



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00023**

(22) Data de depozit: **12/01/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2019** BOPI nr. **10/2019**

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE,
STR. DONATH NR. 67-103, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **AXENTE DAMIAN ALEXANDRU,
STR. DRAGALINA NR. 94, AP. 1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**

• **BALLA ANCUȚA CARMEN,
SAT CRISTEȘȚII CICEULUI NR. 132,
BISTRIȚA-NĂSĂUD, BN, RO;**
• **MARCU MARIANA CRISTINA,
STR. ROVINE NR. 31, BL. RO 12, AP. 37,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**MUREȘAN ANCUȚA CARMEN (BALLA),
"CONVERSIA ACIDULUI SULFURIC LA
DIOXID DE SULF", TEZA DE DOCTORAT,
UNIVERSITATEA BABEȘ BOLYAI,
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE
CHIMICĂ, CLUJ NAPOCA, 2015;
KR 20140120493 (A)**

(54) **CATALIZATOR DE TRIOXID DE FIER GRANULE
PENTRU CONVERSIA TERMOCATALITICĂ A ACIDULUI
SULFURIC LA DIOXID DE SULF**



RO 132036 B1

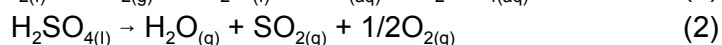
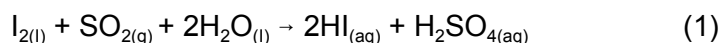
1 Invenția se referă la un catalizator de trioxid de fier granule, pentru conversia acidului
2 sulfuric la dioxid de sulf, proces chimic de interes fundamental, pentru protecția mediului și
3 industrial , deoarece este utilizat pentru reciclarea acidului sulfuric uzat, care este un produs
secundar în industria chimică.

5 Din cererea de brevet **KR 20140120493 (A)** este cunoscut faptul că s-a utilizat un
6 catalizator de oxid de fier pentru descompunerea trioxidului de sulf generat de un proces de
7 producere a hidrogenului folosind căldura furnizată de un reactor nuclear.

8 De asemenea, este cunoscut, din **Teza de doctorat a dnei ing. Mureșan Ancuța**
9 **Carmen (căsătorită Balla) - "Conversia acidului sulfuric la dioxid de sulf"- susținută**
10 **în 2015 la Facultatea de Chimie și inginerie chimică a Universității Babeș Bolyai, Cluj-**
11 **Napoca**, faptul că s-a testat un catalizator pe bază de trioxid de fier, obținut din pulbere, fără
a preciza originea și natura acesteia, dar pe bază de pulbere.

13 Conversia acidului sulfuric la dioxid de sulf joacă un rol important în toate ciclurile
14 termochimice pentru producerea hidrogenului, care includ: ciclul hibrid cu sulf [**L. E. Brecher,**
15 **S. Spewock, C. J. Warde, Int. J. Hydrogen Energy 2, 7, (1977), G. M. Farbman, Int. J.**
16 **Hydrogen Energy 4, 111, (1979)],** ciclul hibrid sulf-brom, numit Ispra-Mark 13 [**G. E. Beghi,**
17 **Int. J. Hydrogen Energy 11, 761, (1986)]** și ciclul sulf-iod, dezvoltat de General Atomics Co
18 [**J. H. Norman, G. E. Besenbruch, L. C. Brown, D. R. O'Keefe, C. L. Allen, General**
19 **Atoms Report GA-A16713, DOE Report DOE/ET/26225-1, May 1982].**

20 Ciclul sulf-iod [**J. H. Norman, G. E. Besenbruch, D. E. O'Keefe, Thermochemical**
21 **water spleeting for hydrogen production; GRI-80/0105 (1981)]** cuprinde următoarele
22 etape:



26 Reacția (2) are loc în două etape: descompunerea termică a acidului sulfuric
27 (necatalitică) în trioxid de sulf și vapori de apă, la temperaturi de 320...400°C, urmată de
28 conversia termocatalitică a trioxidului de sulf la dioxid de sulf și oxigen, la temperaturi de
29 peste 800°C:



32 Viteza reacției endoterme (5) este foarte mică chiar la temperatură înaltă și, pentru
33 realizarea unei conversii convenabile, este necesară prezența catalizatorului. Catalizatorul
trebuie să îndeplinească două condiții majore:

35 a) activitate suficientă, astfel încât reacția să aibă loc cu o conversie cât mai mare,
și

37 b) capacitate de a menține această conversie pentru o perioadă lungă de timp, ceea
ce se poate face numai cu un catalizator cu o structură stabilă. Acest lucru este dificil de
38 realizat dat fiind faptul că reacția are loc la temperaturi peste 800°C, iar mediul este foarte
39 coroziv: amestec gazos de: SO₃, SO₂, H₂O vapori, O₂.

40 Un exemplu de utilizare a conversiei acidului sulfuric la dioxid de sulf este procesul
de separare a izotopului ¹⁵N prin metoda schimbului izotopic în sistemul oxizi de azot în fază
41 gazoasă - acid azotic în soluție, separarea având loc în una sau mai multe coloane cu
42 umplutură [**D. Axente, M. Abrudean, A. Băldea, "Separarea izotopilor ¹⁵N, ¹⁸O, ¹⁰B și ¹³C**
43 **prin schimb izotopic", Ed. Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, România, 187, (1994)].**

RO 132036 B1

Reacțiile de reflux de la baza coloanelor de separare au loc între acidul azotic și dioxidul de sulf:	1
$2\text{HNO}_3 + 3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$	(6) 3
$2\text{HNO}_3 + \text{SO}_2 = 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	(7) 3
Oxidul și dioxidul de azot în fază gazoasă circulă în contracurent cu soluția de acid azotic în coloanele de separare și, datorită schimbului izotopic:	5
$(^{15}\text{NO}, ^{15}\text{NO}_2)_{(g)} + \text{H}^{14}\text{NO}_{3(s)} \leftrightarrow (^{14}\text{NO}, ^{14}\text{NO}_2)_{(g)} + \text{H}^{15}\text{NO}_{3(s)}$	(8) 7
cu factorul elementar de separare $\alpha = 1,055$, pentru HNO_3 10M, 25°C, izotopul ^{15}N se concentrează la baza coloanelor de separare și este extras sub formă de H^{15}NO_3 .	9
Acidul sulfuric, produs conform reacțiilor (6) și (7), trebuie convertit la dioxid de sulf conform reacțiilor (4) și (5), făcând astfel posibilă reciclarea dioxidului de sulf în instalația de separare.	11
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui catalizator sub formă de trioxid de sulf granule cu activitatea catalitică ridicată timp îndelungat.	13
Catalizatorul pe bază de trioxid de fier sub formă granule, pentru conversia acidului sulfuric la dioxid de sulf, conform invenției, are dimensiunea particulelor de 1...3 mm, culoare maronie, un conținut de 95% trioxid de fier, cu un conținut de fier de minimum 66,44%, și de oxigen de minimum 28,55%, o structură cristalină de hematită și o densitate în vrac de 1,432 g/cm ³ .	15 17 19
Granulele de catalizator conform invenției se obțin prin pastilarea pulberii cu un conținut de Fe_2O_3 de circa 95%, apoi calcinarea pastilelor la 1000°C, sfărâmarea lor și alegerea fracției dimensionale dorite prin sitare.	21
Avantajul catalizatorului sub formă de trioxid de fier granule, conform invenției, față de catalizatorii de tip metale platinice pe suport de Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , SiO_2 etc., constă în faptul că își păstrează activitatea catalitică timp îndelungat, deoarece nu se sulfatează la temperaturi de 850...900°C, în mediu de: SO_3 , SO_2 , vapori de apă, O_2 . Sulfatul feric este instabil la temperatura de lucru a catalizatorului.	23 25 27
S-a testat activitatea catalizatorului conform invenției timp de peste 1000 h, și activitatea a rămas constantă. Catalizatorii de tip metal nobile pe suport oxidic prezintă o scădere accentuată a activității catalitice, datorită sulfatării ireversibile a suportului oxidic, și scăderii concentrației metalului pe suport prin evaporare la temperatura de funcționare.	29 31
De asemenea, un avantaj important este dat de faptul că granulele de trioxid de fier conform invenției nu folosesc un suport oxidic (Al_2O_3 , SiO_2 etc.) care se sulfatează în timpul procesului de reducere la 850...900°C în mediu deosebit de coroziv, când are loc modificarea structurii catalizatorului și diminuarea accentuată a capacității catalitice în timp scurt.	33 35
Catalizatorul de trioxid de fier granule, conform invenției, este mai avantajos și decât trioxidul de fier depus pe corpuri de carbură de siliciu care, deși nu se sulfatează în timpul reducerii acidului sulfuric, suferă un proces de exfoliere a stratului de trioxid de fier, urmat de reducerea substanțială a capacității catalitice.	37 39
Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției.	
Granulele de trioxid de fier, conform invenției, se obțin din pulbere de trioxid de fier astfel: prin presarea a circa 3 g pulbere într-o matriță metalică, la o presiune de 155 kgf/cm ² , se obține o pastilă cu diametrul de 25 mm și grosimea de circa 2 mm. Pastilele de trioxid de fier astfel obținute se calcinează la 1000°C timp de 6 h, apoi se sfărâmă într-un mojar și, prin sitare, se alege fracțiunea cu granulația 1...3 mm. Pulberea de trioxid de fier roșu, din care s-au obținut granulele de catalizator, este un colorant anorganic des utilizat în industria materialelor de construcție (colorarea în roșu a mozaicurilor, pavelelor de beton, pietrelor artificiale, betoanelor, mortarelor de var sau ciment etc.) cu un conținut de Fe_2O_3 de circa 95%, 0,3...1% sulfați sau cloruri solubile în apă (depinde de materia primă din care s-a obținut pulberea de trioxid de fier), reziduu pe sită pentru granulația utilizată sub 1%.	41 43 45 47 49

