



MD 1830 F1 2002.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1830<sup>(13)</sup> F1  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: B 01 J 37/00

(12) BREVET DE INVENȚIE

| Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi<br>revocată în termen de 6 luni de la data publicării                                                                                 |                                                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Nr. depozit: 99-0232<br>(22) Data depozit: 1999.09.06<br>(41) Data publicării cererii:<br>2001.05.31BOPI nr. 5/2001                                                                      | (45) Data publicării hotărârii de<br>acordare a brevetului:<br>2002.01.31, BOPI nr. 1/2002 |
| (71) Solicitant: Universitatea de Stat din Moldova, MD<br>(72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; COVALIOVA Olga, MD; IVANOV Mihail, RU<br>(73) Titular: Universitatea de Stat din Moldova, MD |                                                                                            |

(54) Procedeu de obținere a catalizatorului metalic

(57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la procedeele de obținere a catalizatorilor pentru epurarea gazelor de substanțe toxice.

5  
10  
15  
Esența invenției constă în aceea că se propune un procedeu de obținere a catalizatorului metalic, care include depunerea compușilor intermetalici pe suport cu alcalinizarea ulterioară a unuia din componente. În calitate de suport se utilizează o plasă metalică. Compușii intermetalici nichel-cobalt-paladiu cu adaosuri de fosfor și bor se depun pe plasă prin sedimentarea electrochimică a metalelor la temperatura de 20...30°C, pH 8,5...9,5 și cu densitatea curentului la catod de 2...4 A/dm<sup>2</sup> din electrolit ce conține, în g/L: clorură de nichel 30...50, clorură de cobalt 10...15,

2  
clorură de paladiu 3...5, clorură de amoniu 120...150, hipofosfit de sodiu 10...15, dimetilaminoboran 1,0...1,5. Apoi se realizează alitarea stratului de metale în topitura de aluminiu (aliaj D 16) și alcalinizarea cu soluție de, în g/L: hidroxid de sodiu 500...700 și nitrat de sodiu 60...70 la temperatura de 100...140°C a unuia din componentele compușilor intermetalici.

Rezultatul constă în mărirea suprafeței active specifice a catalizatorului și în majorarea adeziunii lui la suportul metalic în condiții de variații mari de temperatură în timpul exploatării.

Revendicări: 2

MD 1830 F1 2002.01.31

## MD 1830 F1 2002.01.31

3

### Descriere:

Invenția se referă la procedeele de obținere a catalizatorilor pentru epurarea gazelor de substanțe toxice.

5 Este cunoscut procedeul de obținere a catalizatorului, care include depunerea straturilor metalice active pe purtători prin descompunerea termică a sărurilor în atmosfera reducătoare [1]. În acest caz în calitate de purtător se folosește praful de oxid de aluminiu, iar în calitate de metale catalitice active se folosesc paladiul și cuprul, ceea ce asigură o activitate catalitică selectivă a materialului obținut în procesele de oxidare a oxidului de carbon (II). Însă astfel de catalizatori au o mică acțiune față de celelalte componente ale gazelor de eșapament, și anume  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  etc., care de asemenea se conțin în gazele de la transportul auto, de la cazangerii.

10 Cel mai apropiat după esența tehnică și rezultatele preconizate este procedeul de obținere a catalizatorului metalic, ce include depunerea compușilor intermetalici prin aliere cu spălarea bazică ulterioară a unuia din componentele nemetalice [2]. Procedeul de obținere a acestor catalizatori constă în obținerea aliajului din două sau mai multe metale, ce formează un compus intermetalic, din care ulterior unul din metale este înlăturat cu soluție bazică, astfel rezultând o structură poroasă cu suprafață specifică și, concomitent, o activitate catalitică maximă. Însă acest procedeu prevede mari cantități de energie și preț înalt, folosirea lui fiind limitată, întrucât nu permite de a aplica straturi catalitice active pe structuri "schelet" ale suportului metalic cu scopul de a fi folosiți în exploatarea la temperaturi ridicate.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă este de a spori activitatea catalizatorului datorită măririi suprafeței lui active și de a ieftini catalizatorul.

