



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00463**

(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:
US 6294498 (B1)

(54) **PROCEDEU DE PROTEJARE A GRANULELOR DE
CATALIZATORI FAȚĂ DE FENOMENUL DE DESPRĂFUIRE**



RO 125089 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de protejare a granulelor de catalizatori
față de fenomenul de desprăfuire, întâlnit la operația de încărcare a acestuia în reactor.

3 Reactoarele industriale utilizate în procesele chimice sunt în general multitubulare,
un tub având lungimea de câțiva metri, în funcție de natura procesului și capacitatea de
5 producție.

Catalizatorii utilizați în procesele care decurg prin cataliză eterogenă sunt în general
7 constituiți dintr-un material ales dintre suport de tip oxid (γ - Al_2O_3 , SiO_2 , alumo-silice, TiO_2 ,
zeoliți, perovskiți etc.), materiale ceramice, cărbune activ, polimeri etc. Pe acestea se depun
9 materiale așa zise active în anumite procese chimice, prin diverse operații: impregnare din
soluție, impregnare la sec cu suspensii de diverse precipitate, drajeificare, schimbători de
11 ioni etc. De cele mai multe ori, suportul are rolul de a asigura o suprafață specifică adecvată
procesului și respectiv o dispersie optimă a centrilor activi ai catalizatorului, care să determine
13 desfășurarea reacțiilor catalitice prin mecanismele propuse. Materialul suport al catalizatorilor
este fasonat în extrudate, bile, pastile cilindri etc., de diverse dimensiuni. Porozitatea acestor
15 materiale variază de la nanopori la macropori, iar duritatea, de asemenea, variază în limite
foarte largi. De asemenea, materialul activ, în funcție de natura lui și de scopul urmărit, poate
17 să fie distribuit fie adânc în pori, fie preponderent pe suprafața exterioară a suportului, iar
interacțiile dintre acesta și suport pot fi puternice, medii sau slabe.

19 Catalizatorii proaspăt preparați, uscați și calcinați sunt predispuși mai mult sau mai
puțin la desprăfuiri, atunci când sunt supuși la șocuri mecanice. La operația de încărcare în
21 reactor, granulele de catalizator sunt supuse la șocuri mecanice prin căderea lor în interiorul
tuburilor de la câțiva metri înălțime. Desprinderea unor particule de material activ de pe
23 suport sau spargerea unor granule conduce la pierderea de centri activi ai catalizatorului și
la frânări difuzionale externe și interne, datorită împiedicării curgerii hidrodinamice a
25 amestecului de reactanți și a produșilor de reacție din tubul catalitic.

Din literatura de specialitate (brevetul **US 6294498 B1**), este cunoscut un procedeu
27 de protejare unui catalizator care conține diferite elemente active de tip CoMo, NiMo sau
NiW, depuse pe suport, prin acoperirea sa cu o serie de materiale de acoperire adecvate,
29 unul din acestea putând fi poliacetatul de vinil, prezent în procent de până la 30% în raport
cu masa catalizatorului; depunerea materialului de protecție se poate face prin atomizare sau
31 dispersare pe suprafața catalizatorului, sub agitare continuă, la o temperatură situată
deasupra punctului de fierbere a solventului.

33 Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în înlăturarea totală
a fenomenului de desprăfuire a granulelor de catalizator, fără să producă modificări
35 structurale sau de compoziție a acestuia.

Procedeul de protejare a granulelor de catalizatori față de fenomenul de desprăfuire,
37 conform invenției, înlătură neajunsurile procedeelelor cunoscute până în prezent, prin acope-
rirea granulelor de catalizator cu o soluție apoasă de poliacetat de vinil 1 molar, într-o canti-
39 tate reprezentând 8...10% din masa catalizatorului, aplicată prin pulverizare în mai multe
reprize peste masa de catalizator poziționată la un unghi de 60° , încălzită la o temperatură
41 de $40\text{...}50^\circ\text{C}$ și aflată în mișcare de rotație cu o viteză de 10...15 rot/min, urmată de
insuflarea de aer cald până la atingerea unei temperaturi de $90\text{...}100^\circ\text{C}$, cu menținerea
43 mișcării de rotație a masei de catalizator, timp de 20...30 min.

Pelicula protectoare se îndepărtează în procesul de activare a catalizatorului, prin
45 descompunere termică totală în CO_2 și H_2O , fără producerea de reziduuri solide care să
înfunde porii catalizatorului.

