



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00925**

(22) Data de depozit: **27/11/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27/04/2018** BOPI nr. **4/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/05/2016** BOPI nr. **5/2016**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA TEHNICĂ - IFT IAȘI,**  
*BD. MANGERON NR. 47, IAȘI, IS, RO*

(72) Inventatori:  
• **DOROFTEI CORNELIU,**  
*BD. NICOLAE IORGA BL.G4, SC.B, ET.1,  
AP.53, IAȘI, IS, RO;*  
• **REZLESCU NICOLAE, STR RALET NR.3**  
*ET.3 AP.8, IAȘI, IS, RO;*

• **REZLESCU ELENA, STR.RALET NR.3,**  
*AP.8, IAȘI, IS, RO;*  
• **POPA PAUL DORIN, STR. HAN TĂȚAR**  
*NR. 6, BL. 361, SC. B, ET.7, AP. 21, IAȘI, IS,*  
*RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 121300 (B1); M. HARUTA,**  
**"WHEN GOLD IS NOT NOBLE:**  
**CATALYSIS BY NANOPARTICLES",**  
**THE CHEMICAL RECORD, VOL. 3,**  
**PP. 75-87, 2003**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A CATALIZATORILOR  
DIN COMPUȘI OXIDICI NANOSTRUCTURAȚI  
PE SUPORT CERAMIC**



# RO 131099 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de preparare a unor compuși oxidici nanostructurați  
pe suport ceramic, destinați realizării de catalizatori. Invenția urmărește rezolvarea problemei  
3           sintezei pe suport ceramic poroși, a unor catalizatori oxidici complecși: ferite, perovskiți, granați  
etc., cu compoziție bine determinată, cu structură submicronică, uniformă, controlabilă și cu arie  
5           specifică mare.

7           Cataliza eterogenă (cu catalizator solid) este un fenomen de suprafață, caracterizat prin  
aceea că o reacție chimică între reactanți lichizi sau gazoși are loc cu participarea centrilor activi  
de pe suprafața catalizatorului, prin adsorbția reactanților și desorbția produșilor reacției. O  
9           suprafață specifică mare a catalizatorului asigură o viteză de reacție mai mare, și o mai bună  
rezistență la dezactivare (pierderea de centri activi prin adsorbția unor elemente sau compuși  
11          chimici dăunători). Un catalizator solid se compune dintr-un suport ceramic sau metalic pe care  
se depune substanța activă. Suportul ceramic poate avea o arie specifică mai mare decât a  
13          suportului metalic, are o mai mare stabilitate termică și chimică, și asigură o mai bună aderență  
a substanței active.

15          Este cunoscut, din brevetul **RO 121300 (B1)**, un procedeu de obținere a pulberilor de  
ferită prin precipitare, pentru realizarea unui amestec de oxizi metalici cu structură nanometrică.

17          De asemenea, se cunoaște, din articolul **M. Haruta, "When Gold is not noble-  
Catalysis by nanoparticles", The Chemical Record, vol. 3, Issue 2, pp. 75-87**, un procedeu  
19          de depunere particulelor de aur cu diametre mai mici de 10 nm pe oxizi metalici sau carbon  
activat, aurul devenind activ, în special la temperaturi scăzute pentru multe reacții, performanța  
21          catalitică a aurului fiind definită de trei factori majori - structura de contact, selecția suportului  
și dimensiunea particulelor.

23          Se cunoaște procedeul de realizare a catalizatorilor metalici pe suport ceramic.  
Substanța activă este unul sau mai multe metale nobile: Pt, Pd, Rh, Ir, Au, Ag etc., depuse sub  
25          formă de strat subțire pe suprafața suportului, prin calcinarea acestui suport după ce a fost  
îmbibat cu o soluție de săruri solubile ale metalelor nobile.

27          Se mai cunoaște procedeul de realizare a catalizatorilor pe suport ceramic, în care  
substanța activă este unul sau mai mulți oxizi: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> etc.,  
29          depuși sub formă de strat subțire, prin aceeași metodă, formarea oxizilor având loc în timpul  
calcinării.