RO 132036 B1

1 Faptul că s-a obținut catalizatorul conform invenției din pulberea de colorant
anorganic roșu, așa cum s-a menționat mai sus, reprezintă de asemenea un avantaj față de
3 alți catalizatori pe bază de trioxid de fier pur, obținuți prin procedee complicate, pornindu-se
de la substanțe de puritate ridicată.

5 Testarea catalizatorului astfel obținut s-a făcut într-un reactor tubular de cuarț, în care
s-a fixat un pat de catalizator între două paturi de granule de cuarț. Cu ajutorul unui cuptor
7 electric s-a ridicat temperatura catalizatorului la 850°C, și apoi s-a început alimentarea
reactorului cu acid sulfuric de concentrație 96%. În prima parte a reactorului, unde
9 temperatura atinge circa 320°C, are loc descompunerea acidului sulfuric conform reacției (4).
Trioxidul de sulf gazos și vaporii de apă trec prin patul catalitic, unde are loc conversia SO₃
11 la SO₂ (5). După uscare într-un turn, care conține granule de silicagel impregnate cu acid
sulfuric concentrat, amestecul gazos de SO₂ și O₂ produs prin conversia SO₃, este barbotat
13 în soluție de hidroxid de sodiu 0,1N. Se măsoară timpul de neutralizare a unui volum
cunoscut de soluție de NaOH 0,1N și se calculează conversia acidului sulfuric în dioxid de
15 sulf și, implicit, activitatea catalizatorului.

RO 132036 B1

Revendicări

1. Catalizator pe bază de trioxid de fier sub formă granule, pentru conversia acidului sulfuric la dioxid de sulf, **caracterizat prin aceea că** dimensiunea particulelor este de 1...3 mm, are culoare maronie, un conținut de 95% trioxid de fier, cu un conținut de fier de minimum 66,44% și de oxigen de minimum 28,55%, o structură cristalină de hematită și o densitate în vrac de 1,432 g/cm³. 1 3 5 7
2. Catalizator pe bază de trioxid de fier granule, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** granulele de catalizator se obțin prin pastilarea pulberii de colorant anorganic roșu, cu un conținut de Fe₂O₃ de circa 95%, apoi calcinarea pastilelor la 1000°C, sfărâmarea lor și alegerea fracției dimensionale dorite prin sitare. 9 11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 458/2019