



(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)   
**1-0021748**

(51)<sup>7</sup> **B01J 27/199, B01D 53/56, 53/60, 53/86, (13) B**  
**B01J 37/03**

- 
- |      |                                                                                                      |            |            |               |            |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------|---------------|------------|
| (21) | 1-2012-02974                                                                                         | (22)       | 09.03.2011 |               |            |
| (86) | PCT/US2011/027650                                                                                    | 09.03.2011 | (87)       | WO2011/129929 | 20.10.2011 |
| (30) | 12/759,392                                                                                           | 13.04.2010 | US         |               |            |
| (45) | 25.09.2019                                                                                           | 378        | (43)       | 25.02.2013    | 299        |
| (73) | Cristal USA Inc. (US)<br>20 Wight Avenue, Suite 150, Hunt Valley, MD 21030, United States of America |            |            |               |            |
| (72) | AUGUSTINE, Steve, M. (US), EL-SHOUBARY, Modasser (US), CLARK, Dennis (US)                            |            |            |               |            |
| (74) | Công ty Luật TNHH AMBYS Hà Nội (AMBYS HANOI)                                                         |            |            |               |            |
- 

(54) **VẬT LIỆU CHẤT MANG XÚC TÁC GỐC TITAN OXIT, CHẾ PHẨM XÚC TÁC GỐC VANADI OXIT, QUY TRÌNH SẢN XUẤT VẬT LIỆU CHẤT MANG XÚC TÁC GỐC TITAN OXIT VÀ PHƯƠNG PHÁP KHỬ CÁC HỢP CHẤT NITƠ OXIT TRONG CHẤT KHÍ HOẶC CHẤT LỎNG**

(57) Sáng chế đề cập đến vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit, chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit, quy trình sản xuất vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit và phương pháp khử các hợp chất nitơ oxit trong chất khí hoặc chất lỏng. Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit để khử nitơ oxit chứa vật liệu chất mang gốc titan oxit; vanadi oxit được phủ lên vật liệu chất mang gốc titan oxit; chất trợ xúc tác chính bao gồm vonfram oxit, molybden oxit hoặc các hỗn hợp của chúng; và lượng phosphat để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với vanadi cộng với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1. Ziricon, thiếc hoặc mangan oxit có thể được bổ sung vào để kìm hãm tính dễ bay hơi của molybden. Các kết quả chỉ ra tốc độ oxy hóa SO<sub>2</sub> thấp và sự chuyển hóa NO<sub>x</sub> tối ưu và/hoặc tính ổn định của molybden. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit và phương pháp khử các hợp chất nitơ oxit (NO<sub>x</sub>) trong chất khí hoặc chất lỏng.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến các chất xúc tác và các phương pháp tạo thành các chất xúc tác và, cụ thể hơn, nhưng không giới hạn, sáng chế đề cập đến các chất xúc tác và phương pháp tạo thành các chất xúc tác hữu ích để tinh chế các khí xả và các khí thải từ các quy trình đốt cháy.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Việc đốt cháy các nhiên liệu hóa thạch hoặc than đá ở nhiệt độ cao với sự có mặt của oxy dẫn đến việc tạo ra các nitơ oxit ( $\text{NO}_x$ ) không mong muốn. Nghiên cứu quan trọng và các nỗ lực thương mại đã được tìm kiếm để ngăn chặn sự sinh ra các chất gây ô nhiễm đã được biết đến này, hoặc để loại bỏ các chất này, trước khi giải phóng chúng vào không khí. Thêm vào đó, luật pháp liên bang đã áp đặt các yêu cầu nghiêm ngặt hơn để làm giảm lượng nitơ oxit giải phóng vào khí quyển.

Các quy trình loại bỏ  $\text{NO}_x$  sinh ra trong khí xả do đốt cháy đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật này. Quy trình khử xúc tác chọn lọc (selective catalytic reduction-SCR) có hiệu quả đặc biệt. Trong quy trình này, các nitơ oxit bị khử bởi amoniac (hoặc tác nhân khử khác như các hydrocacbon không cháy có trong dòng khí thải) khi có mặt oxy và chất xúc tác để tạo thành nitơ và nước. Quy trình SCR được sử dụng rộng rãi tại Mỹ, Nhật Bản, và châu Âu để làm giảm sự phát thải của các nòi hơi đa dụng có kích thước lớn và các ứng dụng thương mại khác. Các quy trình SCR ngày càng được sử dụng rộng rãi để làm giảm sự phát thải trong các ứng dụng có thể di chuyển như các động cơ diesel có kích thước lớn như động cơ được tìm thấy trên tàu, đầu máy xe lửa, xe ô tô và các loại tương tự.

Các chất xúc tác khử  $\text{NO}_x$  theo quy trình SCR hữu hiệu gồm các chất xúc tác oxit kim loại hỗn hợp khác nhau, bao gồm vanadi oxit được mang trên titan dioxit dạng anatasa (xem ví dụ, patent Mỹ số 4048112) và titan oxit với oxit của molybden,

vonfram, sắt, vanadi, niken, coban, đồng, crom hoặc urani (xem ví dụ, patent Mỹ số 4085193).

Các oxit của vanadi và vonfram được mang trên titan oxit là các chế phẩm chất xúc tác tiêu chuẩn để khử  $\text{NO}_x$  từ khi phát hiện ra nó vào những năm 1970. Thực tế là, rất ít các lựa chọn khác cạnh tranh được hiệu suất xúc tác của các oxit của vanadi và vonfram được mang trên titan oxit. Vonfram là một nguyên tố quan trọng trong các ứng dụng xúc tác khử  $\text{NO}_x$ , cả hai ứng dụng động và tĩnh, để cải thiện sự chuyển hóa và tính chọn lọc của các chất xúc tác vanadi oxit được mang trên titan oxit.

Tuy nhiên, thị trường thế giới đã chứng kiến sự tăng giá mạnh của vonfram, dẫn đến việc thúc đẩy làm giảm lượng vonfram được sử dụng trong các vật liệu chất xúc tác khử  $\text{NO}_x$ . Các nỗ lực gần đây đã có kết quả trong việc giảm vonfram trong các chất xúc tác thương mại từ 8% trọng lượng xuống 4% trọng lượng. Tuy nhiên, dưới các mức này, hiệu suất của chất xúc tác bắt đầu giảm mạnh xuống dưới khoảng có thể chấp nhận được.

Chất xúc tác có hiệu quả đặc biệt dành cho hệ thống khử xúc tác chọn lọc của  $\text{NO}_x$  là chất xúc tác oxit kim loại bao gồm titan đioxit, đivanadi pentoxit, và vonfram trioxit và/hoặc molybden trioxit (patent Mỹ số 3279884). Ngoài ra, patent Mỹ số 7491676 đưa ra phương pháp sản xuất chất xúc tác được cải thiện được làm từ titan đioxit, vanadi oxit và oxit kim loại được mang, trong đó oxit kim loại được mang trên titan oxit có điểm đẳng điện nhỏ hơn hoặc bằng điểm đẳng điện ở độ pH=3,75 trước khi làm kết tủa vanadi oxit.

Ngoài ra, đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật rằng sắt được mang trên titan đioxit là chất xúc tác khử  $\text{NO}_x$  khử xúc tác chọn lọc (xem ví dụ, patent Mỹ số 4085193). Tuy nhiên, các hạn chế trong việc sử dụng sắt là sắt có hoạt tính tương đối thấp hơn và tốc độ oxy hóa lưu huỳnh đioxit thành lưu huỳnh trioxit cao hơn (xem ví dụ, patent Canada số 2496861). Một phương án khác đề xuất việc sử dụng các kim loại chuyển tiếp được mang trên beta zeolit (xem ví dụ, Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2006/0029535). Hạn chế của kỹ thuật này là giá thành khá cao của các chất xúc tác zeolit, có thể đắt hơn 10 lần khi so sánh với các chất xúc tác được mang trên titan oxit.

Các hệ chất xúc tác chứa molybden được mô tả trước trong tình trạng kỹ thuật; tuy nhiên, việc sử dụng molybden làm chất xúc tác thương mại bị cản trở bởi hai yếu

tố. Yếu tố thứ nhất là tính dễ bay hơi tương đối của oxit kim loại ngậm nước so sánh với nguyên tố giống vonfram dẫn đến những thất thoát molybden dưới các điều kiện thương mại. Yếu tố thứ hai là tốc độ oxy hóa  $\text{SO}_2$  tương đối cao hơn so với các hệ thống chứa vonfram. Sự oxy hóa  $\text{SO}_2$  là một vấn đề trong các ứng dụng khử  $\text{NO}_x$  ở ứng dụng tĩnh do việc tạo thành amoni sulfat gây ra sự bịt kín và áp suất dư thừa giảm trong thiết bị xử lý. (Các) khía cạnh theo sáng chế được bảo hộ và bộc lộ đề cập đến chất xúc tác chứa molybden được cải thiện để giải quyết các vấn đề này.

#### *Các tài liệu tham khảo*

1. A.P. Walker, P.G. Blakeman, I. Ilkenhans, B. Mangusson, A.C. McDonald, P. Kleijwegt, F. Stunnerberg, & M. Sanchez, "The Development and In Field Demonstration of Highly Durable SCR Catalysts Systems", SAE 2004-01-1289, Detroit, 2004, bộc lộ việc P trong các hệ thống dầu bôi trơn trong các động cơ diesel cho thấy vấn đề gây nhiễm độc đối với các chất xúc tác SCR.

2. J. P. Chen, M.A. Buzanowski, R.T. Yang, J. E. Cichanowicz, "Deactivation of the Vanadium Catalysts in the Selective Catalytic Reduction Process", J. Air Waste Manage. Assoc., Vol. 40, p. 1403, (1990), bộc lộ việc P là chất gây nhiễm độc yếu đối với chất xúc tác SCR với tỷ lệ của P bổ sung/V chỉ bằng 0,8 làm giảm hoạt tính chất xúc tác khử  $\text{NO}_x$  30%.

3. J. Blanco, P. Avila, C. Barthelemey, A. Bahamonde, J.A. Ordriozola, J.F. Gacia de la Banda, H. Heinemann, "Influence of P in V-Containing Catalysts for  $\text{NO}_x$  Removal", bộc lộ việc P sẽ làm vô hoạt chất xúc tác SCR chứa V, tài liệu này cũng bộc lộ sự có mặt của P phá hủy cấu trúc xốp của chất xúc tác và gây ra sự thiêu kết tăng nhanh của chất xúc tác.

4. J. Soria, J.C. Conesa, M. Lopez-Granados, J.L.G Fierro, J.F. Garcia de la Banda, H. Heinemann, "Effect of Calcination of V-O-Ti-P Catalysts", p. 2717 in "New Frontiers in Catalysis", L. Guzzi, F. Solymosi, P. Tetenyi, eds., Elsevier, 1993, bộc lộ rằng sau khi chất xúc tác chứa V nhiễm P thì nó cần nhiệt độ nung rất cao là  $700^\circ\text{C}$  để tái sinh hoạt tính.

#### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Các khía cạnh theo sáng chế được bảo hộ và bộc lộ đề cập đến vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit. Cùng với titan oxit, vật liệu chất mang gồm chất trợ xúc tác

chính bao gồm vonfram oxit và/hoặc molybden oxit và lượng phosphat để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với vonfram cộng với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1. Theo một phương án, chất trợ xúc tác chính chứa molybden oxit và lượng phosphat để đạt được tỷ lệ mol của phospho với vonfram cộng với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1.

Khi chất trợ xúc tác chính molybden được sử dụng, chất kim hãm bay hơi có thể được bổ sung vào để cải thiện hiệu suất của chất xúc tác. Các chất kim hãm bay hơi thích hợp gồm, nhưng không giới hạn, zircon oxit, thiếc oxit, mangan oxit, lantan oxit, coban oxit, niobi oxit, kẽm oxit, bismut oxit, nhôm oxit, niken oxit, crom oxit, sắt oxit, ytri oxit, gali oxit, germani oxit, indi oxit, và các hỗn hợp của chúng.

Quy trình sản xuất vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit gồm các bước sau đây: Huyền phù dạng nước chứa titan oxit được tạo ra và được tiếp xúc với hợp chất trợ xúc tác hòa tan được. Hợp chất trợ xúc tác hòa tan được có thể bao gồm vonfram, molybden, hoặc hỗn hợp của vonfram và molybden. Hợp chất phosphat được bổ sung với lượng đủ để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với vonfram cộng với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1, và độ pH được điều chỉnh đến giá trị cho phép kết tủa chất trợ xúc tác và phosphat để thu được hỗn hợp của chất trợ xúc tác-titan oxit được phosphat hóa. Nước được loại bỏ khỏi hỗn hợp chất trợ xúc tác được phosphat hóa-titan oxit để tạo các chất rắn của hỗn hợp chất trợ xúc tác- titan oxit mà được nung để tạo ra vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit có tỷ lệ mol của phospho so với vonfram cộng với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1.

