_x trên trục X. Tỷ lệ NH_3/NO_x nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,2. Tất cả các mẫu chất xúc tác chứa lượng xeri khác nhau đều có mức độ chuyển hoá NO_x rất cao trong điều kiện thử nghiệm. Chất xúc tác có lớp phủ chịu nước hỗn hợp chứa lượng xeri khác nhau còn dẫn đến mức độ giảm lượng NH_3 rất thấp.

Ví dụ 7

Tính năng của các mẫu có lượng lớp phủ chịu nước hỗn hợp khác nhau

Các mẫu chất xúc tác được điều chế theo quy trình được mô tả trong ví dụ 2 chứa lượng lớp phủ chịu nước khác nhau bằng cách sử dụng lớp phủ

chịu nước hỗn hợp đã chứa xeri. Các mẫu này chứa lớp phủ chịu nước hỗn hợp với lượng 75,1 g/l, 90,2 g/l, 127,8 g/l, 142,5 g/l, và 164 g/l. Các mẫu chất xúc tác được thử nghiệm về hoạt tính chuyển hoá NO_x ở tỷ lệ NH_3/NO_x khác nhau. Fig.4 thể hiện đồ thị mức độ chuyển hoá NO_x trên trục Y chính và mức độ giảm NH_3 trên trục Y phụ theo tỷ lệ NH_3/NO_x trên trục X. Tỷ lệ NH_3/NO_x nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,2. Kết quả gợi ý rằng lượng lớp phủ chịu nước tối ưu bằng 160g/l là cần thiết để đạt được mức độ chuyển hoá NO_x cao và mức độ giảm NH_3 thấp ở các điều kiện thử nghiệm khác nhau.

Ví dụ 8

Thử nghiệm hoạt tính trong thời gian dài

Bằng cách sử dụng mẫu chất xúc tác được mô tả trong ví dụ 1, thử nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ 500°C bằng cách sử dụng khí nguyên liệu chứa 50 ppm NO_x , 50 ppm NH_3 , 15% O_2 , 10% H_2O , 5% CO_2 và N_2 với lượng còn lại. Thử này được thực hiện không ngừng trong 100 giờ và dữ liệu thử nghiệm được thu thập 15 phút một lần. Fig.5 thể hiện đồ thị mức độ chuyển hoá NO_x theo thời gian hoạt động tính bằng giờ. Kết quả này cho thấy rằng không có sự khử hoạt tính chất xúc tác đáng kể ở nhiệt độ 500°C .

Chất xúc tác theo các phương án của sáng chế có hoạt tính chuyển hoá NO_x cao ở nhiệt độ cao và có thể làm giảm hơn nữa mức NO_x thấp trong khí đi vào. Ngoài ra, chất xúc tác theo các phương án của sáng chế còn có độ ổn định thủy nhiệt cao.

Chất xúc tác theo các phương án của sáng chế có thể dùng cho các dòng khí có lượng oxy dư và có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 700°C . Một số ví dụ ứng dụng bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, khí thải của tua bin chạy bằng khí đốt, khí thải của động cơ ga, 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 minh họa bằng các phương án cụ thể khác mà

không nằm ngoài các đặc trưng chủ yếu của nó. Phương án được mô tả cần được hiểu theo mọi khía cạnh chỉ nhằm mục đích minh họa chứ 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 có nghĩa 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 ở nhiệt độ của khí thải nằm trong khoảng từ 450°C đến 600°C, chất xúc tác này bao gồm: thành phần thứ nhất bao gồm hỗn hợp của zeolit beta và ZSM-5; thành phần thứ hai bao gồm xeri; chất tích trữ oxy bao gồm một trong số các chất bất kỳ được chọn từ nhóm gồm $\text{Ce}_{0,24}\text{Zr}_{0,66}\text{La}_{0,04}\text{Y}_{0,06}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,24}\text{Zr}_{0,67}\text{Ln}_{0,09}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$ và $\text{Ce}_{0,24}\text{Zr}_{0,67}\text{Nd}_{0,09}\text{O}_2$; và nhôm oxit là oxit vô cơ, trong đó thành phần thứ hai có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 20% trọng lượng tính trên cơ sở tổng hàm lượng kim loại so với tổng trọng lượng của zeolit và chất tích lũy oxy, tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ của zeolit nằm trong khoảng từ 30 đến 70, và hàm lượng của chất tích lũy oxy nằm trong khoảng từ 20% đến 70% trọng lượng.
2. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó các nitơ oxit có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1ppm đến 10000ppm.
3. Chất xúc tác theo điểm 2, trong đó các nitơ oxit có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1ppm đến 50ppm.
4. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó nhiệt độ của khí thải cao hơn 560°C.
5. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó chất xúc tác này chứa thành phần thứ nhất, thành phần thứ hai, và chất tích trữ oxy theo tỷ lệ 50:10:30 tính theo trọng lượng, trong đó trọng lượng của thành phần thứ hai được tính trên cơ sở trọng lượng của kim loại.
6. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó chất xúc tác này là bột.

