

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00070

(22) Data de depozit: 14/02/2022

(41) Data publicării cererii:
30/08/2023 BOPI nr. 8/2023

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU" AL ACADEMIEI ROMÂNE,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• PAPA FLORICA, CALEA FLOREASCA
NR. 94, AP.2, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO;

• BALINT IOAN, STR.BABEȘTI, NR.8,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• STATE RĂZVAN NICOLAE,
ȘOS. PANTELIMON NR. 359, BL. B2,
AP. 32, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• ANASTASESCU CRINA ELENA,
BD.DIMITRIE CANTEMIR, BL.B2, SC.A,
AP.32, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) MATERIALE CATALITICE PERFORMANTE PE BAZĂ
DE NANOPARTICULE DE Rh-Cu PENTRU COMBUSTIA
CATALITICĂ A METANULUI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de combustie a metanului la temperaturi scăzute utilizând drept catalizatori nanoparticule de Rh și Rh - Cu, folosind amestecuri diluate de reactanți cu 2% CH₄, 10% O₂ și 78% Ar, sistemele catalitice utilizate având stabilitate termică și chimică ridicată la temperaturi înalte de 450°C și după 100 ore de reacție. Procedeu conform invenției utilizează următoarele sisteme catalitice performante:

a) sisteme catalitice de tip nanoparticule de Rh dispersate pe suport de alumină și TiO₂ în raport masic de Rh - Cu/Al₂O₃ (TiO₂) de 0,5...1% capabile să ardă metanul la temperaturi mai mici de 478°C,

b) sisteme catalitice de tip nanoparticule de Rh aliate cu Cu dispersate pe suport de alumină și TiO₂ în raport masic Rh - Cu/Al₂O₃ (TiO₂) de 0,5...1%, sistemele catalitice Rh, Rh- Cu/Al₂O₃ (TiO₂) putând fi condiționate la parametrii optimi prin încălzirea amestecului de reacție la temperatura de 450°C nefiind necesară o etapă suplimentară pentru activarea catalizatorului.

Revendicări: 7
Figuri: 4

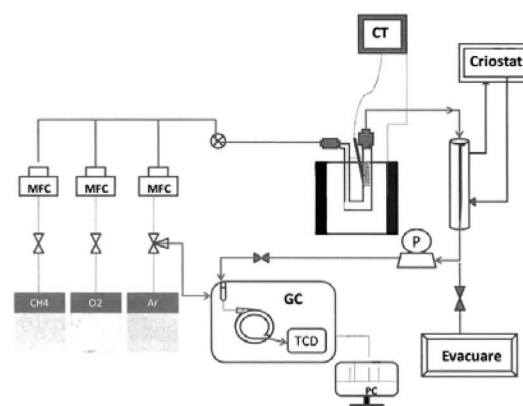


Fig. 3



Continuare casetă nr. 12.2

DESCRIERE

Prezenta invenție se referă la utilizarea nanoparticulelor de Rh și Rh-Cu de dimensiuni 1-2 nm dispersate pe suporturi oxidice (alumina, dioxid de titan) în reacții de combustie catalitică a metanului, reacție cu o importanță relevantă practică. Catalizatorii acestei invenții sunt de interes practic și economic deosebit pentru reacția de combustie a metanului întrucât nanoparticulele pe baza de Rh posedă activitate catalitică și stabilitate termică remarcabile în reacția de oxidare catalitică a metanului cât și a altor hidrocarburi.

Gradul de noutate al acestei invenții îl reprezintă performanțele superioare ale catalizatorilor pe baza de nanoparticule de rodii simple și aliate cu cupru în reacția de combustie a metanului, comparativ cu materialele catalitice comerciale sau cu alți catalizatori obținuți prin metode convenționale. Performanțele superioare ale catalizatorilor care fac obiectul acestei invenții sunt date de controlul morfologiei particulelor metalice (centri activi) din etapa de sinteză precum și de asamblarea eficientă a acestora cu suportul oxidic (Al_2O_3 și TiO_2). Atât dimensiunea particulelor cât și interacția metal-suport au o contribuție importantă în mecanismul de acțiune al catalizatorului în reacția de oxidare a metanului.

Combustia metanului este o reacție de mare importanță pentru producerea de energie, dar și în controlul poluării. Metanul, componenta principală a gazului natural, reprezintă cea mai abundentă și cea mai puțin reactivă hidrocarbură din gazele naturale dar și un poluant major pentru mediu. Metanul este cunoscut a fi un gaz cu efect de seră mult mai pronunțat decât CO_2 (aproximativ de 25 de ori mai mare).

Combustia catalitică a metanului are avantaje majore față de arderea combustibililor convenționali deoarece arderea catalitică are loc la temperatură mai scăzută conducând astfel la un consum mai mic de energie și în același timp gazele rezultate conțin cantități neglijabile de NO_x , CO și hidrocarburi nearse.