Theo một phương án của sáng chế, chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit để khử các nitơ oxit. Chế phẩm xúc tác có vật liệu chất mang gốc titan oxit với vanadi oxit được phủ lên vật liệu chất mang gốc titan oxit. Chế phẩm chứa chất trợ xúc tác chính bao gồm vonfram oxit và/hoặc molybden oxit, và lượng phosphat để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với vonfram cộng với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1. Theo một phương án, chất trợ xúc tác chính là molybden oxit và phosphat có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của phospho với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1. Khi cả phosphat và chất kim hãm bay hơi được sử dụng với chất trợ xúc tác molybden oxit, thì phosphat với tỷ lệ mol của phospho với molybden lớn hơn hoặc

bằng khoảng 0,2:1, việc duy trì molybden được cải thiện đáng kể và sự oxy hóa  $\text{SO}_2$  bị giảm.

Quy trình sản xuất chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit để khử các nitơ oxit bao gồm các bước sau đây: Huyền phù dạng nước của titan oxit được tạo ra và được tiếp xúc với hợp chất trợ xúc tác hòa tan được, trong đó chất trợ xúc tác có thể là molybden, vonfram hoặc hỗn hợp của molybden và vonfram. Độ pH được điều chỉnh đến giá trị cho phép kết tủa chất trợ xúc tác molybden để thu được hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit được thủy phân. Nước được loại bỏ khỏi hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit được thủy phân, một cách tùy ý bằng cách lọc và làm khô, để tạo ra các chất rắn hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit. Các chất rắn hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit sau đó được nung để tạo ra vật liệu chất mang, được bổ sung vào dung dịch dạng nước của vanadi oxit để tạo ra huyền phù sản phẩm. Hợp chất phosphat được bổ sung với lượng đủ để đạt được tỷ lệ mol của phospho với chất trợ xúc tác (vonfram cộng với molybden) lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1 trong huyền phù sản phẩm. Hợp chất phosphat có thể được bổ sung trong khi điều chế lớp nền, như vào hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit được thủy phân trước khi loại bỏ nước. Một cách tùy ý, phosphat có thể được bổ sung trong khi phủ pha hoạt hóa, như ngay sau khi bổ sung dung dịch dạng nước chứa vanadi oxit vào vật liệu chất mang. Trong trường hợp khác, nước được loại bỏ khỏi huyền phù sản phẩm để tạo ra các chất rắn sản phẩm mà được nung để tạo thành chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit để khử các nitơ oxit, chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit có tỷ lệ mol của phospho với vonfram cộng với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1.

Theo một phương án khác, quy trình được mô tả ở trên sử dụng chất trợ xúc tác molybden và huyền phù dạng nước chứa titan oxit được tiếp xúc với chất kim hãm bay hơi hòa tan được để phủ chất kim hãm bay hơi lên titan oxit. Các chất kim hãm bay hơi thích hợp gồm các hợp chất hòa tan được của ziricon, thiếc, mangan, lantan, coban, niobi, kẽm, bismut, nhôm, niken, crom, sắt, ytri, gali, germani, indi, và các hỗn hợp của chúng, và chúng có tác dụng cải thiện sự duy trì molybden của chất xúc tác trong khi sử dụng.

Theo một phương án khác, sáng chế đề cập đến phương pháp khử chọn lọc nitơ oxit bằng amoniac, trong đó nitơ oxit có trong dòng khí. Các phương pháp này bao

gồm bước tiếp xúc chất khí hoặc chất lỏng với chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit như được mô tả ở trên trong thời gian đủ để làm giảm mức các hợp chất  $\text{NO}_x$  trong chất khí hoặc chất lỏng.

Do đó, việc sử dụng (1) kỹ thuật đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật; (2) phần mô tả chung được tham chiếu ở trên về (các) khía cạnh theo sáng chế được bảo hộ và được bộc lộ; và (3) phần mô tả chi tiết sáng chế sau đây, các ưu điểm và tính mới của (các) khía cạnh theo sáng chế được được bộc lộ và các điểm yêu cầu bảo hộ sẽ rất rõ ràng với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật tương ứng.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Trước khi giải thích chi tiết ít nhất một phương án theo sáng chế, nên hiểu rằng sáng chế không bị giới hạn về ứng dụng của nó với các chi tiết để giải thích, các thử nghiệm, dữ liệu minh họa, và/hoặc sự sắp xếp các phần cấu thành được đưa ra trong phần mô tả dưới đây. Sáng chế có thể theo các phương án khác hoặc được thực hiện hoặc tiến hành theo các cách khác nhau. Ngoài ra, sáng chế cũng được hiểu rằng thuật ngữ được sử dụng trong bản mô tả với mục đích mô tả và không được xem như là để giới hạn.

Trong cả hai ứng dụng khử  $\text{NO}_x$  động và tĩnh, có thể mong muốn để thay thế vonfram được sử dụng trong chất xúc tác khử  $\text{NO}_x$  trong phương pháp khử xúc tác chọn lọc bằng một nguyên tố khác ít đắt tiền và sẵn có hơn như molybden. Việc sử dụng molybden cho phép sử dụng thành phần có hoạt tính hơn cũng có một nửa trọng lượng phân tử bằng trọng lượng phân tử của vonfram. Điều này làm giảm lượng thành phần được sử dụng trong khi duy trì các chuyển hóa mong muốn.

Tuy nhiên, việc sử dụng molybden trong chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc (SCR) thương mại bị cản trở, một phần, là do tính tương đối dễ bay hơi của molybden oxit ngâm nước so với các nguyên tố giống vonfram. Với sự có mặt của nước và nhiệt độ cao, molybden bay hơi, dẫn đến sự tổn thất molybden dưới các điều kiện thương mại. Do đó, việc sử dụng molybden trong các chất xúc tác SCR bị hạn chế do liên quan đến tính dễ bay hơi cuối cùng sẽ dẫn đến sự tổn thất về hoạt tính xúc tác và giảm dần tính chọn lọc xúc tác do tổn thất chất trợ xúc tác theo thời gian.

Sự bay hơi molybden có thể được bù vào, một phần, bằng cách sử dụng các mức molybden cao hơn trong vật liệu xúc tác. Tuy nhiên, các chất xúc tác chứa molybden

gây ra tốc độ oxy hóa  $\text{SO}_2$  mạnh hơn so với các hệ thống chứa vonfram trong các ứng dụng khử  $\text{NO}_x$  tĩnh. Việc oxy hóa  $\text{SO}_2$  thành  $\text{SO}_3$  không được mong đợi do xu hướng của  $\text{SO}_3$  phản ứng với nước và amoniac để tạo thành amoni sulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  rắn. Amoni sulfat là chất rắn ở nhiệt độ xả thông thường của các nguồn tĩnh. Do đó, nó có xu hướng làm tắc hệ thống ống xử lý gây ra sự giảm áp suất trong thiết bị khử  $\text{NO}_x$  dưới thiết bị tạo năng lượng. Các mối quan tâm khác xuất phát từ thực tế là  $\text{SO}_3$  là một axit mạnh so với  $\text{SO}_2$ , và sự giải phóng nó vào khí quyển dẫn đến tốc độ tạo thành mưa axit cao hơn.

Trong khi nghiên cứu đầu tiên nhấn mạnh vào việc sử dụng các chất kim hãm bay hơi oxit kim loại được chọn để làm giảm tính dễ bay hơi của molybden, nghiên cứu này đã tìm ra là chỉ riêng phosphat, được bổ sung vào pha chất xúc tác có hoạt tính và/hoặc lớp nền mang xúc tác, cả hai làm giảm tốc độ oxy hóa  $\text{SO}_2$  và hơn nữa làm ổn định molybden khỏi sự thăng hoa. Cụ thể là, tìm ra là bằng cách bổ sung phosphat với các mức để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1, lượng molybden được lưu giữ trên chất xúc tác có thể tăng gấp đôi. Thêm vào đó, với các lần bổ sung phosphat ở các mức này, tốc độ oxy hóa  $\text{SO}_2$  được ức chế bởi sự thay đổi không rõ ràng đối với các tốc độ chuyển hóa  $\text{NO}_x$  ở nhiệt độ cao, và các tốc độ chuyển hóa  $\text{NO}_x$  ở nhiệt độ thấp thực sự tăng lên. Nhận thấy rằng phosphat có hiệu quả không mong muốn đối với việc giúp duy trì diện tích bề mặt titan oxit ở nhiệt độ nung cao khi sử dụng molybden hoặc vonfram làm chất trợ xúc tác chính. Đáng ngạc nhiên là việc bổ sung phosphat ức chế sự nung kết titan đioxit dưới các điều kiện nung khắc nghiệt.

Điều này hoàn toàn ngạc nhiên do trước đây, phosphat được xem là một "chất độc" trong các chất xúc tác khử  $\text{NO}_x$  sử dụng chất trợ xúc tác vonfram chuẩn, cả với điều kiện chuyển hóa  $\text{NO}_x$  và oxy hóa  $\text{SO}_2$ . Ví dụ, Walker và các cộng sự trong tài liệu tham khảo [1] báo cáo rằng phospho trong các hệ thống dầu bôi trơn trong phương tiện giao thông chạy bằng diesel có các vấn đề về nhiễm độc với các chất xúc tác SCR. Chen và các cộng sự trong tài liệu tham khảo [2] báo cáo rằng phospho (P) là một chất độc yếu với chất xúc tác SCR và tỷ lệ của phospho với vanadi (P/V) chỉ bằng 0,8 làm giảm hoạt tính của chất xúc tác khử  $\text{NO}_x$  bằng 30%. Blanco và các cộng sự trong tài liệu tham khảo [3] báo cáo rằng phospho sẽ làm bất hoạt chất xúc tác SCR chứa

vanadi oxit và khi có mặt phospho làm xẹp cấu trúc xốp của chất xúc tác và gây ra sự nung kết tăng cao của chất xúc tác. Cuối cùng là, Soria và các cộng sự trong tài liệu tham khảo [4] chỉ ra rằng sau khi chất xúc tác chứa vanadi được tiếp xúc với phospho, nó cần nhiệt độ nung cực cao bằng 700°C để phục hồi hoạt tính.

Do đó, (các) khía cạnh theo sáng chế được yêu cầu bảo hộ và được bộc lộ đề xuất chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit để khử nitơ oxit, sử dụng vật liệu chất mang gốc titan oxit với vanadi oxit được phủ lên vật liệu chất mang gốc titan oxit, chất trợ xúc tác chính bao gồm molybden oxit; và lượng phosphat để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1.

#### *Các định nghĩa*

Tất cả các thuật ngữ được sử dụng trong bản mô tả được dùng có nghĩa thông thường trừ khi được đề xuất theo cách khác.

Các thuật ngữ "chất mang xúc tác", "các hạt chất mang" hoặc "vật liệu chất mang" được dùng với nghĩa chuẩn trong lĩnh vực kỹ thuật và đề cập đến các hạt bao gồm TiO<sub>2</sub> được phủ trên bề mặt của kim loại xúc tác hoặc hợp phần oxit kim loại.

Thuật ngữ "chất xúc tác kim loại hoạt tính" hoặc "hợp phần hoạt tính" đề cập đến hợp phần xúc tác được phủ lên bề mặt của vật liệu chất mang mà xúc tác cho phản ứng khử các hợp chất NO<sub>x</sub>.

Thuật ngữ "chất xúc tác" và "chế phẩm xúc tác" được dùng với nghĩa chuẩn của chúng trong lĩnh vực kỹ thuật và đề cập đến sự kết hợp các hợp phần chất xúc tác được tạo nên với các hạt chất mang xúc tác gốc titan oxit.

Trừ khi được định rõ theo cách khác, tất cả tỷ lệ phần trăm (%) trong bản mô tả đều đề cập đến phần trăm theo trọng lượng. Thuật ngữ "phần trăm" và "tải trọng" đề cập đến tải trọng của thành phần cụ thể trên chế phẩm xúc tác tổng. Ví dụ, tải trọng của vanadi oxit trên chất xúc tác là tỷ lệ của trọng lượng vanadi oxit trên trọng lượng tổng của chất xúc tác, gồm vật liệu chất mang gốc titan oxit, vanadi oxit và các oxit kim loại được tạo nên khác. Tương tự, tải trọng theo phần trăm mol đề cập đến tỷ lệ số mol của thành phần cụ thể được tải với số mol trong chế phẩm xúc tác tổng.

Thuật ngữ "phosphat" được sử dụng đề cập đến hợp chất bất kỳ chứa phospho được liên kết với oxy.

Các chất xúc tác SCR chứa vanadi thương mại thường sử dụng vật liệu chất mang gốc titan oxit. Titan oxit là chất mang oxit kim loại được ưu tiên, mặc dù các oxit kim loại khác có thể được sử dụng như các chất mang, các ví dụ về chất mang bao gồm alumin, silic đioxit, alumin-silic đioxit, ziricon oxit, magie oxit, hafni oxit, lantan oxit, và các oxit tương tự khác. Các vật liệu chất mang gốc titan oxit này và các phương pháp sản xuất và sử dụng chúng đã được biết bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật tương ứng. Titan oxit có thể gồm titan đioxit dạng anataza và/hoặc titan đioxit dạng rutin.