20 Esența invenției constă în aceea că procedeul propus de obținere a catalizatorului metalic include depunerea compușilor intermetalici pe suport cu alcalinizarea ulterioară a unor componente, în calitate de suport utilizându-se o matriță din rețeaua metalică, iar depunerea componentelor catalitice active se realizează prin depunerea electrolitică a aliajului nichel-cobalt-paladiu, din electroлит ce conține (g/L):

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| clorură de nichel   | 30...50   |
| clorură de cobalt   | 10...15   |
| clorură de paladiu  | 3...5     |
| clorură de amoniu   | 120...150 |
| hipofosfit de sodiu | 10...15   |
| dimetilaminoboran   | 1,0...1,5 |

și procesul se derulează la temperatura 20...30°C, pH 8,5...9,5, densitatea curentului la catod 2...4 A/dm<sup>2</sup> cu alitarea ulterioară a depunerii electrolitice în topitură de aluminiu aliat cu cupru, iar alcalinizarea se efectuează la temperatura 100...140°C în soluție ce conține (g/L):

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| hidroxid de sodiu | 500...700 |
| nitrat de sodiu   | 60...70.  |

În calitate de topitură de aluminiu se folosește aliaj de tipul D16 cu conținutul de cupru 3...5% mas.

Rezultatul constă în mărirea suprafeței specifice active a catalizatorului și în majorarea adeziunii lui la suportul metalic în condiții de devieri substanțiale de temperatură în timpul exploatarei.

30 Rezultatul obținut este cauzat de faptul că în procesul de depunere electrolitică a aliajului Ni-Co-Pd pe suportul metalic se produce concomitent includerea în structura stratului acoperitor a borului și fosforului, care, datorită activității reducătoare a compușilor lor inițiali hipofosfitului de sodiu și dimetilaminoboranului, se includ în stare amorfă în rețeaua cristalină a metalelor, formând "soluții solide". Important este și faptul că depunerea electrolitică a metalelor în prezența acestor agenți de reducere conduce la fărâmițarea microcristalografică a metalului până la stare amorfizată, ceea ce duce la creșterea activității catalitice a catalizatorului obținut. Cantitățile componentelor nemetalice amorfice de fosfor și bor în aliajul electrolitic obținut sunt următoarele (% mas.): fosfor 5...7, bor 0,5...1,0. Procesul de depunere a aliajului trimetalic este însoțit de formarea suprafeței cu multe deformări ale structurii cristalografice a aliajului, ceea ce este caracteristic pentru astfel de acoperiri electrolitice din cauza tensiunilor interioare superficiale datorită includerii hidrogenului electrolitic.

40 La etapa următoare a procesului de obținere a catalizatorului, de prelucrare cu aliajul topit de aluminiu și cupru de tip D16, se produce pătrunderea aluminiului în pori și în iregularitățile rețelei cristalografice. Concomitent, borul, chiar și în cantități mici, asigură procesul de pătrundere a aluminiului în pori și crăpături, iar ulterior borul și fosforul ușor sunt eliminate din structurile cristaline ale aliajului, asigurând formarea poroasă cu o dezvoltare mare a suprafeței catalizatorului.

45 Datorită prezenței unei cantități de cupru în aliajul de aluminiu D16, la spălarea cu soluție bazică pe suprafața aliajului trimetalic Ni-Co-Pd de asemenea se depune un strat poros de cupru precum și o cantitate anumită de oxid de aluminiu. O influență importantă asupra activității catalizatorului o are atât structura

## MD 1830 F1 2002.01.31

4

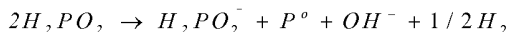
microcristalină a metalelor electrolitic depuse, cât și hidrogenul obținut electrolitic care difuzează în rețeaua cristalină a metalelor.