Pentru a obține o eficiență ridicată în turbinele de gaz folosite la producerea energiei electrice se utilizează amestecuri de gaze cu concentrații scăzute de metan. Principalul inconvenient în cazul folosirii amestecurilor diluate de hidrocarburi în aer în reacția de combustie catalitică este dezactivarea rapidă a catalizatorilor.

Pe de altă parte, metanul are o inerție chimică foarte mare din cauza energiei mari de disociere a legăturii C-H (438 kJ mol⁻¹), fiind molecula organică cea rezistentă la oxidare. Din acest motiv combustia catalitică a metanului este adesea folosită ca reacție model pentru găsirea de catalizatori activi capabili să realizeze degradarea oxidativă a compuşilor organici volatili (VOC's) din gazele industriale. Concentrațiile scăzute de VOC's din gazele de ardere reziduale din diferite sectoare industriale fac ca recuperarea acestora să fie dezavantajoasă din punct de vedere economic și prin urmare distrugerea lor reprezintă singura opțiune viabilă de control al emisiilor lor [1].

Până în prezent au fost studiate mai multe sisteme catalitice eficiente pentru combustia catalitică a metanului. Acestea pot fi împărțite în două categorii principale: oxizi micști de tip perovskit sau spinel și catalizatori metale nobile depuse pe diferite suporturi. Comparativ cu sistemele catalitice de tip oxizi micști, catalizatorii pe bază de metale nobile prezintă performanțe catalitice superioare, stabilitate termică ridicată dar și rezistență la otrăvirea cu sulf.

Cei mai activi catalizatori cunoscuți în prezent pentru oxidarea completă a metanului la temperaturi sub 600 °C sunt catalizatorii pe baza de metale nobile (Rh, Ru, Pd, Pt, Ir) depuse pe diverși oxizi cu suprafață mare cum ar fi Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 [2-5]. Pd și Rh sunt cei mai eficienți catalizatori pentru combustia metanului la temperaturi scăzute întrucât au un preț de cost ridicat ceea ce face dificilă aplicarea lor în practică.

Multe lucrări [6,7] au raportat eficiența catalizatorilor de paladiu depusi pe diverse suporturi. Reacția este descrisă printr-un proces Mars-Van Krevelen în care o pereche de centrul PdO și Pd au o acțiune concertată în activarea legăturii C-H, iar activitatea de oxidare depinde de stabilitatea speciei de PdO de pe suprafața catalizatorului, suportul având de asemenea un rol important în stabilizarea PdO. Dezactivarea catalizatorului în procesul de oxidare, atunci când se utilizează exces de oxigen este pusă pe seama descompunerii PdO la temperaturi ridicate, cu formarea aglomeratelor de particule de Pd redus care sunt mai puțin active în combustia metanului. Un alt dezavantaj major al sistemelor catalitice pe baza de paladiu este otrăvirea cu sulf. Studii comparative privind eficiența catalitică a diferitelor metale nobile dispersate pe suport de hidroxiapatită (HAP) au fost realizate de Boukha și colaboratorii [8], ei au demonstrat eficiența superioară a catalizatorilor de Rh și Pd comparativ cu platina și ruteniul în combustia metanului. Această comportare este dată de capacitatea mare de reoxidare a metalelor studiate. Promotarea cu metale nobile are avantaje deosebite, acestea îmbunătățesc activitatea catalitică, cresc stabilitatea termică a catalizatorului, previn sinterizarea și rezistența la otrăvire. [9,10]. Stefanov și colaboratorii [11] au observat o bună activitate catalitică și stabilitate termică ridicată în combustia metanului pentru un catalizator Pd promovat cu Co depus pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obținând o conversie de 100% a metanului la temperatura de aproximativ 500°C, folosind amestecuri foarte diluate de metan 0.01% CH_4 în prezența vaporilor de apă.

US patent 4 491 640 din 1985 [12] descrie sinteza unui catalizator pe baza de rodii obținut prin impregnarea clasică a fibrelor de alumina cu diverși precursori ai rodii (RhCl_3 , $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ cu o concentrație în procente de masă de 0.5-3%, capabil să ardă metanul și un amestec de hidrocarburi ce conțin metan, cu eficiența de combustie de 98.5% la o temperatură de 600°C.

O comparație sistematică a activității și stabilității catalitice în reacția de combustie a metanului a fost realizată de Neuberg și colaboratorii [13] pentru catalizatorii de Pd 5% înlocuit cu Rh, aceștia au observat că promovarea cu Rh duce la o creștere a stabilității catalizatorului, rezistență la otrăvire și previne sinterizarea particulelor metalice.

Nanoparticulele mono și bimetalice joacă un rol important în transformările energetice și chimice ale unei reacții catalitice și au avantaje față de catalizatorii convenționali.

Controlul sintezei nanoparticulelor și dispersia acestora la scară nanometrică pe suport cresc eficiența catalitică raportată atât în performanțe (conversie, selectivitate) cât și în prețul de cost. O importanță deosebită pentru mecanismul unei reacții catalitice o are înțelegerea interacțiunii metal-suport.