Vanadi oxit hoặc vanadi pentoxit ( $V_2O_5$ ), vật liệu hoạt tính, được phủ lên hoặc được kết hợp với chất mang titan đioxit. Vanadi oxit thường có lượng nằm trong khoảng từ 0,5 và 5 phần trăm trọng lượng phụ thuộc vào từng ứng dụng. Vonfram oxit hoặc molybden oxit được bổ sung dưới dạng chất trợ xúc tác để đạt được hoạt tính xúc tác bổ sung và tính chọn lọc xúc tác được cải thiện. Khi chất trợ xúc tác là molybden oxit, molybden oxit thường được bổ sung vật liệu gốc titan oxit với lượng để đạt được tỷ lệ mol của molybden so với vanadi nằm trong khoảng từ 0,5:1 đến khoảng 20:1 trong chất xúc tác cuối cùng. Thông thường, molybden oxit được bổ sung vào vật liệu gốc titan oxit với lượng để đạt được tỷ lệ mol của molybden so với vanadi nằm trong khoảng từ 1:1 đến khoảng 10:1 trong chất xúc tác cuối cùng.

Chất xúc tác vanadi oxit có trước sử dụng các chất trợ xúc tác molybden oxit, nhưng không được kết hợp với các lượng phosphat đủ để làm ổn định molybden khỏi sự thăng hoa. Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo (các) khía cạnh theo sáng chế được bộc lộ và yêu cầu bảo hộ bằng cách sử dụng phosphat được bổ sung vào pha chất xúc tác hoạt hóa và/hoặc vào chất mang xúc tác để làm giảm tốc độ oxy hóa của  $SO_2$  và để làm ổn định molybden khỏi sự thăng hoa. Phosphat thường được bổ sung với các mức để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1. Theo một vài phương án, phosphat được bổ sung với lượng để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với molybden nằm trong khoảng từ khoảng 0,2:1 đến khoảng 4:1.

Trong khi kiểm tra sự ổn định của molybden, được khám phá là khi phosphat được bổ sung vào chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit được trợ xúc tác bởi vonfram, tại các mức để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với vonfram lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1, chất xúc tác tạo thành đã thể hiện sự oxy hóa  $SO_2$  giảm mà không làm giảm

đáng kể sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$ . Theo một vài phương án, phosphat được bổ sung với lượng để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với vonfram nằm trong khoảng từ khoảng 0,2:1 đến khoảng 4:1. Tương tự, khi có mặt cả hai chất trợ xúc tác vonfram và molybden, phosphat được bổ sung với các mức để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với vonfram lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1, và theo một vài phương án, với các mức để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với vonfram cộng với molybden nằm trong khoảng từ 0,2:1 đến khoảng 4:1.

Các hợp chất chứa phosphat thích hợp bao gồm, nhưng không bị giới hạn với, các phosphat hữu cơ, các phosphonat hữu cơ, phosphin oxit,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , axit polyphosphoric,  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , và  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ . Phosphat có thể có trong vật liệu chất mang, hoặc có thể có trên bề mặt của vật liệu chất mang.

Theo các phương án nhất định, chất kim hãm bay hơi cũng được bổ sung vào chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit. Chất kim hãm bay hơi có thể là thiếc oxit, mangan oxit, lantan oxit, ziricon oxit, bismut oxit, kẽm oxit, niobi oxit, coban oxit, nhôm oxit, niken oxit, crom oxit, sắt oxit, ytri oxit, gali oxit, germani oxit, indi oxit, hoặc các hỗn hợp của chúng. Các chất kim hãm bay hơi có thể được bổ sung vào với lượng đủ để đạt được tỷ lệ mol của chất kim hãm bay hơi so với molybden nằm trong khoảng từ khoảng 0,05:1 đến khoảng 5:1. Khi cả phosphat và chất kim hãm bay hơi được sử dụng bởi chất trợ xúc tác molybden oxit, thì phosphat với tỷ lệ mol của phospho so với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1, sự lưu giữ molybden được cải thiện đáng kể và sự oxy hóa  $\text{SO}_2$  cũng bị giảm đáng kể. Tổ hợp của phosphat và các chất kim hãm bay hơi oxit kim loại được chọn cung cấp đồng thời tổ hợp tốt nhất có độ ổn định của molybden và tốc độ oxy hóa  $\text{SO}_2$  thấp.

Theo một phương án, chất kim hãm bay hơi là thiếc oxit có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của thiếc so với molybden nằm trong khoảng từ khoảng 0,1:1 đến khoảng 2:1. Theo một phương án khác, chất kim hãm bay hơi là ziricon oxit có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của ziricon so với molybden nằm trong khoảng từ khoảng 0,1:1 đến khoảng 1,5:1.

Các phương án khác sử dụng các chất trợ xúc tác gồm molybden, mangan và thiếc, nhưng không phát hiện hoặc nhận ra được hiệu quả hợp lực của phosphat trong chế phẩm của chúng. Ví dụ, patent Mỹ số 4966882 bộc lộ chế phẩm chất xúc tác có ít

nhất một trong số V, Cu, Fe, và Mn với ít nhất một trong số Mo, W, và Sn oxit trong đó nhóm thứ hai được bổ sung thông qua sự kết tủa hơi để có được chất xúc tác có tính kháng chất độc được cải thiện. Bước kết tủa hơi thực sự cần tính bay hơi cao của Mo, hơn là tính bay hơi thấp của Mo, để việc điều chế chất xúc tác có hiệu quả. Ngoài ra, patent Mỹ số 4929586 bộc lộ chất mang titan oxit được tạo thành có thể tích lỗ xốp riêng gồm các thành phần Mo, Sn, và Mn. Tuy nhiên, mặt khác, không có sự nỗ lực để kết hợp P trong các chế phẩm để cải thiện độ ổn định của Mo và hiệu suất của chất xúc tác.

Chế phẩm xúc tác được bộc lộ trong đơn xin cấp patent Mỹ số 5198403 đưa ra sự tạo thành chất xúc tác bằng cách kết hợp: A)  $\text{TiO}_2$ , B1) ít nhất một trong số W, Si, B, Al, P, Zr, Ba, Y, La và Ce, và B2) ít nhất một trong số V, Nb, Mo, Fe và Cu. Chất xúc tác được tạo thành bằng cách nhào trộn trước A với B1, và sau đó nhào trộn với B2 để tạo thành khối đồng nhất, ép đùn, làm khô và nung. Mặt khác, đã không nhận ra được hiệu quả ổn định của P đối với tính bay hơi của Mo hoặc sự va chạm nó làm giảm sự oxy hóa  $\text{SO}_2$  và diện tích bề mặt nung kết, có thể là do sử dụng các nồng độ phospho rất thấp. Không nhận ra sự cải thiện do việc sử dụng chất kim hãm bay hơi như thiếc hoặc mangan.

Theo một phương án khác, quy trình được tạo ra để tạo thành các chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit được mô tả ở trên để khử nitơ oxit. Quy trình gồm các bước dưới đây. Huyền phù dạng nước chứa titan oxit, đôi khi được đề cập đến dưới dạng gel titan oxit được thủy phân, được tạo ra và được tiếp xúc với hợp chất trợ xúc tác hòa tan được, trong đó chất trợ xúc tác chứa vonfram và/hoặc molybden. pH được điều chỉnh đến giá trị để kết tủa chất trợ xúc tác để thu được hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit được thủy phân. Nước được loại bỏ khỏi hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit được thủy phân, một cách tùy ý bằng cách lọc và làm khô, để tạo ra các chất rắn hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit. Các chất rắn hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit sau đó được nung để tạo ra vật liệu chất mang, được bổ sung vào dung dịch dạng nước chứa vanadi oxit để tạo ra huyền phù sản phẩm. Hợp chất phosphat được bổ sung với lượng đủ để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với vonfram cộng với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1 trong huyền phù sản phẩm. Hợp chất phosphat có thể được bổ sung trong khi điều chế chất mang, như bổ sung vào hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit được thủy

phân trước khi loại bỏ nước. Một cách tùy ý, phosphat có thể được bổ sung vào trong khi kết tủa pha hoạt hóa, như ngay sau khi bổ sung dung dịch dạng nước chứa vanadi oxit vào vật liệu chất mang. Trong trường hợp khác, nước được loại bỏ khỏi huyền phù sản phẩm để tạo ra các chất rắn sản phẩm được nung để tạo thành chế phẩm xúc tác gốc vanadi để khử nitơ oxit, chế phẩm xúc tác gốc vanadi có tỷ lệ mol của phospho so với vonfram cộng với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1.

Các phương pháp điều chế gel titan oxit được thủy phân đã được biết bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này, là các phương pháp bổ sung chất trợ xúc tác vonfram. Chất trợ xúc tác molybden được điều chế dưới dạng dung dịch muối trong nước như amoni molybdat. Các muối chứa molybden thích hợp khác gồm, nhưng không giới hạn với, molybden tetrabromua, molybden hydroxit, axit molybdic, molybden oxyclorea, molybden sulfua. Khi molybden được sử dụng làm chất trợ xúc tác, thì dung dịch muối molybden được trộn với sol titan oxit được thủy phân và độ pH được điều chỉnh để nằm trong khoảng từ khoảng 2 đến khoảng 10.

Nếu chất kìm hãm bay hơi được sử dụng, thì dung dịch nước của muối chứa chất kìm hãm bay hơi được điều chế và được bổ sung vào sol titan oxit được thủy phân bởi dung dịch muối molybden. Các muối hòa tan được bất kỳ gồm ziricon, thiếc mangan, lantan, coban, niobi, kẽm, nhôm, niken, crom, sắt, ytri, gali, germani, indi, và/hoặc bismut có thể được bổ sung để làm giảm tính dễ bay hơi của molybden trong khi sử dụng chất xúc tác tạo thành. Ví dụ, các muối thiếc thích hợp gồm, nhưng không giới hạn với, thiếc sulfat, thiếc axetat, thiếc clorea, thiếc nitrat, thiếc bromua, thiếc tartrat. Các muối ziricon thích hợp gồm, nhưng không giới hạn với, ziriconi sulfat, ziricon nitrat và ziricon clorea. Các muối mangan thích hợp gồm, nhưng không giới hạn với, mangan sulfat, mangan nitrat, mangan clorea, mangan lactat, mangan metaphosphat, mangan dithionat. Hỗn hợp được khuấy và độ pH được điều chỉnh để nằm trong khoảng từ 2 đến khoảng 10.

Một cách tùy ý, ở bước này độ pH được điều chỉnh thêm đến khoảng 7 và hợp chất phosphat được bổ sung vào huyền phù. Các hợp chất phosphat thích hợp gồm, nhưng không giới hạn với, các phosphat hữu cơ, các phosphonat hữu cơ, phosphin oxit,  $H_4P_2O_7$ ,  $H_3PO_4$ , axit polyphosphoric,  $(NH_4)H_2PO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ , và  $(NH_4)_3PO_4$ . Huyền phù đặc được khử nước bằng các cách thức đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật như

bằng cách ly tâm, lọc, và các cách tương tự. Hỗn hợp sau đó được làm khô và nung, mặt khác sử dụng các quy trình và thiết bị đã biết bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Nhiệt độ nung thường bằng khoảng 500°C nhưng có thể nằm trong khoảng từ 250°C đến khoảng 650°C.

Pha vanadi oxit hoạt tính được phủ lên chất mang đã được điều chế và tạo huyền phù trong 20ml nước. Thêm vào đó, vanadi pentoxit  $V_2O_5$  và dung môi như monoetanolamin ( $C_2ONH_5$ ) được bổ sung vào và nhiệt độ của hỗn hợp được tăng lên đến khoảng từ 30 đến 90°C. Các dung môi thích hợp khác gồm amin, rượu, axit carboxylic, keton, mono, di, và tri-alcohol amin. Nước sau đó được bay hơi từ hỗn hợp, và chất rắn được thu, làm khô và nung ở nhiệt độ 600°C. Nhiệt độ nung thường bằng khoảng 600°C nhưng có thể nằm trong khoảng từ 300°C đến khoảng 700°C.

Một cách tùy ý, phosphat có thể được bổ sung trong khi phủ pha hoạt tính hơn là trong khi điều chế chất mang. Bước này được hoàn thiện bằng cách tăng độ pH đến khoảng 9 và bổ sung hợp chất phosphat như  $H_4P_2O_7$  sau khi bổ sung vanadi oxit. Mặt khác, dung môi được loại bỏ nhờ bay hơi. Các chất rắn được làm khô và được nung ở nhiệt độ khoảng 600°C, như được mô tả ở trên.

Việc bổ sung phối hợp P với Mo, các chất ổn định zircon oxit, thiếc oxit và mangan oxit, trong khi điều chế chất xúc tác, được tìm thấy làm giảm đồng thời tính dễ bay hơi Mo từ chất xúc tác trong khi sử dụng. Việc bổ sung phối hợp P với các chất ổn định Mo khác được tìm thấy làm giảm sự oxy hóa  $SO_2$ , nhưng không làm giảm sự chuyển hóa  $NO_x$ .

