



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE,
STR. DONAT NR. 67-103, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO

(72) Inventatori:
• AXENTE DAMIAN ALEXANDRU,
STR. DRAGALINA NR.94, AP. 1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• BALLA ANCUTA CARMEN,
SAT CRISTEȘTI CICEULUI NR. 132,
BISTRITA-NĂSĂUD, BN, RO;
• MARCU MARIANA CRISTINA,
STR. ROVINE NR. 31, BL. RO 12, AP. 37,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) **CATALIZATOR DE TRIOXID DE FIER GRANULE,
PENTRU CONVERSIA TERMO-CATALITICĂ
A ACIDULUI SULFURIC LA DIOXID DE SULF**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un catalizator de trioxid de fier, pentru conversia acidului sulfuric la dioxid de sulf. Catalizatorul conform inventiei este sub formă de granule rezultate prin pastilarea pulberii cu un conținut de 95% trioxid de fier, calcinarea pastilelor la

temperatura de 1000°C, măruntirea și sortarea fractiunii cu granulația de 1...3 mm.

Revendicări: 3

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).



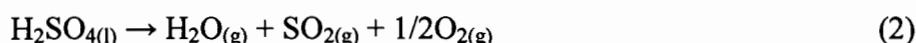
18

Catalizator de trioxid de fier granule pentru conversia termocatalitică a acidului sulfuric la dioxid de sulf

Invenția se referă la un catalizator de trioxid de fier granule pentru conversia acidului sulfuric la dioxid de sulf.

Prezenta invenție se aplică pentru conversia acidului sulfuric la dioxid de sulf, proces chimic de interes fundamental, pentru protecția mediului și industrial [1], deoarece este utilizat pentru reciclarea acidului sulfuric uzat [2], care este un produs secundar în industria chimică.

Conversia acidului sulfuric la dioxid de sulf joacă un rol important în toate ciclurile termochimice pentru producerea hidrogenului, care includ: ciclul hibrid cu sulf, dezvoltat de Westinghouse în anii '70 – 80 [3,4], ciclul hibrid sulf – brom, numit Ispra-Mark 13 [5] și ciclul sulf – iod, dezvoltat de General Atomics Co, [6,7]. Ciclul sulf – iod cuprinde următoarele etape, a doua fiind de fapt cea care ne interesează în mod special [8]:



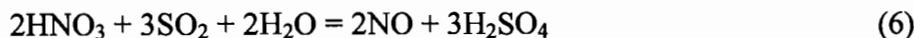
Reacția (2) are loc în două etape: descompunerea termică a acidului sulfuric (necatalitică) în trioxid de sulf și vaporii de apă, la temperaturi de 320 – 400°C, urmată de conversia termocatalitică a trioxidului de sulf la dioxid de sulf și oxigen, la temperaturi de peste 800°C:



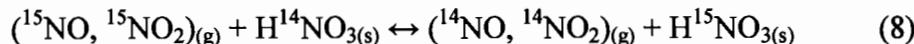
Viteza reacției endoterme (5) este foarte mică chiar la temperatură înaltă și, pentru realizarea unei conversii convenabile, este necesară prezența catalizatorului. Acesta trebuie să îndeplinească două condiții majore: a) activitate suficientă, astfel încât reacția să aibă loc cu o conversie cât mai mare și 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 realizat dat fiind faptul că reacția are loc la temperaturi peste 800°C, iar mediul este foarte coroziv: amestec gazos de: SO₃, SO₂, H₂O vaporii, O₂ [9].

Un alt 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 gazoasă – acid azotic în soluție, separarea având loc în una sau mai multe coloane cu umplutură [10 – 16]. Reacțiile de reflux de la baza coloanelor de separare au loc între acidul azotic și dioxidul de sulf:





Oxidul și dioxidul de azot în fază gazoasă circulă în contracurent cu soluția de acid azotic în coloanele de separare și, datorită schimbului izotopic:



cu factorul elementatar 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 .

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 [17].

Catalizatorul de trioxid de fier pentru conversia termocatalitică a acidului sulfuric la dioxid de sulf (2) conform invenției se referă la granule de trioxid de fier cu dimensiunea de 1 – 3 mm.

