PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

305 451

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01D 53/56	(2006.01)
B01J 23/75	(2006.01)
B01J 23/78	(2006.01)
B01D 53/86	(2006.01)

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-1070**
(22) Přihlášeno: **27.12.2013**
(40) Zveřejněno: **23.09.2015**
(Věstník č. 38/2015)
(47) Uděleno: **12.08.2015**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **23.09.2015**
(Věstník č. 38/2015)

(56) Relevantní dokumenty:
PASHA ET AL:Studies on cesium doped cobalt oxide catalytsts for direct N2O decomposition in the presence of oxygen and steam, Catalysis Communications 10 (2008), 132-136.
JP 2007152263 A; JP 2012050969 A; JP 2013056295 A; EP 1262224 A; CZ 300807 B6.

(73) Majitel patentu:
Vysoká škola chemicko- technologická v Praze, Praha 6, CZ
Vysoká škola báňská- Technická univerzita Ostrava, Ostrava- Poruba, CZ
Ústav chemických procesů AV ČR, Praha 6, CZ
CHEMOPROJEKT CHEMICALS, s. r. o., Praha 10, CZ

(72) Původce:
doc. Ing. František Kovanda, CSc., Praha 5, CZ
prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D., Ostrava-Petřkovice, CZ
Ing. Květuše Jirátová, CSc., Praha 4, CZ
Ing. Jaromír Šrámek, Praha 9- Satalice, CZ

(54) Název vynálezu:

Katalyzátor pro odstraňování N2O z odpadních plynů a způsob jeho výroby

(57) Anotace:
Katalyzátor pro odstraňování N_2O z odpadních plynů obsahujících vedle N_2O vodní páru, NO_x a kyslík jeho rozkladem na složky neškodné životnímu prostředí, dusík a kyslík, spočívá v tom, že katalyzátor je tvořen kalcinovaným beta-hydroxidem kobaltnatým impregnovaným vodnými roztoky sloučenin cesia, kterými jsou dusičnany nebo uhličitany a koncentrace cesia se pohybuje v mezích 0,2 až 3 % hmotn., vztaženo na hmotnost katalyzátoru. Způsob jeho výroby spočívá v tom, že se na dusičnan kobaltnatý působí hydroxidem sodným v molárním poměru $NaOH/Co(NO_3)_2$ = 0,5 až 2,0 při teplotě 15 až 30 °C za míchání po dobu 5 až 10 minut za vzniku krystalické struktury beta-hydroxidu kobaltnatého, který se suší a kalcinuje při teplotě 350 až 650 °C po dobu 2 až 8 hodin a poté se impregnuje 650 °C po dobu 2 až 8 hodin. Získaný katalyzátor rozkládá N_2O z odpadních plynů při teplotách 350 °C a vyšších, ve výsledném plynu se dosahuje koncentrace N_2O pod $15 \cdot 10^{-3}$ % mol., při koncentraci N_2O na vstupu 0,1 % mol., a zatížení 0,001 g_{katal} min ml^{-1}.

CZ 305451 B6

Katalyzátor pro odstraňování N_2O z odpadních plynů a způsob jeho výroby

Oblast techniky

Vynález se týká procesu katalytického rozkladu N_2O v odpadních plynech a přípravy katalyzátoru potřebného pro jeho provedení.

Dosavadní stav techniky

Azoxid (N_2O), dříve označovaný jako oxid dusný, patří mezi látky silně poškozující stratosférickou ozónovou vrstvu a zároveň je významným skleníkovým plynem s vysokým potenciálem skleníkového oteplování (GWP = 310). Nepříznivá je také jeho dlouhá doba setrvání v atmosféře odhadovaná na 120 až 150 let. Největším zdrojem N_2O je zemědělská činnost, chemický průmysl (zejména výrobu kyseliny dusičné a adipové) a spalovací procesy včetně emisí vznikajících při použití třícestných katalyzátorů v automobilové dopravě. Ve většině odpadních plynů (např. ze spalování tuhých paliv ve fluidním loži nebo z výroby kyseliny dusičné) jsou emise N_2O doprovázeny emisemi vyšších oxidů dusíku NO_x (NO a NO_2). Současná koncentrace N_2O v atmosféře je okolo 612 $\mu g\ m^{-3}$ (312 ppb) a byl zjištěn její nárůst o 0,2 až 0,3 % ročně [1]. Významným zjištěním je, že nárůst koncentrace N_2O v ovzduší je způsoben lidskou činností. Technologie pro snížení emisí N_2O z výroben kyseliny dusičné a adipové jsou v současnosti již ve stádiu komerčních aplikací, přesto je stále žádoucí jejich optimalizace a vývoj technologií nových.

