



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00461**

(22) Data de depozit: **17.06.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.11.2011** BOPI nr. **11/2011**

(41) Data publicării cererii:
30.12.2009 BOPI nr. **12/2009**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU",**
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **GEORGESCU D. VASILE,**
BD.DIMITRIE CANTEMIR NR.16, BL.6,
SC.1, AP.15, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
JP 049931 A; US 5217937 (A)

(54) **CATALIZATOR DE TIP OXIZI MICȘTI DE Cu-Cr PENTRU
REDUCEREA OXIZILOR DE AZOT DIN EFLUENȚII GAZOȘI
INDUSTRIALI**



RO 125085 B1

1 Prezența invenției se referă la un catalizator de tip oxizi micști de Cu-Cr, pentru
reducerea oxizilor de azot din efluenții gazoși industriali, utilizând ca reducător CO.

3 Oxizii de azot sunt produși într-o varietate de procese diferite, care se desfășoară în
turbinele de gaz, cuptoare de fabricare a cimentului și a sticlei, rafinării (instalațiile de cracare
5 catalitică și piroliză), furnale, oțelării, cazanele cu abur ale termocentralelor și alte cuptoare
tehnologice. La temperaturile înalte din aceste instalații, azotul din aer reacționează cu
7 oxigenul, rezultând oxizii de azot. Dintre aceștia, doar NO și NO₂ sunt importanți ca poluanți
ai aerului. În timp ce NO₂ are o solubilitate destul de mare în apă și în alcalii, putând fi reținut
9 prin spălare, NO este slab solubil și puțin reactiv. În anumite condiții însă, NO reacționează
cu oxigenul, conducând la NO₂. La concentrații de sute de ppm conținut în gazele reziduale,
11 este exclus ca reținerea oxizilor de azot să se facă numai prin adsorbție. De aceea,
purificarea gazelor de ardere industriale de aceste noxe, trebuie realizată cu reactoare
13 catalitice. Procesele catalitice care au loc în acestea, vizează reducerea oxizilor de azot la
N₂ în prezența unor agenți reducători cum ar fi NH₃, CH₄, C₃H₆, C₃H₄ etc.

15 Sistemul catalitic ales depinde în mare măsură de natura agentului reducător.
Utilizarea sistemelor catalitice nanostructurate în acest scop prezintă avantajul unei mari
17 dispersii a centrilor activi pe suprafața materialelor suport care conduc la activități ridicate.
De asemenea, catalizatorii trebuie să prezinte o selectivitate ridicată, evitând astfel procese
19 secundare care conduc la apariția unor noxe suplimentare, precum și rezistența la otrăvire.
Pentru realizarea procesului de reducere a oxizilor de azot, se pot utiliza catalizatori metalici
21 dispersați pe suport, oxizi micști, amestecuri de oxizi micști cu structură spinelică, perovskiți,
zeoliți etc.

23 Reactoarele pot fi multitubulare, cu curgere orizontală, pentru evitarea căderilor de
presiune care perturbă procesul și înfundă canalele materialelor suport ale catalizatorului.

25 Din brevetul **JP 5049931 (B1)** este cunoscut un catalizator pentru reducerea oxilor
de azot din gazele reziduale, în prezență de NH₃. Acesta conține diferite elemente active de
27 tipul oxizilor perovskitici, depuși pe un suport acid ales dintre zeoliți, alumină, oxid de titan,
oxid de zirconiu și silicați de aluminiu.

29 Brevetul american **US 5217937** dezvăluie un catalizator pentru hidrogenarea acizilor
și esterilor grași, având în compoziție spineli de CuCr₂O₄.

31 Catalizatorul de tip oxizi micști de Cu-Cr, pentru reducerea oxizilor de azot, folosind
ca agent reducător CO depus pe suport de γ-Al₂O₃, conform invenției, conține spineli de
33 CuCr₂O₄ și Cu₂Cr₂O₄ într-un raport de 4/1 și are o suprafață specifică de 185...190 m²/g.
Acesta este preparat prin descompunerea unui precursor complex obținut din soluțiile
35 sărurilor de Cu și Cr cu acidul tartaric, și calcinare la 700°C, timp de 6 h, conducând la o
compoziție nanostructurată a celor două faze spinelice, care formează un cuplu metalic
37 redox capabil să mărească viteza de reducere a NO cu CO de 3...5 ori și să scadă
temperatura procesului cu 150...200°C față de rezultatele obținute pentru conversii similare
39 utilizând catalizatori de tip oxizi simpli.