Sự cải thiện thêm hiệu suất của chất xúc tác có thể đạt được bằng cách bổ sung các kim loại nhóm chính hoặc kim loại chuyển tiếp khác nhau. Kim loại được bổ sung dưới dạng muối hòa tan trong các bước điều chế chất mang hoặc trong khi kết tủa pha hoạt hóa vanadi oxit. Các ví dụ không giới hạn về các kim loại nhóm chính hoặc kim loại chuyển tiếp thích hợp gồm lantan, coban, kẽm, đồng, niobi, bạc, bismut, nhôm, niken, crom, sắt, ytri, gali, germani, indi, và các hỗn hợp của chúng.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Các ví dụ dưới đây được đưa ra để minh họa thêm (các) khía cạnh theo sáng chế được bộc lộ và yêu cầu bảo hộ. Tuy nhiên, điều này nên được hiểu rằng các ví dụ chỉ có mục đích minh họa và không được đưa ra để giới hạn phạm vi của sáng chế.

*Ví dụ 1*

Các chất xúc tác được điều chế theo hai bước. Bước thứ nhất điều chế chất mang và bước thứ hai được áp dụng cho pha hoạt hóa. Bước thứ nhất trong điều chế chất mang để tạo thành hai dung dịch muối kim loại. Một dung dịch là 1,47g thiếc sulfat ( $\text{SnSO}_4$ ) trong 100mL nước. Dung dịch khác chứa molybden và được tạo thành bằng cách hòa tan 4,74g amoni molybđat  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  vào 100ml nước. Các dung dịch được bổ sung vào huyền phù dạng nước chứa gel titan oxit (440g sản phẩm thủy phân titan oxit 27,7% được sản xuất tại các nhà máy sản xuất titan oxit là Cristal Global được đặt tại Thann, Pháp). Mặt khác, bột titan oxit được nung như sản phẩm có tên thương mại Cristal Global's DT51™ có thể được sử dụng dưới dạng nguyên liệu titan đioxit. Trong trường hợp thứ hai 120g bột được tạo huyền phù trong 320g nước khử ion. Trong cả hai trường hợp pH sau đó được điều chỉnh đến 5 bằng cách sử dụng amoni hydroxit. Huyền phù được trộn trong khoảng thời gian 10 phút. Tại thời điểm này, độ pH được điều chỉnh thêm đến 7 và hợp chất phosphat được bổ sung (1,57g  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) vào huyền phù. Trộn liên tục trong khoảng thời gian 15 phút nữa và sau đó hỗn hợp được lọc, làm khô ở nhiệt độ  $100^\circ\text{C}$  trong khoảng thời gian 6 giờ, và được nung trong không khí ở nhiệt độ  $500^\circ\text{C}$  trong khoảng thời gian 6 giờ.

Pha hoạt hóa được kết tủa bằng cách cho 10g chất mang đã được điều chế và tạo huyền phù này trong 20ml nước. Thêm vào đó, bổ sung 0,133g vanadi pentoxit ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) và 0,267g monoetanolamin ( $\text{C}_2\text{ONH}_5$ ) vào và nhiệt độ của hỗn hợp tăng lên đến  $60^\circ\text{C}$ . Hỗn hợp được khuấy trong khoảng thời gian 10 phút. Nước sau đó được bay hơi khỏi hỗn hợp, và chất rắn được thu, được làm khô ở nhiệt độ  $100^\circ\text{C}$  trong khoảng thời gian 6 giờ, và được nung trong không khí ở nhiệt độ  $600^\circ\text{C}$  trong khoảng thời gian 6 giờ. Trừ khi được chỉ ra theo cách khác, tất cả các chất xúc tác được điều chế với tải trọng vanadi oxit nhỏ bằng 1,3% tính theo trọng lượng (0,57mol%).

Một phương pháp khác với phương pháp điều chế trên, phosphat có thể được bổ sung trong khi kết tủa pha hoạt hóa hơn là trong khi điều chế chất mang. Điều này sẽ được tiến hành bằng cách tăng độ pH đến 9 và bổ sung hợp chất phosphat (ví dụ, 0,109g  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) sau khi bổ sung vanadi oxit. Mặt khác, dung môi nước được loại bỏ nhờ bay hơi. Chất rắn được làm khô ở nhiệt độ  $100^\circ\text{C}$  và được nung ở nhiệt độ  $600^\circ\text{C}$  như được mô tả ở trên.

Sự chuyển hóa khử  $\text{NO}_x$  được xác định bằng cách sử dụng chất xúc tác dưới dạng bột mà không cần tạo hình thêm. Bình phản ứng thạch anh 3/8" giữ 0,1g chất xúc tác được mang trên len thủy tinh. Chế phẩm khí cấp vào có NO với lượng bằng 500 phần triệu,  $\text{NH}_3$  với lượng bằng 500 phần triệu, 5%  $\text{O}_2$ , 5%  $\text{H}_2\text{O}$ , và  $\text{N}_2$  cân bằng. Sự chuyển hóa NO được đo ở nhiệt độ 250°C, 350°C, và 450°C ở áp suất khí quyển. Dòng thoát ra từ bình phản ứng được phân tích bởi máy dò hồng ngoại để xác định sự chuyển hóa NO và tính chọn lọc của  $\text{NH}_3$ .

Sự oxy hóa  $\text{SO}_2$  được xác định bằng cách sử dụng chất xúc tác dưới dạng bột mà không cần tạo hình thêm. Bình phản ứng thạch anh 3/8" giữ 0,2g chất xúc tác được mang trên len thủy tinh. Chế phẩm khí nạp vào có  $\text{SO}_2$  với lượng bằng 500 phần triệu, 20%  $\text{O}_2$ , và  $\text{N}_2$  cân bằng. Tốc độ dòng chảy trong không gian là 29,5 U(g cat)/(giờ) được tính tại các điều kiện môi trường xung quanh. Dữ liệu chuyển hóa được ghi nhận ở nhiệt độ 500°C, 525°C, và 550°C, và được ghi nhận cả các lần đọc ở nhiệt độ 525°C và 550°C và chỉ với một lần đọc ở 550°C.

Tính dễ bay hơi của Mo được xác định bằng cách xử lý thủy nhiệt đầu tiên mẫu chất xúc tác được nung trong lò buồng kín ở nhiệt độ 700°C trong khoảng thời gian 16 giờ trong khi tiếp xúc với dòng chứa 10% hơi nước trong không khí. Tải trọng Mo cuối cùng được xác định sau khi tiêu hủy mẫu và sử dụng ICP-OES (quang phổ phát xạ ghép cặp cao tần phản ứng) để đo nồng độ.

Các kết quả từ các nghiên cứu được thể hiện trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1. Hiệu quả của phosphat và các chất kim hãm bay hơi đối với hiệu suất của chất xúc tác

| Ví dụ Số | Nền  | Chất trợ xúc tác chính |                 | Chất kim hãm bay hơi |                 | Tài trọng PO <sub>4</sub> (mol%) | Tài trọng của Mo sau khi xử lý ở 700°C (mol%) | Sự lưu giữ Mo | Sự chuyển hóa NO <sub>x</sub> (%) |        |        | Sự oxy hóa SO <sub>2</sub> (%) |        |
|----------|------|------------------------|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------------------|-----------------------------------------------|---------------|-----------------------------------|--------|--------|--------------------------------|--------|
|          |      | Nguyên tố              | Tài trọng (mo%) | Nguyên tố            | Tài trọng (mo%) |                                  |                                               |               | 250 °C                            | 350 °C | 450 °C | 525 °C                         | 550 °C |
| 1-1      | DTW5 | W                      | 1,74            |                      |                 |                                  | NA                                            | NA            | 8,4                               | 43,9   | 63,0   | 12,20                          | 17,54  |
|          | DTW5 | W                      | 1,74            |                      |                 | 1,15                             | NA                                            | NA            | 14,2                              | 40,7   | 52,3   | 8,34                           | 9,72   |
| 1-2      | G1   | Mo                     | 1,67            |                      |                 |                                  | 0,52                                          | 31%           | 10,0                              | 52,3   | 66,7   | 13,37                          | 21,28  |
|          | DT51 | Mo                     | 1,67            |                      |                 |                                  | 0,70                                          | 42%           | 12,8                              | 63,2   | 70,9   | 12,04                          | 18,04  |
| 1-3      | G1   | Mo                     | 1,67            |                      |                 | 1,15                             | 1,22                                          | 73%           | 17,9                              | 58,1   | 63,8   | 11,68                          | 14,82  |
|          | DT51 | Mo                     | 1,67            |                      |                 | 2,53                             | 1,20                                          | 72%           | 21,0                              | 61,5   | 61,2   | 7,08                           | 10,13  |
| 1-4      | G1   | Mo                     | 1,67            | Sn                   | 0,43            |                                  | 0,79                                          | 48%           | 9,5                               | 54,1   | 65,2   | 13,07                          | 18,87  |
|          | G1   | Mo                     | 1,67            | Sn                   | 0,22            |                                  | 0,62                                          | 37%           | 9,3                               | 42,0   | 58,0   | 13,44                          | 18,73  |
|          | G1   | Mo                     | 1,67            | Sn                   | 0,22            | 2,53                             | 1,43                                          | 86%           | 16,9                              | 35,9   | 41,6   | 8,24                           | 11,37  |
| 1-5      | G1   | Mo                     | 1,67            | Mn                   | 0,42            |                                  | 0,76                                          | 46%           | 9,6                               | 59,9   | 72,3   |                                |        |
|          | G1   | Mo                     | 1,67            | Mn                   | 0,22            |                                  | 0,45                                          | 27%           | 9,2                               | 53,9   | 64,2   |                                |        |
|          | G1   | Mo                     | 1,67            | Mn                   | 0,22            | 2,53                             | 1,00                                          | 60%           |                                   |        |        |                                |        |
| 1-6      | G1   | Mo                     | 0,93            | Mn                   | 0,42            | 1,15                             | 10,93                                         | 101%          |                                   | 37,8   |        |                                |        |
|          | G1   | Mo                     | 0,93            | Sn                   | 04,3            | 1,15                             | 0,89                                          | 96%           |                                   | 37,7   |        | 8,83                           | 15,80  |

Thử nghiệm 1-1 là chất xúc tác chứa W thông thường có bán trên thị trường từ nhà máy sản xuất titan oxit là Cristal GlobaPs được đặt tại Thann, Pháp, dưới tên thương mại DTW5™. Các kết quả của thử nghiệm 1-1 chỉ ra rằng P có thể làm giảm sự oxy hóa SO<sub>2</sub> trong chất xúc tác chứa W. Nên được lưu ý rằng không đạt được sự giảm thiểu đối với sự oxy hóa SO<sub>2</sub> khi làm tổn thất đáng kể sự chuyển hóa NO<sub>x</sub> ở nhiệt độ 350°C.

Thử nghiệm 1-2 chỉ ra các kết quả từ các chất xúc tác được tạo thành bằng cách sử dụng Mo với các tài trọng so sánh bằng cách sử dụng các chất mang có tên thương mại G1™ hoặc DT51™ làm nguyên liệu, các chất mang có bán trên thị trường từ nhà máy sản xuất titan oxit là Cristal Global được đặt ở Thann, Pháp. Từ các kết quả nhận thấy rằng sự chuyển hóa NO<sub>x</sub> có thể đo được cao hơn và các tốc độ oxy hóa SO<sub>2</sub> có thể

so sánh với chất xúc tác được trợ xúc tác bởi Mo tương ứng với W tại các tỷ trọng mol bằng nhau. Có thể nhận thấy nhược điểm của việc sử dụng chất xúc tác Mo mà không theo các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ là khoảng hai phần ba chất trợ xúc tác thất thoát trong khi hóa già thủy nhiệt.

Lượng Mo được lưu giữ tăng gấp đôi bằng cách bổ sung phosphat vào chế phẩm theo phương pháp (Thử nghiệm 1-3). Thêm vào đó, tốc độ oxy hóa  $\text{SO}_2$  bị ức chế, sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$  được tăng cao ở nhiệt độ  $250^\circ\text{C}$ , và không có sự thay đổi rõ ràng đối với sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$  ở nhiệt độ cao hơn.

Tính dễ bay hơi Mo cũng được ức chế bằng cách bổ sung Sn hoặc Mn oxit (lần lượt các Thử nghiệm 1-4 và 1-5). Hai ví dụ chỉ ra rằng sự lưu giữ Mo có thể so sánh được cho các tải trọng cao nhất của oxit kim loại thứ hai. Tuy nhiên, với các tỷ trọng thấp hơn được nghiên cứu, Mn có vẻ như không ức chế tính dễ bay hơi của Mo, trong khi lại ức chế tính dễ bay hơi của Sn. Sự bổ sung phosphat cải thiện độ ổn định của Mo trong cả hai ví dụ. Tuy nhiên, ngoài ra, trong trường hợp Mn, sự cải thiện không tốt hơn sự cải thiện với riêng phosphat, trong khi với Sn, xuất hiện tác dụng kết hợp của hai thành phần dẫn đến sự lưu giữ Mo cao hơn khi được quan sát với một mình Sn hoặc phosphat. Cũng được quan sát trong Thử nghiệm 1-4 là phosphat cũng mang những ưu điểm bổ sung là ức chế sự oxy hóa  $\text{SO}_2$ .