Výběr vhodné metody snížení emisí N_2O pro daný zdroj závisí na podmínkách konkrétního procesu a parametrech odpadního plynu. Jednoduchou metodou likvidace N_2O je jeho přímý rozklad na kyslík a dusík. Výhodou této metody je, že není nutný přídavek redukčního činidla a produkty reakce jsou přirozené složky ovzduší. Uvedená metoda však vyžaduje dostatečně aktivní, selektivní a především stabilní katalyzátory.

Pro přímý rozklad N_2O byly studovány různé katalytické systémy. Bylo zjištěno, že reakce je katalyzována přechodnými (Co, Ni, Fe, Cu, Mn, La) a vzácnými kovy (Rh, Ru, Pd) a klíčovou úlohu má typ matrice nebo nosiče a oxidační stav kovu [2]. Nejaktivnějšími katalyzátory jsou katalyzátory s obsahem Rh. Jejich využití v praxi je však vzhledem k vysoké ceně rhodia ekonomicky nepříliš výhodné. Mezi aktivní katalyzátory patří rovněž zeolity s obsahem kationtů železa [1], které však bývají méně stabilní při dlouhodobém nasazení v reálných podmínkách. Katalytický rozklad N_2O byl také sledován na směsných oxidech připravených kalcinací podvojných vrstevnatých hydroxidů, zejména typu Co–Mn–Al. Bylo zjištěno, že katalatická aktivita významně vzrostla po modifikaci směsného oxidu Co–Mn–Al alkalickými promotory [3].

V poslední době lze v odborné literatuře věnované rozkladu N_2O nalézt odkazy na katalyzátory na bázi oxidů kobaltu. Stelmachowski a kol. [4] publikovali údaje o vysoké účinnosti komerčního Co_3O_4 impregnovaného uhličitany nebo dusičnany alkalických kovů. Pasha a kol. [5] připravili oxid Co_3O_4 srážením roztoku dusičnanu kobaltnatého uhličitanem sodným. Cesiový promotor byl na Co_3O_4 nanesen impregnací z roztoku dusičnanu cesného. Stejným způsobem s použitím NaOH nebo Na_2CO_3 jako srážecího činidla připravili oxid Co_3O_4 modifikovaný cesiem i Ohnishi a kol. [6].

V patentové literatuře jsou jako prekurzory pro přípravu kobaltového katalyzátoru pro rozklad N_2O uváděny hydrotalcity, uhličitany nebo hydroxidy kobaltu, připravené nejčastěji srážením dusičnanu kobaltnatého, případně promotované dalšími složkami (kovy). Např. předmětem japonského patentu JP2012050969–A [7] nazvaného „Catalyst for decomposing nitrous oxide and method for cleaning nitrous oxide–containing gas by using the same“ je oxid Co_3O_4 modifikovaný rubidiem nebo cesiem. Oxid Co_3O_4 je připraven srážením $Co(NO_3)_2$, Cs a Rb promotory jsou

nanášeny impregnací z roztoků dusičnanů. Katalyzátor rozkládá N_2O i v přítomnosti CO_2 a je aktivní už za nízkých teplot.

Předmětem indického patentu 2256389:A [8] je příprava oxidu Co_3O_4 srážením $Co(NO_3)_2$, kdy jako promotor je použit alkalický kov (Na, K, Cs). Promotory jsou nanášeny na oxid Co_3O_4 impregnací z roztoků dusičnanů. Jako srážení činidlo je chráněno Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$ a kyselina šťavelová. Katalyzátor rozkládá N_2O v přítomnosti vlhkosti a kyslíku již za nízkých teplot (350 °C).