31          Procedeele descrise prezintă unele dezavantaje:

33          - straturile de substanță activă sunt foarte subțiri și se pot evapora în cazul tratamentelor  
termice de durată sau repetate;

35          - aria specifică a straturilor depuse nu o depășește pe cea a suportului ceramic;

37          - diversitatea substanțelor active, în special a metalelor, este limitată.

39          Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de compuși oxidici  
nanostructurați pe suport ceramic, cu o stabilitate chimică și termică bună, cu o suprafață  
41          specifică mare, destinate realizării de catalizatori.

43          Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeele prezentate mai sus, și  
cuprinde următoarele operații:

45          - se dizolvă într-un volum de apă cantitățile necesare din săruri solubile ale metalelor  
ce participă la formarea compusului oxidic, și se omogenizează soluția. Sărurile utilizate sunt  
47          azotați, cloruri, carbonați, acetati, în general săruri ale acizilor ale căror săruri de amoniu sunt  
volatile la temperatura de sinteză a compusului. Soluția are concentrația masică între 2% și  
49          10% metale în soluție;

47          - soluția astfel obținută se amestecă apoi cu o cantitate egală de soluție de alcool  
polivinilic (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>, polimer ce formează cu apa soluții coloidale, cu concentrația masică între  
2% și 10%, iar amestecul se omogenizează. Concentrația metalelor și a coloidului determină  
49          grosimea stratului de compus oxidic;

# RO 131099 B1

- suportul ceramic poros, monolitic sau granulat, se îmbibă cu amestecul de soluții preparat ca mai sus, se scurge și se usucă. Pe suprafața suportului se formează un strat de gel uscat; 1 3
- suportul astfel pregătit se îmbibă la rece cu o soluție de hidroxid de amoniu cu concentrația între 1% și 10%. Apa și hidroxidul de amoniu pătrund în gel fără să-l dizolve, reacționează cu sărurile, precipită un amestec intim de hidroxizi ai metalelor, și formează săruri de amoniu solubile în apă. În cazul azotaților are loc reacția: 5 7
- $$\text{Me}(\text{NO}_3)_n + n \cdot \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_n + n \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$$
- în care Me reprezintă un ion metalic de valență n. În mod asemănător decurge și reacția celorlalte săruri metalice cu hidroxidul de amoniu. Deoarece coprecipitarea are loc în mediu coloidal, nu se produce fenomenul de floculare, iar amestecul de hidroxizi este mult mai omogen decât în cazul coprecipitării în apă. După uscare se obține un gel solid, ce conține un amestec intim de hidroxizi metalici și săruri de amoniu în alcool polivinilic; 9 11 13
- suportul ceramic este tratat termic în aer cu temperatură crescătoare până la temperatura prevăzută, și se menține la această temperatură timpul necesar formării compusului oxidic cu structura necesară. În timpul tratamentului, sărurile de amoniu rezultate în urma precipitării se evaporă, hidroxizii pierd apa și se transformă în oxizi, iar oxizii reacționează între ei, formând compusul oxidic. Alcoolul polivinilic arde complet în prezența oxigenului din aer. Au loc următoarele reacții chimice: 15 17 19
- deshidratarea hidroxizilor:  $2\text{Me}(\text{OH})_n \rightarrow 2\text{MeO}_{n/2} + n\text{H}_2\text{O}$
- formarea compusului:  $x\text{AO}_{m/2} + y\text{BO}_{n/2} + z\text{CO}_{p/2} \rightarrow \text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{O}_{x+y+z}$  21
- în care m, n și p sunt valențele ionilor metalici A, B și C.
- Gazele ce se degajă în timpul tratamentului lasă canale și pori deschiși în masa materialului oxidic, mărindu-i mult aria specifică. Temperatura și durata tratamentului determină și dimensiunea monocristalelor. 23 25
- În continuare se prezintă un exemplu de aplicare a invenției la prepararea unui catalizator de combustie la temperatură moderată a vaporilor de acetonă diluați în aer. Substanța activă este un perovskit simplu, manganitul de fier  $\text{FeMnO}_3$ , iar suportul ceramic poros este mullit (silicat de aluminiu poros, natural sau sintetic) granulat. Cu acest catalizator combustia vaporilor diluați de acetonă are loc la temperatura de 250...300°C. Se procedează după cum urmează: 27 29 31
- în 1000 ml de apă distilată se dizolvă mai întâi 304 g de azotat feric ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), apoi 251 g de azotat de mangan ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Soluția se omogenizează prin agitare mecanică timp de 5 min; 33
- în 1000 ml de apă se introduc 50 g de alcool polivinilic ( $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ ) și 50 cm<sup>3</sup> de alcool etilic. După o înmuiere de 2 h, amestecul se încălzește la 80...90°C și se agită mecanic până la dizolvarea completă. Soluția astfel preparată se răcește și se filtrează; 35 37
- se amestecă cele două soluții și se omogenizează prin agitare mecanică minimum 10 min; 39
- în soluția omogenizată se scufundă și se agită granulele de mullit;
- se scurge lichidul din granule, apoi acestea se usucă complet în curent de aer cald; 41
- granulele uscate se scufundă pentru 10 min într-o soluție rece de hidroxid de amoniu cu concentrația de 5%; 43
- se scurge lichidul din granule, apoi acestea se usucă complet în curent de aer cald;
- materialul obținut se încălzește lent în cuptor până la 600°C, apoi se calcinează timp de 5 h la temperatura de 1000°C. Pe suprafața porilor mullitului se formează o fază pură de perovskit foarte poros, zeci de m<sup>2</sup>/g, cu monocristale de circa 100 nm lipite parțial între ele. 45 47

