



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00460**

(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:
KR 20040061777

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI CATALIZATOR DE TIP
OXIZI MICȘTI DE Co ȘI Cr, PENTRU OXIDAREA TOTALĂ A
HIDROCARBURILOR AROMATICE MONONUCLEARE ȘI A
DERIVAȚILOR ACESTORA**



RO 125087 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unui catalizator de tip oxizi
micști de Co și Cr, depuși pe suport de $Al_2O_3 + SiO_2$, folosit pentru oxidarea totală a hidro-
3 carburilor aromatice mononucleare și la derivații acestora în scop de depoluare.

4 Hidrocarburile aromatice mononucleare și derivații acestora reprezintă agenți
5 importanți de poluare a mediului în zonele instalațiilor de producere a acestora (rafinării)
precum și a acelor care le utilizează (instalații de sinteză, fabrici de lacuri și vopsele, fabrici
7 de coloranți etc).

8 Oxidarea totală a acestor compuși organici în scopul depoluării mediilor industriale
9 prin cataliza eterogenă este deocamdată singura metodă aplicată cu succes pe scară largă
în lume. Utilizarea catalizatorilor pe bază de metale rare, pentru oxidarea acestora, se aplică
11 deja în instalațiile de depoluare de câteva decenii. Prețul ridicat al acestor tipuri de
catalizatori, precum și predispunerea lor la otrăvire (urme de S, As etc., care nu se pot
13 îndepărta total în procesul de rafinare a petrolului, produc o otrăvire ireversibilă a acestora,
prin blocarea centrilor activi) au determinat căutarea de alternative, una dintre acestea fiind
15 catalizatorii de tip oxizi micști, depuși pe suport.

16 Din brevetul **KR 20040061777**, este cunoscut un procedeu de obținere a unui
17 catalizator pentru îndepărtarea compușilor organici de tip compuși aromatici, esteri, ketone,
parafine etc., prin depunerea pe un suport de alumină, silice, sau pe un aluminosilicat, a 3
19 până la 35% oxid de Cr și Cu sau Co.

20 Având în vedere faptul că moleculele hidrocarburilor aromatice și ale derivaților
21 acestora sunt molecule mari (cu diverse catene laterale), iar suportul are în structura sa
micro și mezopori, reacția de oxidare totală a acestora ar depinde într-o bună măsură de
23 difuzia internă a reactanților în interiorul granulelor de catalizator. Dependența vitezei de
reacție de difuzia internă a reactanților în porii granulelor de catalizator este un fenomen
25 nedorit în acest tip de reacție, în care vitezele volumare ale reactanților sunt mari, iar
concentrația de hidrocarbură mică.

26 Prin urmare, problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în
evitarea formării de centri activi în profunzimea granulelor de suport.

27 Procedeu de obținere a unui catalizator de tip oxizi micști de Co și Cr rezolvă
28 problema menționată, prin impregnarea unui suport de alumină care conține 2...20% SiO_2 ,
31 fasonat sub formă de bile cu diametrul de 4...6 mm, cu o soluție apoasă a unui ligand de tip
acid organic prin evaporare la sec, urmată de impregnarea cu niște soluții de azotat de Cr
33 și Co, aflate luate în proporție de 1/4, coprecipitarea acestora la pH neutru cu o soluție de
hidroxid de amoniu, precursorul complex rezultat după impregnare fiind uscat la 90°C și apoi
35 calcinat la 650°C, timp de 6 h.

36 Astfel, după descompunerea termică a precursorului, se obține un catalizator cu
37 depunere în coajă, în care faza activă este o soluție solidă a oxidului mixt de $CoCr_2O_4$ cu
structura spinelică în Co_3O_4 , raportul dintre cei doi oxizi fiind de 1/3.

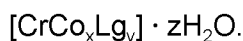
38 Avantajele procedurii conform invenției sunt următoarele:

39 - în porii granulelor de catalizator, se formează centri de aciditate, iar reacția de
41 coprecipitare se produce în stratul superficial al catalizatorului rezultat, ceea ce permite
reacția de oxidare totală a hidrocarburilor aromatice mononucleare și derivații acestora;

43 - permite impregnarea controlată a materialului activ pe suport.

44 Pentru a evita frânarea difuzională internă, se prepară un catalizator în care
45 materialul activ să fie depus pe suport în "coajă", evitând formarea de cenți activi în profun-
zimea granulelor de suport, așa zisul catalizator de tip "egg-shell".