Thử nghiệm 1-6 chỉ ra rằng với các chế phẩm nhất định, tính dễ bay hơi của Mo dưới các điều kiện này có thể hầu như được loại trừ. Trong trường hợp này tải trọng của Mo nhỏ bằng 1% tính theo trọng lượng (được đo là 0,93mol%).

#### *Ví dụ 2*

Phosphat cũng có hiệu quả không mong muốn khi hỗ trợ duy trì diện tích bề mặt titan oxit nhờ làm tăng tính khắc nghiệt khi nung, như được thể hiện trong Bảng 2 dưới đây. Các số đo diện tích bề mặt trong thử nghiệm 2-1 thể hiện rằng việc bổ sung phosphat cho chất xúc tác vonfram với 0,55mol%  $\text{V}_2\text{O}_5$  làm tăng diện tích bề mặt đến gần như bằng  $15\text{m}^2/\text{g}$  sau khi nung ở nhiệt độ  $600^\circ\text{C}$ . Thử nghiệm 2-2a thể hiện kết quả được kỳ vọng là làm giảm diện tích bề mặt khi điều kiện khắc nghiệt của nhiệt độ trong bước nung tăng từ  $600^\circ\text{C}$  đến  $700^\circ\text{C}$  đối theo lượng tăng  $50^\circ\text{C}$ . Thử nghiệm 2-2b thể hiện rằng phosphat giúp hạn chế các thất thoát này. Các giá trị đo về diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp trong các thử nghiệm từ 2-3 đến 2-6 chỉ ra trạng thái tương tự

được quan sát khi Mo thay thế W làm chất trợ xúc tác chính. Các điểm khác nhau giữa các ví dụ là làm tăng tải trọng của Mo và V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Bảng 2. Hiệu quả của phosphat đối với diện tích bề mặt BET và thể tích lỗ xốp của chất xúc tác

| Ví dụ | Thông kê | Tải trọng của V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mol%) | Chất trợ xúc tác chính |                  | Tải trọng của PO <sub>4</sub> (mol%) | Nhiệt độ nung (°C) | BET (m <sup>2</sup> /g) | PV cm <sup>3</sup> /g |
|-------|----------|----------------------------------------------------|------------------------|------------------|--------------------------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------|
|       |          |                                                    | Nguyên tố              | Tải trọng (mol%) |                                      |                    |                         |                       |
| 2-1   | 392      | 0,40                                               | W                      | 1,74             | 0,00                                 | 600                | 59,14                   | 0,25                  |
|       | 396      | 0,40                                               | W                      | 1,74             | 0,37                                 | 600                | 73,93                   | 0,26                  |
| 2-2a  | 394      | 0,57                                               | W                      | 1,74             | 0,00                                 | 600                | 56,84                   | 0,25                  |
|       | 394      | 0,57                                               | W                      | 1,74             | 0,00                                 | 650                | 49,67                   | 0,23                  |
|       | 394      | 0,57                                               | W                      | 1,74             | 0,00                                 | 700                | 37,63                   | 0,19                  |
| 2-2b  | 395      | 0,57                                               | W                      | 1,74             | 0,52                                 | 600                | 74,92                   | 0,26                  |
|       | 395      | 0,57                                               | W                      | 1,74             | 0,52                                 | 650                | 71,96                   | 0,24                  |
|       | 395      | 0,57                                               | W                      | 1,74             | 0,52                                 | 700                | 45,62                   | 0,21                  |
| 2-3a  | 321      | 0,40                                               | Mo                     | 0,42             | 0,00                                 | 600                | 59,51                   | 0,25                  |
|       | 323      | 0,40                                               | Mo                     | 0,42             | 0,37                                 | 600                | 69,06                   | 0,26                  |
| 2-4a  | 320      | 0,40                                               | Mo                     | 0,83             | 0,00                                 | 600                | 57,39                   | 0,25                  |
|       | 346      | 0,40                                               | Mo                     | 0,83             | 0,00                                 | 600                | 58,68                   | 0,26                  |
|       | 346      | 0,40                                               | Mo                     | 0,83             | 0,00                                 | 650                | 43,45                   | 0,20                  |
|       | 346      | 0,40                                               | Mo                     | 0,83             | 0,00                                 | 700                | 35,50                   | 0,18                  |
| 2-4b  | 335      | 0,40                                               | Mo                     | 0,83             | 0,37                                 | 600                | 68,08                   | 0,25                  |
|       | 335      | 0,40                                               | Mo                     | 0,83             | 0,37                                 | 650                | 56,19                   | 0,24                  |
|       | 335      | 0,40                                               | Mo                     | 0,83             | 0,37                                 | 700                | 43,76                   | 0,20                  |
| 2-5   | 347      | 0,57                                               | Mo                     | 0,83             | 0,00                                 | 600                | 60,78                   | 0,26                  |
|       | 337      | 0,57                                               | Mo                     | 0,83             | 0,52                                 | 600                | 79,18                   | 0,25                  |
| 2-6a  | 404      | 0,57                                               | Mo                     | 1,25             | 0,00                                 | 600                | 55,10                   | 0,25                  |
|       | 404      | 0,57                                               | Mo                     | 1,25             | 0,00                                 | 650                | 40,97                   | 0,20                  |
| 2-6b  | 406      | 0,57                                               | Mo                     | 1,25             | 0,52                                 | 600                | 68,29                   | 0,26                  |
|       | 406      | 0,57                                               | Mo                     | 1,25             | 0,52                                 | 650                | 55,63                   | 0,25                  |

### Ví dụ 3

Các thử nghiệm khác được tiến hành là làm thay đổi tải trọng của molybden, phospho và thiếc. Các phương pháp thử nghiệm sau đây được mô tả trong ví dụ 1 và các kết quả được chỉ ra trong Bảng 3 dưới đây. Nhận thấy rằng cần phải có sự cân

bằng về tải trọng để tối ưu hóa hệ thống. Ví dụ, với các tỷ lệ Sn/Mo cao hơn Sn sẽ làm bất hoạt chất xúc tác, trong khi với các tỷ lệ thấp hơn Sn làm tăng hoạt tính. Nhận thấy rằng sự cân bằng tốt nhất giữa sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$ , sự lưu giữ Mo và sự oxy hóa  $\text{SO}_2$  thấp với các tải trọng trung bình của tất cả ba thành phần.

Bảng 3. Hiệu quả của việc thay đổi Mo, P và Sn

| Thử nghiệm số | Mo (mol%) | P(mol %) | Sn (mol%) | Mo sau nhiệt độ 700°C HT (mol%) | Mo được lưu giữ | Sự chuyển hóa $\text{NO}_x$ (%) |        |        |                                       |
|---------------|-----------|----------|-----------|---------------------------------|-----------------|---------------------------------|--------|--------|---------------------------------------|
|               |           |          |           |                                 |                 | 250 °C                          | 350 °C | 450 °C | Sự oxy hóa $\text{SO}_2$ ở 550 °C (%) |
| 3a            | 1,67      | 2,58     | 0,86      | 1,42                            | 85%             | 13,6                            | 37,6   | 42,8   | 10,44                                 |
|               | 1,67      | 1,29     | 0,86      | 1,36                            | 82%             | 14,6                            | 47,6   | 52,5   | 13,85                                 |
|               | 1,67      | 2,58     | 0,43      | 1,23                            | 74%             | 11,8                            | 42,1   | 50,0   | 13,43                                 |
|               | 1,67      | 1,29     | 0,43      | 0,74                            | 45%             | 10,5                            | 53,6   | 67,4   | 20,61                                 |
| 3b            | 3,33      | 2,58     | 0,43      | 1,68                            | 50%             | 18,3                            | 53,4   | 55,4   | 14,14                                 |
|               | 3,33      | 2,58     | 0,86      | 1,56                            | 47%             | 25,5                            | 56,0   | 58,1   | 13,57                                 |
|               | 3,33      | 1,29     | 0,86      | 1,26                            | 38%             | 19,4                            | 66,9   | 71,1   | 14,23                                 |
|               | 3,33      | 1,29     | 0,43      | 0,93                            | 28%             | 20,9                            | 54,6   | 60,5   | 16,33                                 |
| 3c            | 2,50      | 1,94     | 0,65      | 1,83                            | 73%             | 18,9                            | 52,4   | 60,4   | 10,65                                 |
|               | 2,50      | 1,94     | 0,65      | 2,00                            | 80%             | 17,4                            | 53,9   | 56,4   | 11,45                                 |

Như được quan sát từ các Thử nghiệm số 3a và 3b trong Bảng 3, cả Sn và P đều làm tăng sự lưu giữ Mo và Sn và P cùng làm giảm cả sự oxy hóa  $\text{SO}_2$  (Thử nghiệm 3a). Sn dường như làm giảm sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$  với các tải trọng Mo thấp (Thử nghiệm 3a), và còn dường như làm tăng sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$  với tải trọng Mo cao (Thử nghiệm 3b). Các thử nghiệm 3a và 3b thể hiện rằng P làm giảm sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$  cả với tải trọng cao và thấp. Tất cả các thử nghiệm chỉ ra rằng Mo làm tăng sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$  và sự oxy hóa  $\text{SO}_2$ . Do đó, quan trọng là làm cân bằng các tải trọng của P, Sn với Mo để tối ưu hóa sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$ , sự lưu giữ Mo, và tối thiểu hóa sự oxy hóa  $\text{SO}_2$  như trong Thử nghiệm số 3c.

#### Ví dụ 4

Các thử nghiệm khác được tiến hành bằng cách sử dụng các quy trình trong Ví dụ 1 để xác định ảnh hưởng của thứ tự bổ sung Mo, P và Sn đối với sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$ .

Như được quan sát từ các kết quả được thể hiện trong Bảng 4, thứ tự bổ sung là rất quan trọng, mâu thuẫn với nội dung trong tình trạng kỹ thuật.

Bảng 4. Ảnh hưởng của thứ tự bổ sung

| Thử nghiệm số | Thứ tự bổ sung |             |             | Mo mol% | P mol% | Sn mol% | Sự chuyển hóa NO <sub>x</sub> (%) |        |        |
|---------------|----------------|-------------|-------------|---------|--------|---------|-----------------------------------|--------|--------|
|               |                |             |             |         |        |         | 250°C                             | 350 °C | 450 °C |
| 4a            | 1) Mo 3%       | 2) Sn 0,96% | 3) P 0,75%  | 2,50    | 1,94   | 0,65    | 13,9                              | 58,8   | 64,9   |
| 4b            | 1) Mo 3%       | 2) P 0,75%  | 3) Sn 0,96% | 2,50    | 1,94   | 0,65    | 16,0                              | 55,7   | 55,0   |
| 4c            | 1) Sn 0,96%    | 2) P 0,75%  | 3) Mo 3%    | 2,50    | 1,94   | 0,65    | 12,6                              | 54,2   | 61,3   |
| 4d            | 1) Sn 0,96%    | 2) Mo 3%    | 3) P 0,75%  | 2,50    | 1,94   | 0,65    | 12,8                              | 51,2   | 57,9   |
| 4e            | 1) P 0,75%     | 2) Sn 0,96% | 3) Mo 3%    | 2,50    | 1,94   | 0,65    | 13,3                              | 47,8   | 49,1   |
| 4f            | 1) P 0,75%     | 2) Mo 3%    | 3) Sn 0,96% | 2,50    | 1,94   | 0,65    | 19,1                              | 47,2   | 49,1   |

Bổ sung Mo trước tiên tạo ra sự chuyển hóa NO<sub>x</sub> cao nhất. Bổ sung Sn đầu tiên có thể dẫn đến sự chuyển hóa NO<sub>x</sub> thấp hơn không đáng kể; tuy nhiên, các kết quả rất gần nhau và có thể nằm trong tính biến thiên tự nhiên của thử nghiệm. Bổ sung P đầu tiên rõ ràng dẫn đến sự chuyển hóa NO<sub>x</sub> thấp nhất. Việc bổ sung này dường như ít quan trọng hơn so với phần tử nào được bổ sung lần thứ hai và thứ ba.

Tầm quan trọng của việc bổ sung Mo trước P có kết quả không mong đợi và mâu thuẫn với các nội dung trong patent Mỹ số 5198403, của Brand và cộng sự, mà đã nêu rõ rằng P nên được bổ sung trước Mo. Brand và cộng sự cũng không thể hiện khả năng P làm giảm sự chuyển hóa NO<sub>x</sub> như được chứng minh ở đây. Điều này có thể là do tải trọng của P rất thấp trong các ví dụ mà Brand và các cộng sự đã báo cáo rằng các thử nghiệm trong lò phản ứng và không cho phép họ thấy được các ảnh hưởng này. Lý lẽ này được hỗ trợ thêm bởi Ví dụ 6.