Předmětem japonského patentu JP2007054714–A [9] nazvaného „Decomposition catalyst of nitrous oxide contained in exhaust gas ejected from motor vehicles, contains cobalt oxide having tricobalt tetraoxide as main component, alkali metal and/or alkaline earth metal" je katalyzátor pro rozklad N_2O, tvořený Co_3O_4 a promotorem (alkalický kov nebo kov alkalických zemin), který rozkládá N_2O při teplotách 300 °C a méně. Příprava katalyzátoru spočívá v přidání vodného roztoku soli alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin k soli kobaltu a/nebo oxidu kobaltu a/nebo k vodnému roztoku soli kobaltu, v impregnaci nosiče, sušení a kalcinaci.

Japonský patent WO 2013047484 A1 [10] nazvaný „Catalyst for decomposition of nitrous oxide, method for producing catalyst for decomposition of nitrous oxide, and method for processing nitrous oxide–containing gas" chrání katalyzátor pro rozklad N_2O, který efektivně rozkládá N_2O v přítomnosti NO_x a CO_2. Je složen ze složky A (Co_3O_4 nebo CoO) a složky B (kov ze skupiny 5 až 15), molární poměr B/A = 0,0005 až 0,15. Katalyzátor může být také složen ze složky A (oxid kobaltu) a složky C (alespoň jeden kov z 11. až 15. skupiny a 2. až 3. skupiny). Jako výchozí materiál pro přípravu sloky A je použit $Co(OH)_2$ a $Co((OH)_2 \cdot xCoCO_3 \cdot yCo)$, dusičnan kobaltnatý, chlorid kobaltnatý, octan kobaltnatý, uhličitan a bazický uhličitan kobaltnatý. Alkalické kovy jako promotory nejsou zahrnuty.

Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody odstraňuje katalyzátor pro odstraňování N_2O (azoxidu) z odpadních plynů obsahujících vedle N_2O vodní páru, kyslík a NO_x jeho rozkladem na složky neškodné životnému prostředí, dusík a kyslík, který je tvořen kalcinovaným beta–hydroxidem kobaltnatým impregnovaným vodnými roztoky sloučenin cesia. Sloučeninami cesia jsou dusičnany nebo uhličitany a koncentrace cesia se pohybuje v mezích 0,2 až 3 % hmotn., vztaženo na hmotnost katalyzátoru. Způsob výroby katalyzátoru spočívá v tom, že se na dusičnan kobaltnatý působí hydroxidem sodným v molárním poměru $NaOH/Co(NO_3)_2$ = 0,5 až 2,0 při teplotě 15 až 30 °C za míchání po dobu 5 až 10 min za vzniku krystalické struktury beta–hydroxidu kobaltnatého, který se suší a kalcinuje při teplotě 350 až 650 °C po dobu 2 až 8 hodin a poté se impregnuje vodným roztokem sloučenin cesia tak, aby molární poměr koncentrace Cs ku Co_3O_4 byl v mezích 0,003 až 0,060 a opět se podrobí kalcinaci při teplotě 350 až 650 °C po dobu 2 až 8 hodin. Způsob odstranění N_2O z odpadních plynů obsahujících vedle N_2O ještě vodní páru, NO_x a kyslík spočívá v tom, že se odpadní plyn při teplotách 350 °C a vyšších vede přes katalyzátor, který je tvořen kalcinovaným beta–hydroxidem kobaltnatým impregnovaným vodnými roztoky sloučenin cesia, přičemž se dosahuje koncentrace N_2O ve výsledném plynu pod 0,015 % mol. při koncentraci N_2O na vstupu 0,1 % mol. a zatížení $0{,}001 g_{katal}$ min ml^{-1}.

My jsme nyní zjistili, že v případě, kdy je kobaltový katalyzátor – oxid Co_3O_4 – připravený kalcinací při teplotě 350 až 650 °C z prekurzoru specifické krystalové struktury, konkrétně z beta–hydroxidu kobaltnatého připraveného působením hydroxidu sodného na dusičnan kobaltnatý, poskytuje po jeho impregnaci solemi cesia katalyzátor, který umožňuje vysoké konverze N_2O (vyšší než 85 %) při teplotách pod 350 °C, dokonce v přítomnosti O_2 a H_2O.