47 Amestecul de oxizi din compoziția catalizatorului rezultat prin procedeul conform
invenției este obținut din precursorul complex al metalelor respective cu un ligand de tip acid
49 organic (Lg):



RO 125087 B1

Precursorul complex este sintetizat direct pe suport, prin coprecipitarea soluțiilor de azotați de Cr și Co, luate în raport de 1/4. Într-o primă fază, granulele de suport sunt impregnate cu soluția apoasă de ligand prin evaporare la sec. Apoi, suportul este impregnat cu soluția apoasă conținând amestecul de azotați de Co și Cr în proporția necesară formării precursorului complex, corectând pH-ul la valoare neutră, cu soluție de hidroxid de amoniu.

Prin adsorbția prealabilă a ligandului (un acid organic) în porii granulelor de catalizator, s-au format centri de aciditate, care constituie bariere energetice pentru pătrunderea amestecului de azotați în profunzimea suportului, iar reacția de coprecipitare se produce în stratul superficial al acestuia.

Operația de depunere pe suport s-a realizat cu ajutorul unui utilaj prevăzut cu o cuvă de inox înclinată la 60°, acționată de un motor cu turație variabilă, prevăzută cu manta de încălzire, raclor de omogenizare și un dispozitiv de suflare de aer cald pe gura de vizitare. Suportul de alumină este adecvat ca structură acestui tip de catalizator, iar adaosul de SiO₂ conferă acestuia o rezistență mecanică superioară. Acesta a fost folosit pentru impregnare, fasonat sub formă de bile cu diametrul 4...6 mm. Prin studii de microscopie electronică și termoreducere programată, s-a constatat că adaosul de până la 20% SiO₂ nu produce schimbări esențiale de structură a suportului de alumină, în schimb conduce la creșterea esențială a rezistenței mecanice.

După impregnare cu precursorul complex, probele au fost uscate la 90°C și apoi calcinate la 650°C într-un cuptor cu gradient de temperatură. Temperatura de calcinare a fost stabilită ca urmare a unui studiu termogravimetric, când s-a constatat că, la circa 500°C, pierderile de masă datorate eliminării apei și a reziduurilor organice cauzate de descompunerea termică a ligandului sunt încheiate. Pentru stabilizarea fazelor oxidice cristalizate s-a crescut temperatura la 650°C.

Prin XRD, XPS și EXAFS, s-a pus în evidență existența pe suport a unui amestec de faze oxidice, practic o soluție solidă a fazei cu structură spinelică - CoCr₂O₄ în Co₃O₄. Suprafața specifică a probelor de catalizator calcinate a fost de 170...180 m²/g. S-a obținut un catalizator cu o depunere a materialului în coajă (de tip "egg-shell") cu grosimea stratului de material activ de 1...1,5 mm (fig. 1).

După descompunerea termică a precursorului, rezultă un catalizator cu depunere în coajă, în care faza activă este o soluție solidă a oxidului mixt de CoCr₂O₄ cu structura spinelică în Co₃O₄, raportul dintre cei doi oxizi este de 1/3.

Această structură conferă cuplului de metale tranziționale Co-Cr o capacitate superioară de ionizare și transport al oxigenului către mediul de reacție, influențând în mod decisiv mecanismul de desfășurare a reacțiilor de oxidare totală a hidrocarburilor aromatice mononucleare.

Catalizatorii astfel preparați au fost testați în reacția de oxidare totală a benzenului, toluenului, etilbenzenului și izopropilbenzenului, într-o instalație de laborator prevăzută cu reactor cu flux continuu, iar amestecul de reacție, precum și produșii de reacție au fost analizate cromatografic. S-au efectuat teste utilizând diverse concentrații de hidrocarbură în aer (variind în intervalul (500...2500 ppm) și diverse viteze volumare (5000...20000 h⁻¹), obținându-se conversii maxime la temperaturi cuprinse în intervalul 280...400°C.

În fig. 2 și 3 sunt prezentate două exemple de reprezentări ale conversiei oxidării totale a hidrocarburilor aromatice benzen, toluen, etilbenzen, izopropilbenzen, la o concentrație de hidrocarbură în aer de 1000 ppm și două viteze volumare ale amestecului de reacție. Reprezentările conversiei în funcție de temperatură, pentru celelalte teste, sunt similare. Se constată o creștere a activității catalizatorului cu creșterea timpilor de contact dintre amestecul de reactanți pe de o parte, cât și cu creșterea temperaturii, pe de altă parte.