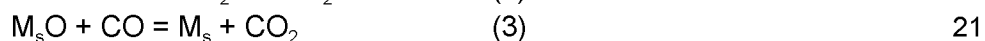
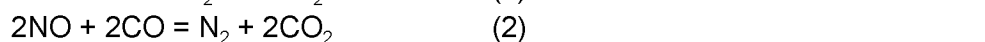
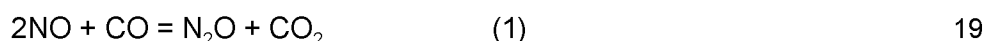
41 Astfel, invenția se referă la un tip nou de material catalitic nanostructurat, eficient în
procesul de reducere a oxizilor de azot din gazele de ardere industriale, din clasa oxizilor
micști cu structură spinelică, depus pe un suport mezoporos de γ-Al₂O₃.

43 Catalizatorul a fost preparat prin descompunerea termică a unui precursor complex
sintetizat prin coprecipitarea unei soluții ce conține azotați de Cu și Cr, la un raport metalic
45 Cu/Cr de 1:4, în prezența unei soluții de acid tartaric, la pH=6. Pentru reglarea pH-ului, s-a
utilizat soluție 0,1 molar de hidroxid de amoniu. Precursorul complex a fost depus pe suport
47 de γ-Al₂O₃ pastilat (pastilele cu diametrul de 4 mm), prin impregnare la sec. Prin studiu
termogravimetric, s-a stabilit că, la 550°C, procesul de pierdere de masă ca urmare a

RO 125085 B1

descompunerii complexului format de Cu și Cr cu acidul tartric, și a apei este încheiat. Pentru stabilizarea fazelor oxidice rezultate la descompunerea precursorului complex, probele de catalizator au fost calcinate la 700°C, timp de 6 h. Prin XRD și XPS s-a stabilit că faza oxidică majoritară este oxidul mixt cu structură spinelică CuCr_2O_4 . De asemenea, au fost detectate cantități mici de CuO și o altă fază spinelică $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$. Mărind temperatura de calcinare, cantitatea de fază spinelică $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ crește, devenind majoritară la 850°C. Această fază oxidică are o structură mult mai stabilă decât CuCr_2O_4 și de aceea probele calcinate la temperaturi de peste 700°C au fost eliminate, ca urmare a unor teste preliminare de activitate catalitică. Scăderea activității catalitice odată cu creșterea cantității de $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ din probele de catalizator a confirmat rezultatele obținute prin TPR (termoreducere programată), care atestau că prin creșterea temperaturii de calcinare la peste 700°C, consumul de hidrogen se reduce proporțional cu această creștere. Având în vedere procesul redox prin care are loc purificarea gazelor industriale ce conțin NO_x și CO , se poate avansa ipoteza că faza oxidică $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ nu trebuie să fie majoritară. Probele de catalizator calcinate au o suprafață specifică de 185...190 m^2/g .

Prin utilizarea CO ca agent reducător, se are în vedere, pe de o parte, o reducere a NO_x la N_2 și, pe de altă parte, oxidarea CO la CO_2 . Ecuațiile stoichiometrice care au loc în acest proces sunt:

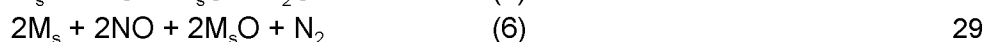
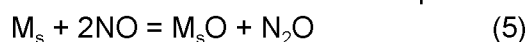


unde M_sO și M_s reprezintă centrul activ de pe suprafața catalizatorului oxidat și respectiv redus. 23

Cantitatea de CO_2 formată ca urmare a interacției CO cu oxigenul de pe suprafața catalizatorului s-a calculat pe baza ecuației bilanțului de masă: 25

$$\text{CO}_2 (\text{cat. redus}) = \text{CO}_2 (\text{total}) - \text{CQ2} (\text{de red. No}) \quad (4)$$

În continuare, centri activi ai catalizatorului se pot reoxida: 27



Dacă în amestecul de reacție se introduce și oxigen ($\text{NO} + \text{CO} + \text{O}_2$), atunci în timpul procesului de reducere are loc și reacția: 31



Concentrațiile de NO sau NO_x , $\text{NO} + \text{NO}_2$, N_2O , CO , CO_2 și O_2 au fost măsurate folosind analizoare de gaze, astfel: 33

Concentrația de NO și NO_2 a fost efectuată cu un analizor de gaze de tip UNOR 5N3 NDIR. 35

Concentrația de N_2O la ieșirea din reactor a fost determinată cu un spectrofotometru Specord 75IR. 37

