



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00872**

(22) Data de depozit: **21/11/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2019** BOPI nr. **11/2019**

(41) Data publicării cererii:  
**28/07/2017** BOPI nr. **7/2017**

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,**  
*BD. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 36-46,*  
*SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO*

(72) Inventatori:  
• **BRADU CORINA,** *STR. MĂCELARI NR. 19,*  
*SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;*  
• **CĂPĂȚ CONSTANTIN,** *STR. 9 MAI NR. 3,*  
*BL. 37, SC. B, PARTER, AP. 22, SECTOR 6,*  
*BUCUREȘTI, B, RO;*  
• **PAPA FLORICA,** *CALEA FLOREASCA*  
*NR. 94, AP. 2, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,*  
*RO;*

• **OLARU ELENA-ALINA,** *STR. BREZOIANU*  
*NR. 47-49, SC. C, ET. 6, AP. 64, SECTOR 1,*  
*BUCUREȘTI, B, RO;*  
• **BALINT IOAN,** *STR. BĂBEȘTI NR. 8, AP. 2,*  
*SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;*  
• **STATE RĂZVAN NICOLAE,**  
*ȘOS. PANTELIMON NR. 359, BL. B2,*  
*AP. 32, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;*  
• **FRUNZĂ LIGIA,** *STR. DR. TABEREI 93,*  
*BL. R3, AP. 73, BUCUREȘTI, B, RO;*  
• **ZGURĂ IRINA IONELA,** *STR. BĂRNOVA*  
*NR. 6, BL. M111C, SC. 1, ET. 1, AP. 7,*  
*SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 8980104 (B1); RO 119694 (B1);**  
**WO 0000438 (A1)**

(54) **CATALIZATOR ȘI PROCEDEU PENTRU TRATAREA APELOR  
IMPURIFICATE CU AZOTAȚI ȘI COMPUȘI ORGANICI  
CLORURAȚI**



# RO 132035 B1

1 Invenția se referă la un catalizator și la un procedeu integrat de tratare a apelor  
2 naturale cu impurificare complexă anorganic-organică, ce utilizează acest catalizator în  
3 vederea eliminării simultane a ionilor azotat și a unor micropoluanți organici clorurați, cum  
4 ar fi anumite pesticide și subproduși de degradare parțială ai acestora (de exemplu: acid 2,4-  
5 diclorofenoxiacetic; 2,4-diclorofenol; pentaclorofenol etc.).

6 Este cunoscut, din brevetul **US 8980104 (B1)**, faptul că, la utilizarea unui catalizator  
7 de Pd-Cu pentru care suportul este constituit din fibre de cărbune activ, în procesul de  
8 reducere a ionilor azotat, se obțin conversii de 96...99%, cu selectivități la  $\text{NO}_2$  mai mici de  
9 0,2% și  $\text{NH}_4$  mai mici de 1,4%.

10 De asemenea, este cunoscut, din cererea de brevet **WO 0000438 (A1)**, un procedeu  
11 de eliminare a ionilor azotat din ape potabile sau ape tehnologice, care combină o etapă de  
12 schimb ionic cu o etapă de reducere catalitică cu catalizator Pd-Cu/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  a efluentului  
13 rezultat la regenerarea schimbătorului.

14 Sunt cunoscute, din brevetul **RO 119694 (B1)**, un catalizator și un procedeu de  
15 ozonizare a apei poluate cu diferiți poluanți organici; catalizatorul consistă dintr-un suport  
16 de gama-alumină conținând anhidride bazice ( $\text{Li}_2\text{O}$  sau  $\text{MgO}$ ) în concentrație de 0,1...3% Li  
17 sau Mg, și o componentă activă, selectată dintre  $\text{CuO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  sau  $\text{CoO}$ , într-o  
18 concentrație de 1,5...35%, cu dimensiunea cristalitului mai mică de 200 Å.

19 Agricultura intensivă practică în ultimele decenii este asociată cu utilizarea în exces a  
20 îngrășămintelor și a pesticidelor. Astfel, în zonele agricole din țările Comunității Europene,  
21 pentru apele subterane și pentru cele de suprafață sunt raportate frecvent concentrații  
22 ridicate ale ionilor azotat (până la  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), precum și prezența unor compuși organici  
23 clorurați, pesticide ca atare sau produși de degradare parțială ai acestora în mediu. Excesul  
24 de ioni azotat în apele de suprafață este responsabil de eutrofizarea acestora. De  
25 asemenea, concentrații ale  $\text{NO}_3^-$  superioare valorii de  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  în apele ce servesc drept  
26 sursă de apă potabilă pentru populația umană cresc riscul apariției methemoglobinemiei și  
27 al formării în tractul digestiv a nitrozaminelor și a altor compuși N-nitrozo cu caracter  
28 carcinogen. Compușii organici clorurați care sunt utilizați ca pesticide sau care provin în  
29 urma degradării parțiale în mediu a acestora sunt poluanți persistenti cu toxicitate ridicată  
30 pentru ecosistemele acvatice, și cu risc ridicat pentru sănătatea populației umane, fiind  
31 încadrați de către legislația în vigoare în clasa poluanților prioritari.