Suportul poate modifica mecanismul unei reactii. Gradul de oxidare al metalului, amestecul de reactie, dimensiunea particulelor influenteaza în mod semnificativ performanțele catalitice.

Introducerea celui de-al doilea metal poate regla performanțele catalitice ale catalizatorului monometalic prin inducerea sau îndepărtarea unor efecte de natura geometrica, bifunctionala, de reactie, de ligand sau de tensiuni ale rețelei cristaline.

Aceste efecte in ansamblu pot introduce modificari structurale si a densitatii electronice ale centrului activ monometalic conferindu-le acestor materiale activitate si selectivitate catalitica superioara in raport cu metalele constituinte [14].

Nanoparticule bimetalice Au-Pd suportate pe Co_2O_3 cu performante ridicate pentru combustia metanului au fost raportate de Wu si colaboratorii [15] obtinand conversii de 96% la temperaturi de 360-450°C, insa catalizatorul sufera o dezactivare ireversibila sub actiunea SO_2 .

Pornind de la lucrarea anterioara [16] in care am studiat efectul dimensiunii nanoparticulelor de Rh si Rh-Cu si influenta suportului asupra comportarii catalitice in reactia de reducere a nitratilor, am optimizat metoda de sinteza si am validat la nivel de tehnologie de laborator eficienta acestor materiale pentru reactia de combustia metanului.

Îmbunătățirea metodei de sinteza a permis obținerea unor sisteme catalitice performante si extrem de stabile in reactia de combustie a metanului comparativ cu catalizatorii raportati in literatura.

Controlul proprietatilor morfologice ale catalizatorilor (forma, dimensiune) si structurale (stare de oxidare, interactie metal-suport, proprietati acido-bazice) din etapa de sinteza are caracter inovativ si aplicabilitate in domenii de mare interes practic.

Un catalizator optim pentru combustia hidrocarburilor ar trebui sa aiba urmatoarele caracteristici:

Stabilitate termica ridicata, rezistenta la otravire (sulf, carbune) sa arda metanul la temperaturi cat mai scazute, sa minimizeze pretul de cost prin folosirea unei concentratii cat mai mici de componenta activa.

Avantajele superioare pe care le prezinta procedeul de combustie al metanului (am folosit metanul ca molecula test) dezvoltat in aceasta inventie sunt:

- Combustia metanului are loc la temperaturi mai scazute fata de cele raportate in literatura deci o scadere a costurilor si o crestere a eficientei procedeului;
- Procedeul functioneaza cu fluxuri de gaze diluate, deci poate valorifica atat metanul din gazele naturale, din biogaz sau din fluxuri de gaze poluante;
- Procedeul de combustie prezentat in aceasta inventie se poate extinde si la oxidarea totala a altor hidrocarburi, metanul fiind hidrocarbura cu cea mai mare inertie chimica.
- Foloseste sisteme catalitice cu stabilitate termica si chimica foarte ridicata, 100 ore de functionare continua fara modificarea structurii centrilor activi;
- Catalizatorul contine o concentratie mica de componenta activa (0.5-1% in procent de masa) datorita dimensiunilor mici si dispersarii avansate pe suportul oxidic;
- Tehnologia este nepoluanta si poate fi utilizata in procese de mare interes practic.

Sistemele catalitice pe baza de nanoparticule de rodii prezentate in aceasta inventie prezinta proprietati superioare catalizatorilor clasici deoarece controlul morfologiei si structurii prin ajustarea parametrilor din etapa de sinteza permite obtinerea unui catalizator optim cu activitate si selectivitate dorita, dispersia avansata la scala nanometrica a componentei active pe suprafata suportului, controlul interactiei metal-suport, efect sinergic pronuntat prin alierea rodului cu cupru (cupru poate avea rol de rezervor de oxigen pentru a mentine rodul in stare oxidata), stabilitate chimica ridicata a catalizatorului iar avantajul major este reprezentat de scaderea costului catalizatorului prin inlocuirea unei parti de rodii cu cupru.

În continuare prezentam cateva exemple de sinteza optimizata a catalizatorilor pe baza de nanoparticulele de rodii si a procesului de combustie a hidrocarburilor.

Optimizarea si îmbunătățirea metodei de sinteza catalizatorilor din prezenta inventie consta in utilizarea unor solutii foarte diluate ale precursorilor metalici de rodii 10mM si utilizarea hidrogenului ca agent reductor in mediul de reactie cu scopul de a obtine nanoparticule distincte de dimensiuni cat mai mici si un randament cat mai bun.