Stratul trimetalic depus pe suportul metalic de tip schelet are o adeziune trainică cu suportul, are o culoare neagră sau sur-negrie, iar după proprietățile lui electrochimice se apropie de electrodul de platină saturat cu hidrogen. Datorită faptului că catalizatorul astfel obținut după componența lui este un catalizator polivalent, el activează concomitent mai multe reacții catalitice heterogene, ce au loc la epurarea aruncărilor gazoase. Aceasta se petrece și din cauza efectului sinergetic datorită influenței câtorva componente, precum și a reacoperirii proceselor individuale, care au loc în prezența unuia sau a altui component catalizator. Toate acestea duc la mărirea numărului de centre active care în ultimă instanță alcătuiesc capacitatea catalitică a catalizatorului. De asemenea este important faptul că catalizatorul astfel obținut mult mai puțin se supune acțiunii noxelor pentru catalizator.

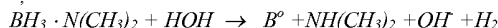
Compoziția materialului final, obținut ca rezultat al multiplelor operații de depunere electrochimică, alitare cu aliaj de aluminiu și cupru și alcalinizare, pentru a forma structura de acoperire catalitică pe suport metalic de tip "schelet" este următoarea (% mas.): nichel 58...70; cobalt 12...17; paladiu 1,5...3; cupru 5...8; aluminiu 3...5. Cantitatea de hidrogen rămas ce se reduce la catod paralel cu obținerea electrochimică a metalelor și care intră în structura cristalografică a metalelor constituie până la 5...8% atomice.

Sărurile de nichel, cobalt și paladiu în electrolitul folosit sunt furnizori de aliaj de Ni, Co și Pd, depus pe purtător, iar clorura de amoniu furnizează liganzi ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ) pentru formarea compușilor coordinativi ai metalelor sus-menționate, compuși la care potențialele de reducere electrochimică se nivelează (se ajustează) și ca rezultat se obține aliaj trimetalic Ni-Co-Pd în gama de potențiale (-0,2...0,6) V. În afară de aceasta, prezența clorurii de amoniu în electrolit menține valoarea pH a soluției la 8,5...9,0, datorită proprietăților de tampon ale sării de amoniu. Aceste valori ale pH sunt optime pentru electrolit, în care se conțin în stare stabilă hipofosfitul de sodiu și dimetilaminoboranul, care în procesul de electroliză duc la formarea pe catod a formelor amorfe de bor și fosfor.

Hipofosfitul de sodiu  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  posedă proprietăți pronunțate de reducător, datorită cărora pe suprafața metalelor reduce electrochimic - nichel, cobalt și paladiu, decurg procese, care determină condițiile de reducere a fosforului amorf și includerea lui în stratul de acoperire a metalelor, conform ecuației:



Analogic acționează dimetilaminoboranul  $[\text{BH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]$ , care posedă proprietăți reducătoare și duce la obținerea borului amorf:



Borul astfel obținut asemeni fosforului se depune uniform pe suprafața metalică, formând stratul complex de acoperire al catalizatorului.

În procesul ulterior de tratare a aliajului obținut cu aluminiu topit, fosforul și borul ușor intră în acțiune cu aluminiul, facilitând în continuare spălarea bazică a suprafeței, procedeu care duce la obținerea unei suprafețe poroase cu multe iregularități cristalografice și, ca rezultat, la obținerea suprafeței catalizatorului Ni-Co-Pd cu capacitate sporită de activitate catalitică.

*Exemplu.* Catalizatorul a fost obținut astfel: compușii intermetalici au fost depuși electrochimic pe suport - o plasă metalică, prin electroliza soluției apoase de electrolit, care conține sărurile:  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  și dimetilaminoboran (DMAB), cu concentrațiile stabilite exact, grosimea peliculei - 90...100  $\mu\text{m}$ . Alitarea suprafeței a fost efectuată în topitura aliajului de aluminiu și cupru D16 la temperatura de 800...900°C, menținând-o în ea timp de 3...5 min, iar dizolvarea a fost realizată în soluție bazică formată din hidroxid de sodiu și nitrat de sodiu la temperatura de 100...140°C. Compoziția aliajului a fost determinată prin metodă chimică.