7. Chất xúc tác theo điểm 8, trong đó 40% đến 80% trọng lượng zeolit có mặt trong bột này, và tổng các thành phần xúc tác bằng 100% trọng lượng.
8. Chất xúc tác theo điểm 7, trong đó zeolit có mặt trong bột này với lượng 50%.
9. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó zeolit ở dạng được chọn từ nhóm bao gồm dạng proton, dạng amoniac, dạng natri và hỗn hợp của chúng.
10. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó zeolit beta và ZSM-5 có mặt theo tỷ lệ 1:1.
11. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó thành phần thứ hai là sắt.
12. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó chất xúc tác này được ép đùn ở dạng định hình.
13. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó chất xúc tác này được phủ trên nền mang.
14. Chất xúc tác theo điểm 13, trong đó nền mang được chọn từ nhóm bao gồm vật liệu chịu lửa, nền mang bằng gốm, cấu trúc dạng tổ ong, nền mang bằng sứ, nền mang bằng kim loại, gốm xốp, vật liệu xốp dạng lưới, và hỗn hợp của chúng, trong đó chất xúc tác này được lắng phủ trên nền mang, trong đó nền mang này có nhiều rãnh và có độ xốp.
15. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó thành phần thứ hai được xử lý bằng thành phần thứ nhất và được trộn với chất tích trữ oxy để thu được chất xúc tác thành phẩm.
16. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó chất xúc tác này chứa thành phần thứ nhất với lượng bằng 50% trọng lượng, thành phần thứ hai với lượng bằng 10% trọng lượng, chất tích trữ oxy với lượng bằng 30% trọng lượng và

oxit vô cơ với lượng bằng 10% trọng lượng, trong đó tỷ lệ % trọng lượng của thành phần thứ hai được tính trên cơ sở trọng lượng của kim loại.

17. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó thành phần thứ nhất chứa zeolit beta và ZSM-5, thành phần thứ hai là xeri, chất tích trữ oxy là $\text{Ce}_{0,24}\text{Zr}_{0,66}\text{La}_{0,04}\text{Y}_{0,06}\text{O}_2$ và oxit vô cơ là nhôm oxit.

18. Phương pháp khử chọn lọc nitơ oxit trong dòng khí đi vào với vận tốc không gian nằm trong khoảng từ 1000 giờ^{-1} đến 150000 giờ^{-1} , 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 bao gồm hỗn hợp của zeolit beta và ZSM-5;

thành phần thứ hai bao gồm xeri;

chất tích trữ oxy bao gồm một trong số các chất bất kỳ được chọn từ nhóm gồm $\text{Ce}_{0,24}\text{Zr}_{0,66}\text{La}_{0,04}\text{Y}_{0,06}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,24}\text{Zr}_{0,67}\text{Ln}_{0,09}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$ và $\text{Ce}_{0,24}\text{Zr}_{0,67}\text{Nd}_{0,09}\text{O}_2$; và nhôm oxit là oxit vô cơ,

trong đó thành phần thứ hai có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 20% trọng lượng tính trên cơ sở tổng hàm lượng kim loại so với tổng trọng lượng của zeolit và chất tích lũy oxy,

tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ của zeolit nằm trong khoảng từ 30 đến 70, và

hàm lượng của chất tích lũy oxy nằm trong khoảng từ 20% đến 70% trọng lượng, và

trong đó phương pháp này bao gồm bước cho dòng khí tiếp xúc với amoniac ở nhiệt độ của khí thải nằm trong khoảng từ 450°C đến 600°C với sự có mặt của chất xúc tác.