#### Ví dụ 5

Tác dụng của các kim loại chuyển tiếp khác đối với sự chuyển hóa NO<sub>x</sub> và sự duy trì Mo được kiểm tra. Cụ thể là, lantan, coban, kẽm, ziricon, bismut, bạc, niobi và đồng được thử nghiệm bằng cách sử dụng các quy trình điều chế chất xúc tác chung được mô tả trong các ví dụ trước. Lantan được bổ sung dưới dạng LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O; coban được bổ sung dưới dạng Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; kẽm được bổ sung dưới dạng ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O;

ziricon được bổ sung dưới dạng  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; bismut được bổ sung dưới dạng xitrat; bạc được bổ sung dưới dạng  $\text{AgNO}_3$ ; niobi được bổ sung dưới dạng  $\text{Nb}(\text{HC}_2\text{O}_4)_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; và đồng được bổ sung dưới dạng  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Mỗi muối trước tiên được hòa tan trong 50ml nước và sau đó được bổ sung dung dịch Mo và trước khi bổ sung phospho (khi được bổ sung). Ví dụ 5a bao gồm các kết quả về bốn kim loại mà không cần bổ sung phospho. Ví dụ 5b bao gồm các tác dụng của các chất kim hãm bay hơi của kim loại chuyển tiếp và phospho.

Các kim loại chuyển tiếp được liệt kê trong Bảng 5 dưới đây để làm giảm tính hiệu quả dưới dạng các chất kim hãm bay hơi Mo. Các kết quả thể hiện là kim loại chuyển tiếp ảnh hưởng đến lượng Mo được lưu giữ cũng như ảnh hưởng đến sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$ . Trong số tám kim loại được thử nghiệm, sự ổn định Mo được tăng dần theo thứ tự:  $\text{Cu} < \text{Nb} < \text{Ag} < \text{Bi} < \text{Zr} < \text{Zn} < \text{Co} < \text{La}$ , nhưng sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$  được tăng dần theo thứ tự:  $\text{Ag} < \text{La} < \text{Bi} < \text{Zr} < \text{Zn} < \text{Nb} < \text{Co} < \text{Cu}$ . Kết quả đáng ngạc nhiên khác, các thứ tự khác nhau thể hiện rằng hiệu quả đối với sự lưu giữ Mo không thể suy ra từ sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$  tương ứng.

Các kết quả trong Bảng 5 thể hiện rõ sự lưu giữ Mo không tương đương với việc cải thiện hiệu suất của chất xúc tác. Sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$  là tốt nhất đối với các chất xúc tác được chuyển hóa bởi Cu và Co và kém nhất khi Ag và La là các chất trợ xúc tác; trong khi, sự lưu giữ Mo là tốt nhất đối với La và Zr và kém nhất đối với Cu và Ag. Do đó, không thể giả thuyết vật liệu cải thiện sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$  nhất thiết phải cải thiện được sự lưu giữ Mo, ngoài ra phân biệt (các) khía cạnh theo sáng chế được bộc lộ và yêu cầu bảo hộ từ tình trạng kỹ thuật nhấn mạnh hiệu suất của chất xúc tác với chỉ điều kiện về chuyển hóa  $\text{NO}_x$ .

Bảng 5 Hiệu quả của các kim loại chuyển tiếp đối với sự lưu giữ Mo và sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$

| Ví dụ | Mo<br>(mol%) | P<br>(mol%) | Chất trợ<br>xúc tác | Tải trọng của chất<br>trợ xúc tác<br>(mol%) | Mo sau<br>700°C HT<br>(mol%) | Mo được<br>lưu giữ | Sự chuyển hóa $\text{NO}_x$<br>ở nhiệt độ 350°C (%) |
|-------|--------------|-------------|---------------------|---------------------------------------------|------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------|
| 5a    | 1,67         | 0           | La                  | 0,40                                        | 1,63                         | 98%                | 49,4                                                |
|       | 1,67         | 0           | Zr                  | 0,44                                        | 1,54                         | 93%                | 54,9                                                |
|       | 1,67         | 0           | Ag                  | 0,44                                        | 0,74                         | 45%                | 53,5                                                |
|       | 1,67         | 0           | Cu                  | 0,43                                        | 0,66                         | 40%                | 62,2                                                |
| 5b    | 0,97         | 1,24        | La                  | 0,50                                        | 0,91                         | 94%                | 33,2                                                |
|       | 1,02         | 1,24        | Co                  | 0,53                                        | 0,92                         | 90%                | 40,4                                                |
|       | 1,02         | 1,24        | Zn                  | 0,53                                        | 0,92                         | 90%                | 35,1                                                |
|       | 1,02         | 1,24        | Zr                  | 0,52                                        | 0,91                         | 89%                | 34,3                                                |
|       | 1,07         | 1,24        | Bi                  | 0,55                                        | 0,93                         | 87%                | 34,0                                                |
|       | 0,95         | 1,24        | Ag                  | 0,49                                        | 0,82                         | 86%                | 31,4                                                |
|       | 0,99         | 1,24        | Nb                  | 0,51                                        | 0,84                         | 85%                | 37,8                                                |
|       | 1,04         | 1,24        | Cu                  | 0,54                                        | 0,74                         | 71%                | 43,0                                                |

#### Ví dụ 6

Mục đích của ví dụ này là chỉ ra rằng các phosphomolybđat được tổ hợp thể hiện hiệu quả rất ít do thực tế tải trọng của P tương ứng với Mo thấp. Trong Ví dụ 6a và 6c, chất xúc tác được điều chế như được mô tả trong các ví dụ trước. Tuy nhiên, trong ví dụ 6b, amoni phosphomolybđat được sử dụng là nguồn chứa cả Mo và P.

Tỷ lệ của P với Mo bằng 1:12 trong hợp chất được nhận biết dưới đây có thể so sánh với hợp chất được sử dụng bởi Brand và các cộng sự trong patent Mỹ số 5198403, và do đó xác nhận sự trình bày của các tác giả này về việc vì sao họ không thấy được tác động của các tải trọng phospho. Thêm vào đó, được xác nhận rằng tỷ lệ mol của P:Mo nằm trong khoảng từ 0,2 đến 1 là giới hạn thấp hơn đối với việc bổ sung phospho tạo ra các kết quả mong muốn.

Trong từng thử nghiệm trong số các thử nghiệm thuộc ví dụ 6a-6c được đưa ra trong Bảng 6, Mo là chất trợ xúc tác chính và được nạp với mức bằng 1,25mol%. Lưu ý rằng hợp chất phospho-molybden được kết hợp trong Ví dụ 6b,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , không ảnh hưởng đáng kể đến sự oxy hóa  $\text{SO}_2$  hoặc sự duy

trì Mo tương ứng với các thử nghiệm trong đó phospho không được bổ sung vào hệ thống (Ví dụ 6a). Tuy nhiên, khi P và Mo được bổ sung dưới dạng hai hợp chất riêng biệt, là  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  như trong Ví dụ 6c, thể hiện thêm mức tự do thay đổi các tải trọng tồn tại độc lập để đạt được các tác dụng mong muốn.

Bảng 6. Các kết quả với các tỷ lệ P/Mo thấp

| Ví dụ số | Nguồn Mo                                                                     | Nguồn P                          | Tải trọng $\text{PO}_4$ (mol%) | Mo sau nhiệt độ $700^\circ\text{C}$ HT (mol%) | Sự duy trì Mo (%) | Sự chuyển hóa $\text{NO}_x$ (%) |                      |                      | Sự oxy hóa $\text{SO}_2$ |                      |
|----------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|
|          |                                                                              |                                  |                                |                                               |                   | 250 $^\circ\text{C}$            | 350 $^\circ\text{C}$ | 450 $^\circ\text{C}$ | 525 $^\circ\text{C}$     | 550 $^\circ\text{C}$ |
| 6a       | $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$          | NA                               | 0                              | 0,51                                          | 41%               | 10,1                            | 46,2                 | 60,6                 | 14,85                    | 24,45                |
| 6b       | $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |                                  | 0,10                           | 0,57                                          | 46%               | 3,4                             | 43,2                 | 70,1                 | 13,65                    | 19,42                |
| 6c       | $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$          | $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 1,12                           | 1,22                                          | 97%               | 11,6                            | 45,3                 | 55,0                 | 9,58                     | 12,58                |

#### Ví dụ 7

Ví dụ sau đây chứng minh tác dụng của Zr đối với sự duy trì Mo. Điều này rất quan trọng trong công nghiệp do Zr ít đắt hơn và phổ biến hơn (và dễ dàng hơn) được sử dụng trong các hệ chất xúc tác so với Sn. Trong các thử nghiệm dưới đây, tải trọng của Zr tăng lên từ 0mol% đến 0,25mol%. Rõ ràng từ ví dụ này là tải trọng của Zr 0,08mol% (Thử nghiệm 7b) làm cải thiện sự duy trì Mo, nhưng không đạt đến mục tiêu 100% như mong muốn. Tuy nhiên, các tải trọng 0,16 và 0,25mol%, các thử nghiệm 7c và 7d, tương ứng, làm tăng sự duy trì Mo đến gần 100%. Kết quả không rõ ràng với sự so sánh các kết quả về sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$  trong Thử nghiệm 7a với các thử nghiệm chứa Zr, sự duy trì này thu được với chi phí nhỏ để chuyển hóa  $\text{NO}_x$ . Thêm vào đó, sự có mặt của Zr không bị ảnh hưởng bởi tốc độ oxy hóa  $\text{SO}_2$ .

Do đó, Zr thể hiện hiệu suất cao hơn so với Sn và Mn về sự duy trì Mo. Ngoài ra, tỷ lệ chất kim hãm bay hơi với tải trọng của Mo có thể bị giảm xuống thấp bằng khoảng từ 0,05 đến 1 với các kết quả có lợi.

Bảng 7. Các kết quả sử dụng Chất kìm hãm bay hơi của Zr

| Ví dụ<br>Số | Mo<br>(mol%) | Zr<br>(mol%) | Tải trọng Mo sau xử lý<br>ở nhiệt độ 700°C HT<br>(mol%) | Sự lưu giữ<br>Mo (%) | Sự chuyển hóa NO <sub>x</sub><br>(%) |           |           | Sự oxy hóa<br>SO <sub>2</sub> (%) |           |
|-------------|--------------|--------------|---------------------------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------------------------------|-----------|
|             |              |              |                                                         |                      | 250<br>°C                            | 350<br>°C | 450<br>°C | 525<br>°C                         | 550<br>°C |
| 7a          | 1,25         | 0            | 0,51                                                    | 41                   | 10,1                                 | 46,2      | 60,6      | 14,85                             | 24,45     |
| 7b          | 1,25         | 0,08         | 1,01                                                    | 81                   | 6,6                                  | 36,5      | 53,8      | 14,96                             | 21,40     |
| 7c          | 1,25         | 0,16         | 1,21                                                    | 97                   | 7,7                                  | 37,2      | 54,2      | 15,20                             | 20,89     |
| 7d          | 1,25         | 0,25         | 1,20                                                    | 96                   | 6,0                                  | 38,9      | 59,4      | 14,13                             | 22,27     |

Từ các ví dụ và phần mô tả trên, rõ ràng rằng (các) quy trình, (các) hệ phương pháp, (các) thiết bị và (các) chế phẩm theo sáng chế cũng phù hợp để tiến hành các mục tiêu và để đạt được các ưu điểm được đề cập trong bản mô tả, cũng như các ưu điểm sẵn có trong bản mô tả được đề xuất. Trong khi các phương án thực hiện được ưu tiên theo sáng chế được mô tả dành cho các mục đích trong bản mô tả này, sẽ được hiểu rằng nhiều thay đổi có thể được thực hiện sẽ được đề xuất dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật tương ứng và được hoàn thiện trong tinh thần của (các) khía cạnh theo sáng chế được bộc lộ và yêu cầu bảo hộ ở đây.

#### *Các khía cạnh của sáng chế*

*Khía cạnh 1.* Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit chứa titan oxit, chất trợ xúc tác chính bao gồm vonfram oxit, molybden oxit, hoặc hỗn hợp của vonfram oxit và molybden oxit; và lượng phosphat để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với vonfram cộng với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1.

*Khía cạnh 2.* Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo khía cạnh 1, trong đó phosphat có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với vonfram cộng với molybden nằm trong khoảng từ khoảng 0,2:1 đến khoảng 4:1.

*Khía cạnh 3.* Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit để khử nitơ oxit, chế phẩm xúc tác chứa vật liệu chất mang gốc titan oxit theo khía cạnh 2, và vanadi oxit được phủ trên vật liệu chất mang gốc titan oxit.

*Khía cạnh 4.* Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit bao gồm titan oxit, chất trợ xúc tác chính bao gồm molybden oxit, và lượng phosphat để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1.

*Khía cạnh 5.* Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo khía cạnh 4, trong đó chế phẩm xúc tác về cơ bản không chứa vonfram.

*Khía cạnh 6.* Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo khía cạnh 4, trong đó phosphat có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với molybden nằm trong khoảng từ khoảng 0,2:1 đến khoảng 4:1.