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 este foarte ieftin și își păstrează activitatea catalitică timp îndelungat, deoarece nu se sulfatează la temperaturi de $850 - 900^\circ\text{C}$, în mediu de: SO_3 , SO_2 , vaporii de apă, O_2 . Precizăm că sulfatul fieric este instabil la temperatura de lucru a catalizatorului. Trebuie menționat că s-a testat activitatea catalizatorului conform invenției: timp de peste 1000 de ore activitatea a rămas constantă. Catalizatorii de tip metal nobil pe suport oxidic prezintă o scădere accentuată a activității catalitice datorită sulfatării ireversibile a suportului oxidic și a scăderii concentrației metalului pe suport prin evaporare la temperatură de funcționare.

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 $850 - 900^\circ\text{C}$ în mediu deosebit de coroziv, când are loc modificarea structurii catalizatorului și diminuarea accentuată a capacitatii catalitice în timp scurt.

Catalizatorul de trioxid de fier granule conform invenției este mai avantajos și decât trioxidul de fier depus pe corpuri de carbură de siliciu, special concepute 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 capacitatii catalitice.

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 cca. 3 g pulbere într-o mătriță metalică, la o presiune de 155 kgf/cm^2 , se obține o pastilă cu diametrul de 25 mm și grosimea de cca. 2 mm. Pastilele de trioxid de fier astfel obținute se calcinează la 1000°C timp de 6 ore, 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, paveelor de beton, pietrelor artificiale, betoanelor, mortarelor de var, sau ciment, etc.)

cu un conținut de Fe_2O_3 de cca. 95%, 0,3 – 1% sulfati sau cloruri solubile în apă (depinde de materia primă din care s-a obținut pulberea de trioxid de fier), rezidu pe sită pentru granulația utilizată sub 1%.

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 electric s-a ridicat temperatura catalizatorului la 850°C și apoi s-a început alimentarea reactorului cu acid sulfuric de concentrație 96% [17]. În prima parte a reactorului, unde temperatura atinge cca. 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 SO_3 la SO_2 (5). După uscare într-un turn, care conține granule de silicagel impregnate cu acid sulfuric concentrat, amestecul gazos de SO_2 și O_2 produs prin conversia SO_3 , este barbotat 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 sulf și implicit activitatea catalizatorului.

Bibliografie

- [1] S. Brutti, L. Bencivenni, V. Barbarossa, S. Sau, G. De Maria, J. Chem. Thermodinamics 38, 1292 (2006)
- [2] D. Schwartz, R. Gadiou, J. F. Brilhac, G. Prado, G. Martinez, Ind. Eng. Chem. Res. 39, 2183 (2000)
- [3] L. E. Brecher, S. Spewock, C. J. Warde, Int. J. Hydrogen Energy 2, 7 (1977)
- [4] G. M. Farbman, Int. J. Hydrogen Energy 4, 111 (1979)
- [5] G. E. Beghi, Int. J. Hydrogen Energy 11, 761 (1986)
- [6] J. H. Norman, G. E. Besenbruch, L. C. Brown, D. R. O'Keefe, C. L. Allen, General Atomics Report GA-A16713, DOE Report DOE/ET/26225-1, May 1982. Available online at <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/5063416-Hhmrtj/5063416.pdf>
- [7] R. Buckingam, B. Russ, L. Brown, G. E. Besenbruch, General Atomics Annual Report, November 2004. Available on-line at <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/834680-0cKoDQ/native/834680.pdf>
- [8] J. H. Norman, G. E. Besenbruch, D. E. O'Keefe, Thermochemical water sleetting for hydrogen production; GRI-80/0105 (1981)
- [9] Ancuța Balla, Cristina Marcu, Damian Axente, Gheorghe Borodi, Diana Lazăr, Cent. Eur. J. Chem., 10 (6) 1817 – 1823 (2012)
- [10] G. M. Begun, J. S. Drury and E. F. Joseph, Automatic cascade for the production of nitrogen-15, Ind. Eng. Chem., 51, 9, 1035 – 1038 (1959)



Revendicări

- 1) Catalizator de trioxid de fier sub formă de granule.
- 2) Granulele de catalizador sunt obținute prin pastilarea pulberii de trioxid de fier cu un conținut de Fe_2O_3 de cca. 95%, calcinarea pastilelor la 1000°C , sfărâmarea lor și alegerea fracției dimensionale dorite prin sitare.
- 3) Pulberea de trioxid de fier utilizată pentru obținerea catalizatorului granulat este un cunoscut colorant anorganic ieftin, folosit frecvent în industria materialelor de construcție.