19. Phương pháp theo điểm 18, trong đó thành phần thứ hai này là sắt.

20. Phương pháp theo điểm 18, trong đó amoniac và oxit nitơ trong khí đi vào có mặt với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4.
21. Phương pháp theo điểm 18, trong đó nitơ oxit trong khí đi vào có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1ppm đến 10000ppm.
22. Phương pháp theo điểm 21, trong đó nitơ oxit trong khí đi vào có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1ppm đến 50ppm.
23. Chế phẩm chất xúc tác chứa:
 nền mang; và
 chất xúc tác để tiến hành khử xúc tác chọn lọc nitơ oxit bằng amoniac ở nhiệt độ của khí thải nằm trong khoảng từ 450°C đến 600°C, chất xúc tác này bao gồm:
 thành phần thứ nhất bao gồm hỗn hợp của zeolit beta và ZSM-5;
 thành phần thứ hai bao gồm xeri;
 chất tích trữ oxy bao gồm một trong số các chất bất kỳ được chọn từ nhóm gồm $\text{Ce}_{0,24}\text{Zr}_{0,66}\text{La}_{0,04}\text{Y}_{0,06}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,24}\text{Zr}_{0,67}\text{Ln}_{0,09}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$ và $\text{Ce}_{0,24}\text{Zr}_{0,67}\text{Nd}_{0,09}\text{O}_2$; và nhôm oxit là oxit vô cơ,
 trong đó thành phần thứ hai có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 20% trọng lượng tính trên cơ sở tổng hàm lượng kim loại so với tổng trọng lượng của zeolit và chất tích lũy oxy,
 tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ của zeolit nằm trong khoảng từ 30 đến 70, và
 hàm lượng của chất tích lũy oxy nằm trong khoảng từ 20% đến 70% trọng lượng, và
 trong đó chất xúc tác này được nằm trên nền mang.
24. Chế phẩm xúc tác theo điểm 23, trong đó ít nhất một chất trong số zeolit và chất tích trữ oxy được nằm trên nền mang ở dạng lớp phủ chịu nước.