Exemplu 1: Sinteza nanoparticulelor de Rh

Intr-un balon cu trei gaturi a fost incalzita la temperatura de 150°C o solutie bazica de PVP (polivinil pirolidona) 100mM si 25 mM NaOH in etilen glicol, dezaerata in prealabil timp de 30 minute prin barbotarea unui gaz inert (argon) cu un debit 30cm³/min. Solutia ce contine precursorul de rodii, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (~36%Rh, Merck) de concentratie 10mM dizolvata in etilen glicol a fost adaugata in picatura la solutia fierbinte in raport molar Rh:PVP de 1:10. Amestecul a fost incalzit in curent de hidrogen (20cm³/min) pe o plita magnetica cu agitare la 500 rot/min la temperatura de 150 °C si mentinut la aceasta temperatura timp de 1h pana la reducerea completa a precursorului de rodii si formarea nanoparticulelor. S-a utilizat un refrigerent pentru a preveni evaporarea solutiei, un termocuplu pentru monitorizarea temperaturii. Emulsia coloidala obtinuta a fost racita in current de gaz inert iar separarea nanoparticulelor din emulsia obtinuta s-a realizat prin adaugarea unui solvent nepolar urmata de centrifugarea cu 18 000 rot/min si spalarea nanoparticulelor de mai multe ori cu solvent nepolar in vederea eliminarii polimerului. Nanoparticulele rezultate se usuca timp de 8 ore la 100 °C. Dimensiunea nanoparticulelor de rodii obtinute este confirmata prin analiza TEM (microscopie electronica de transmisie) prezentata in fig.1.

Exemplu 2 Obținerea nanoparticulelor bimetalice Rh-Cu

Sinteza nanoparticulelor bimetalice Rh-Cu s-au realizat in mod similar cu exemplul 1. Solutia ce contine amestecul de precursori de rodii, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ (~36%Rh, Merck) si cupru $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Roth) in raport molar 1:1 a fost adaugata in picatura la solutia alcalina de polivinil pirolidona fierbinte (150°C).

Continuare casetă nr. 12.3

Amestecul rezultat a fost incalzit pe plita magnetica sub agitare la temperatura de 170°C (temperatura de reducere a precursorului de cupru), in curent de hidrogen (10cm³/min) mentinandu-se timp de 1 ora pentru reducerea completa a precursorilor metalici si formarea nanoparticulelor bimetalice de Rh-Cu. Dupa racirea solutiei in gaz inert separarea, spalarea si uscarea s-a realizat similar cu metoda redată in exemplul 1.

Exemplul 3 Sinteza catalizatorului Rh/Al₂O₃ (Rh/TiO₂)

Intr-un pahar Berzelius de 100 mL se dizolva nanoparticulele de rodiiu in alcool etilic, se ultrasonaeza 30 minute in baia de ultrasunete dupa care se adauga materialul oxidic - Al₂O₃ sau TiO₂ (Al₂O₃-Aerosil Japan, AluC, suprafata specifica 100 m² g⁻¹, TiO₂ Degusa P25, Aerosil Japan, 50 m² g⁻¹). Se agita 1h cu 500 rot/minut pe o plita magnetica la temperatura camerei. Evaporarea solventului se realizeaza prin incalzirea amestecului la 75°C. Pulberea rezultata se usuca timp de 8 ore la temperatura de 100°C iar apoi se calcineaza la 500°C timp de 1h pentru indepartarea polivinil pirolidonei, obtinandu-se catalizatori care contin (0.5-1%) procente de masa Rh /Al₂O₃(TiO₂).

Exemplul 4 Sinteza catalizatorului Rh-Cu/Al₂O₃ (Rh-Cu/TiO₂) se realizeaza in acelasi mod ca in exemplul 3 obtinandu-se (0.5-1% procente de masa) Rh-Cu /TiO₂ (Rh-Cu/Al₂O₃).

Exemplul 5 Procedul de combustie catalitica a metanului se realizeaza in instalatia prezentata in figura 4

Un amestec de gaze ce contine 2%CH₄, 10 % (CH₄:O₂=1:5) si 88 % argon au fost trecute peste 0.1 g catalizator (Rh/TiO₂, Rh-Cu/TiO₂, Rh/Al₂O₃, Rh-Cu/Al₂O₃) plasat intr-un reactor de cuarț cu diametrul de 6 mm, debit de 100 cm³/min si o viteza volumara de 60 000 h⁻¹. Compozitia amestecului de reactie este mentinuta constanta cu ajutorul controloarelor electronice de debit. Schema procedurii tehnologice este prezentata in fig. 2.

Catalizatorul a fost granulat la dimensiuni de 0.3-0.8 mm. Temperatura a fost crescuta gradual cu 10°C/min pana la 450 °C, catalizatorul mentinandu-se in amestecul de reactie timp de 1h pentru conditionare. Dupa activarea catalizatorului reactorul este racit la 150°C temperatura la care incepe reactia si se monitorizeaza produsii de reactie din 25 in 25 °C pana la oxidarea completa a metanului. Performantele catalitice in comparatie cu un catalizator comercial sunt prezentate in fig. 3.

Stabilitatea termica a catalizatorului s-a realizat la temperatura de 350°C si 450 °C, timp de 20 ore masurandu-se concentratia reactantilor si produsilor de reactie din ora in ora (fig. 4).