*Khía cạnh 7.* Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo khía cạnh 4, còn bao gồm chất kim hãm bay hơi được chọn từ nhóm bao gồm ziricon oxit, thiếc oxit, mangan oxit, lantan oxit, coban oxit, niobi oxit, kẽm oxit, bismut oxit, nhôm oxit, niken oxit, crom oxit, sắt oxit, ytri oxit, gali oxit, germani oxit, indi oxit, và hỗn hợp của chúng.

*Khía cạnh 8.* Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo khía cạnh 7, trong đó chất kim hãm bay hơi có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của chất kim hãm bay hơi so với molybden nằm trong khoảng từ khoảng 0,05:1 đến khoảng 5:1.

*Khía cạnh 9.* Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo khía cạnh 8, trong đó chất kim hãm bay hơi được chọn từ nhóm bao gồm ziricon oxit, thiếc oxit, và hỗn hợp của chúng.

*Khía cạnh 10.* Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo khía cạnh 9, còn bao gồm kim loại nhóm chính hoặc kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm lantan, coban, kẽm, đồng, niobi, bạc, bismut, nhôm, niken, crom, sắt, ytri, gali, germani, indi, và hỗn hợp của chúng.

*Khía cạnh 11.* Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo khía cạnh 10, trong đó kim loại nhóm chính hoặc kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm lantan, coban, kẽm, và hỗn hợp của chúng.

*Khía cạnh 12.* Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo khía cạnh 8, trong đó chất kim hãm bay hơi là ziricon oxit.

*Khía cạnh 13.* Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo khía cạnh 8, trong đó chất kim hãm bay hơi và phosphat có mặt với các mức cân bằng để đạt được sự kết hợp tối ưu của sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$  và sự oxy hóa  $\text{SO}_2$  trong các ứng dụng mà trong đó vật liệu chất mang được kết hợp với vanadi để tạo ra chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit để khử nitơ oxit.

*Khía cạnh 14.* Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo khía cạnh 4, trong đó phosphat có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với molybden nằm trong khoảng từ khoảng 0,2:1 đến khoảng 4:1; và

trong đó chất trợ xúc tác chính bao gồm molybden có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của molybden so với vanadi nằm trong khoảng từ khoảng 0,5:1 đến khoảng 20:1; và

trong đó vật liệu xúc tác còn bao gồm chất kim hãm bay hơi được chọn từ nhóm gồm có ziricon oxit, thiếc oxit, và hỗn hợp của chúng, chất kim hãm bay hơi có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của chất kim hãm bay hơi so với molybden nằm trong khoảng từ 0,05:1 đến 5:1.

*Khía cạnh 15.* Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo khía cạnh 14, trong đó vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit còn bao gồm kim loại nhóm chính hoặc kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm lantan, coban, kẽm, và hỗn hợp của chúng.

*Khía cạnh 16.* Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit để khử nitơ oxit, chế phẩm xúc tác bao gồm vật liệu chất mang gốc titan oxit, vanadi oxit được phủ lên vật liệu chất mang gốc titan oxit, chất trợ xúc tác chính bao gồm molybden oxit, và lượng phosphat để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1.

*Khía cạnh 17.* Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo khía cạnh 16, trong đó chế phẩm xúc tác về cơ bản không chứa vonfram.

*Khía cạnh 18.* Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo khía cạnh 16, trong đó phosphat có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với molybden nằm trong khoảng từ khoảng 0,2:1 đến khoảng 4:1.

*Khía cạnh 19.* Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo khía cạnh 16, trong đó chất trợ xúc tác chính bao gồm molybden oxit có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của molybden so với vanadi nằm trong khoảng từ khoảng 0,5:1 đến khoảng 20:1.

*Khía cạnh 20.* Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo khía cạnh 16, trong đó molybden có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của molybden so với vanadi nằm trong khoảng từ khoảng 1:1 đến khoảng 10:1.

*Khía cạnh 21.* Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo khía cạnh 16, còn bao gồm chất kim hãm bay hơi được chọn từ nhóm gồm có ziricon oxit, thiếc oxit, mangan oxit,

lantân oxit, coban oxit, niobi oxit, kẽm oxit, bismut oxit, nhôm oxit, niken oxit, crom oxit, sắt oxit, ytri oxit, gali oxit, germani oxit, indi oxit, và hỗn hợp của chúng.

*Khía cạnh 22.* Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo khía cạnh 21, trong đó chất kim hãm bay hơi có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của chất kim hãm bay hơi so với molybden nằm trong khoảng từ khoảng 0,05:1 đến khoảng 5:1.

*Khía cạnh 23.* Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo khía cạnh 22, trong đó chất kim hãm bay hơi được chọn từ nhóm gồm có ziricon oxit, thiếc oxit, và hỗn hợp của chúng.

*Khía cạnh 24.* Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo khía cạnh 22, trong đó chất kim hãm bay hơi là ziricon oxit.

*Khía cạnh 25.* Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo khía cạnh 22, trong đó chất kim hãm bay hơi và phosphat có mặt tại các mức cân bằng để đạt được sự kết hợp tối ưu của sự chuyển hóa  $\text{NO}_x$  và sự oxy hóa  $\text{SO}_2$ .

*Khía cạnh 26.* Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo khía cạnh 22, trong đó chất kim hãm bay hơi được chọn từ nhóm bao gồm ziricon oxit, thiếc oxit, và hỗn hợp của chúng, chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit còn bao gồm kim loại nhóm chính hoặc kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm lantan, coban, kẽm và hỗn hợp của chúng.

*Khía cạnh 27.* Quy trình sản xuất chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit để khử nito oxit, quy trình bao gồm các bước dưới đây:

(a) tạo ra huyền phù dạng nước chứa titan oxit;

(b) cho huyền phù dạng nước chứa titan oxit tiếp xúc với hợp chất trợ xúc tác hòa tan được chọn từ nhóm bao gồm vonfram, molybden, và hỗn hợp của chúng, và điều chỉnh độ pH đến giá trị để thu được hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit được thủy phân;

(c) loại bỏ nước khỏi hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit được thủy phân từ bước (b) để tạo ra các chất rắn hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit, và nung các chất rắn hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit để tạo ra vật liệu nền;

(d) tạo ra dung dịch trong nước chứa vanadi oxit;

(e) bổ sung vật liệu nền từ bước (c) vào dung dịch vanadi oxit để tạo ra sản phẩm dạng huyền phù;

(f) bổ sung vào bước (b) hoặc bước (e), hợp chất phosphat với lượng đủ để đạt được tỷ lệ của phospho so với vonfram cộng với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1 trong sản phẩm dạng huyền phù, và

(g) loại bỏ nước khỏi huyền phù sản phẩm từ bước (f) để tạo ra các chất rắn sản phẩm, và nung các chất rắn sản phẩm để tạo ra chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit để khử nitơ oxit, chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit có tỷ lệ mol của phospho so với vonfram cộng với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1.

*Khía cạnh 28.* Quy trình theo khía cạnh 27, trong đó hợp chất phosphat hòa tan được được bổ sung với lượng đủ để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với chất trợ xúc tác trong huyền phù sản phẩm nằm trong khoảng từ khoảng 0,2:1 đến khoảng 4:1.

*Khía cạnh 29.* Quy trình theo khía cạnh 27, trong đó chất trợ xúc tác hòa tan được là hợp chất vonfram hòa tan được.

*Khía cạnh 30.* Quy trình theo khía cạnh 27, trong đó hợp chất trợ xúc tác hòa tan được là hợp chất molybden hòa tan được.

*Khía cạnh 31.* Quy trình theo khía cạnh 30, trong đó hợp chất phosphat hòa tan được được bổ sung với lượng đủ để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với molybden trong huyền phù sản phẩm nằm trong khoảng từ khoảng 0,2:1 đến khoảng 4:1.

*Khía cạnh 32.* Quy trình theo khía cạnh 30, trong đó hợp chất phosphat được bổ sung vào huyền phù sản phẩm trong bước (e), sau đó bổ sung hợp chất molybden hòa tan được và trước khi loại bỏ nước trong bước (g).

*Khía cạnh 33.* Quy trình theo khía cạnh 30, trong đó hợp chất trợ xúc tác hòa tan được được bổ sung với lượng đủ để đạt được tỷ lệ mol của molybden so với vanadi nằm trong khoảng từ khoảng 0,5:1 đến khoảng 20:1 trong chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit.

*Khía cạnh 34.* Quy trình theo khía cạnh 30, trong đó hợp chất trợ xúc tác hòa tan được được bổ sung với lượng đủ để đạt được tỷ lệ mol của molybden so với vanadi nằm trong khoảng từ khoảng 1:1 đến khoảng 10:1 trong chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit.

*Khía cạnh 35.* Quy trình theo khía cạnh 30, còn bao gồm bước cho huyền phù trong nước chứa titan oxit tiếp xúc với hợp chất kim hãm bay hơi hòa tan được trong bước (a), trong đó hợp chất kim hãm bay hơi hòa tan được được chọn từ nhóm bao

gồm các hợp chất ziricon hòa tan được, các hợp chất thiếc hòa tan được, các hợp chất mangan hòa tan được, các hợp chất lantan hòa tan được, các hợp chất coban hòa tan được, các hợp chất niobi hòa tan được, các hợp chất kẽm hòa tan được, các hợp chất bismut hòa tan được, các hợp chất nhôm hòa tan được, các hợp chất niken hòa tan được, các hợp chất crom hòa tan được, các hợp chất sắt hòa tan được, các hợp chất ytri hòa tan được, các hợp chất gali hòa tan được, các hợp chất germani hòa tan được, các hợp chất indi hòa tan được, và hỗn hợp của chúng.

*Khía cạnh 36.* Quy trình theo khía cạnh 35, trong đó hợp chất kim hãm bay hơi hòa tan được được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất thiếc hòa tan được, các hợp chất ziricon hòa tan được, và hỗn hợp của chúng.

*Khía cạnh 37.* Quy trình theo khía cạnh 36, còn bao gồm bước bổ sung kim loại nhóm chính hoặc kim loại chuyển tiếp trong bước (b) hoặc bước (e), kim loại nhóm chính hoặc kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm lantan, coban, kẽm, đồng, niobi, bạc, bismut, ziricon, nhôm, niken, crom, sắt, ytri, gali, germani, indi, và hỗn hợp của chúng.

*Khía cạnh 38.* Quy trình theo khía cạnh 35, trong đó chất kim hãm bay hơi hòa tan được được bổ sung dưới dạng dung dịch trong nước.

*Khía cạnh 39.* Quy trình theo khía cạnh 35, trong đó chất kim hãm bay hơi có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của chất kim hãm bay hơi so với molybden nằm trong khoảng từ khoảng 0,05:1 đến khoảng 5:1 trong chế phẩm chất xúc tác gốc vanadi oxit.

*Khía cạnh 40.* Quy trình sản xuất vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit, quy trình bao gồm các bước sau đây:

(a) tạo ra huyền phù trong nước chứa titan oxit;

(b) cho huyền phù trong nước chứa titan oxit tiếp xúc với hợp chất trợ xúc tác hòa tan được được chọn từ nhóm bao gồm vonfram, molybden, và hỗn hợp của chúng, và hợp chất phosphat với lượng đủ để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với vonfram cộng với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1, điều chỉnh độ pH đến giá trị để thu được hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit được phosphat hóa; và

(c) loại bỏ nước khỏi hỗn hợp chất trợ xúc tác được phosphat hóa -titan oxit từ bước (b) để tạo ra các chất rắn hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit, và nung các chất rắn

hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit để tạo ra vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit có tỷ lệ mol của phospho so với vonfram cộng với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1.

*Khía cạnh 41.* Quy trình theo khía cạnh 40, trong đó hợp chất phosphat hòa tan được được bổ sung với lượng đủ để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với chất trợ xúc tác trong vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit nằm trong khoảng từ khoảng 0,2:1 đến khoảng 4:1.

*Khía cạnh 42.* Quy trình theo khía cạnh 40, trong đó chất trợ xúc tác hòa tan được là hợp chất vonfram hòa tan được.

*Khía cạnh 43.* Quy trình theo khía cạnh 40, trong đó hợp chất trợ xúc tác hòa tan được là hợp chất molybden hòa tan được.

*Khía cạnh 44.* Quy trình theo khía cạnh 43, trong đó hợp chất phosphat được bổ sung với lượng đủ để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với molybden trong vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit nằm trong khoảng từ khoảng 0,2:1 đến khoảng 4:1.

*Khía cạnh 45.* Quy trình theo khía cạnh 43, còn bao gồm bước cho hỗn hợp chất trợ xúc tác được phosphat hóa -titan oxit tiếp xúc với hợp chất kim hãm bay hơi hòa tan được trong bước (a), trong đó hợp chất kim hãm bay hơi hòa tan được được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất ziricon hòa tan được, các hợp chất thiếc hòa tan được, các hợp chất mangan hòa tan được, các hợp chất lantan được, các hợp chất coban hòa tan được, hợp chất niobi hòa tan được, các hợp chất kẽm hòa tan được, các hợp chất bismut hòa tan được, các hợp chất nhôm hòa tan được, các hợp chất niken hòa tan được, các hợp chất crom hòa tan được, các hợp chất sắt hòa tan được, các hợp chất ytri hòa tan được, các hợp chất gali hòa tan được, các hợp chất germani hòa tan được, các hợp chất indi hòa tan được, và hỗn hợp của chúng.

