



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00459**

(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 (A)

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI CATALIZATOR DE TIP
OXIZI MICȘTI DE Cu ȘI Cr, PENTRU OXIDAREA TOTALĂ A
REZIDUURILOR ORGANICE VOLATILE**



RO 125088 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unui catalizator de tip oxizi
micști de Cu-Cr, depuși pe suport de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, pentru oxidarea totală a reziduurilor
3 organice volatile.

5 Oxidarea totală a compușilor organici volatili, cu scopul de a depolua mediile
industriale, este o problemă prioritară și permanentă.

7 Utilizarea catalizatorilor pe bază de metale rare, pentru oxidarea reziduurilor organice
volatile prin cataliza heterogenă, a reprezentat un succes. Prețul ridicat al acestor tipuri de
catalizatori, precum și predispunerea lor la otrăvire (urme de S, As etc. produc o otrăvire
9 ireversibilă a acestora prin blocarea centrilor activi) au determinat căutarea de alternative,
una dintre acestea fiind catalizatorii de tip oxizi micști depuși pe suport.

11 Din brevetul **KR 20040061777 A**, este cunoscut un procedeu de obținere a unui
catalizator pentru îndepărtarea VOC, prin depunerea pe un suport de alumină, silice, sau pe
13 un aluminosilicat, a 3 până la 35% oxid de Cr și Cu sau Co.

15 Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve prezenta invenție, constă în
asigurarea unei mobilități optime a oxigenului din rețeaua cristalină a catalizatorului.

17 Procedeu de obținere a unui catalizator de tip oxizi micști de Cu-Cr, conform
invenției, rezolvă problema menționată, prin coprecipitarea unor soluții de azotați de Cu și
Co, împreună cu soluția unui ligand de tip acid organic, urmată de extracția precipitatului
19 obținut, într-un amestec 1:1 de alcool etilic și hidroxid de amoniu, uscare la 100°C , solubili-
zarea precipitatului astfel rezultat în apă și depunerea sa, prin impregnare la sec, pe un
21 suport de Al_2O_3 , fasonat sub formă de bile cu diametrul de 3...5 mm și conținând un adaos
de 2...20% SiO_2 , urmată de uscare la 90°C și calcinare la 650°C , timp de 6 h.

23 Catalizatorul rezultat conține CuO și spinelii CuCr_2O_4 și $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, într-un raport 2:5:1.

25 Procedeu de oxidare totală a reziduurilor organice volatile utilizează catalizatorul
rezultat din procedeu de obținere a unui catalizator de tip oxizi micști de Cu-Cr, conform
invenției, în amestecul de reacție introducându-se $12...14 \text{ g/m}^3$ ozon, pentru modificarea
27 rețelei cristaline a catalizatorului.

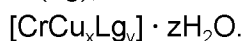
29 Prin procedeu de obținere a unui catalizator de tip oxizi micști de Cu-Cr, conform
invenției, se obține un amestec de oxizi cu un grad mare de dispersabilitate, ponderile
oxidului simplu (CuO) și ale celor cu structură spinelică (CuCr_2O_4 , $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) asigurând o
31 mobilitate optimă a oxigenului din rețeaua cristalină. Catalizatorul rezultat conține CuO și
spinelii CuCr_2O_4 și $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, în raport de 2:5:1, raport care asigură o mobilitate optimă a
33 oxigenului din rețeaua cristalină și facilitează schimbul de oxigen molecular între amestecul
de reacție și oxigenul molecular ionizat, aflat pe suprafața catalizatorului.

35 În catalizatorul rezultat, cuplul de metale tranziționale Cu-Cr asigură schimbul de
oxigen dintre amestecul de reacție și cel din rețeaua acestuia, conducând la realizarea
37 oxidării totale a reziduurilor organice, prin procese redox.

39 Adăugarea de până la 20% SiO_2 la prepararea suportului nu afectează semnificativ
structura acestuia și implicit gradul de dispersie și interacțiile dintre acesta și faza activă
(amestecul de oxizi de Cu-Cr).

41 Prin introducerea de $12...14 \text{ g/m}^3$ ozon în amestecul de reacție, se produc modificări
în rețeaua cristalină a catalizatorului, cu rezultate benefice în procesul de oxidare totală a
43 reziduurilor organice volatile.

45 Amestecul de oxizi pe care îi conține catalizatorul obținut prin procedeu având
etapele mai sus menționate, a fost obținut dintr-un precursor complex al metalelor respective
cu un ligand de tip acid organic (Lg), acesta având formula:



RO 125088 B1

Precursorul complex la rândul său a fost obținut prin coprecipitarea soluțiilor de azotați de Cu și Co, împreună cu soluția de ligand, urmată de extracția precipitatului într-un amestec de alcool etilic și hidroxid de amoniu, aflate în raport de 1:1. 1
3

După uscare la 100°C, precipitatul este solubilizat în apă și depus pe suportul de Al₂O₃ + SiO₂ prin impregnare la sec. 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. 5
7

Suportul de alumină este adecvat ca structură acestui tip de catalizator, iar adaosul de SiO₂, în proporție de 2...20%, conferă acestuia o rezistență mecanică superioară. Suportul folosit pentru impregnare a fost fasonat sub formă de bile cu diametrul de 3...5 mm. Prin studii de microscopie electronică și termoreducere programată, s-a constatat că adaosul de până la 20% SiO₂ nu produce schimbări esențiale în structura suportului de alumină, în schimb, conduce la creșterea esențială a rezistenței mecanice a bilelor de suport. 9
11
13

După impregnare cu precursorul complex, probele au fost uscate la 90°C și apoi calcinate la 650°C, timp de 6 h, într-un cuptor cu gradient de temperatură. Temperatura de calcinare a fost stabilită ca urmare a unui studiu termogravimetric. S-a constatat că la o temperatură de aproximativ 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. 15
17
19