Fig. 1

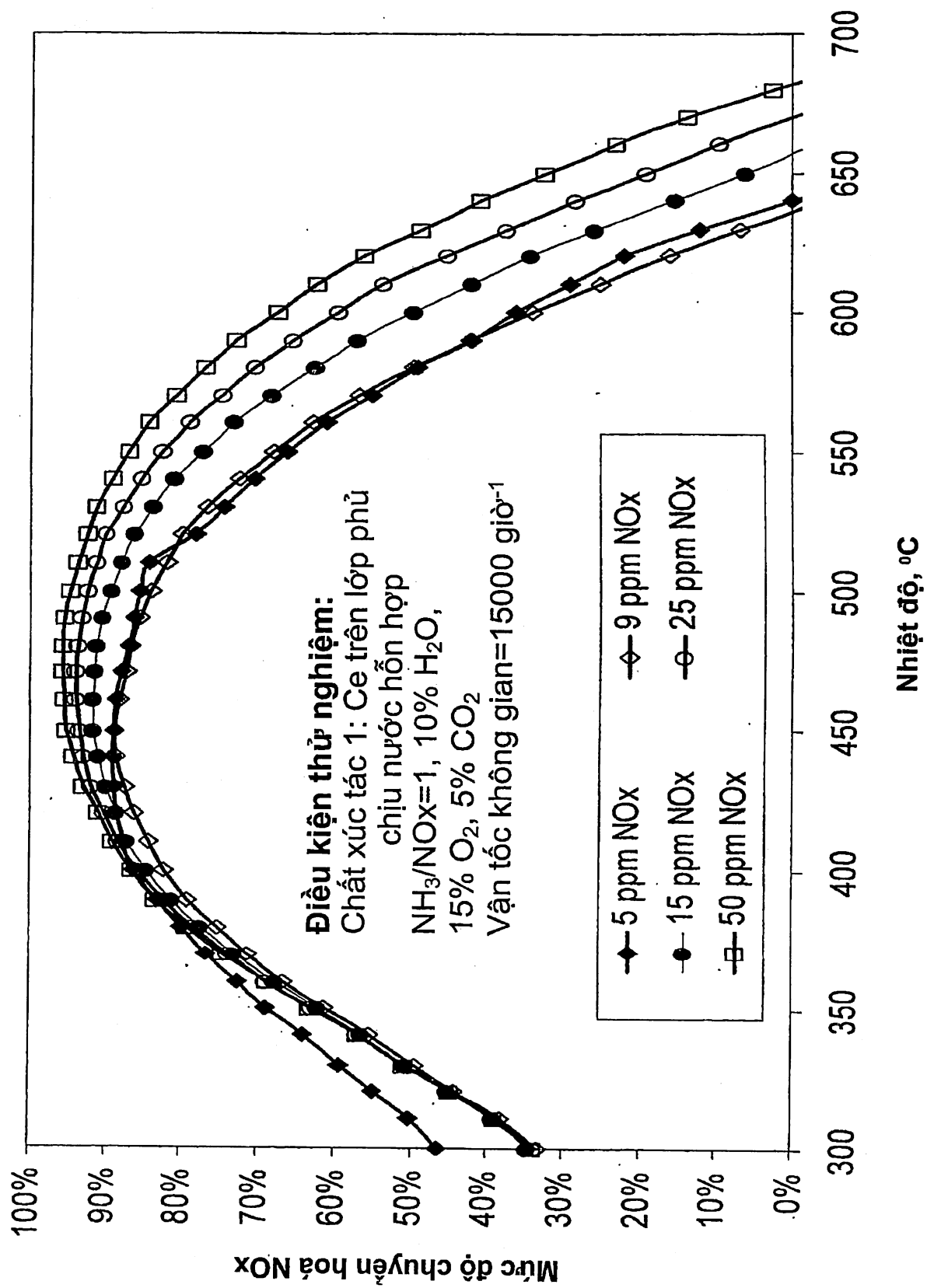


Fig. 2

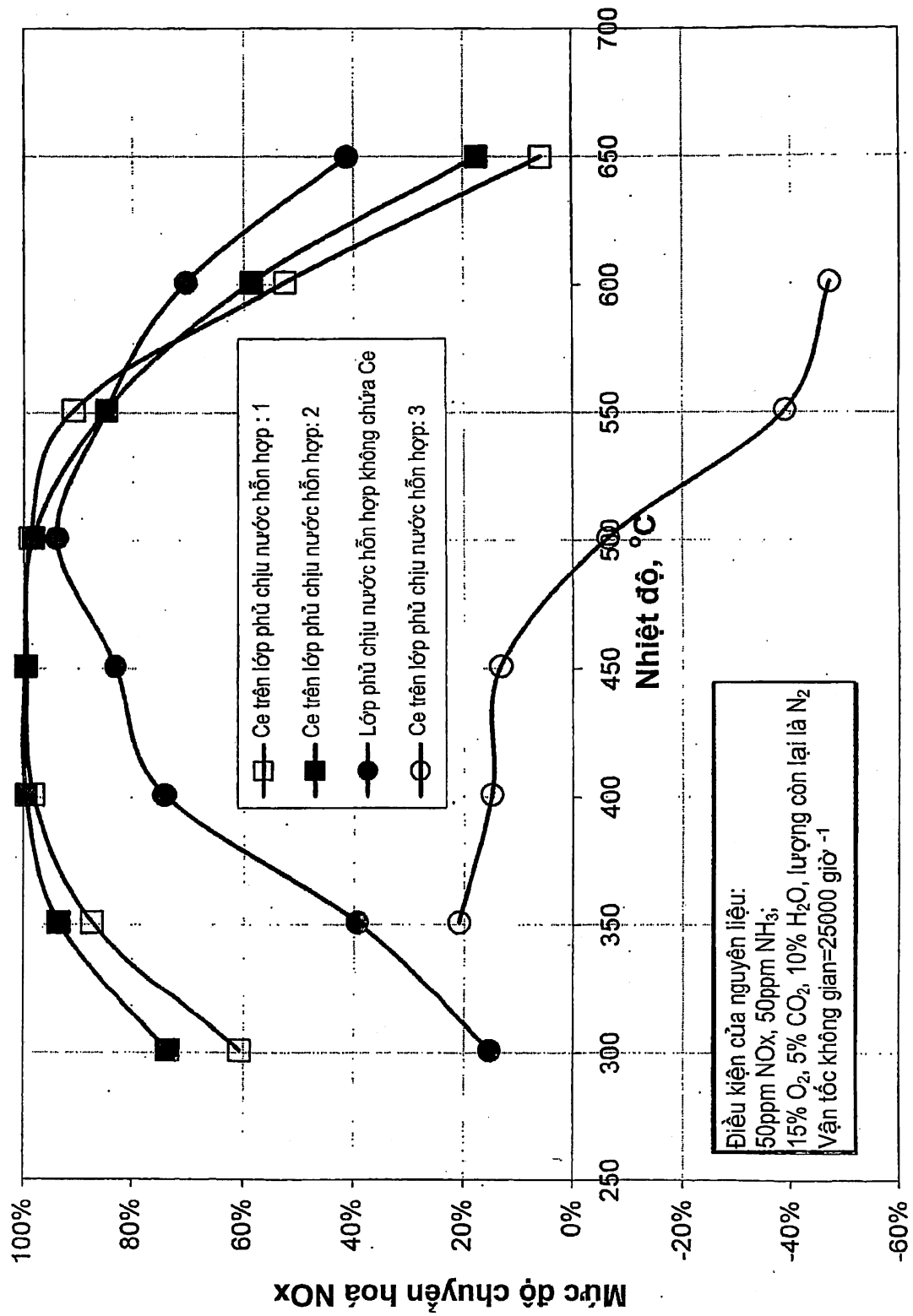


Fig. 3

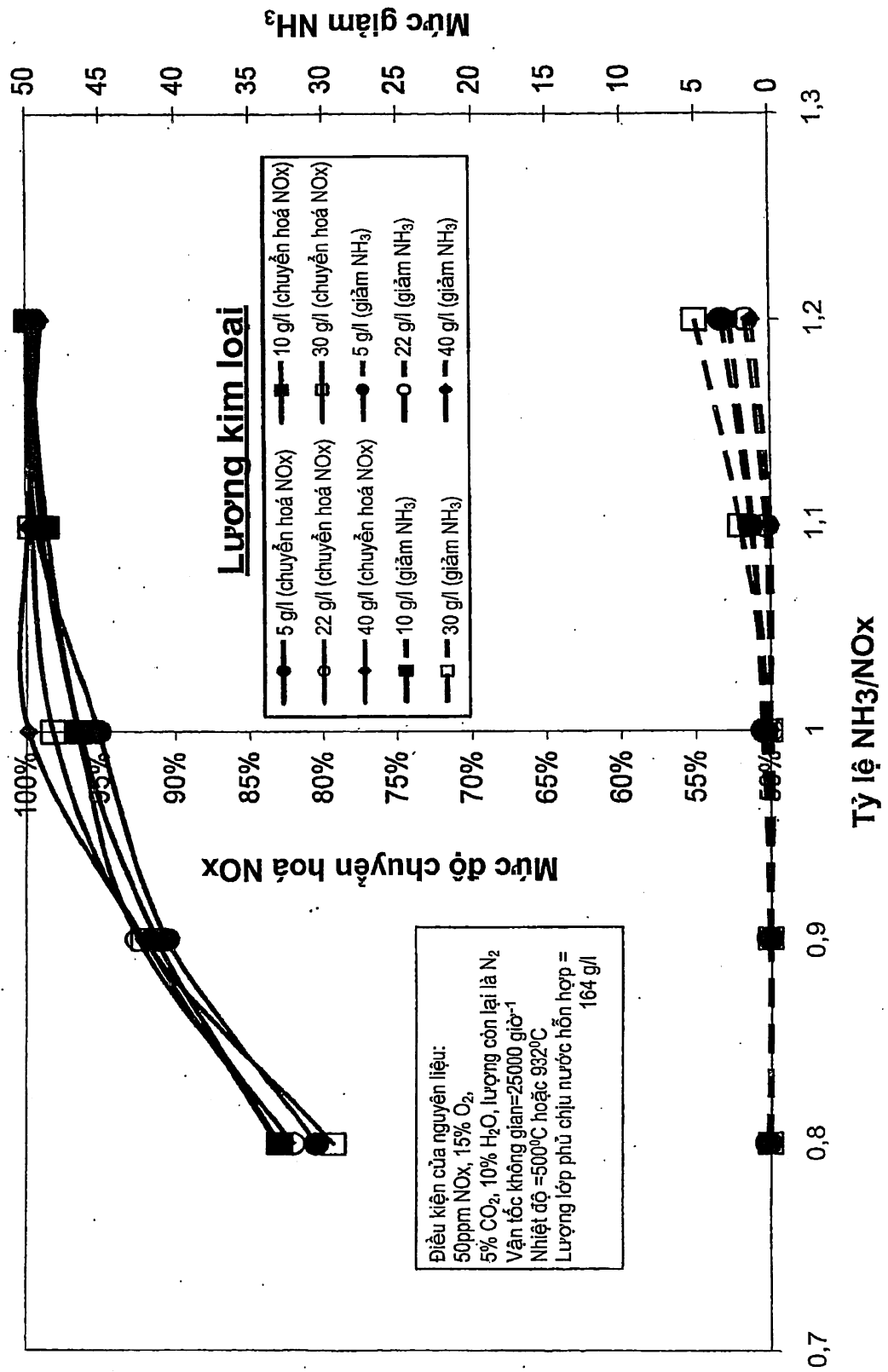