Způsob podle vynálezu představuje jednoduchou, technologicky nenáročnou cestu odstraňování N_2O z odpadních plynů obsahujících vodní páru, NO_x a kyslík tak, aby se získaly složky neškodné, životnímu prostředí (kyslík a dusík).

Objasnění výkresů

Obrázek 1 znázorňuje práškové difraktogramy prekurzorů A, B a C. Identifikované krystalické fáze: prekurzor A – podvojný vrstevnatý hydroxid Co(II)–Co(III) s příměsí β–$Co(OH)_2$; prekurzor B – beta–hydroxid kobaltnatý, β–$Co(OH)_2$; prekurzor C – hydratovaný bazický uhličitan kobaltnatý, $Co(CO_3)_{0,5}(OH)\cdot 0,11H_2O$.

Obrázek 2 znázorňuje práškové difraktogramy katalyzátorů A, B a C. Ve všech vzorcích byla identifikována jediná krystalická fáze – oxid Co_3O_4. Katalyzátory A, B a C byly připraveny kalcinací prekurzorů A, B a C při 500 °C.

Příklady uskutečnění vynálezu

Dále je vynález blíže osvětlen na příkladech provedení.

Příklad 1

Příprava Co_3O_4 katalyzátorů z různých prekurzorů

Prekurzor A byl připraven následujícím způsobem: Do vzduchem probublávaného roztoku hydroxidu sodného připraveného rozpuštěním 5,60 g NaOH v 700 ml destilované vody byl za laboratorní teploty a intenzivního míchání přidán roztok dusičnanu kobaltnatého připraveného rozpuštěním 81,50 g $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ v destilované vodě. Molární poměr $NaOH/Co(NO_3)_2$ = 0,50. Vzniklá suspenze byla za stálého míchání a probublávání vzduchem udržována při laboratorní teplotě po dobu 18 hodin. Následně byl pevný produkt odfiltrován, promyt destilovanou vodou a vysušen při 30 °C. Práškový difraktogram vysušeného prekurzoru A vykázal difrakční píky charakteristické pro podvojný vrstevnatý hydroxid typu Co(II)–Co(III). Ve vzorku bylo zjištěno rovněž malé množství příměsi β–$Co(OH)_2$ (Obrázek 1).

Prekurzor B byl připraven následujícím způsobem: Do vzduchem probublávaného roztoku hydroxidu sodného připraveného rozpuštěním 22,40 g NaOH v 700 ml destilované vody byl za laboratorní teploty a intenzivního míchání přidán roztok dusičnanu kobaltnatého připraveného rozpuštěním 81,50 g $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ v destilované vodě. Molární poměr $NaOH/Co(NO_3)_2$ = 2. Vzniklá suspenze byla za stálého míchání a probublávána vzduchem při laboratorní teplotě po dobu 5 minut, poté byl pevný produkt odfiltrován, promyt destilovanou vodou a vysušen při 30 °C. Práškový difraktogram vysušeného prekurzoru B vykázal difrakční píky charakteristické pro beta–modifikaci hydroxidu kobaltnatého, β–$Co(OH)_2$ (Obrázek 1).

Prekurzor C byl připraven následujícím způsobem: Do míchaného reaktoru obsahujícího 200 ml destilované vody zahřáté na 60 °C bylo rychlostí 5,5 ml min^{-1} přidáno 400 ml roztoku dusičnanu kobaltnatého připraveného rozpuštěním 116,40 g $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ v destilované vodě. Současně byl přidáván roztok uhličitanu sodného o koncentraci $c(Na_2CO_3)$ = 2,65 mol l^{-1} takovou rychlostí, aby pH reakční směsi bylo udržováno na hodnotě 9,5 ± 0,1. Srážecí reakce probíhala za intenzivního míchání při teplotě 60 °C. Po přidání celého množství roztoku dusičnanu kobaltnatého byla vzniklá suspenze míchána dalších 20 minut při teplotě 60 °C. Následně byl pevný produkt odfiltrován, promyt destilovanou vodou a vysušen při 30 °C. V práškovém difraktogramu vysušeného prekurzoru C byl identifikován bazický hydratovaný uhličitan kobaltnatý o složení $Co(CO_3)_{0,5}(OH)\cdot 0,11H_2O$ (Obrázek 1).