# RO 131099 B1

- 1 Această reacție în fază solidă este posibilă datorită omogenității deosebite a amestecului de  
hidroxizi precipitați în mediu coloidal. Porozitatea mare a mullitului, la care se adaugă  
3 porozitatea mare a perovskitului, asigură o suprafață de reacție deosebit de mare a  
catalizatorului;
- 5 - dacă este necesar un strat și mai gros de perovskit, se repetă operațiile de mai sus,  
începând cu scufundarea în soluția de săruri și alcool polivinilic.
- 7 Procedul conform invenției prezintă următoarele avantaje:
- 9 - pot fi preparați compuși oxidici de o mare diversitate, cu substituții și dopări de orice  
fel;
- 11 - compoziția elementară a produsului obținut este garantată de faptul că în cursul  
operațiilor de preparare se elimină numai componente volatile, nu și compuși metalici;
- 13 - coprecipitarea în mediu coloidal permite obținerea unui amestec de hidroxizi metalici  
cu structură nanometrică și cu omogenitate la scară micronică, condiții necesare pentru o  
formare ușoară a compusului oxidic;
- 15 - compușii oxidici rezultă cu o arie specifică mult mai mare decât cea a suportului;
- 17 - compușii oxidici au o mare stabilitate chimică și termică, mai mare decât a oxizilor;
- 17 - un catalizator dezactivat în timp poate fi reactivat de mai multe ori printr-un nou  
tratament termic;
- 19 - procedeul este economic: nu necesită folosirea metalelor nobile, iar materiile prime  
sunt accesibile.

1. Procedeu de obținere a catalizatorilor din compuși oxidici nanostructurați pe suport ceramic, prin coprecipitare și tratament termic al coprecipitatului, **caracterizat prin aceea că** se obține un amestec omogen de hidroxizi metalici, prin coprecipitarea acestora din săruri ale metalelor componente, cu hidroxid de amoniu, într-un mediu coloidal de alcool polivinilic depus pe suprafața suportului, gelul solid obținut după uscare este tratat termic, pentru a se forma oxizii și, ulterior, compusul oxidic. 3 5 7
2. Procedeu de obținere a catalizatorilor din compuși oxidici pe suport ceramic, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se obține un compus oxidic complex, de tipul:  $x\text{AO}_{m/2} + y\text{BO}_{n/2} + z\text{CO}_{p/2} \rightarrow \text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{O}_{x+y+z}$ , în care m, n, p sunt valențele ionilor metalici A, B și C, stabil și cu structură poroasă. 9 11