32 Majoritatea metodelor pentru tratarea apelor naturale abordează separat eliminarea  
33 ionilor azotat și cea a poluanților organici halogenați (pesticide și subproduși), care sunt  
34 tratate separat.

35 Cele mai curențe tehnici de eliminare a ionilor azotat din ape includ:

- 36 - procese fizico-chimice precum: schimb ionic și osmoză inversă;
- 37 - metode biologice și
- 38 - procese catalitice de reducere.

39 Procesele de schimb ionic și osmoză inversă pot asigura o eliminare eficientă a  
40 azotaților, dar prezintă dezavantajul major al transferului poluantului într-o altă fază  
41 (concentrarea acestora într-o soluție reziduală). Epurarea biologică a apelor contaminate cu  
42  $\text{NO}_3^-$  este o tehnică ce prezintă o serie de avantaje; totuși pentru apele utilizate drept sursă  
43 de apă potabilă potențiala contaminare biologică a acestora este considerată a prezenta un  
44 risc prea mare. Astfel, se poate aprecia că reducerea catalitică selectivă a  $\text{NO}_3^-$  la  $\text{N}_2$   
45 reprezintă o alternativă tehnică adecvată pentru tratarea apelor naturale contaminate cu ioni  
46 azotat, în scopul potabilizării și nu numai [**U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K.-D. Vorlop,**  
47 **“Improving the catalytic nitrate reduction”, Catal. Today 55, 79-90 (2000), Y. Wang,**  
48 **J. Qu, H. Liu, C. Hu, “Adsorption and reduction of nitrate in water on**  
49 **hydrotalcite-supported Pd-Cu catalyst”, Catal. Today, 126, 476-482 (2007)].**

Reducerea catalitică a azotaților în fază apoasă a fost raportată pentru prima dată în 1989 [T. Take, K. D Vorlop, *“First Steps on the Way to the Metal-Catalysed and Nitrite Removal of Drinking Water”*, V.C.H. (Eds.), Dechema Biotechnology Conferences, Weinheim (1989)].

Pentru eliminarea pesticidelor organoclorurate și a altor compuși organici clorurați, tehnicile de tratare existente includ adsorbția pe diverse materiale (de exemplu: silice funcționalizată, cărbune activ și alte materiale cărbunoase) [H. Tian, J. Li, L. Zou, Z. Mu, Z. Hao, *“Removal of DDT from aqueous solutions using mesoporous silica materials”*, J. Chem. Technol. Biotechnol., 84, 490-496 (2009), N. P. Thacker, M.V. Vaidya, M. Sipani, and A. Kalra, *“Removal technology for pesticide contaminants in potable water”*, J Environ Sci Health B, 32 483-496 (1997)], precum și procese de oxidare avansată (POA) (cum ar fi:  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3$ /catalizator,  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$ , foto-Fenton și  $TiO_2/UV$ ) [I. Keisuke, M. G. El-Din, S. A. Snyder, *“Ozonation and Advanced Oxidation Treatment of Emerging Organic Pollutants in Water and Wastewater”*, Ozone Sci. Eng., 30, 21-26 (2008), G. Moradas, J. Auresenia, S. Gallardo, B. Guieysse, *“Biodegradability and toxicity assessment of trans-chlordane photochemical treatment”*, Chemosphere, 73, 1512-1517 (2008)]. O abordare alternativă pentru reducerea toxicității apelor poluate cu compuși organici clorurați o constituie hidrodechlorurarea catalitică în fază lichidă [E. Diaz, M. Cebrian, A. Bahamonde, M. Faraldos, A. F. Mohedano, J. A. Casas, J. J. Rodriguez, *“Degradation of organochlorinated pollutants in water by catalytic hydrodechlorination and photocatalysis”*, Catal. Today, 266, 168-174 (2016), C. Xia, Y. Liu, S. Zhou, C. Yang, S. Liu, J. Xu, J. Yu, J. Chen, X. Liang, *“The Pd-catalyzed hydrodechlorination of chlorophenols in aqueous solutions under mild conditions: A promising approach to practical use in wastewater”*, J. Hazard. Mater. 169, 1029-1033, (2009)], îndepărtându-se astfel clorul din molecula poluantului organic.

Catalizatorii utilizați în reducerea selectivă a azotaților în fază lichidă sunt de regulă sisteme bimetalice suportate, ce includ un metal nobil, adesea Pd, Pt, Rh sau Ru (1...5% de masă) promotat în special cu unul dintre metalele Cu, Sn sau In (0,2...1%). Cel mai studiat sistem bimetalic este cel de Pd-Cu, pentru care s-au obținut și rezultatele cele mai promițătoare în termeni de activitate și selectivitate la  $N_2$ . Selectivitatea catalizatorului în proces constituie o problemă extrem de sensibilă deoarece atât ionii azotit, cât și cei de amoniu, ce pot rezulta în procesul de reducere a ionilor azotat, nu sunt doriți în apa tratată. Concentrația maxim admisă (CMA) pentru apa potabilă, atât pentru  $NO_2^-$ , cât și pentru  $NH_4^+$ , este de 0,5 mg/L. Natura suportului prezintă și ea importanță în ceea ce privește eficiența sistemului catalitic. În acest scop, au fost studiate o serie de materiale, predominând  $\gamma-Al_2O_3$ , cărbune activ și alte materiale pe bază de C, hidrotalciți,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ , dar și diverși polimeri.

În procesul de dehidroclorurare a poluanților organici clorurați din ape sunt utilizați mai frecvent catalizatori monometalici, în special catalizatori pe bază de Pd, și mai rar sisteme bimetalice, cum ar fi Pd-Al sau Pd-Fe [M. Cobo, J. A. Conesa, C. Montes de Correa, *“Effect of the reducing agent on the hydrodechlorination of dioxins over 2 wt.% Pd/g- $Al_2O_3$ ”*, Appl. Catal., B, 92, 367-376 (2009), I. A. Witonska, M. J. Walock, M. Binczarski, M. Lesiak, A.V.Stanishevsky, S. Karski, *“Pd-Fe/ $SiO_2$  and Pd-Fe/ $AhCb$  catalysts for selective hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol into phenol”*, J. Mol. Catal. A: Chem., 393, 248-256 (2014), B. Yang, S. Deng, G. Yu, H. Zhang, J. Wu, Q. Zhuo, *“Bimetallic Pd/Al particles for highly efficient hydrodechlorination of 2-chlorobiphenyl in acidic aqueous solution”*, J. Hazard. Mater. 189, 76-83 (2011)]. Diversitatea materialelor utilizate drept suport este similară cu cea evidențiată în cazul reducerii selective a azotaților.

# RO 132035 B1

1 Sunt cunoscuți catalizatori pe bază de Pd-Cu suportați pe hidrotalciți cu rapoarte  
variabile Mg:Al, utilizați în reducerea selectivă a azotaților [A. Corma Canós, A. E.  
3 Palomares Gimeno, J. G. Prato Moreno, "*Bimetallic catalyst for the treatment of water  
containing nitrates*", Patent US 7857981 B2 (2010)]. Aceștia prezintă o activitate ridicată  
5 (conversie totală a 90 mg/L  $\text{NO}_3^-$  după 2 h de reacție), însă și dezavantajul unei selectivități  
ridicate la amoniu, generând o concentrație finală a  $\text{NH}_4^+$  cuprinsă între aproximativ 5 și  
7 10 mg/L.

De asemenea, sunt cunoscuți catalizatori bimetalici de Pd-Cu suportați pe o rășină  
9 schimbătoare de ioni, de tip stiren-divinilbenzen, cu grupe funcționale amoniu cuaternar. La  
testarea acestor catalizatori în sistem discontinuu s-au obținut conversii ale  $\text{NO}_3^-$  de până la  
11 93% (pentru o concentrație inițială a  $\text{NO}_3^-$  de 100 mg/L). Însă pentru conversii ridicate ale  
ionilor azotat, 87...93%, selectivitatea la amoniu este mare, 23...49%, ceea ce se reflectă  
13 într-o concentrație ridicată în  $\text{NH}_4^+$  a apei tratate (aproximativ 6...13 mg/L) [D.  
Gasparovidová, M. Králik, M. Hronec, B. Corain, Reduction of nitrates dissolved in  
15 water over palladium-copper catalysts supported on a strong cationic resin, J. Mol.  
Catal. A:Chem. 244, 258-266 (2006)].

17 Un alt catalizator utilizat este cel Pd-Cu suportat pe rășină schimbătoare de ioni,  
pentru care conversia totală a  $\text{NO}_3^-$  s-a realizat cu o selectivitate la  $\text{N}_2$  de 100%, fără formare  
19 de  $\text{NH}_4^+$ . Această performanță este obținută însă într-un reactor static, în care reacția de  
reducere a ionilor azotat are loc cu un amestec de  $\text{H}_2$  și  $\text{CO}_2$  la presiune de 6 bar și  
21 temperatură de 25°C, timp de 24 h, sau timp de 6 h, dar la temperatură de 60°C [Y. Kim, M.  
Y. Kim, M. Choi, "*Synergistic integration of catalysis and ion-exchange for highly  
23 selective reduction of nitrate into  $\text{N}_2$* ", Chem. Eng. J., 289, 423-432, (2016)].  
Dezavantajele constau în lucru la presiune ridicată, temperatură mai mare decât cea  
25 ambientală și/sau timp de reacție îndelungat.

Se cunoaște și un proces de eliminare a ionilor azotat din ape potabile sau ape  
27 tehnologice, care combină o etapă de reținere prin schimb ionic cu o etapă de reducere  
catalitică (catalizator Pd-Cu/ $\gamma$ -AhCh) a efluentului rezultat la regenerarea schimbătorului de  
29 ioni. Acest proces prezintă avantajul că produșii secundari nedoriti, rezultați în etapa de  
reducere catalitică,  $\text{NO}_2^-$  și  $\text{NH}_4^+$ , nu sunt formați în apa tratată, ci în soluția de regenerare  
31 a schimbătorului de ioni. Cu toate acestea, după mai multe cicluri de regenerare, ionii  $\text{NH}_4^+$   
sunt acumulați în această soluție, care devine un reziduu ce trebuie gestionat. În plus,  
33 anumite etape ale procesului necesită lucru la presiune de 10 bar, cea ce implică și costuri  
energetice suplimentare.

35 La utilizarea unui catalizator de Pd-Cu pentru care suportul este constituit din fibre  
de cărbune activ, în procesul de reducere al ionilor azotat au fost obținute conversii de  
37 96...99%, cu selectivități la  $\text{NO}_2^-$  mai mici de 0,2%, și la  $\text{NH}_4^+$  mai mici de 1,4%  
[M. Sheintuch, U. Matatov-Meytal, Activated Carbon Cloth-Supported Bimetallic Pd-Cu  
39 Catalysts for Nitrate Removal from Water, Patent US 8,980,104 B2 (2015)]. Se lucrează  
însă la o presiune a hidrogenului de 6 bar. Mai mult, este cunoscut faptul că pe suprafața  
41 cărbunelui activ se rețin cationi din soluția apoasă [M. S. Berber-Mendoza, R.  
Leyva-Ramos, F. J. Cerino-Cordoba, J. Mendoza-Barron, H. J. Amezcua Garcia, J. V.  
43 Flores-Cano, "*Role of Carboxylic Sites in the Adsorption of Nickel (II) and Zinc (II) onto  
Plain and Oxidized Activated Carbon Fibers*", Water Air Soil Pollut, 224 1-12(2013)].  
45 Astfel, este posibil ca selectivitatea la  $\text{NH}_4^+$  raportată de autori să fie diferită de cea reală,  
ionii de amoniu rezultați în proces putând rămâne în parte adsorbiți pe suportul  
47 catalizatorului.

# RO 132035 B1

Un catalizator similar, pe bază de Pd suportat pe fibre de cărbune activ, a fost propus atît pentru eliminarea de poluanți organici clorurați (clorofenoli), cât și pentru reducerea selectivă a ionilor azotați [Y. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, "Hydrotreating processes for catalytic abatement of water pollutants", Catal. Today, 75, 63-67(2002)]. Eliminarea celor doi poluanți, 4-clorofenolul și  $\text{NO}_3^-$ , nu este însă studiată pentru a fi realizată simultan, ci separat. Iar eliminarea 4-clorofenolului implică adsorbția acestuia pe suportul catalizatorului, urmată de reducerea și oxidarea succesivă a substratului organic în fază de gaz la temperaturi de 200°C și, respectiv, 270°C.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum rezultă din descriere, constă în eliminarea simultană a ionilor azotați și a poluanților organici halogenați din ape impurificate, pentru obținerea de apă în parametrii de calitate a apei potabile, prin aplicarea procedurii catalitice.

Procedura de tratare a apelor, conform invenției, implică două trepte principale:

- treapta de reducere catalitică selectivă cu hidrogen a azotaților, și dehidroclorurarea poluanților organici clorurați. Această etapă se realizează în sistem continuu, în care apa de tratat, ce conține impurificatori ioni azotați până la 200 mg/L și compuși halogenați dintre: 4-clorofenol până la 50 mg/L, pentaclorofenol până la 5 mg/L sau acid 2,4-diclorofenoxiacetic până la 20 mg/L, având un pH de 3...8, circulă cu un debit de 0,25...1,0 mL/min în echicurent descendent, cu un flux de hidrogen de 5...25 mL/min peste un strat fix de 0,5...1,0 cm<sup>3</sup> granule sferice de catalizator pe bază de Pd-Cu suportat pe o rășină schimbătoare de ioni, conform invenției, la temperatura de 5...30°C și presiune atmosferică;

- cea de a doua treaptă constă în aplicarea unui proces de oxidare avansată, în vederea eliminării compușilor organici care au fost dehalogenați anterior, și a ionilor azotați și/sau amoniu rezultați ca produși secundari nedoriti în prima etapă. Această etapă se aplică numai dacă în apa tratată conform primei etape concentrația  $\text{NO}_2^-$  și/sau cea a  $\text{NH}_4^+$  depășește 0,5 mg/L, iar valoarea consumului chimic de oxigen (CCO), ce reflectă conținutul de compuși organici din apă, este mai mare de 5 mg/L. Procesul de oxidare avansată aplicat poate fi unul dintre următoarele: ozonizare la pH ridicat (mai mare de 8,5), ozonizare catalitică, oxidare utilizând cuplul  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , foto-oxidare  $\text{O}_3/\text{UV}$  sau  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (unde UV - reprezintă radiație electromagnetică din domeniul ultraviolet cu lungime de undă cuprinsă între 180 și 300 nm), și poate fi realizat într-un sistem continuu sau semicontinuu.

Procedura catalitică poate fi aplicată în domeniul tratării apelor subterane și de suprafață, în scopul obținerii de apă potabilă, de apă cu utilizare în diverse procese de producție industriale, sau pentru acțiuni de remediere a apelor freatice contaminate.

Catalizatorul conform invenției este un material compozit anorganic/organic în care:

- componenta de natură organică are rol de suport și este reprezentată de diverse rășini cu proprietăți schimbătoare de ioni de tip anionit puternic bazic (R-APB), care au următoarele caracteristici fizico-chimice generale: matrice polimerică de tip stiren-divinil benzen; granule de formă sferică; dimensiune granulă = 300...1200 μm; volum mediu al porilor de 0,41...0,81 cm<sup>3</sup>/g; dimensiune medie de pori de 10...330 nm; grupe funcționale amoniu cuaternar -  $\text{N}(\text{R})_3^+$  (unde R - radical alchil); capacitate de schimb ionic 2,5...4,5 miliechivalenți/g;

- componenta anorganică reprezintă faza activă bifuncțională, formată dintr-un ansamblu bimetalic de 1...7% Pd (preferabil 2...4% Pd) și 0,3...2,0% Cu (preferabil 0,4...1,2%), având dimensiune de cristalit de 6...8 nm și o depunere radială controlată în granula de suport.

Acest catalizator elimină dezavantajele menționate anterior atît prin proprietățile sale intrinseci, cât și prin contextul în care poate fi plasat în procesul de tratare.

# RO 132035 B1

1           Procedeul de tratare a apei, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate  
anterior prin aceea că realizează eliminarea simultană a ionilor azotați și a poluanților  
3 organici halogenați din apă, operând la temperatură ambiantă și presiune atmosferică, și  
asigură obținerea de apă care se încadrează în parametrii de calitate (concentrație  $\text{NO}_3^-$ ,  
5  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , compus organic clorurat și consum chimic de oxigen - CCO) specificați de  
legislația în vigoare pentru apă potabilă sau surse de apă potabilă.

7           Se dau în continuare câteva exemple de realizare a invenției.

## Exemplul 1

9           Într-o primă etapă se contactează sub agitare 0,975 g rășină de tip APB în forma Cl<sup>-</sup>,  
având o textură macroporoasă monodispersă: volum mediu pori de 0,81 cm<sup>3</sup>/g și dimensiune  
11 medie de pori de 323 nm (RM-APB), cu 7,5 mL soluție precursoră de H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> de  
concentrație 6,373 g/L. Timpul de contact poate varia între 5 min și 24 h (preferabil între  
13 10 min și 10 h). Paladiul este reținut prin schimb ionic pe rășină sub formă de PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  
rezultând un produs intermediar de culoare roz. Acest intermediar, după separare prin filtrare  
15 de soluția de precursor epuizată, este supus unei etape de reducere cu 1,5 mL soluție  
HCOONa de concentrație 100 g/L, la temperatură de 60°C. Noul intermediar, de culoare  
17 neagră, în care paladiul se găsește în formă metalică, este separat de soluția de agent  
reducător și contactat cu 5 mL soluție de 3,8 g/L Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, cu un pH ≤ 3. Astfel, sunt  
19 formați centrii bimetalici de Pd-Cu, prin reducerea Cu<sup>2+</sup> pe seama hidrogenului adsorbit pe  
Pd. Catalizatorul astfel obținut este spălat cu apă demineralizată până când apa de spălare  
21 nu mai conține Cl<sup>-</sup> și HCOO<sup>-</sup>. Rezultă un gram de catalizator (2Pd 0,5Cu/RM-APB) cu un  
conținut de 2% Pd și 0,5% Cu, având centrii activi ansamble bimetalice Pd-Cu, cu  
23 dimensiune de cristalit de 7 nm și o depunere radială controlată, de la omogen la periferic.  
În fig. 1 este ilustrată distribuția radială, periferică difuză a Pd și Cu pentru un catalizator 2Pd  
25 0,5 Cu/RM-APB, pusă în evidență prin microscopie electronică, cu scanare cuplată cu  
spectroscopie dispersivă cu raze X (SEM-EDX).

27           În mod similar se poate proceda și pentru obținerea de catalizatori cu diverse  
concentrații și rapoarte Pd/Cu. Pentru aceasta se modifică astfel concentrațiile și/sau  
29 volumele soluțiilor precursoră de H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> și de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Pentru modificarea proprietăților  
texturale ale catalizatorului, depunerea componentei active bimetalice se poate realiza și pe  
31 o rășină mezoporoasă, de exemplu, o rășină caracterizată printr-un volum mediu de pori de  
0,41 cm<sup>3</sup>/g și o dimensiune medie a porilor de 46,7 nm (Rm-APB).

## Exemplul 2

33           Catalizatorul se obține printr-un procedeu ce implică introducerea simultană a  
precursorilor de Pd și Cu pe rășina suport. Într-o primă etapă se contactează 0,910 g rășină  
35 schimbătoare de ioni mezoporoasă (volum mediu pori de 0,41 cm<sup>3</sup>/g și dimensiune medie  
de pori de 46,7 nm) cu 7,5 mL soluție cu o concentrație de H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 22,3 g/L și o concentrație  
37 de H<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> de 8,8 g/L. Ionii complecși PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> și CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> sunt reținuți prin schimb ionic pe  
centrii de schimb ai rășinii, rezultând un produs intermediar, de culoare maro deschis, care  
39 se separă din soluție prin filtrare. În cea de a doua etapă se realizează reducerea metalelor  
din produsul intermediar cu 1,1 mL soluție de borohidru de sodiu cu o concentrație de  
41 44,0 g/L, sau 5 mL HCOONa de concentrație 100 g/L. În final, catalizatorul astfel obținut este  
spălat cu 100...200 mL apă demineralizată. Rezultă un gram de catalizator de culoare  
43 neagră, cu o compoziție de 7% Pd și 2% Cu (7Pd 2Cu-s/Rm-APB).

45           În mod similar, se poate proceda și pentru obținerea de catalizatori cu diverse  
concentrații și rapoarte Pd/Cu. Pentru aceasta se modifică concentrațiile și/sau volumele  
47 soluțiilor precursoră de H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> și H<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>.

# RO 132035 B1

## Exemplul 3

Se supune tratării o apă ce conține 100 mg/L  $\text{NO}_3^-$  și 50 mg 4-clorofenol, caracterizată printr-o valoare a CCO de 82 mg/L și un pH de 3,5. În prima etapă a procesului de tratare, apa impurificată este introdusă cu un debit 0,4 mL/min, în echicurent descendent cu un flux de  $\text{H}_2$  de 25 mL/min, într-un reactor cu strat fix de catalizator, ce are un volum de 0,75 cm<sup>3</sup>. Catalizatorul este obținut conform metodei de preparare prezentate în exemplul 1.

Fig. 2 redă variația concentrațiilor ionilor  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  și  $\text{NH}_4^+$  precum și a 4-clorofenolului și a fenolului format prin hidrodechlorurare, pentru un catalizator cu un conținut de 2% Pd și 0,5% Cu, și anume, 2Pd 0,5 Cu/Rm-APB. Trebuie menționat că, în urma procesului de hidrodechlorurare a 4-clorofenolului, fenolul a fost singurul produs format. Se constată că, după atingerea stării staționare, concentrația  $\text{NO}_3^-$  a scăzut până la 5,5 mg/L, iar cele ale ionilor  $\text{NO}_2^-$  și  $\text{NH}_4^+$  se situează în jurul valorii de 1,5 mg/L, în timp ce clorofenolul remanent este de 0,7 mg/L.

Performanțele, în termeni de conversie și selectivitate, pentru catalizatorii bimetalici Pd-Cu obținuți prin metodele de preparare prezentate în exemplele 1 și 2, în eliminarea ionilor azotați și a 4-clorofenolului, când se lucrează în aceleași condiții cu cele menționate anterior, sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

*Performanțele sistemelor catalitice în eliminarea impurificatorilor  $\text{NO}_3^-$  și 2-clorofenol, în etapa de reducere a procesului integrat de tratare a apei (după atingerea stării staționare)*

Catalizator	Conversie $\text{NO}_3^-$ (%)	Selectivitate la			Conversie 2-clorofenol (%)
		$\text{N}_2$ (%)	$\text{NO}_2^-$ (%)	$\text{NH}_4^+$ (%)	
2Pd 0,5 Cu/RM-APB	90,5	96,2	-	3,8	97,5
2Pd 0,5 Cu/Rm-APB	94,5	90,3	3,4	6,3	98,6
4Pd 1 Cu/Rm-APB	98,5	89,5	1,9	8,6	99,5
2Pd 0,5 Cu-s/Rm-APB	70,3	80,1	4,5	15,4	98,5

În vederea reducerii concentrației ionilor azotați și amoniu, precum și a fenolului, astfel încât apa tratată să se încadreze în parametrii de calitate pentru apă potabilă, efluentului rezultat din etapa I de reducere catalitică i se aplică o a II-a etapă de oxidare avansată, ce folosește drept agent oxidant ozonul și un catalizator cunoscut, pe bază de oxid de cupru suportat pe alumină cu un conținut de 5% Cu. Astfel, după ieșirea din reactorul de reducere, apa este stocată și introdusă în tranșe de 200 mL într-un reactor semi-continuu, în care apa de tratat reprezintă faza staționară, prin care se barbotează în mod continuu aerul ozonat cu o concentrație de 0,1 mg O<sub>3</sub>/mL, la un debit de 30 mL/min. Catalizatorul sub formă de pulbere, în cantitate de 0,4 g, este menținut în suspensie prin agitare magnetică (150 rpm). Caracteristicile apei tratate după aplicarea procesului de tratare în două trepte consecutive: treapta I - de reducere catalitică selectivă a azotaților, și hidrodechlorurare a compușilor organici clorurați, și treapta II - de oxidare avansată pentru oxidarea  $\text{NO}_2^-$  și a  $\text{NH}_4^+$ , precum și a compușilor organici remanenți, sunt prezentate în tabelul 2.

*Caracteristicile apei tratate după treptele de reducere catalitică  
și de oxidare avansată*

Catalizator utilizat Treapta I	Timp reacție - Treapta II (min)	Concentrație (mg/L)			Concentrație (ug/L)		CCO (mg/L)
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4-clorofenol	fenol	
2Pd 0,5 Cu/RM-APB	60	11,2	< 0,05	0,21	< 0,1	0,26	1,7
2Pd 0,5 Cu/Rm-APB	60	10,3	< 0,05	0,42	< 0,1	0,25	1,5
4Pd 1 Cu/Rm-APB	60	7,9	< 0,05	0,48	< 0,1	0,35	1,6
2Pd 0,5 Cu-s/Rm-APB	90	38,1	< 0,05	0,45	< 0,1	0,40	2,1

**Exemplul 4**

Se supune tratării o apă cu un conținut de 80 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup> și 0,5 mg/L acid 2,4-diclorofenoxiacetic, caracterizată printr-o valoare a CCO de 1,2 mg /L și un pH de 4,0. Procesul de reducere catalitică se realizează în sistem continuu, în prezența unui volum de 0,75 cm<sup>3</sup> catalizator 2Pd 0,5 Cu/RM-APB. Apa de tratat având un debit de 0,5 mL/min circulă în echicurent descendent cu un flux de hidrogen de 5 mL/min. Ca urmare a aplicării procesului de reducere catalitică, rezultă o apă cu următoarele caracteristici: concentrație NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 23,7 mg/L, concentrație NO<sub>2</sub><sup>-</sup> < 0,05 mg/L, concentrație NH<sub>4</sub><sup>+</sup> = 0,36 mg/L, concentrație acid 2,4-diclorofenoxiacetic < 0,1 μg/L, CCO = 1,4 mg /L.

În acest caz nu se mai consideră necesară aplicarea unei etape de oxidare avansată, procesul de tratare putând fi încheiat după etapa de reducere catalitică.



# RO 132035 B1

## Revendicări

1. Catalizator pentru reducerea selectivă a azotaților și dehidroclorurarea compușilor organici clorurați din ape impurificate, **caracterizat prin aceea că** este constituit dintr-un suport pe bază de rășini schimbătoare de ioni, de tip anionit puternic bazic, și o componentă activă cu o compoziție de 1...7% Pd și 0,3...2,0% Cu, alcătuită din ansamble bimetalice Pd-Cu având o dimensiune de cristalit de 6...8 nm. 3 5 7
2. Catalizator conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** suportul prezintă o textură mezo- sau macroporoasă cu volumul de pori de 0,3...0,9 cm<sup>3</sup>/g și diametrul mediu al porilor de 10...330 nm. 9
3. Catalizator conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** dispunerea componentei active Pd-Cu în granula de catalizator este controlată, putând varia de la o distribuție omogenă până la una periferică pe o adâncime de 15...150 μm. 11 13
4. Catalizator conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are o compoziție de 2% Pd și 0,5% Cu, cu o distribuție periferică în granula de catalizator pe o adâncime de 50...100 μm, și o textură macroporoasă cu un volum de pori de 0,81 cm<sup>3</sup>/g și diametru mediu al porilor de 323 nm. 15 17
5. Procedeu de tratare a apelor impurificate cu ioni azotați și diverși poluanți organici clorurați, care utilizează catalizatorul definit în revendicările 1...4, **caracterizat prin aceea că** implică o primă treaptă de reducere catalitică a ionilor azotați și dehidroclorurare a poluanților clorurați, utilizând catalizatorul definit în revendicările 1...4, și o a doua treaptă, în care are loc un proces de oxidare avansată, ales dintre: ozonizare la pH mai mare de 8,5, ozonizare catalitică, oxidare utilizând cuplul O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foto-oxidare O<sub>3</sub>/UV sau O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, pentru eliminarea pe cale oxidativă a unor produși rezultați în prima treaptă, respectiv, ioni azotați, ioni amoniu, compuși organici dechlorurați. 19 21 23 25
6. Procedeu de tratare a apelor, conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că** prima treaptă de reducere catalitică se realizează în sistem continuu, în care apa de tratat, ce conține impurificatori ioni azotați până la 200 mg/L și compuși clorurați cum ar fi 4-clorofenol până la 50 mg/L, pentaclorofenol până la 5 mg/L sau acid 2,4-diclorofenoxiacetic până la 20 mg/L, având un pH de 3...8, circulă cu un debit de 0,25...1,0 mL/min în echicurent descendent, cu un flux de hidrogen de 5...25 mL/min peste un strat fix de 0,5...1,0 cm<sup>3</sup> de catalizator. 27 29 31

