



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00462**

(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 5103953 (A); WO 160740 A2

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



RO 125086 B1

1 Prezența invenției se referă la un catalizator de tip oxizi micști de Co-Cr, pentru
reducerea oxizilor de azot din efluenții gazoși industriali, utilizând ca reducător C_3H_6 .

3 Creșterea economică mondială determină creșterea consumului de energie obținută
preponderent din combustibili fosili, care cauzează emisii poluante. Atât oxizii de azot, cât
5 și cei de sulf sunt dăunători sănătății umane și de asemenea cauzează ploii acide și formarea
«smogului», care este considerat drept cauza primară a efectului de seră și, respectiv,
7 încălzirea globală, cu toate consecințele ei. De aici, necesitatea vitală pentru omenire de a
reduce sau elimina poluanții atmosferici.

9 În atmosferă, se găsesc mai mulți oxizi de azot, dar numai monoxidul de azot (NO)
și dioxidul de azot (NO_2) sunt poluanți importanți ai aerului. NO_x este simbolul utilizat pentru
11 a reprezenta amestecul celor doi oxizi menționați mai sus.

13 Îndepărtarea oxizilor de azot din gazele de ardere industriale este făcută de diverși
agenți economici prin diverse metode, fiecare cu avantajele și dezavantajele lor. Având în
vedere proprietățile diferite ai celor doi oxizi de azot, și anume: NO_2 are solubilitate destul
15 de bună în apă și alcali, iar NO foarte puțin solubil și puțin reactiv, aproape toate metodele
de reducere a NO_x au ca o primă etapă spălarea gazelor până când NO_2 este în bună parte
17 reținut. Această etapă însă nu poate reduce concentrația de NO_x din gazele poluante cu mult
sub 1000 ppm. De aceea, se impune o a doua etapă, care trebuie să fie un proces catalitic,
19 având în vedere reactivitatea scăzută a NO.

Cataliza eterogenă este deocamdată singura metodă viabilă în acest sens. Utilizarea
21 catalizatorilor de metale rare promovate și depuse pe diverse materiale suport a reprezentat
un succes dacă se privește problema din punct de vedere al conversiilor ridicate în procesul
23 de purificare și a temperaturilor relativ scăzute la care se obțin acestea. Din punct de vedere
al costurilor acestor catalizatori, care sunt foarte ridicate, dar mai ales al instabilității lor în
25 condițiile de exploatare (în prezența urmelor de sulf, arseniu etc., acești catalizatori se
otrăvesc ireversibil), trebuie căutate alternative. Una dintre aceste alternative o reprezintă
27 catalizatorii de tip amestec de oxizi (zeoliți, perovskiti, spineli), care au o stabilitate mai bună
în mediul de gaze poluante și costuri de fabricație cu mult mai mici.

29 Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în creșterea
capacității de reconstrucție a suprafeței catalizatorului în timpul procesului.

31 Catalizatorul de tip oxizi micști de Co-Cr, pentru reducerea oxizilor de azot, folosind
ca agent reducător C_3H_6 depus pe suport de $\gamma-Al_2O_3$, conform invenției, cuprinde o soluție
33 solidă a fazei spinelice de $CoCr_2O_4$ în Co_2O_3 , amestecată cu $AlCoCr$, în proporție de 2/4/2,
are o suprafață specifică de 180...185 m²/g, și în prezență de C_3H_6 , catalizează atât reacția
35 de reducere a NO, cât și oxidarea CO la CO_2 . Acesta este obținut prin descompunerea
termică a unui precursor complex sintetizat prin coprecipitarea unei soluții ce conține azotați
37 de Co și Cr la un raport metalic Cu/Cr de 1:4, în prezența unei soluții de acid tartric și la un
pH=6, realizat cu soluție 0,1 molar de hidroxid de amoniu, urmată de calcinare la 650° C,
39 timp de 6 h.

41 Scopul invenției este acela de a realiza 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 $\gamma-Al_2O_3$.

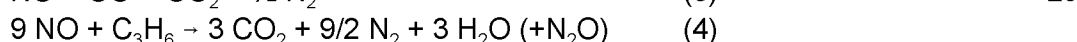
43 Catalizatorul a fost preparat prin descompunerea termică a unui precursor complex
sintetizat prin coprecipitarea unei soluții ce conține azotați de Co și Cr la un raport metalic
45 Cu/Cr de 1:4, în prezența unei soluții de acid tartric la pH=6. Pentru reglarea pH-ului, s-a
utilizat soluție 0,1 molar de hidroxid de amoniu. Precursorul complex a fost depus pe suport
47 de $\gamma-Al_2O_3$ pastilat (pastile cu diametrul de 4 mm) prin impregnare la sec și uscat la 100°C,
timp de 3 h. Prin studiu termogravimetric, s-a stabilit că, la 500°C, procesul de pierdere de
49 masă ca urmare a decompunerii complexului format de Co și Cr cu acidul tartric, și a apei
este încheiat. Pentru stabilizarea fazelor oxidice rezultate la descompunerea precursorului
51 complex, probele de catalizator au fost calcinate la 650°C timp de 6 h. Suprafața specifică
a probelor este de 180...185 m²/g.