Katalyzátory A, B a C byly připraveny kalcinací vysušených prekurzorů A, B a C na vzduchu při teplotě 500 °C po dobu 4 hodin. V difraktogramech všech kalcinovaných produktů byl zjištěn oxid Co_3O_4 jako jediná krystalická fáze (Obrázek 2). Pro katalytické testy byly katalyzátory zformovány do tablet a po jejich rozdrcení byla vysítována frakce o velikosti částic 0,160 až 0,315 mm.

Příklad 2

Katalytický test rozkladu N_2O v dusíku v přítomnosti katalyzátorů A, B a C

Katalyzátory A, B a C připravené podle postupu popsaného v Příkladu 1 byly postupně umístěny do vyhřívaného trubkového reaktoru vyrobeného z nerezové oceli nebo skla (vnitřní průměr 5 mm) a uvedeny do styku s odplynem o průtoku 100 ml min^{-1} obsahujícím 0,1 % mol. N_2O, dále 5 mol% O_2 a 2 % mol H_2O, zbytek plynné směsi byl tvořen dusíkem. Lože katalyzátoru obsahovalo 0,1 g katalyzátoru ve formě zrn o velikosti 0,160 až 0,315 mm. Propojení mezi reaktorem a jednotlivými částmi bylo provedeno pomocí kapilár vyhřívaných na teplotu 120 °C. Koncentrace N_2O na vstupu do reaktoru a na jeho výstupu byla měřena kontinuálním infračerveným analyzátorem (Sick), případný vznik NO_x byl kontrolován infračerveným analyzátorem (Siemens) s katalytickým konvertorem NO_2/NO, teplota a relativní vlhkost plynu byla měřena sondou (GREISINGER Electronic GmbH).

Konverze N_2O dosažené za uvedených podmínek jsou shrnuty v Tabulce 1, nejvyšší konverze N_2O při rozkladu N_2 v dusíku (96 %) i v přítomnosti O_2 a H_2O (45 %) byla dosažena s katalyzátorem B, který byl připraven z prekurzoru β-$Co(OH)_2$.

Tabulka 1

Výsledky katalytických testů rozkladu N_2O v přítomnosti katalyzátorů A, B a C

Katalyzátor	Konverze N_2O v inertu[1)] (%)		Konverze N_2O v přítomnosti O_2+H_2O[2)] (%)	
	450 °C	400 °C	450 °C	400 °C
Katalyzátor A	92	49	16	3
Katalyzátor B	96	62	45	15
Katalyzátor C	neměřeno	neměřeno	41	4

1) 0,1 mol% N_2O v N_2, prostorový čas 0,001 kg min l^{-1}
2) 0,1 mol% N_2O, 5 mol% O_2, 2 mol% H_2O v N_2, prostorový čas 0,001 kg min l^{-1}

Příklad 3

Příprava katalyzátorů Co_3O_4 modifikovaných přídavkem cesia

Katalyzátor B připravený z prekurzoru β-$Co(OH)_2$ (prekurzor B) postupem popsaným v Příkladu 1 byl impregnován na nasáklivost vodným roztokem $CsNO_3$ nebo Cs_2CO_3 na obsah 0,2, 1, 2, 3 a 4 % hmotn. Cs. Molární poměr Cs/Co_3O_4 se pohyboval v mezích 0,003 až 0,060. Poté byl vlhký produkt sušen 4 h při 130 °C a kalcinován 4 h při 500 °C. Takto připravený katalyzátor byl zformován do tablet, rozdrcen a ze vzorku byla vysítována frakce o velikosti částic 0,160 až 0,315

mm, která byla dále použita v katalytických testech. Promotování katalyzátoru B připraveného podle Příkladu 1 kalcinací prekurzoru B se strukturou β-$Co(OH)_2$ cesnou solí poskytlo katalyzátory s fyzikálními vlastnostmi uvedenými v Tabulce 2.