Concentrația de CO din amestecul de reacție, la intrarea în reactor, a fost măsurată cu un analizor de gaze UNOR 5NDIR. 39

Concentrația de oxigen la intrarea în reactor s-a determinat utilizând o celulă electrochimică. 41

Concentrațiile de N_2 și O_2 la ieșirea din reactor au fost determinate cu un cromatograf de gaze Pye Unicam. 43

Amestecului de gaze de la intrarea în reactor i s-a asigurat o compoziție stoichiometrică; $\text{CO} + \text{NO} + 2\text{O}_2$ în exces de Ar (argon). 45

Înainte de testare, catalizatorii au fost preîncălziți la 350°C în flux de Ar , timp de o oră. 47

Reducerea NO la N_2O și N_2 pe catalizatorul de tip Cu-Cr s-a studiat în intervalul de temperatură 100...250°C. Concentrația amestecului $\text{NO} + \text{CO}$ din fluxul de Ar a fost 1200 ± 30 ppm. La temperaturi sub 150°C, rezultatele s-au dovedit a fi numai parțial reproductibile. 49

RO 125085 B1

În tabelele 1 și 2 prezentăm rezultatele testelor catalitice la temperaturile de 150°C și respectiv 250°C. Testele au fost efectuate într-o instalație de laborator prevăzută cu un reactor care imită la scară una din incintele reactorului multitubular industrial, la viteze volumare ale amestecului de reacție cuprinse între 5000 și 10000 h⁻¹.

Se poate observa o bună reproductibilitate a conversiilor atât pentru reducerea NO, cât și pentru oxidarea CO. Conversiile, precum și gradul lor de reproductibilitate cresc odată cu creșterea temperaturii la care se realizează experimentele.

Tabelul 1

Activitatea catalizatorilor spinelici de tip Cu-Cr în reacția de reducere a amestecului
 $NO + CO + 2O_2 + Ar$ în exces la 150 °C

Exp.	Viteza volumară (h ⁻¹)	NO intrare (ppm.)	CO intrare (ppm.)	N ₂ O ieșire (ppm.)	N ₂ la ieșire (%)	NO la N ₂ O (%)	NO la N ₂ (%)	CO react. cu NO (%)	CO react. cu O ₂ (%)
1	5000	1250	1240	40	320	10	52	54	46
2	5000	1235	1210	30	230	6	39	44	56
3	5000	1200	1240	35	280	8	48	52	48
4	7000	1220	1180	20	180	5	30	33	66
5	7000	1190	1210	25	200	5	30	33	67
6	8000	1210	1190	20	160	4	28	28	70
7	10000	1200	1200	28	120	5	26	29	68
8	10000	1210	1190	25	100	5	20	30	66

Tabelul 2

Activitatea catalizatorilor spinelici de tip Cu-Cr în reacția de reducere a amestecului
 $NO + CO + 2O_2 + Ar$ în exces la 250 °C

Exp.	Viteza volumară (h ⁻¹)	NO intrare (ppm.)	CO intrare (ppm.)	N ₂ O ieșire (ppm.)	N ₂ la ieșire (%)	NO la N ₂ O (%)	NO la N ₂ (%)	CO react. cu NO (%)	CO react. cu O ₂ (%)
1	5000	1250	1230	80	490	13	82	70	28
2	5000	1230	1200	90	470	15	80	68	30
3	7000	1220	1210	90	440	15	78	66	33
4	7000	1230	1190	100	420	17	76	63	36
5	8000	1200	1190	70	400	12	72	63	36
6	8000	1210	1220	80	360	13	68	56	38
7	10000	1200	1190	80	320	13	60	54	46
8	10000	1220	1210	90	300	15	58	55	43

RO 125085 B1

Revendicări

1. Catalizator de tip oxizi micști de Cu-Cr, pentru reducerea oxizilor de azot, folosind ca agent reducător CO depus pe suport de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, **caracterizat prin aceea că acesta** conține spineli de CuCr_2O_4 și $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ într-un raport de 4/1 și are o suprafață specifică de 185...190 m^2/g . 3 5
2. Catalizator conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este preparat prin descompunerea unui precursor complex obținut din soluțiile sărurilor de Cu și Cr cu acidul tartaric, și calcinare la 700°C , timp de 6 h, conducând la o compoziție nanostructurată a celor două faze spinelice, care formează un cuplu metalic redox capabil să mărească viteza de reducere a NO cu CO de 3...5 ori și să scadă temperatura procesului cu 150...200 $^\circ\text{C}$ față de rezultatele obținute pentru conversii similare utilizând catalizatori de tip oxizi simpli. 7 9 11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci