



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(71) Solicitant:  
• 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. BÂRNOVA  
NR.6, BL. M111C, SC.1, ET.1, AP.7,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un catalizator și la un procedeu care utilizează acest catalizator pentru tratarea apelor impurificate cu azotați și compuși organici clorurați. Catalizatorul conform inventiei este constituit dintr-un suport pe bază de rășini schimbătoare de ioni de tip anionit puternic bazic, și o componentă activă bimetalică, având o compozitie de 1...7% Pd și 0,3...2,0% Cu, și o dimensiune medie a cristalitelor de 6...8 nm. Procedeul conform inventiei constă în două trepte: i. treapta I de reducere catalitică a ionilor azotat

și hidrodeclorurare a poluanților clorurați, utilizând catalizatorul conform inventiei; ii. treapta a II-a de oxidare avansată, pentru eliminarea ionilor azotit și/sau de amoniu, și compușilor organici dehalogenatați, rezultați în trepta I.

Revendicări: 6

Figuri: 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 inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



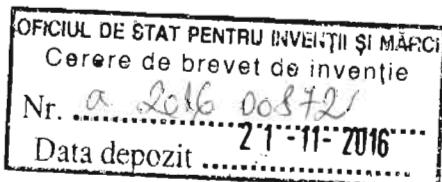
## CATALIZATOR ȘI PROCEDEU PENTRU TRATAREA APELOR IMPURIFICATE CU AZOTAȚI ȘI COMPUȘI ORGANICI CLORURAȚI

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

Procedeul de tratare a apelor propus implică două trepte principale: (i) În prima treaptă se realizează reducerea catalitică selectivă cu hidrogen a azotaților și hidrodechlorurarea poluanților organici clorurați. Această etapă se bazează pe utilizarea unui catalizator cu o componentă bimetalică: Pd-Cu și un suport de tip rășină schimbătoare de anioni. (ii) În cea de a doua treaptă se aplică un proces de oxidare avansată pentru eliminarea compușilor organici ce au fost dehalogenatați și a ionilor azotit și/sau amoniu ce pot rezulta, în cantități mici, ca produși secundari nedoriți în prima etapă. În funcție de caracteristicile apei supuse procesului de tratare cea de a doua etapă poate fi optională.

Procedeul catalitic poate fi aplicat în domeniul tratării apelor subterane și de suprafață în scopul obținerii de apă potabilă, de apă cu utilizare în diverse proceze de producție industriale, sau pentru acțiuni de remediere a apelor freatici contaminate.

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



La ora actuală, în cazul majorității metodelor propuse pentru tratarea apelor naturale, eliminarea ionilor azotat și cea a poluanților organici halogenăți (pesticide și subprodusă) sunt tratate separat.

Cele mai curente tehnici de eliminarea ionilor azotat din ape includ : (i) procese fizico-chimice precum: schimb ionic și osmoză inversă; (ii) metode biologice și (iii) procese catalitice de reducere. Procesele de schimb ionic și osmoză inversă pot asigura o eliminare eficientă a azotațiilor, dar prezintă dezavantajul major al transferului poluantului într-o altă fază (concentrarea acestora într-o soluție reziduală). Epurarea biologică a apelor contaminate cu  $\text{NO}_3^-$  este o tehnică care prezintă o serie de avantaje, totuși pentru apele utilizate drept sursă de apă potabilă potențiala contaminare biologică a acestora este considerată a prezenta un risc prea mare. Astfel, se poate aprecia că reducerea catalitică selectivă a  $\text{NO}_3^-$  la  $\text{N}_2$  reprezintă o alternativă tehnică adekvată pentru tratarea apelor naturale contaminate cu ioni azotat în scopul potabilizării și nu numai [2, 3]. Reducerea catalitică a azotațiilor în fază apoașă a fost raportată pentru prima dată în 1989 [4].

În ceea ce privește eliminarea pesticidelor organoclorurate și a altor compuși organici clorurați, tehniciile de tratare existente includ adsorbția pe diverse materiale (de ex: silice funcționalizată, cărbune activ și alte materiale cărbunoase) [5, 6] precum și procese de oxidare avansată (POA) (cum ar fi :  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{catalizator}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , foto-Fenton și  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) [7, 8]. O abordare alternativă pentru reducerea toxicității apelor poluate cu compuși organici clorurați o constituie hidrodeclorurarea catalitică în fază lichidă [9, 10]. Prin această metodă se îndepărtează clorul din molecula poluantului organic, compușii organici dehalogenați fiind caracterizați printr-o toxicitate net inferioară compusului părinte.

Catalizatorii utilizați în reducerea selectivă a azotațiilor în fază lichidă sunt de regulă sisteme bimetalice suportate ce includ un metal nobil, adesea Pd, Pt, Rh sau Ru (1-5 % de masă) promovat 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  $\text{N}_2$ . 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 apă potabilă, atât pentru  $\text{NO}_2^-$  cât și pentru  $\text{NH}_4^+$ , 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  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , cărbune activ și alte materiale pe bază de C, hidrotalciti,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , dar și diverși polimeri [11, 12, 13, 14, 15].

În procesul de hidrodechlorurare a poluanților organici clorurați din ape sunt utilizăți mai frecvent catalizatori monometalici, în special catalizatori pe bază de Pd [16, 17] și mai rar sisteme bimetalice cum ar fi Pd-Al sau Pd-Fe [18, 19, 20]. Diversitatea materialelor utilizate drept suport este similară cu cea evidențiată în cazul reducerii selective a azotațiilor.

Sunt cunoscuți catalizatori pe bază de Pd-Cu suportați pe hidrotalciti cu rapoarte variabile Mg:Al utilizăți în reducerea selectivă a azotațiilor [21]. Aceștia prezintă o activitate ridicată (conversie totală a 90 mg/L  $\text{NO}_3^-$  după 2 ore de reacție), însă prezintă dezavantajul unei selectivități ridicate la amoniu, generând o concentrație finală a  $\text{NH}_4^+$ , cuprinsă între aproximativ 5 și 10 mg/L.

De asemenea, sunt cunoscuți catalizatori bimetalici de Pd-Cu suportați pe o răsină schimbătoare de ioni, de tip stiren-divinilbenzen cu grupe funcționale amoniu cuaternar [14]. La testarea acestor catalizatori în sistem discontinuu s-au obținut conversii ale  $\text{NO}_3^-$  de până la 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 într-o concentrație ridicată în  $\text{NH}_4^+$  a apei tratate (aproximativ 6-13 mg/L).

Recent, a fost raportat un catalizator Pd-Cu suportat pe răsină 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 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 temperatură de 25°C timp de 24 ore, sau timp de 6 ore, dar la temperatură de 60°C [22]. Dezavantajele constau în lucru la presiune ridicată, temperatură mai mare decât cea ambientală și/sau timp de reacție îndelungat.

Se cunoaște și un proces de eliminare a ionilor azotat din ape potabile sau ape tehnologice ce combină o etapă de reținere prin schimb ionic cu o etapă de reducere catalitică (catalizator Pd-Cu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a efluentului rezultat la regenerarea schimbătorului de ioni [23]. Acest proces prezintă avantajul că produși secundari nedoriți rezultați în etapa de reducere catalitică,  $\text{NO}_2^-$  și  $\text{NH}_4^+$ , nu sunt formați în apa tratată ci în soluția de regenerare 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, anumite etape ale procesului necesită lucru la presiune de 10 bar, cea ce implică costuri energetice suplimentare.

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 96-99%, cu selectivități la  $\text{NO}_2^-$  mai mici de 0,2 % și la  $\text{NH}_4^+$  mai mici de 1,4% [24]. Se lucrează însă

la o presiune a hidrogenului de 6 bar. Mai mult, este cunoscut faptul că pe suprafața cărbunelui activ se rețin cationi din soluția apoasă [25]. Astfel, este posibil ca selectivitatea la  $\text{NH}_4^+$  raportată de autori să fie diferită de cea reală, ionii amoniu rezultați în proces putând rămâne în parte adsorbiți pe suportul catalizatorului.

Un catalizator similar pe bază de Pd suportat pe fibre cărbune activ, a fost propus atât pentru eliminarea de poluanți organici clorurați (clorofenoli) cât și pentru reducerea selectivă a ionilor azotat [26]. 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 constă în aceea că, prin aplicarea procedeului catalitic propus se asigură eliminarea simultană a ionilor azotat și a poluanților organici halogenatați din ape impurificate, la temperatură ambientă și presiune atmosferică, cu obținerea de apă tratată care se încadrează în parametrii de calitate specificați de legislația în vigoare pentru apă potabilă sau surse de apă potabilă.

Conform invenției catalizatorul este un material compozit anorganic/organic în care: (i) componența 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  $\mu\text{m}$ ; volum mediu al porilor de 0,41 - 0,81  $\text{cm}^3/\text{g}$ ; 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; (ii) componența 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 atât prin proprietățile sale intrinseci cât și prin contextul în care poate fi plasat în procesul de tratare.

Procedeul integrat de tratare al apei, conform invenției, implică două trepte principale: (i) Treapta de reducere catalitică selectivă cu hidrogen a azotațiilor și hidrodechlorurarea poluanților organici clorurați. Această etapă se realizează în sistem continuu, în care apa de tratat ce conține impurificatori ioni azotat până la 200 mg/L și compuși halogenatați dintre: 4-clorofenol până la 50 mg/L, pentaclorofenol până la 5 mg/L sau acid 2,4-diclorophenoxy acetic până la 20 mg/L, având un pH de 3 – 8, circulă cu un debit de 0,25 – 1,0 mL/min în

echicurent descendant 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 răsină schimbătoare de ioni, conform invenției, la temperatura de 5-30°C și presiune atmosferică. (ii) Cea de a doua treaptă constă în aplicarea unui proces de oxidare avansată în vederea eliminării compușilor organici ce au fost dehalogenatați anterior și a ionilor azotit și/sau amoniu rezultați ca produși secundari nedoriți în prima etapă. Această etapă se aplică numai dacă în apă tratată conform primei etape: concentrația NO<sub>2</sub><sup>-</sup> și/sau cea a NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 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 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 (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 semi-continuu.

Procedeul integrat de tratare al apei, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că realizează eliminarea simultană a ionilor azotat și a poluanților organici halogenatați din apă, operând la temperatură ambientă și presiune atmosferică și asigură obținerea de apă care se încadrează în parametrii de calitate (concentrație NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, compus organic clorurat și consum chimic de oxigen - CCO) specificați de legislația în vigoare pentru apă potabilă sau surse de apă potabilă.

Se dau în continuare câteva exemple de realizare a invenției.

**Exemplul 1.** Într-o primă etapă se contactează sub agitare 0,975 g răsină de tip APB în forma Cl<sup>-</sup>, având o textură macroporosă monodisperă: volum mediu pori de 0,81 cm<sup>3</sup>/g și dimensiune medie de pori de 323 nm (RM-APB) cu 7,5 mL soluție precuroare de H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> de concentrație 6,373 g /L. Timpul de contact poate varia între 5 minute și 24 ore (preferabil între 10 minute și 10 ore). Paladiul este reținut prin schimb ionic pe răsină sub formă de PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, rezultând un produs intermediar de culoare roz. Acest intermediar, după separare prin filtrare 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 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 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 nu mai conține Cl<sup>-</sup> și HCOO<sup>-</sup>. Rezultă un gram de catalizator (2Pd0,5Cu/ RM-APB) cu un conținut de

2 % Pd și 0,5 % Cu , având centrii activi ansamble bimetalice Pd-Cu, cu dimensiune de cristalit de 7 nm și o depunere radială controlată, de la omogen la periferic. În figura 1 este ilustrată distribuția radială, periferică difuză a Pd și Cu pentru un catalizator 2Pd0,5Cu/RM-APB, pusă în evidență prin microscopie electronică cu scanare cuplată cu spectroscopie dispersivă cu raze X (SEM-EDX).

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 volume soluției precursoroare de  $H_2PdCl_4$  și de  $Cu(NO_3)_2$ . Pentru modificarea proprietăților texturale ale catalizatorului, depunerea componentei active bimetalice se poate realiza și pe o răsină mezoporoasă, de exemplu o răsină caracterizată printr-un volum mediu de pori de  $0,41\text{ cm}^3/g$  și o dimensiune medie a porilor de 46,7 nm (Rm-APB).

**Exemplul 2.** Catalizatorul se obține printr-un procedeu ce implică introducerea simultană a precursorilor de Pd și Cu pe răsina suport. Într-o prima etapă se contactează 0,910 g răsină schimbătoare de ioni mezoporoasă (volum mediu pori de  $0,41\text{ cm}^3/g$  și dimensiune medie de pori de 46,7 nm) cu 7,5 mL soluție cu o concentrație de  $H_2PdCl_4$  22,3 g/L și o concentrație de  $H_2CuCl_4$  de 8,8 g/L. Ionii complecși  $PdCl_4^{2-}$  și  $CuCl_4^{2-}$  sunt reținuți prin schimb ionic pe centrii de schimb ai răsinii rezultând un produs intermedian de culoare maro deschis care se separă din soluție prin filtrare. În cea de a doua etapă se realizează reducerea metalelor din produsul intermedian cu 1,1 mL soluție de borohidrură de sodiu cu o concentrație de 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 neagră cu o compoziție de 7%Pd și 2%Cu (7Pd2Cu-s/Rm-APB).

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 volume soluției precursoroare de  $H_2PdCl_4$  și  $H_2CuCl_4$ .

**Exemplul 3.** Se supune tratării o apă ce conține 100 mg/L  $NO_3^-$  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 apă impurificată este introdusă cu un debit 0,4 mL/min, în echicurent descendente cu un flux de  $H_2$  de 25 mL/min într-un reactor cu strat fix de catalizator, ce are un volum de  $0,75\text{ cm}^3$ . Catalizatorul este obținut conform metodei de preparare prezentate în exemplul 1.

Figura 2 redă variația concentrațiilor ionilor  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  și  $NH_4^+$  precum și a 4-clorofenolului și a fenolului format prin hidrodeclorurare, pentru un catalizator cu un conținut de 2% Pd și 0,5% Cu și anume, 2Pd0,5Cu/Rm-APB. Trebuie menționat că în urma procesului de hidrodeclorurare 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 clorofenolul remanent este de 0,7 mg/L.

Performanțele, în termeni de conversie și selectivitate, pentru catalizatori bimetalici Pd-Cu obținuți prin metodele de preparare prezentate în exemplele 1 și 2, în eliminarea ionilor azotat 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 (%)
		$\text{N}_2$ (%)	$\text{NO}_2^-$ (%)	$\text{NH}_4^+$ (%)	
2Pd0,5Cu/RM-APB	90,5	96,2	-	3,8	97,5
2Pd0,5Cu/Rm-APB	94,5	90,3	3,4	6,3	98,6
4Pd1Cu/Rm-APB	98,5	89,5	1,9	8,6	99,5
2Pd0,5Cu-s/Rm-APB	70,3	80,1	4,5	15,4	98,5

În vederea reducerii concentrației ionilor azotit 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 aluminiu cu un conținut de 5% Cu [27]. 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 continuu aerul ozonat cu o concentrație de 0,1mg 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 azotațiilor și hidrodeclorurare 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.

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 (μg/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	
2Pd0,5Cu/RM-APB	60	11,2	< 0,05	0,21	< 0,1	0,26	1,7
2Pd0,5Cu/Rm-APB	60	10,3	< 0,05	0,42	< 0,1	0,25	1,5
4Pd1Cu/Rm-APB	60	7,9	< 0,05	0,48	< 0,1	0,35	1,6
2Pd0,5Cu-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-diclorofenoxyacetic, 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 2Pd0,5Cu/RM-APB. Apa de tratat având un debit de 0,5 mL/min circulă în echicurent descendente 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-diclorofenoxyacetic < 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.

**REVENDICĂRI**

1. Catalizatorul pentru reducerea selectivă a azotațiilor și hidrodechlorurarea compușilor organici clorurați din ape impurificate, 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.
2. Catalizatorul 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.
3. Catalizatorul conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, disponerea 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.
4. Catalizatorul 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 volumul de pori de 0,81 cm<sup>3</sup>/g și diametru mediu al porilor de 323 nm.
5. Procedeu integrat de tratare a apelor impurificate cu ioni azotat și diverși poluanți organici clorurați, caracterizat prin aceea că, implică două trepte: (i) treaptă I de reducere catalitică a ionilor azotat și hidrodechlorurare a poluanților clorurați utilizând catalizatorul definit în revendicările 1-4 și (ii) treapta a II-a, în care 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 este aplicat pentru eliminarea pe cale oxidativă a unor produși rezultați în treapta I: ioni azotit, ioni amoniu, compuși organici dehalogenați.
6. Procedeu integrat de tratare a apelor, conform revendicării 5, caracterizat prin aceea că, treapta I de reducere catalitică se realizează în sistem continuu, în care apa de tratat ce conține impurificatori ioni azotat până la 200 mg/L și compuși halogenatați dintre: 4-clorofenol până la 50 mg/L, pentaclorofenol până la 5 mg/L sau acid 2,4-diclorofenoxyacetic până la 20 mg/L, având un pH de 3 – 8, circulă cu un debit de 0,25 – 1,0 mL/min în echicurent descendant 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.