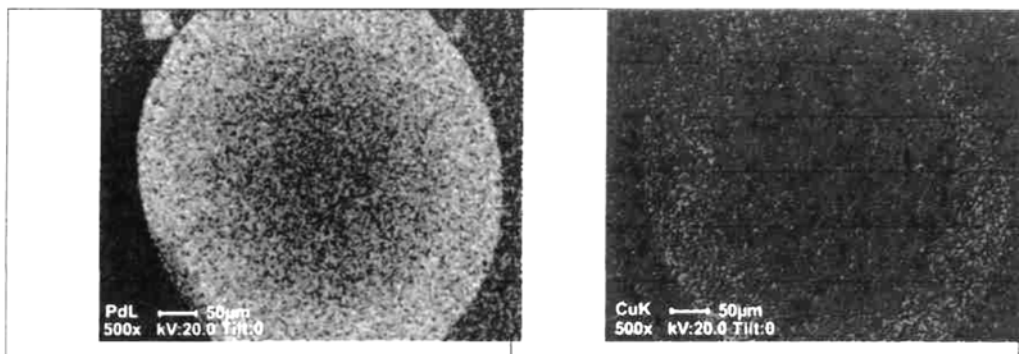


Fig. 1

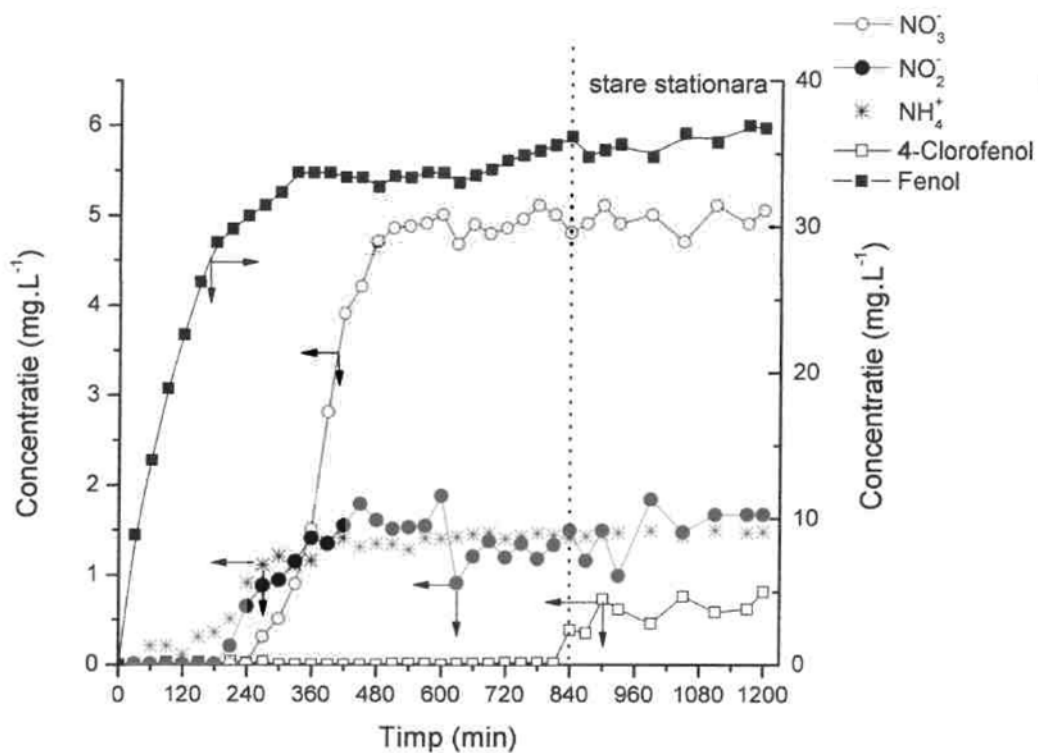


Fig. 2