*Khía cạnh 46.* Quy trình theo khía cạnh 45, trong đó hợp chất kim hãm bay hơi hòa tan được được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất thiếc hòa tan được, các hợp chất ziricon hòa tan được, và hỗn hợp của chúng.

*Khía cạnh 47.* Quy trình theo khía cạnh 46, còn bao gồm bước bổ sung kim loại nhóm chính hoặc kim loại chuyển tiếp trong bước (b) hoặc bước (e), kim loại nhóm chính hoặc kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm lantan, coban, kẽm, đồng,

niobi, bạc, bismut, ziricon, nhôm, niken, crom, sắt, ytri, gali, germani, indi, và hỗn hợp của chúng.

*Khía cạnh 48.* Quy trình theo khía cạnh 45, trong đó chất kìm hãm bay hơi hòa tan được được bổ sung dưới dạng dung dịch trong nước.

*Khía cạnh 49.* Quy trình theo khía cạnh 45, trong đó chất kìm hãm bay hơi có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của chất kìm hãm bay hơi so với molybden nằm trong khoảng từ khoảng 0,05:1 đến khoảng 5:1 trong vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit.

*Khía cạnh 50.* Phương pháp khử các hợp chất  $\text{NO}_x$  trong chất khí hoặc chất lỏng bao gồm bước cho chất khí hoặc lỏng tiếp xúc với chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit trong khoảng thời gian đủ để làm giảm mức của các hợp chất  $\text{NO}_x$  trong chất khí hoặc chất lỏng này, trong đó chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit bao gồm vật liệu chất mang gốc titan oxit; vanadi oxit được phủ lên vật liệu chất mang gốc titan oxit; chất trợ xúc tác chính bao gồm vonfram oxit, molybden oxit, hoặc hỗn hợp của vonfram oxit và molybden oxit; và lượng phosphat để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với vonfram cộng với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1.

*Khía cạnh 51.* Phương pháp theo khía cạnh 50, trong đó chất trợ xúc tác cơ bản bao gồm molybden oxit, và trong đó chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit còn bao gồm chất kìm hãm bay hơi được chọn từ nhóm bao gồm ziricon oxit, thiếc oxit, mangan oxit, lantan oxit, coban oxit, niobi oxit, kẽm oxit, bismut oxit, nhôm oxit, niken oxit, crom oxit, sắt oxit, ytri oxit, gali oxit, germani oxit, indi oxit, và hỗn hợp của chúng, chất kìm hãm bay hơi có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của chất kìm hãm bay hơi so với molybden nằm trong khoảng từ 0,05:1 đến khoảng 5:1.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit chứa: titan oxit, titan oxit này được phủ lên đó (a) chất trợ xúc tác chính chứa molypđen oxit, (b) phosphat với tỷ lệ mol của phospho so với molypđen lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1, và (c) chất kim hãm bay hơi được chọn từ nhóm bao gồm ziricon oxit, thiếc oxit, và các hỗn hợp của chúng, trong đó chất trợ xúc tác chính chứa molypđen oxit được phủ lên titan oxit trước khi phủ phosphat, và chất kim hãm bay hơi được phủ lên titan oxit từ dung dịch nước chứa ít nhất một trong số muối ziricon hòa tan được trong nước và muối thiếc hòa tan được trong nước.
2. Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo điểm 1, trong đó chất kim hãm bay hơi có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của chất kim hãm bay hơi so với molypđen nằm trong khoảng từ khoảng 0,05:1 đến khoảng 5:1.
3. Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo điểm 1 hoặc 2, trong đó vật liệu này còn chứa kim loại nhóm chính hoặc kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm lantan, coban, kẽm, đồng, niobi, bạc, bismut, nhôm, niken, crom, sắt, ytri, gali, germani, indi, và các hỗn hợp của chúng.
4. Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo điểm 3, trong đó kim loại nhóm chính hoặc kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm lantan, coban, kẽm, và các hỗn hợp của chúng.
5. Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo điểm 2, trong đó chất kim hãm bay hơi là ziricon oxit.
6. Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo điểm 2, trong đó chất kim hãm bay hơi và phosphat có mặt ở các mức cân bằng để đạt được sự kết hợp tối ưu gồm chuyển hóa  $\text{NO}_x$  và oxy hóa  $\text{SO}_2$  trong các ứng dụng mà trong đó vật liệu chất mang được kết hợp với vanadi để tạo ra chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit để khử các nitơ oxit.
7. Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo điểm 6, trong đó tỷ lệ mol của phospho so với molypđen nằm trong khoảng từ khoảng 0,2:1 đến khoảng 4:1; và trong đó tỷ lệ mol của molypđen so với vanadi nằm trong khoảng từ khoảng 0,5:1 đến khoảng 20:1.

8. Vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo điểm 7, trong đó vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit còn chứa kim loại nhóm chính hoặc kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm lantan, coban, kẽm, và các hỗn hợp của chúng.
9. Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit để khử các nitơ oxit, chế phẩm xúc tác này chứa vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8 nêu trên, và vanadi oxit được phủ lên chất mang gốc titan oxit này.
10. Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo điểm 9, trong đó chế phẩm xúc tác này về cơ bản không chứa vonfram.
11. Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo điểm 9 hoặc 10, trong đó phosphat có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với molybden nằm trong khoảng từ khoảng 0,2:1 đến khoảng 4:1.
12. Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 11, trong đó chất trợ xúc tác chính chứa molybden oxit có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của molybden so với vanadi nằm trong khoảng từ khoảng 0,5:1 đến khoảng 20:1.
13. Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 12, trong đó molybden có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của molybden so với vanadi nằm trong khoảng từ khoảng 1:1 đến khoảng 10:1.
14. Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 13, trong đó chế phẩm này còn chứa chất kìm hãm bay hơi được chọn từ nhóm bao gồm ziricon oxit, thiếc oxit, mangan oxit, lantan oxit, coban oxit, niobi oxit, kẽm oxit, bismut oxit, nhôm oxit, niken oxit, crom oxit, sắt oxit, ytri oxit, gali oxit, germani oxit, indi oxit, và các hỗn hợp của chúng.
15. Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo điểm 14, trong đó chất kìm hãm bay hơi có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của chất kìm hãm bay hơi so với molybden nằm trong khoảng từ khoảng 0,05:1 đến khoảng 5:1.
16. Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo điểm 15, trong đó chất kìm hãm bay hơi được chọn từ nhóm bao gồm ziricon oxit, thiếc oxit, và các hỗn hợp của chúng.
17. Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo điểm 16, trong đó chất kìm hãm bay hơi là ziricon oxit.

18. Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 17, trong đó chất kim hãm bay hơi và phosphat có mặt ở các mức cân bằng để đạt được sự kết hợp tối ưu gồm chuyển hóa  $\text{NO}_x$  và oxy hóa  $\text{SO}_2$ .

19. Chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit theo điểm 15, trong đó chất kim hãm bay hơi được chọn từ nhóm bao gồm zircon oxit, thiếc oxit, và các hỗn hợp của chúng, chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit còn chứa kim loại nhóm chính hoặc kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm gồm lantan, coban, kẽm, và các hỗn hợp của chúng.

20. Quy trình sản xuất vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit, quy trình này bao gồm các bước sau đây:

(a) tạo ra huyền phù dạng nước chứa titan oxit;

(b) cho huyền phù dạng nước chứa titan oxit tiếp xúc với chất trợ xúc tác hòa tan được chứa molybden và tùy ý cả vonfram, và tiếp xúc với hợp chất phosphat hòa tan được với lượng đủ để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với vonfram cộng với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1, điều chỉnh độ pH đến giá trị để thu được hỗn hợp chất trợ xúc tác được phosphat hóa-titan oxit, trong đó hợp chất chất trợ xúc tác hòa tan được chứa molybden oxit được phủ lên titan oxit trước khi phủ phosphat; và

(c) loại bỏ nước khỏi hỗn hợp chất chất trợ xúc tác được phosphat hóa-titan oxit từ bước (b) để tạo ra các chất rắn hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit, và nung các chất rắn hỗn hợp chất trợ xúc tác-titan oxit để tạo ra vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit có tỉ lệ mol của phospho so với vonfram cộng với molybden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1.

21. Quy trình theo điểm 20, trong đó hợp chất phosphat hòa tan được được bổ sung với lượng đủ để đạt được tỉ lệ mol của phospho so với chất trợ xúc tác trong vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit nằm trong khoảng từ khoảng 0,2:1 đến khoảng 4:1.

22. Quy trình theo điểm 20 hoặc 21, trong đó chất trợ xúc tác hòa tan được chứa hợp chất vonfram hòa tan được.

23. Quy trình theo điểm 20 hoặc 21, trong đó chất trợ xúc tác hòa tan được là hợp chất molybden hòa tan được.

24. Quy trình theo điểm 23, trong đó hợp chất phosphat được bổ sung với lượng đủ để đạt được tỉ lệ mol của phospho so với molybden trong vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit nằm trong khoảng từ khoảng 0,2:1 đến khoảng 4:1.

25. Quy trình theo điểm 23 hoặc 24, trong đó quy trình này còn bao gồm bước cho hỗn hợp chất trợ xúc tác được phosphat hóa- titan oxit tiếp xúc với hợp chất chất kim hãm bay hơi hòa tan được trong bước (a), trong đó hợp chất chất kim hãm bay hơi hòa tan được được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất ziricon hòa tan được, các hợp chất thiếc hòa tan được, các hợp chất mangan hòa tan được, các hợp chất lantan hòa tan được, các hợp chất coban hòa tan được, các hợp chất niobi hòa tan được, các hợp chất kẽm hòa tan được, các hợp chất bismut hòa tan được, các hợp chất nhôm hòa tan được, các hợp chất niken hòa tan được, các hợp chất crom hòa tan được, các hợp chất sắt hòa tan được, các hợp chất ytri hòa tan được, các hợp chất gali hòa tan được, các hợp chất germani hòa tan được, các hợp chất indi hòa tan được, và các hỗn hợp của chúng.

26. Quy trình theo điểm 25, trong đó hợp chất chất kim hãm bay hơi hòa tan được được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất thiếc hòa tan được, các hợp chất ziricon hòa tan được, và các hỗn hợp của chúng.

27. Quy trình theo điểm 26, trong đó quy trình này còn bao gồm bước bổ sung kim loại nhóm chính hoặc kim loại chuyển tiếp trong bước (b) hoặc bước (e), kim loại nhóm chính hoặc kim loại chuyển tiếp này được chọn từ nhóm bao gồm lantan, coban, kẽm, đồng, niobi, bạc, bismut, nhôm, niken, crom, sắt, ytri, gali, germani, indi, và các hỗn hợp của chúng.

28. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 25 đến 27, trong đó chất kim hãm bay hơi hòa tan được được bổ sung dưới dạng dung dịch nước.

29. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 25 đến 28, trong đó chất kim hãm bay hơi có mặt với lượng để đạt được tỉ lệ mol của chất kim hãm bay hơi so với molybden nằm trong khoảng từ khoảng 0,05:1 đến khoảng 5:1 trong vật liệu chất mang xúc tác gốc titan oxit.

30. Phương pháp khử các hợp chất nitơ oxit ( $\text{NO}_x$ ) trong chất khí hoặc chất lỏng bao gồm bước cho chất khí hoặc chất lỏng tiếp xúc với chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit trong khoảng thời gian đủ để làm giảm mức của các hợp chất  $\text{NO}_x$  trong chất khí hoặc chất lỏng này, trong đó chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit bao gồm vật liệu chất mang

gốc titan oxit; vanadi oxit được phủ lên vật liệu chất mang gốc titan oxit; chất trợ xúc tác chính bao gồm vonfram oxit, molypden oxit, hoặc hỗn hợp của vonfram oxit và molypden oxit; và lượng phosphat để đạt được tỷ lệ mol của phospho so với vonfram cộng với molypden lớn hơn hoặc bằng khoảng 0,2:1, trong đó molypden oxit được phủ lên titan oxit trước khi phủ phosphat.

31. Phương pháp theo điểm 30, trong đó chất trợ xúc tác chính chứa molypden oxit, và trong đó chế phẩm xúc tác gốc vanadi oxit còn chứa chất kìm hãm bay hơi được chọn từ nhóm bao gồm ziricon oxit, thiếc oxit, mangan oxit, lantan oxit, coban oxit, niobi oxit, kẽm oxit, bismut oxit, nhôm oxit, niken oxit, crom oxit, sắt oxit, ytri oxit, gali oxit, germani oxit, indi oxit, và các hỗn hợp của chúng, chất kìm hãm bay hơi có mặt với lượng để đạt được tỷ lệ mol của chất kìm hãm bay hơi so với molypden nằm trong khoảng từ 0,05:1 đến khoảng 5:1.