47 Pentru realizarea peliculei de protecție a catalizatorului, conform procedeelelor prezentei
invenții, s-a utilizat o soluție apoasă de poliacetat de vinil, având concentrația 1 molar.
49 Catalizatorul selecționat are un grad important de desprăfuire, fiind preparat prin depunerea
pe un suport natural de piatră ponce (rocă vulcanică exploatată în zona Turda-Cluj) a unui
51 material activ multicomponent cu conținut majoritar de V_2O_5 promotat cu Fe, Mn și K, utilizat

RO 125089 B1

la oxidarea parțială a antracenui la antrachinonă și la obținerea anhidridei ftalice și maleice.	1
Suportul natural de piatră ponce este unul cu pondere mare de macropori, cu o rezistență mecanică redusă. Depunerea materialului activ obținut prin coprecipitare s-a realizat printr-o operație de drajeificare. Textura catalizatorului este una adecvată tipului de catalizator, dar rezistența mecanică scăzută pe de o parte, și probabilitatea destul de mare de desprindere a unor nuclee de material activ, conduc la desprăfuirea catalizatorului la operația de încărcare în reactorul tubular. Astfel prin încărcarea unui tub de 4 m lungime și $\phi = 30$ mm, așezat în poziție verticală, reprezentând reactorul unei instalații pilot productiv, având aceleași dimensiuni cu un tub al reactorului multitubular industrial pentru procesul de obținere a antrachinonei, s-a constatat o pierdere de masă de 1...1,3%.	3 5 7
Pentru realizarea peliculei de protecție, catalizatorul a fost introdus în cuva unui utilaj (drajeificator) prevăzut cu o cuvă inoxidabilă, cu înclinare la un unghi de 60° , acționată de un motor cu turație variabilă, prevăzută cu manta de încălzire, raclor pentru omogenizare, și instalație de suflare de aer cald pe gura de vizitare a cuvei. Catalizatorul proaspăt preparat, uscat și calcinat se introduce în incinta drajeificatorului și în timp ce aceasta se rotește (cu 10...15 rot/min), se pulverizează cu soluția apoasă de poliacetat de vinil, cu un dispozitiv de dispersare, în mai multe reprize. În interiorul incintei trebuie să existe o temperatură de $40...50^\circ\text{C}$. După terminarea operației de spreiere a catalizatorului, se suflă aer cald prin gura de vizitare a cuvei, astfel încât temperatura să ajungă la $90...100^\circ\text{C}$, continuând rotirea cuvei timp de 20...30 min. Astfel, granulele de catalizator sunt acoperite cu o peliculă fină, dar rezistentă, de poliacetat de vinil, reprezentând 8...10% din masa catalizatorului.	9 11 13 15 17 19
Película realizată înlătură total fenomenul de desprăfuire a granulelor de catalizator, fără să producă modificări structurale sau de compoziție a acestuia.	21
După încărcarea în reactor, pelicula polimerică este distrusă prin ardere în procesul de activare a catalizatorilor prin încălzire în curent de aer timp de câteva ore, proces ce precede utilizarea acestora în diverse reacții. Prin ardere, pelicula se transformă în totalitate în CO_2 și H_2O , care sunt eliminate în atmosferă.	23 25 27
Printr-un studiu termogravimetric, s-a constatat că pelicula de poliacetat de vinil se descompune total în CO_2 și H_2O , la temperaturi de până la 400°C , nerezultând reziduuri solide care să înfundă sau să cocseze porii catalizatorului.	29 31

RO 125089 B1

Revendicări

1

3

5

7

9

11

1. Procedeu de protejare a granulelor de catalizator față de fenomenul de desprăfuire a acestuia în timpul operației de încărcare în reactor, prin acoperire cu o peliculă de poliacetat de vinil, sub omogenizare, **caracterizat prin aceea că** acesta constă în acoperirea granulelor de catalizator cu o soluție apoasă de poliacetat de vinil 1 molar, într-o cantitate reprezentând 8...10% din masa catalizatorului, aplicată prin pulverizare în mai multe reprize peste masa de catalizator poziționată la un unghi de 60°, încălzită la o temperatură de 40...50°C și aflată în mișcare de rotație cu o viteză de 10...15 rot/min, urmată de insuflarea de aer cald până la atingerea unei temperaturi de 90...100°C, cu menținerea mișcării de rotație a masei de catalizator, timp de 20...30 min.

13

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** pelicula protectoare se îndepărtează în procesul de activare a catalizatorului, prin descompunere termică totală în CO₂ și H₂O, fără producerea de reziduuri solide care să înfundă porii catalizatorului.



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