Reactantii si produsii de reactie din amestecul gazos sunt trecuti printr-o trapa racita la -5 °C pentru retinerea apei si apoi analizati cu un cromatograf de gaze Buck Scientific echipat cu TCD.

O₂ si CH₄ au fost separati si analizati pe o coloana de site moleculare iar CO₂ pe o coloana Haysept.

In tabelul 1 sunt prezentate performantele catalitice si parametri cinetici (Energia de activare) pentru reactia de combustie a metanului pe catalizatori nanoparticule mono si bimetalice pe baza de rodiiu.

Tabel : 1 Performantele catalitice in reactia de combustie a metanului a catalizatorilor pe baza de nanoparticule de rodiiu depuse pe TiO₂ si Al₂O₃

Catalizator 1% M/suport	Temperatura °C Conversia 50%	Temperatura °C Conversia 100%	Suprafata specifica m ² /g	Energia de activare
Rh/TiO ₂	333	478°C <500°C	49	151
Rh/Al ₂ O ₃	312	456°C <500°C	98	166
Rh-Cu/TiO ₂	320	485°C <500°C	96	87
Rh-Cu/Al ₂ O ₃	317	476°C <500°C	47	86
Pt/Al ₂ O ₃ -Eng*	415	575°C	150	57

*Pt/Al₂O₃-Eng – catalizator de platina comercial Engelhart (1%Pt raport masic)

Protocol tehnologic de combustie a metanului utilizand catalizatori nanoparticule mono si bimetalice Rh, Rh-Cu suportate pe alumina si dioxid de titan

Domeniul de temperatura: 150-500 °C.

Volum de gaze: 100 cm³/min (2% CH₄, 10%O₂, 88%Ar)

Viteza volumara: 60 000 h⁻¹

Conditionarea catalizatorului se realizeaza in amestecul de reactie la 450°C.

Tehnica de lucru de analiza a amestecului gazos reactanti si produși de reactie.

Cromatografie de gaze, colane de separare: site moleculare 13X si Haysept.

Granulatia catalizatorului: 0.3-0.8 mm.

Bibliografie

1. P. Kuśtrowski, A. Rokicińska, T. Kondratowicz; Adv. Inorg. Chem. 72 (2018) 385–419
2. N. M. Kinnunen, J. T Hirvi, M. Suvanto, T. A Pakkanen; J. Mol. Catalysis, 356 (2012) 20-28
3. J. G E Cohn, Jr Alfred J Haley, Holger C Andersen; US Patent Office, 3,050,546, (1962)
4. P. Gélín, M. Primet, Appl. Catalysis B: Environmental 39 (2002) 1–37
5. G.Pechi, R. Reyes, R. Gomez, T. Lopez, J.L.G. Fierro; Appl. Catal. B. Env. 17 (1998), L.7-L.13
6. Z. Li, G.B. Hoflund; J Natural Gas Chemistry, 12 (2003) 153-160
7. L. He, Y. Fan, J. Bellettre, J. Yue, L. Luo; Ren. and Sust. Energy Rev; 119 (2020), 10958
8. Z.Boukha , B. de Rivas, J. R. González-Velasco, J. I. Gutiérrez-Ortiz , R. López-Fonseca; Materials , 14 (2021) 3612
9. J. B. Miller, M. Malatpure; Appl. Catal. A General, 495 (2015) 54-62
10. K.Persson, A. Ersson, K. Jamson, N. Iverlund, S. Jaras; Appl. Catal. B: Environmental, 74 (2007), 242-250

f

Continuare casetă nr. 12.5

11. P. Stefanov, S. Todorova, A. Naydenov, B. Tzaneva, H. Kolev, G. Atanasova, D. Stoyanova, Y. Karakirova, K. Aleksieva, *Chemical Engineering Journal*, 266 (2015) 329-338
12. H. Sadamori, A. Chikazawa, S. Okamura, C. Noda, US Patent, (1985) 4491640
13. S. Neuberg, H. Pennemann, V. Shanmugam, R. Zapf, G. Kolb; *Catal. Communications*, 149, (2021) 106202
14. S. Zhang, L. Nguyen, J-X. Liang, J. Shan, J. Liu, A. Frenkel, A. Patlolla, W. Huang, J. Li, F. Tao; *Nature Communication*, 6 (2015) 8938- 1-10
15. Z. Wu, J. Deng, S. Xie, Y. Jiang, X. Zhao, J. Yang, H. Arandiayan, G. Guo, H. Dai; *Journal of Catalysis*, 332(2015) 13-24
16. R. State, M. Scurtu, A. Miyazaki, F. Papa, I. Atkinson, C. Munteanu, I. Balint; *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) 975-984