Fig. 4

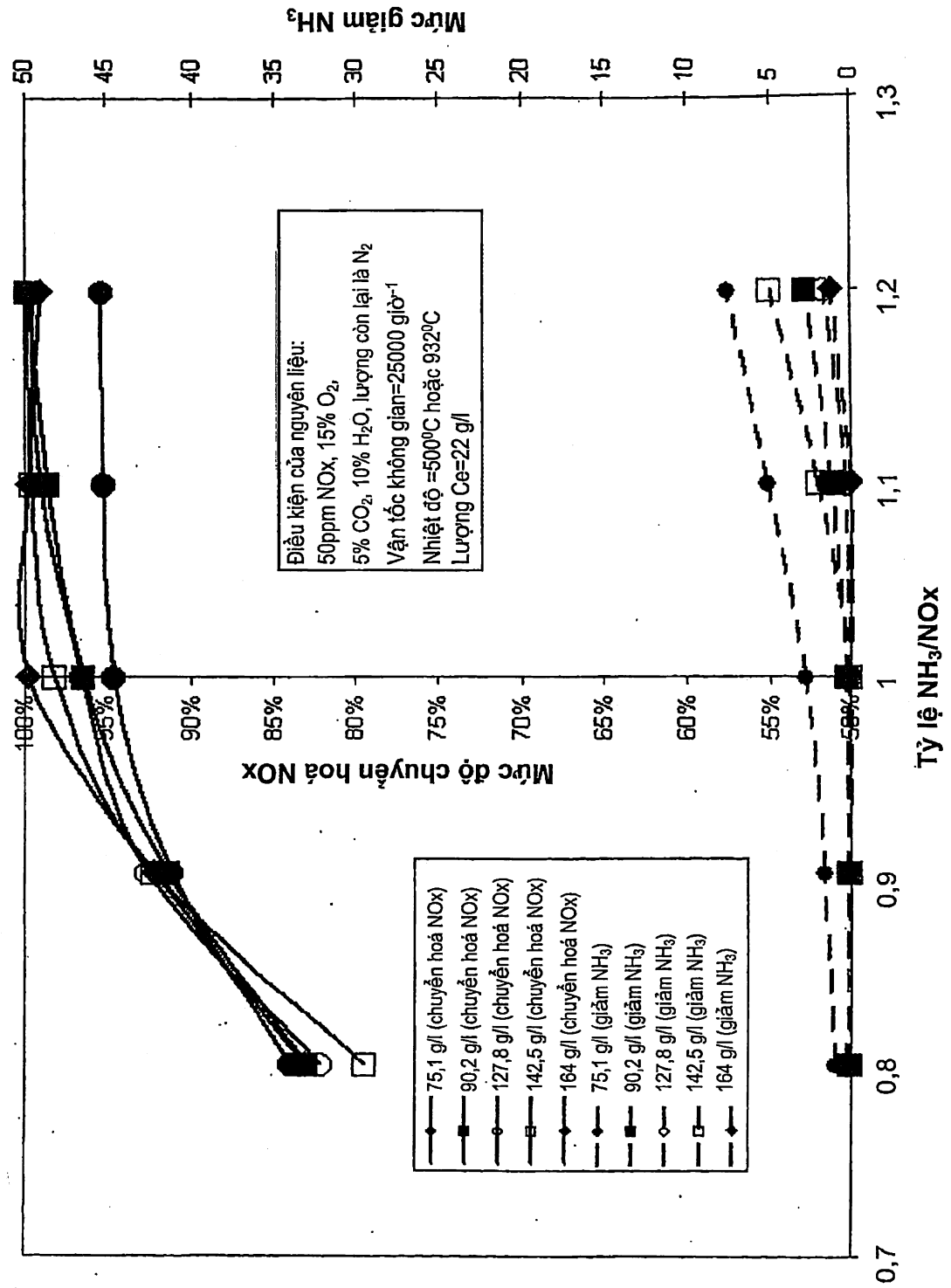


Fig. 5