Tabulka 2

Fyzikálně–chemické vlastnosti katalyzátorů připravených kalcinací beta–hydroxidu kobaltnatého a následně modifikovaných různým množstvím cesia

Katalyzátor	Obsah Co*) (hm.%)	Obsah Cs*) (hm.%)	H_2-TPR[1)] 25-500 °C (mmol g^{-1})	H_2-TPR[2)] T_{max} (° C)		S_{BET} (m^2 g^{-1})
B/Cs0	67,5	0,2	13,02	375	407	14,3
B/Cs1	67,0	0,8	13,38	370	409	12,6
B/Cs2	67,3	1,8	13,73	337	406	10,7
B/Cs3	64,2	2,9	14,18	349	412	10,6
B/Cs4	64,5	3,4	13,83	353	425	10,9

1) Spotřeba vodíku při teplotně programované redukci v teplotním intervalu 25 až 500 °C
2) Teplota maxim redukčních píků při teplotě programované redukci
*) Stanoveno v kalcinovaném katalyzátoru

Příklad 4

Katalytické testy rozkladu N_2O v přítomnosti katalyzátorů B modifikovaných přídavkem cesia

Katalyzátory B/Cs připravené podle postupu popsaného v Příkladu 3 byly postupně umístěny do vyhřívaného trubkového reaktoru vyrobeného z nerezové oceli nebo skla (vnitřní průměr 5 mm) a uvedeny do styku s odplynem o průtoku 100 ml min^{-1} obsahujícím 0,1 % mol. N_2O, 5 % mol. O_2 a 2 % mol. H_2O, zbytek plynné směsi byl tvořen dusíkem. Lože katalyzátoru obsahovalo 0,1 g katalyzátoru ve formě zrn o velikosti 0,160 až 0,315 mm. Propojení mezi reaktorem a jednotlivými částmi bylo provedeno pomocí kapilár vyhřívaných na teplotu 120 °C. Koncentrace N_2O na vstupu do reaktoru a na jeho výstupu byla měřena kontinuálním infračerveným analyzátorem (Sick), případný vznik NO_x byl kontrolován infračerveným analyzátorem (Siemens) s katalytickým konvertorem NO_2/NO, teplota a relativní vlhkost plynu byla měřena sondou (GREISINGER Electronic GmbH). Konverze N_2O dosažené za uvedených podmínek jsou shrnuty v Tabulce 3.

Tabulka 3

Výsledky katalytických testů rozkladu N_2O v přítomnosti katalyzátorů B modifikovaných přídavkem cesia

Katalyzátor	Obsah Cs (hm.%)	Konverze N_2O v přítomnosti O_2+H_2O [1] (%)			T_{85} [2] (° C)
		450°C	400°C	360°C	
B/Cs0	0,2	86	63	42	450
B/Cs1	0,8	100	100	91	349
B/Cs2	1,8	100	88	58	392
B/Cs2* [3]	1,9	100	87	56	393
B/Cs3	2,9	100	86	52	395
B/Cs3* [3]	2,8	100	85	53	396
B/Cs4	3,4	93	47	16	437

[1] 0,1 mol% N_2O, 5 mol% O_2, 2 mol% H_2O v N_2, prostorový čas 0,001 kg min l^{-1}

[2] T_{85}: teplota nutná pro 85% konverzi N_2O, 0,1 mol% N_2O, 5 mol% O_2, 2 mol% H_2O v N_2, prostorový čas 0,001 kg min l^{-1}

[3] Pro impregnaci použit vodný roztok Cs_2CO_3

Výsledky dokazují, že nejvyšší katalytickou aktivitu vykazuje katalyzátor B/Csl připravený kalcinací prekurzoru B (β-$Co(OH)_2$) promotovaný 0,8 % hmotn. Cs. Teplota T_{85} potřebná k dosažení 85% konverze N_2O je u tohoto katalyzátoru velmi příznivá (349 °C).

Příklad 5

Stabilita katalyzátoru B/Csl (Co_3O_4 modifikovaného Cs) při katalytickém rozkladu N_2O

Katalyzátor B/Csl připravený kalcinací prekurzoru B (β-$Co(OH)_2$) a modifikovaný přídavkem 0,8 % hm. cesia podle postupu popsaného v Příkladu 3 byl lisován s přídavkem grafitu do tablet 5x5 mm, umístěn ve vyhřívaném trubkovém reaktoru (vnitřní průměr 32 cm) s integrálním ložem katalyzátoru a uveden do styku s reálným odplynem z výroby HNO_3 o průtoku 600 kg h^{-1} obsahujícím průměrně $47 \cdot 10^{-3}$ % mol. N_2O, $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ % mol. NO, $5{,}6 \cdot 10^{-3}$ % mol. NO_2, O_2 a vodní páru. Lože katalyzátoru obsahovalo 75,9 kg katalyzátoru. Koncentrace N_2O na vstupu do reaktoru a na jeho výstupu byla měřena kontinuálním infračerveným analyzátorem (ABB, Uras), koncentrace NO_x byla měřena fotometrickým analyzátorem (ABB, Limas). Katalytická reakce probíhala při průměrné teplotě 437 °C, stabilita katalyzátoru za uvedených podmínek byla sledována po dobu 336 hodin. Průměrná hodnota dosažené konverze činila 89 %, během pokusu nedošlo k poklesu konverze N_2O. Uvedený pokus ukázal výbornou stabilitu katalyzátoru B/Csl připraveného kalcinací prekurzoru β-$Co(OH)_2$ a modifikovaného 0,8 % hmotn. Cs v reálných podmínkách odpadního plynu z výroby kyseliny dusičné.

Průmyslová využitelnost

Vynález lze využít při odstraňování nežádoucího N_2O z plynů odpadajících v chemických provozech výroby kyseliny dusičné a dalších provozech produkujících emise N_2O.

Použitá literatura

1. Pérez–Ramírez, J.; Kapteijn, F.; Schöffel, K.; Moulijn, J. A. Appl. Catal. B 44 (2003) 117–151.

2. Kapteijn, F.; Rodriguez–Mirasol, J.; Moulijn, J. A.; Appl. Catal. B 9 (1996) 25–64.

3. Obalová, L.; Jirátová, K; Kovanda, F. Oxidický katalyzátor, zejména pro odstraňování N_2O z odpadních průmyslových plynů. Patent CZ 300807 (2009).

4. Stelmachowski, P.; Maniak, G; Kotarba, A; Sojka, Z.; Catal. Commun. 10 (2009) 1062–1065.

5. Pasha, N.; Lingaiah, N.; Babu, N. S.; Reddy, P.S.S.; Prasad, P.S.S.; Catal. Commun 10 (2009) 132–136.

6. Ohnishi, C.; Asano, K.; Iwamoto, S.; Chikama, K.; Inoue, M.; Catal. Today 120 (2007) 145–150.

7. Nishina Akira, Morita Atsushi, Morishima Atsushi, Kirishiki, Masaru, NIPPON SHOKUBAI CO LTD, JP2012050969–A, Catalyst for decomposing nitrous oxide and method for cleaning nitrous oxide–containing gas by using the same.

8. Putluru Siva Sankar Reddy, Nakka Lingaiah, Potharaju Seetharamanjaneya Sal Prasad, Kommasani Bhupal Redy, Nayeem Pasha, Catalysis Division Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad, India, Indian Patent Number 2256389:A (Indian patent Application Number 593/DEL/2007), A catalyst useful for the decomposition of nitrous oxide to nitrogen and oxygen.

9. Inoue Masashi, Shiotani Yasushi, Chikama Katsumi, Kyoto University, Sud–Chemie Catalysts Inc., Nissan Chem. Ind. Ltd JP2007054714–A, Decomposition of nitrous oxide and decomposition method of nitrous oxide using the catalyst.

10. Shinya Kitaguchi, Akira Nishina, Nippon Shokubai Co., Ltd., WO 2013047484 A1, Catalyst for decomposition of nitrous oxide, method for producing catalyst for decomposition of nitrous oxide, and method for processing nitrous oxide–containing gas.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Katalyzátor pro odstraňování N_2O z odpadních plynů obsahujících vedle N_2O vodní páru, NO_x a kyslík jeho rozkladem na dusík a kyslík, **vyznačující se tím**, že je tvořen kalcinovaným beta–hydroxidem kobaltnatým impregnovaným vodnými roztoky sloučenin cesia.