Prin XRD, XPS și EXAFS, s-a pus în evidență existența pe suport a unui amestec de faze oxidice: CuO și spinelii CuCr₂O₄, precum și Cu₂Cr₂O₄. Suprafața specifică a probelor de catalizator calcinate a fost de 175...190 m²/g. 21
23

Catalizatorii astfel preparați au fost testați în reacția de oxidare totală a CO, etilacetat, acetonă și meti-etil-cetonă. S-au efectuat teste, utilizând diverse concentrații de substanță organică în aer (variind în intervalul 300...1000 ppm) și diverse viteze volumare (10000 ... 20000 h⁻¹), obținându-se conversii maxime la temperaturi cuprinse în intervalul 250...350°C pentru etilacetat și CO (fig. 1) și între 200 și 250°C pentru acetonă și meti-etil-cetonă (fig. 2). Introducerea de cantități mici de ozon (12...14 g/m³ aer) în amestecul de reacție conduce la scăderi semnificative a temperaturii de oxidare a reziduurilor organice volatile (cu până la 50...150°C). Aceasta se explică prin faptul că pe suprafața catalizatorului, ozonul se descompune conform reacției: 25
27
29
31



Oxigenul atomic rezultat la descompunerea ozonului activează oxigenul molecular, conducând la specii O₂⁻ active în procesul de oxidare totală a materiilor organice volatile. 35

De asemenea, introducerea unei cantități bine controlate de ozon în amestecul de reacție conduce la modificarea rețelei cristaline a acestuia. 37

RO 125088 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a unui catalizator de tip oxizi micști de Cu și Cr, pentru oxidarea totală a reziduurilor organice volatile, prin descompunerea termică a unui precursor complex, **caracterizat prin aceea că** acesta constă în coprecipitarea unor soluții de azotați de Cu și Co, împreună cu soluția unui ligand de tip acid organic, urmată de extracția precipitatului astfel obținut într-un amestec 1:1 de alcool etilic și hidroxid de amoniu, uscare la 100°C, solubilizarea precipitatului în apă și depunerea sa, prin impregnare la sec, pe un suport de Al₂O₃, fasonat sub formă de bile cu diametrul 3...5 mm și conținând un adaos de 2...20% SiO₂, urmată de uscare la 90°C și calcinare la 650°C, timp de 6 h.

5

7

9

11

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, catalizatorul rezultat conține CuO și spinelii CuCr₂O₄ și Cu₂Cr₂O₄, într-un raport de 2:5:1.

13

15

3. Procedeu de oxidare totală a reziduurilor organice volatile, utilizând catalizatorul rezultat din procedeul conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, la activarea continuă a catalizatorului, în amestecul de reacție se introduc 12...14 g ozon/m³ aer.

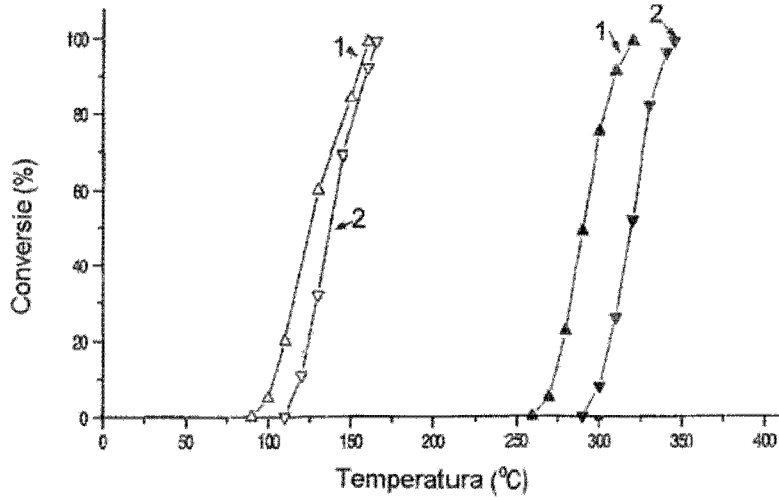


Fig. 1

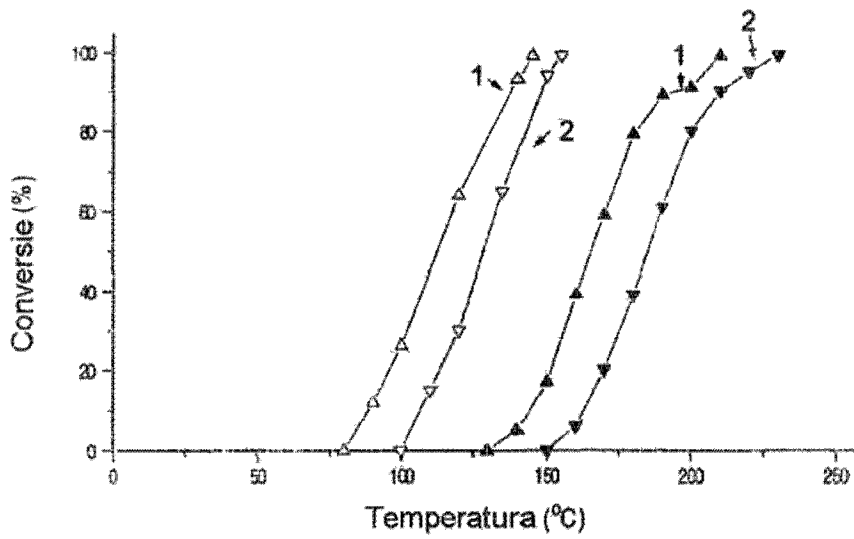


Fig. 2