RO 125087 B1

- 1 În ceea ce privește seria de hidrocarburi oxidate, se observă că activitatea catalizatorului
crește cu creșterea masei moleculare a hidrocarburii. Explicația este aceea că hidrocarburi
3 cu masa moleculară mai mare decât benzenul posedă catene laterale care labilizează
legăturile nucleului benzenic, facilitând ruperea acestuia, urmată de oxidarea totală a
5 fragmentelor rezultate. Cu cât catena laterală este mai ramificată, cu atât influența asupra
nucleului benzenic este mai mare. Alura curbelor conversiei în funcție de temperatură este
7 caracteristica reacțiilor puternic exoterme cu regim de lucru, variind de la cel preponderent
cINETIC pentru temperaturi scăzute la cel preponderent difuzional, pentru temperaturi ridicate.
- 9 Catalizatorul obținut conține un amestec de oxizi cu un grad mare de dispersabilitate,
de tip "egg-shell", în care cuplul de metale tranzitionale Co-Cr asigură schimbul de oxigen
11 dintre amestecul de reacție și cel din rețeaua acestuia, conducând la realizarea oxidării totale
a hidrocarburilor aromatice mononucleare și a derivaților acestora prin proces redox.
- 13 Acesta are o activitate superioară în procesul de oxidare totală a hidrocarburilor
aromatice mononucleare și a derivaților acestora, prin proces redox și produce modificări ale
15 mecanismului reacțiilor de oxidare totală a hidrocarburilor aromatice mononucleare și a
derivaților acestora.

RO 125087 B1

Revendicări

1. Procedeu de obținere a unui catalizator de tip oxizi micști de Co și Cr, depuși pe suport, **caracterizat prin aceea că** acesta constă în impregnarea unui suport de alumină care conține 2...20% SiO_2 , fasonat sub formă de bile cu diametrul de 4...6 mm, cu o soluție apoasă, a unui ligand de tip acid organic prin evaporare la sec, urmată de impregnarea cu niște soluții de azotat de Cr și Co, luate în proporție de 1/4, coprecipitarea acestora la pH neutru, reglat cu o soluție de hidroxid de amoniu, precursorul complex rezultat fiind uscat la 90°C și apoi calcinat la 650°C , timp de 6 h. 3 5 7 9
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, după descompunerea termică a precursorului, se obține un catalizator cu depunere în coajă, în care faza activă este o soluție solidă a oxidului mixt de CoCr_2O_4 cu structura spinelică în Co_3O_4 , raportul dintre cei doi oxizi fiind de 1/3. 11 13

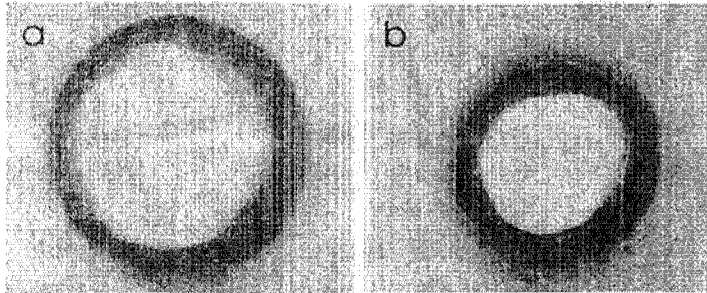


Fig. 1

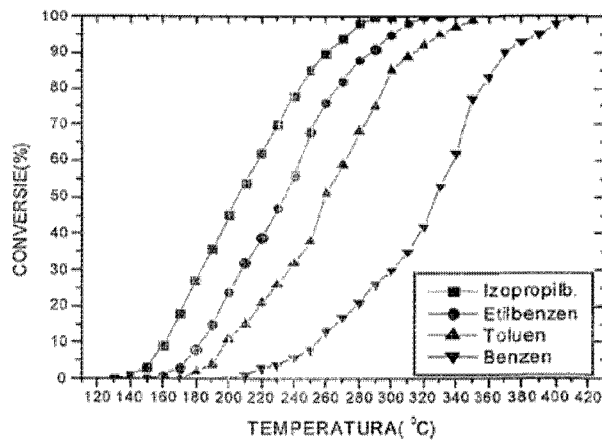


Fig. 2

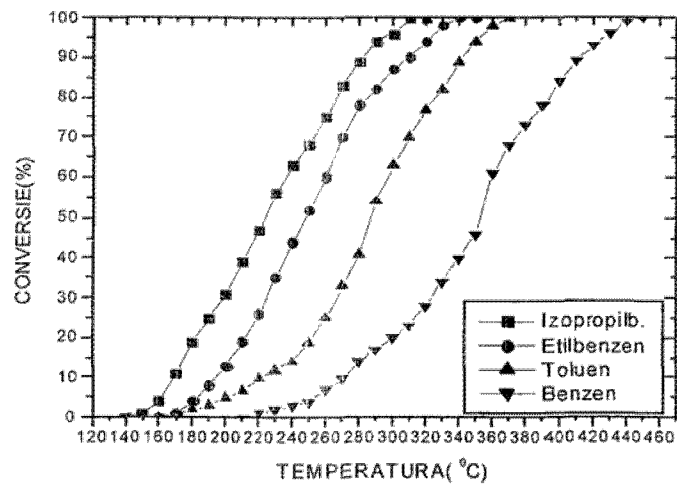


Fig. 3