d

Continuare casetă nr. 12.3

REVEDICARI

1. Procedeu de combustie a metanului la temperaturi scazute folosind amestecuri diluate de reactanti (2% CH₄, 10% O₂, 78% Ar) **caracterizat prin aceea ca** utilizeaza sisteme catalitice performante de tip nanoparticule de rodiu (dispersate pe suport de alumina si dioxid de titan 0.5-1% raport masic Rh/Al₂O₃, TiO₂) capabile sa arda metanul la temperaturi mai mici 478 °C.
2. Procedeu de combustie a metanului la temperaturi scazute folosind amestecuri diluate de reactanti (2% CH₄, 10% O₂, 78% Ar) **caracterizat prin aceea ca** utilizeaza sisteme catalitice performante de tip nanoparticule de rodiu aliate cu cupru (dispersate pe suport de alumina si dioxid de titan 0.5- 1% raport masic Rh-Cu/Al₂O₃, TiO₂) capabile sa arda metanul la temperaturi mai mici 485 °C .
3. Procedeu de combustie a metanului la temperaturi scazute conform revendicarilor 1,2 **caracterizat prin aceea ca** utilizeaza sisteme catalitice performante care prezinta urmatoarele avantaje: morfologie controlata din etapa de sinteza (dimensiune, forma) dispersie la scala nanometrica pe suport, continut scazut de metal Rh sau Rh-Cu.
4. Procedeu de combustie a metanului la temperaturi scazute conform revendicarilor 1,2 **caracterizat prin aceea ca** se poate extinde si la oxidarea totala a altor hidrocarburi, metanul fiind hidrocarbura cu cea mai mare inertie chimica.
5. Procedeu de combustie a metanului la temperaturi scazute conform revendicarilor 1, 2 **caracterizat prin aceea ca** sistemele catalitice Rh, Rh-Cu/Al₂O₃ (TiO₂) pot fi conditionate la parametrii optimi prin incalzirea in amestecul de reactie la temperatura de 450°C, nefiind necesara o etapa suplimentara pentru activare catalizatorului.
6. Procedeu de combustie catalitice a metanului conform revendicarilor 1,2 **caracterizata prin aceea ca** functioneaza cu fluxuri de gaze diluate, deci poate valorifica atat metanul din gazele naturale, din biogas sau din fluxuri de gaze poluante.
7. Procedeu de combustie a metanului conform revendicarilor 1, 2 **caracterizate prin aceea ca** sistemele catalitice utilizate au stabilitate termica si chimica ridicate la temperaturi inalte (450°C) si dupa 100 ore de reactie.