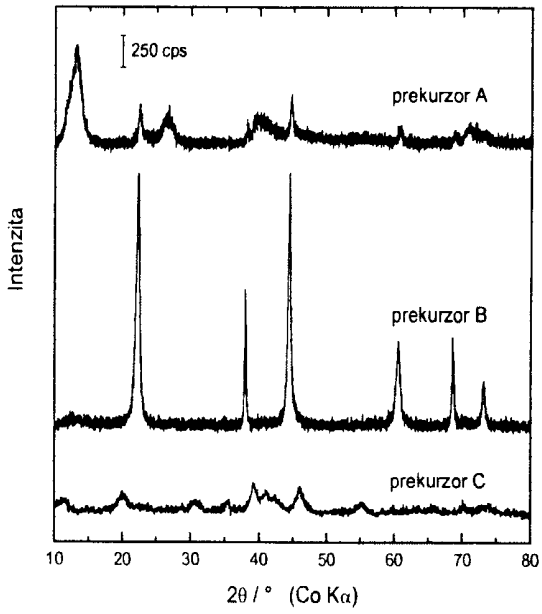
2. Katalyzátor podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že sloučeninami cesia jsou dusičnany nebo uhličitany.

3. Katalyzátor podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že koncentrace cesia se pohybuje v mezích 0,2 až 3 % hmotn., vztaženo na hmotnost katalyzátoru.

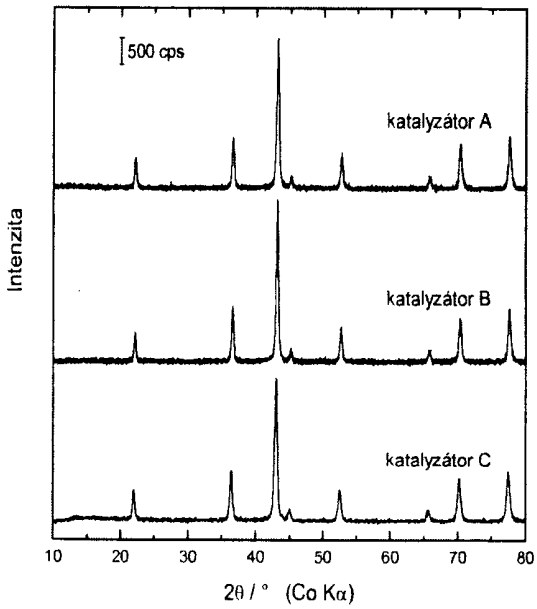
4. Způsob výroby katalyzátoru podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se na dusičnan kobaltnatý působí hydroxidem sodným v molárním poměru $NaOH/Co(NO_3)_2$ = 0,5 až 2,0 při teplotě 15 až 30 °C za míchání po dobu 5 až 10 min za vzniku krystalické struktury beta–hydroxidu kobaltnatého, který se suší a kalcinuje při teplotě 350 až 650 °C po dobu 2 až 8 hodin, a poté se impregnuje vodným roztokem sloučenin cesia tak, aby molární poměr koncentrace Cs ku Co_3O_4 byl v mezích 0,003 až 0,060 a opět se podrobuje kalcinaci při teplotě 350 až 650 °C po dobu 2 až 8 hodin.

5. Způsob odstraňování N_2O z odpadních plynů obsahujících vedle N_2O vodní páru, NO_x a kyslík, **vyznačující se tím**, že se odpadní plyn při teplotách 350 °C a vyšších vede přes katalyzátor podle nároku 1, přičemž se dosahuje koncentrace N_2O ve výsledném plynu pod $15 \cdot 10^{-3}$ % mol. při koncentraci N_2O na vstupu 0,1 % mol. a zatížení 0,001g_{katal} min ml^{-1}.

1 výkres



Obrázek 1



Obrázek 2

Konec dokumentu