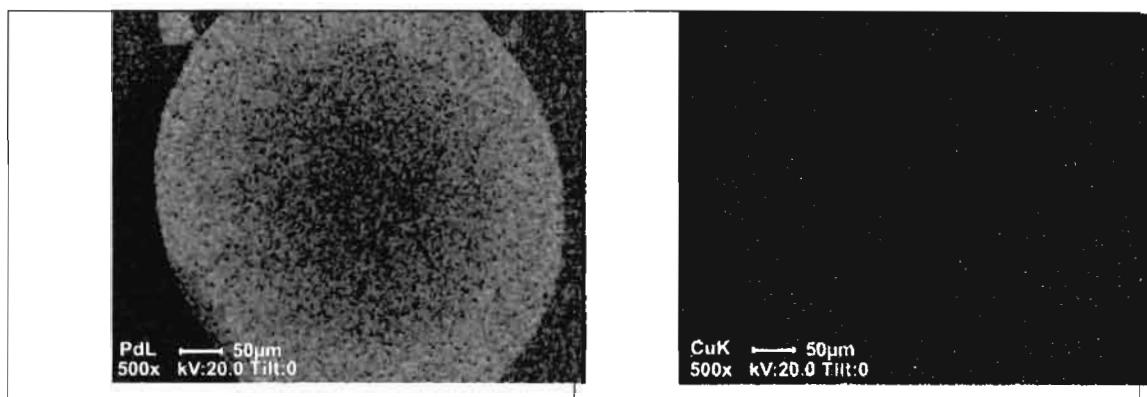


Figura 1

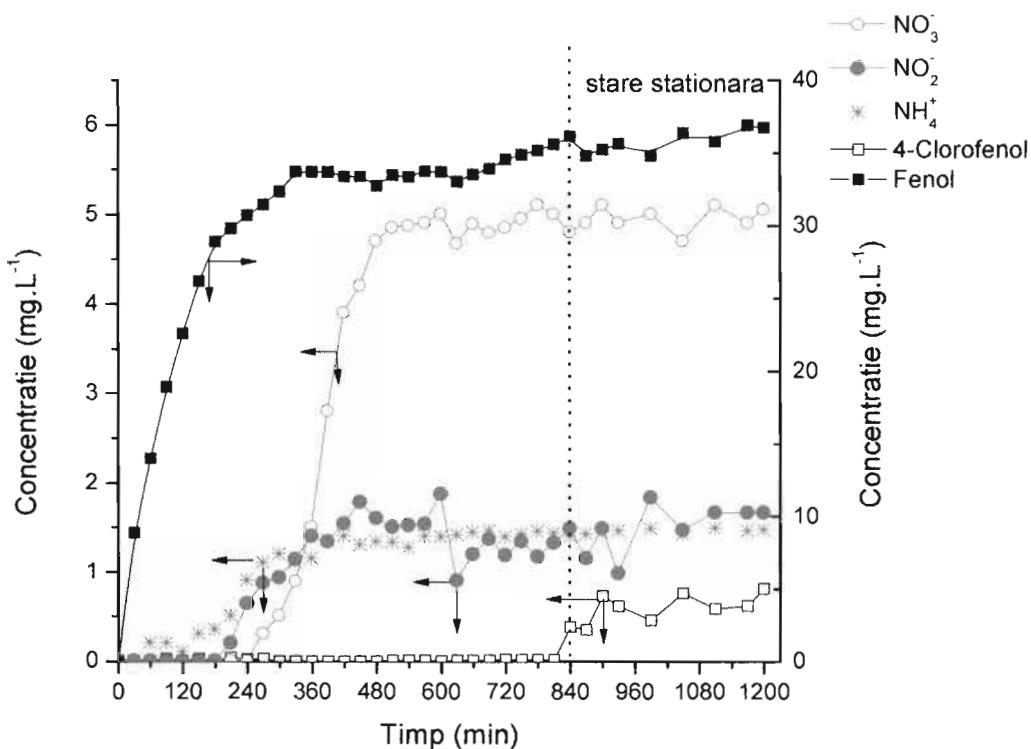


Figura 2