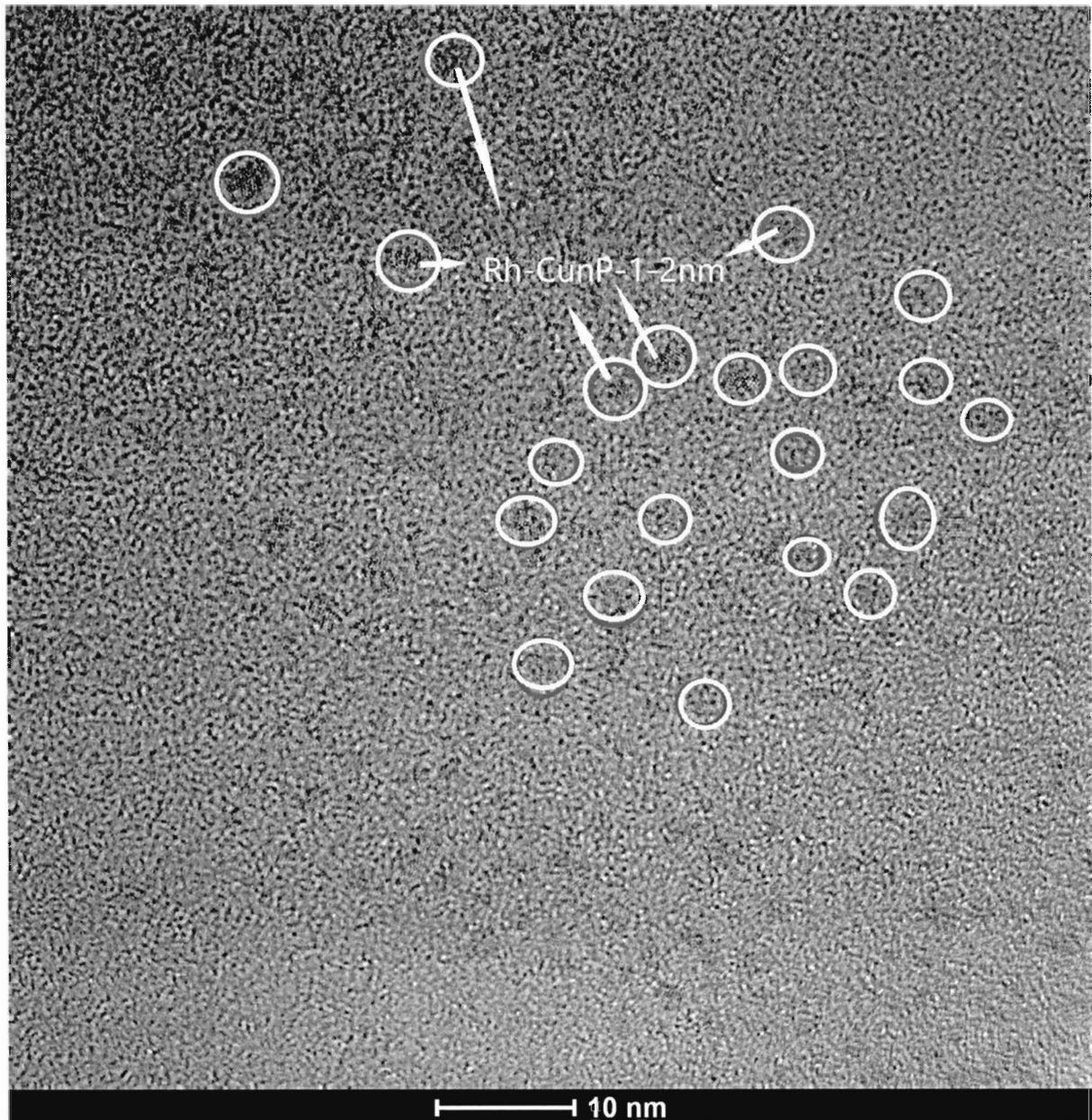


Figura 1 Imagine TEM pentru nanoparticule Rh-Cu

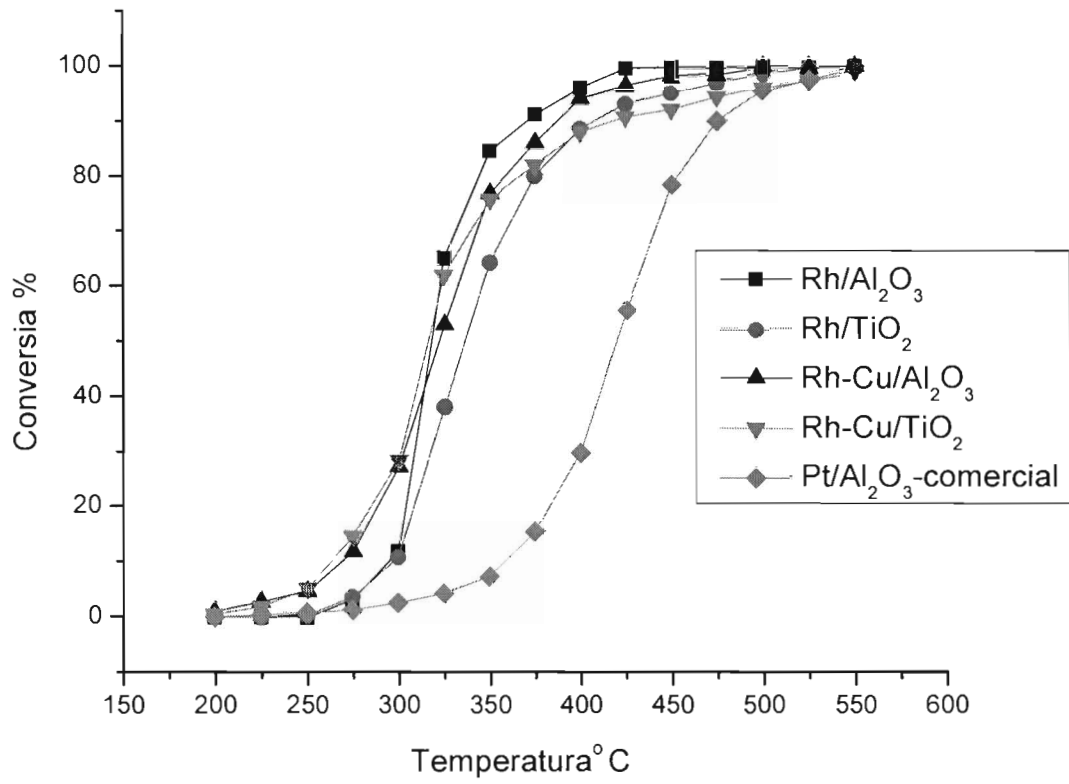


Figura 2: Conversia catalitica a nanoparticule mono si bimetalice pe baza de rodii suportate pe Al₂O₃ si TiO₂ in reactia de combustie a metanului.