Eficacitatea catalizatorului a fost estimată după gradul de purificare a degajărilor gazoase, efectuată la temperatura de 350...400°C, apropiată de temperatura reală, compoziția inițială a degajărilor gazoase se află în limitele următoare: CO - 0,12,  $\text{NO}_x$  - 0,21. Determinarea compoziției lor până și după purificare a fost efectuată cu ajutorul instalației TESTO-350.

Concomitent se efectuau cercetări de comparare a catalizatorului obținut în condițiile soluției proximale din topitură și solubilizarea lui.

Rezultatele măsurărilor sunt prezentate în tabelul 1.

55

# MD 1830 F1 2002.01.31

5

Tabelul 1

Condițiile sedimentării electrochimice

| Condițiile de obținere și<br>eficacitatea catalizatorului    | În condiții propuse |       |       | În<br>condițiile<br>soluției<br>proxime |
|--------------------------------------------------------------|---------------------|-------|-------|-----------------------------------------|
|                                                              | I                   | II    | III   |                                         |
| Compoziția electrolitului, mg/L:                             |                     |       |       | -                                       |
| Clorură de nichel                                            | 30                  | 40    | 50    |                                         |
| Clorură de cobalt                                            | 15                  | 20    | 10    |                                         |
| Clorură de paladiu                                           | 4                   | 3     | 5     |                                         |
| Clorură de amoniu                                            | 150                 | 120   | 130   |                                         |
| Hipofosfit de sodiu                                          | 10                  | 12    | 15    |                                         |
| Dimetilaminoboran                                            | 1,25                | 1,5   | 1,0   |                                         |
| Temperatura, °C                                              | 20                  | 25    | 30    |                                         |
| PH                                                           | 9,0                 | 8,5   | 9,5   |                                         |
| Densitatea curentului la catod, A/dm <sup>3</sup>            | 2                   | 3     | 4     |                                         |
| Temperatura alitării, °C                                     | 800                 | 850   | 900   | -                                       |
| Compoziția soluției pentru alcalinizare, g/L:                |                     |       |       |                                         |
| NaOH                                                         | 500                 | 600   | 700   | 100                                     |
| NaNO <sub>3</sub>                                            | 60                  | 65    | 70    |                                         |
| Temperatura alcalinizării, °C                                | 120                 | 100   | 140   | 95                                      |
| Compoziția catalizatorului obținut, % mas.                   |                     |       |       |                                         |
| Ni                                                           | 58                  | 65    | 70    | 95,0                                    |
| Co                                                           | 15                  | 17    | 12    | -                                       |
| Pd                                                           | 2,0                 | 1,5   | 3,0   | 5,0                                     |
| Cu                                                           | 5,6                 | 8,0   | 5,0   | -                                       |
| Al                                                           | 2,4                 | 3,6   | 2,2   | -                                       |
| Consumul specific de energie, kW·oră/m <sup>2</sup>          | 3,2                 | 3,25  | 3,3   | 450                                     |
| Cantitatea reziduală în gazele purificate, mg/m <sup>3</sup> |                     |       |       |                                         |
| CO                                                           | 0,010               | 0,010 | 0,010 | 0,015                                   |
| NO <sub>x</sub>                                              | 0,001               | 0,001 | 0,001 | 0,012                                   |

5

Din datele prezentate mai sus reiese că cheltuielile de energie pentru obținerea catalizatorului la depunerea electrochimică a acoperirii intermetalice Ni-Co-Pd cu alitarea ulterioară și dizolvare, în comparație cu condițiile de obținere a lui conform soluției proxime din topitură, sunt cu două ordine mai joase, iar eficacitatea purificării gazelor - de 1,5 ori mai mare pentru CO și de 10...12 ori mai mare pentru NO<sub>x</sub>.

