



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00925

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

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

(71) Solicitant:
• 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

(54) PROCEDU DE REALIZARE A CATALIZATORILOR OXIDICI
PE SUPORT CERAMIC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a catalizatorilor oxidici pe suport ceramic. Procedeu conform invenției constă în coprecipitarea hidroxizilor metalelor componente, prin reacția între sărurile metalice și hidroxid de amoniu, într-un mediu coloidal de alcool

polivinilic depus pe suportul ceramic, deshidratarea termică a hidroxizilor, și sinteza compusului oxidic prin tratament termic.

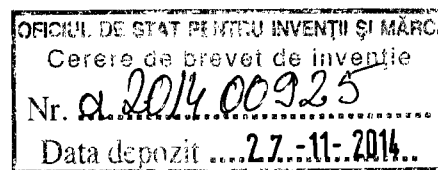
Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



PROCEDEU DE REALIZARE A CATALIZATORILOR OXIDICI PE SUPORT CERAMIC

DESCRIERE



Invenția se referă la un procedeu de preparare a unor compuși oxidici nanostructurați pe suport ceramic destinați realizării de catalizatori. Invenția urmărește rezolvarea problemei 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 specifică mare.

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 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 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 suportului metalic, are o mai mare stabilitate termică și chimică și asigură o mai bună aderență a substanței active.

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 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.

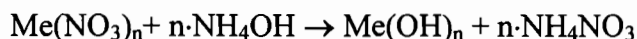
Se mai cunoaște procedeul de realizare a catalizatorilor pe suport ceramic în care substanța activă este unul sau mai mulți oxizi: Fe_2O_3 , CuO , V_2O_5 , Cr_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , MnO_2 , etc. depuși sub formă de strat subțire prin aceeași metodă, formarea oxizilor având loc în timpul calcinării.

Procedeele descrise prezintă unele dezavantaje:

- straturile de substanță activă sunt foarte subțiri și se pot evapora în cazul tratamentelor termice de durată sau repetate [1];
- aria specifică a straturilor depuse nu o depășește pe cea a suportului ceramic;
- diversitatea substanțelor active, în special a metalelor, este limitată;

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

- 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 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 10% metale în soluție;
- soluția astfel obținută se amestecă cu o cantitate egală de soluție de alcool polivinilic $(C_2H_5OH)_n$, polimer ce formează cu apa soluții coloidale, cu concentrația masică între 2% și 10%, iar amestecul se omogenizează. Concentrația metalelor și a coloidului determină grosimea stratului de compus oxidic;
- 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;
- 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:



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 floclare, iar amestecul de hidroxizi este mult mai omogen decât în cazul coprecipitării în apă [2]. După uscare se obține un gel solid ce conține un amestec intim de hidroxizi metalici și săruri de amoniu în alcool polivinilic;

- 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:

- deshidratarea hidroxizilor: $2Me(OH)_n \rightarrow 2MeO_{n/2} + nH_2O$
- formarea compusului: $xAO_{m/2} + yBO_{n/2} + zCO_{p/2} \rightarrow A_xB_yC_zO_{x+y+z}$

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.

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 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 $250 \div 300^\circ\text{C}$ [3]. Se procedează după cum urmează:

- în 1000 ml de apă distilată se dizolvă mai întâi 304g de azotat feric ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), apoi 251g 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 minute;

- în 1000 ml de apă se introduc 50g de alcool polivinilic ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$) și 50 cm^3 de alcool etilic. După o înmuiere de 2 ore amestecul se încălzește la $80 - 90^\circ\text{C}$ și se agită mecanic până la dizolvarea completă. Soluția astfel preparată se răcește și se filtrează;

- se amestecă cele două soluții și se omogenizează prin agitare mecanică minimum 10 minute;

- 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;

- granulele uscate se scufundă pentru 10 minute într-o soluție rece de hidroxid de amoniu cu concentrația de 5%;

- 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 ore la temperatura de 1000°C . Pe suprafața porilor mullitului se formează o fază pură de perovskit foarte poros, zeci de m^2/g , cu monocristale de cca. 100 nm lipite parțial între ele. 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 porozitatea mare a perovskitului asigură o suprafață de reacție deosebit de mare a catalizatorului;

- 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.

Procedeu conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- pot fi preparați compuși oxidici de o mare diversitate, cu substituții și dopări de orice fel;

- compoziția elementală a produsului obținut este garantată de faptul că în cursul operațiilor de preparare se elimină numai componente volatile, nu și compuși metalici;

- 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;
- compușii oxidici rezultă cu o arie specifică mult mai mare decât cea a suportului;
- compușii oxidici au o mare stabilitate chimică și termică, mai mare decât a oxizilor;
- un catalizator dezactivat în timp poate fi reactivat de mai multe ori printr-un nou tratament termic;
- procedeul este economic: nu necesită folosirea metalelor nobile, iar materiile prime sunt accesibile.

Bibliografie

1. Haruta M., *When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles*, The Chemical Record vol. 3, Issue 2 , 75–87 (2003).
2. Popa P.D., Rezlescu N., Iacob Gh., *Procedeu de obținere a pulberilor de ferită*, Brevet RO-121300, OSIM, București (2008).
3. C. Doroftei, P.D. Popa, E. Rezlescu, N. Rezlescu, *Structural and catalytic characterization of nanostructured iron manganite*, Composites: Part B 67, 179–182 (2014).

Revendicări

1. Procedeu de realizare a catalizatorilor oxidici nanostructurați pe suport ceramic caracterizat prin aceea că, în scopul realizării unei compoziții elementare precise a substanței active, un amestec omogen de hidroxizi metalici se obține prin coprecipitarea acestora din săruri ale metalelor componente cu hidroxid de amoniu într-un mediu coloidal de alcool polivinilic depus pe suprafața suportului.

2. Procedeu de realizare a catalizatorilor oxidici pe suport ceramic caracterizat prin aceea că, în scopul obținerii în calitate de substanță activă a unui compus oxidic complex, stabil și cu structură poroasă, reacția de formare a compusului are loc printr-un tratament termic adecvat al unui amestec de hidroxizi coprecipitați într-un mediu coloidal depus pe suprafața suportului.