RO 125086 B1

Prin XRD și XPS s-a stabilit ca faza oxidică este o soluție solidă de CoCr_2O_4 (oxid mixt cu structură spinelică) în Co_2O_3 în amestec cu AlCoCr (aluminat de Co și Cr). Prin studii de TPR (termoreducere programată), s-a stabilit că raportul optim al celor trei compuși este, în ordinea dată, de 2/4/2, iar probele de catalizator prezintă două cicluri de reducere. În primul ciclu se observă un maxim mare de hidrogen în intervalul de 200...500°C, cu un maxim la 380°C. În al doilea ciclu de reducere, cantitatea de hidrogen consumată este de circa două ori mai mică decât în intervalul 200...400°C, cu un maxim la 300°C. Existența celui de-al doilea ciclu de reducere ne determină să avansăm ipoteza că, după primul ciclu de reducere, are loc un proces de reconstrucție a suprafeței reduse a catalizatorului, în sensul că atomii de oxigen din volumul probelor (O^- , O^{2-}) migrează către suprafață, refăcând într-o anumită proporție fazele oxidice, ceea ce conferă catalizatorului o activitate și o selectivitate ridicată pe o plajă largă de temperaturi. În acest sens, un rol important îl joacă structurile de hidroxoalumiinați. Prin studii de TPD (termodesorbție programată), s-a pus în evidență că hidrogenul se desoarbe de pe suprafața probelor în intervalul de temperatură 300...500°C, ceea ce denotă că între moleculele de H_2 și suprafața probelor, există interacții destul de puternice. Toate acestea arată că acest tip de catalizator are o capacitate de oxido-reducere bună la temperaturi reduse, calitate esențială pentru sistemele utilizate la reducerea NO_x .

Catalizatorul a fost testat în procesul de reducere a NO_x în amestec cu CO , folosind ca agent reducător C_3H_6 în aer, la o viteză volumară de 10000 h^{-1} .

Reacțiile stoichiometrice care pot avea loc în timpul procesului sunt:



La interpretarea rezultatelor testelor catalitice, conversiile s-au calculat astfel: 25

$$\text{Conversia NO la N}_2\% = 2[\text{N}_2] / [\text{NO}]^{\text{intrare reactor}} \times 100$$

$$\text{Conversia C}_3\text{H}_6 \text{ la CO}_2\% = 1/3 [\text{CO}_2] / [\text{C}_3\text{H}_6]^{\text{intrare reactor}} \times 100 \quad 27$$

$$\text{Conversia C}_3\text{H}_6 \text{ la CO}\% = 1/3 [\text{CO}] / [\text{C}_3\text{H}_6]^{\text{intrare reactor}} \times 100$$

$$\text{Conversia CO la CO}_2\% = 4/3 [\text{CO}] / [\text{CO}]^{\text{intrare reactor}} \times 100 \quad 29$$

unde: $[\text{NO}]^{\text{intrare reactor}} = 1,2\%$, $[\text{C}_3\text{H}_6]^{\text{intrare reactor}} = 0,5\%$ și $[\text{CO}]^{\text{intrare reactor}} = 0,3\%$

Selectivitatea a fost calculată ca: 31

$$S_{\text{N}_2}\% = \frac{[\text{N}_2]}{[\text{N}_2] + [\text{N}_2\text{O}]} \times 100 \quad (5) \quad 33$$

unde: $[\text{N}_2]$ și $[\text{N}_2\text{O}]$ sunt concentrațiile de N_2 și N_2O la ieșirea din reactor. 35

Tabel 37

Rezultatele testelor catalitice efectuate utilizând un amestec de reacție de:
1,2% NO + 0,5% C_3H_6 + 0,3% CO în aer, pe catalizatorul de oxizi micști de
 $\text{Cu-Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la diverse temperaturi 39

Test	Temperatura (°C)	Conversia $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2$ (%)	Conversia $\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CO}_2$ (%)	Conversia $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ (%)	SN_2 (%)
1	250	60	95	85	91
2	300	68	99	92	93
3	350	81	100	98	95
4	375	90	100	100	96
5	400	95	100	100	98

RO 125086 B1

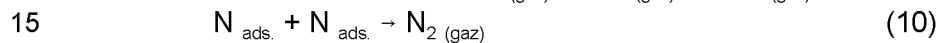
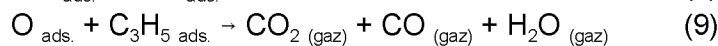
1 Concentrația de NO a fost efectuată cu un analizor de gaze de tip UNOR 5N3 NDIR.
2 Concentrația de N₂O la ieșirea din reactor a fost determinată cu un spectrofotometru
3 Specord 75IR.

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

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

8 Concentrațiile de N₂ și O₂ la ieșirea din reactor au fost determinate cu un cromatograf
9 de gaze Pye Unicam.

Mecanismul de desfășurare a procesului propus este:



RO 125086 B1

Revendicări

1

1. Catalizator de tip oxizi micști de Co-Cr, pentru reducerea oxizilor de azot, folosind ca agent reducător C_3H_6 depus pe suport de $\gamma-Al_2O_3$, **caracterizat prin aceea că** acesta cuprinde o soluție solidă a fazei spinelice de $CoCr_2O_4$ în Co_2O_3 , amestecată cu $AlCoCr$, în proporție de 2/4/2, are o suprafață specifică de 180...185 m/g și, în prezență de C_3H_6 , catalizează atât reacția de reducere a NO, cât și oxidarea CO la CO_2 .

7

2. Catalizator conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este obținut prin descompunerea termică a unui precursor complex sintetizat prin coprecipitarea unei soluții ce conține azotați de Co și Cr la un raport metalic Cu/Cr de 1:4, în prezența unei soluții de acid tartric și la un pH = 6, realizat cu soluție 0,1 molar de hidroxid de amoniu, urmată de calcinare la $650^\circ C$, timp de 6 h.

11



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