10

## MD 1830 F1 2002.01.31

6

### (57) Revendicări:

1. Procedeu de obținere a catalizatorului metalic, care include obținerea compușilor intermetalici cu alcalinizarea ulterioară a unuia din componente, **caracterizat prin aceea că** obținerea compușilor intermetalici nichel-cobalt-paladiu cu adaosuri de fosfor și bor se efectuează prin depunerea electrochimică pe suport - plasă metalică, la temperatura de 20...30°C, pH 8,5...9,5 și cu densitatea curentului la catod de 2...4 A/dm<sup>3</sup> din electrolit ce conține (g/L):
- |                     |             |
|---------------------|-------------|
| clorură de nichel   | 30 ... 50   |
| clorură de cobalt   | 10 ... 15   |
| clorură de paladiu  | 3 ... 5     |
| clorură de amoniu   | 120 ... 150 |
| hipofosfit de sodiu | 10 ... 15   |
| dimetilaminoboran   | 1,0...1,5   |
- cu alitarea ulterioară a stratului de metale în topitura de aluminiu, iar alcalinizarea se efectuează la temperatura de 100...140°C cu soluție, în g/L, de: hidroxid de sodiu 500...700 și nitrat de sodiu 60...70.
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de topitură de aluminiu se folosește aliaj de tip D 16 cu conținutul de cupru 3...5% mas.

### (56) Referințe bibliografice:

1. Кинетика и катализ, 1988, вып.4, с. 850-854
2. Вольфович С.И., Егоров А.П., Эпштейн Д.А. Общая химическая технология, Москва, Госхимиздат, 1952, т. 1, с. 72

Șef Direcție

Invenții:

JOVMIR Tudor

Examinator:

CRASNOVA Nadejda

Redactor:

ANDRIUȚĂ Victoria

## RAPORT DE DOCUMENTARE

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Nr. depozit: 99-0232                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                     | (85) Data fazei naționale PCT:                                                                                                                                                                                                                                               |
| (22) Data depozit: 1999.09.06                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                     | (86) Cerere internațională PCT:                                                                                                                                                                                                                                              |
| Prioritatea invocată :<br>(31) nr.:            32) data :            33) țara :<br>(51) Int. Cl. (7) : B 01 J 23/74, 37/04<br>Alți indici de clasificare:<br>(54) <b>Titlul</b> : Procedeu de obținere a catalizatorului metalic<br>(71) Solicitantul : Universitatea de Stat din Moldova, MD<br>Termeni caracteristici : catalizator metalic |                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. - 7 )                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| B 01 J 23/74, 37/00, 37/04                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| II. Documente considerate ca relevante                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Categoria*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente      | Numărul revendicării vizate                                                                                                                                                                                                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Вольфкович С. И. и др. Общая химическая технология, т.1, М: Госхимиздат, 1952, с.72 | 1-2                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                     | <input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează                                                                                                                                                                                              |
| * categoriile speciale ale documentelor consultate:                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                     | P - document publicat înainte de data depozitului național reglementat dar după data priorității invocate                                                                                                                                                                    |
| A - document care definește statutul general al tehnicii                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                     | T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care conține baza invenției                                                    |
| E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                     | X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă                                                                                                                                                    |
| L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la data publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres ( se va indica motivul)                                                                                                                                                                     |                                                                                     | Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate |
| O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                     | & - document care face parte din aceeași familie de documente                                                                                                                                                                                                                |
| Data efectuării de documentare                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                     | 2000.12.18                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Examinatorul                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                     | Crasnova Nadejda                                                                                                                                                                                                                                                             |

## ANEXĂ

## RAPORT DE DOCUMENTARE

| Informația referitoare la brevete paralele                   |                    | (21) Nr. depozit:   |                    |
|--------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Date de identificare<br>ale documentelor citate<br>în raport | Data<br>publicării | Brevete<br>paralele | Data<br>publicării |
| 1                                                            | 2                  | 3                   | 4                  |
|                                                              |                    |                     |                    |

|  |  |  |  |
|--|--|--|--|
|  |  |  |  |
|--|--|--|--|