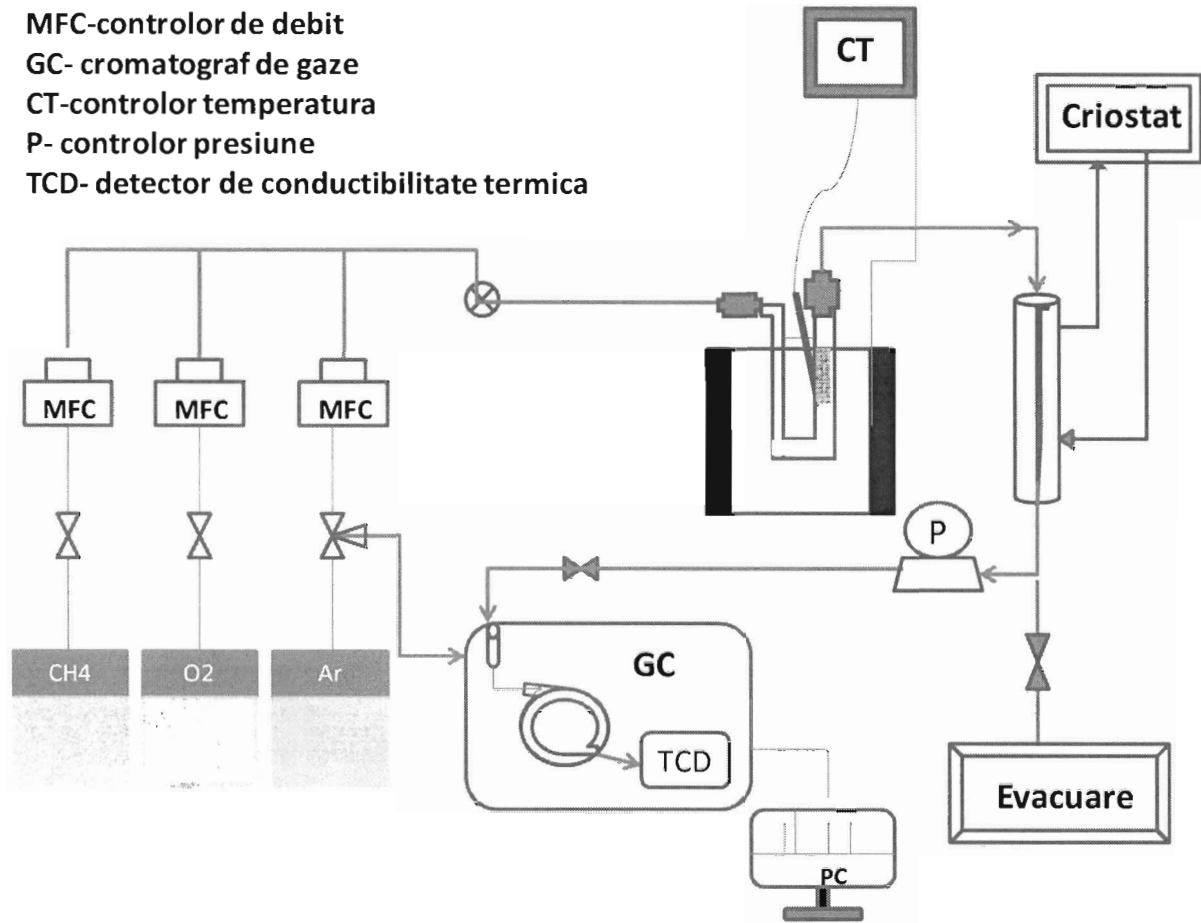
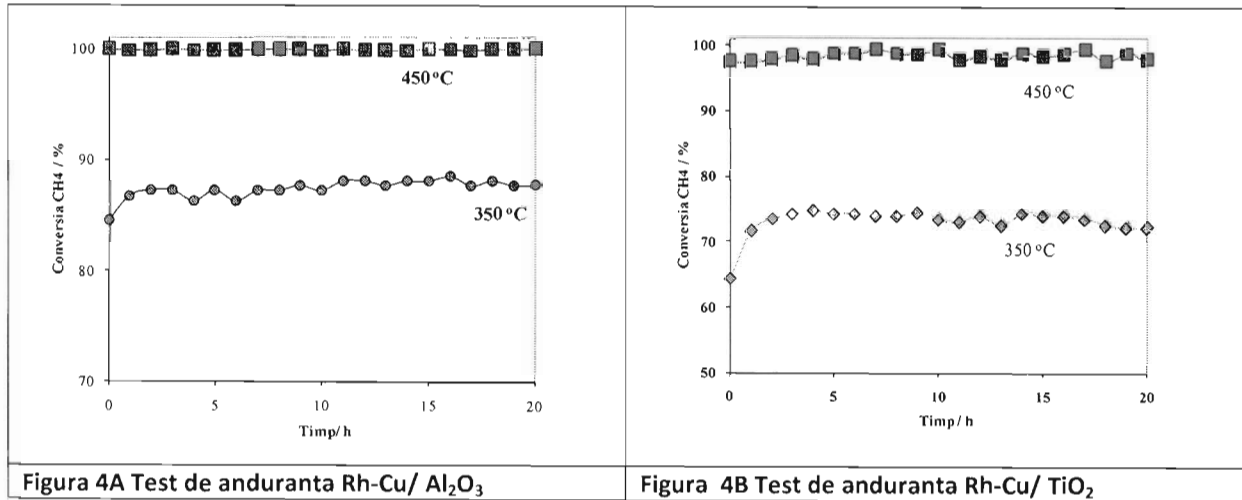


Figura 3 Schema tehnologica pentru combustia metanului

Figura 4A Test de anduranta Rh-Cu/ Al₂O₃Figura 4B Test de anduranta Rh-Cu/ TiO₂