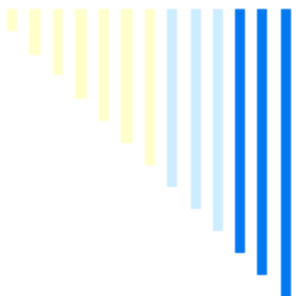


UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului

**Acest suport de curs este adresat exclusiv
studenților din anul I, de la specializarea de
master Ingineria Procedeelor Nepoluante**

Șef de lucrări Dr.ing. Liliana LAZĂR



UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului

Programul de studii:
Ingineria Procedeelor Nepoluante

PROCEDEE CATALITICE ETEROGENE (PCE)

Șef de lucrări Dr.ing. Liliana LAZĂR



Structura disciplinei

Domeniul: **INGINERIE CHIMICĂ**
Programul de studii: **Ingineria procedeeor nepoluante - IPN**

| Anul de studii / Sem. | Numărul de ore / săptămână | | | | Forma de evaluare finală | Numărul total de ore | | | | |
|-----------------------|----------------------------|----------|----------|----------|--------------------------|----------------------|----------|-----------|----------|--------------|
| | C | S | L | P | | C | S | L | P | Total |
| I / 1 | 3 | - | 1 | - | E, 5 K | 42 | - | 14 | - | 56 |



Structura disciplinei

40 % - Examen final - scris

20 % - Test parțial - grilă → săpt. a 5-a, din cap. 1 + 2

20 % - Activitatea la laborator → săpt. a 14-a
predare rapoarte de activitate

20 % - Referat de specialitate → săpt. a 11-a
predare referat + susținere *ppt

- Susținerea examenului final este condiționată de promovarea activităților pe parcurs (test + laborator + referat).

- Nota minimă la fiecare din formele de evaluare trebuie să fie 5 (cinci).



Obiectivele disciplinei

Obiective
generale



- I. Aprofundarea** principiilor teoretice și metodologice specifice ingineriei proceselor chimice, cu referire la analiza și modelare proceselor și reactoarelor catalitice eterogene.

- II. Dobândirea** cunoștințelor teoretice și aplicative ale proceselor și procedeeelor catalitice eterogene aplicate pentru sinteza/conversia industrială a unor substanțe sau pentru purificarea gazelor industriale.



Obiective
specifice

Obiectivele disciplinei

Obiective specifice

partea **I**

Prezentarea noțiunilor și conceptelor fundamentale specifice catalizei eterogene, astfel încât viitorul specialist să poată înțelege și să le aplice în corelație cu principiile ingineriei proceselor chimice.

partea a **II**-a

Prezentarea aspectelor specifice analizei și sintezei proceselor tehnologice, pentru dezvoltarea unor procedee catalitice eterogene, în corelație cu obiectivelor și perspectivele ingineriei chimice.

partea a **III**-a

Prezentarea aspectelor specifice ingineriei proceselor chimice, astfel încât viitorul specialist să cunoască și să aplice metodologia de analiză și modelare a proceselor și reactoarelor catalitice eterogene.

partea a **IV**-a

Prezentarea și descrierea tehnologică a unor procedee catalitice eterogene aplicate industrial pentru sinteza/conversia unor substanțe sau pentru purificarea gazelor industriale.



Bibliografie selectivă

pentru disciplina **PCE**

obligatorie

1. Balasanian I., (1987), **Elaborarea și caracterizarea catalizatorilor**, Litografia U.T.Iași.
2. Balasanian, I., Lazăr Liliana, (2002), **Managementul deșeurilor (cap. 6.2. Eliminarea și tratarea poluanților gaze și vapori)**, editor coordonator Oros V., Drăghici Camelia, Editura Universității Transilvania, Brașov.
3. Bozga, G., Munteanu, O., (2001), **Reactoare chimice, vol. 2 – Reactoare eterogene**, Editura Tehnica, Bucuresti.
4. Calistru C., Leonte C., Balasanian I., Szep Al., Ifrim L., (1992), **Tehnologie chimică anorganică (vol. II – Tehnologia acizilor anorganici)**, Litografia I.P.I., Iași.
5. Calistru C., Leonte C., Hagiu C., Siminiceanu I., (1984), **Tehnologia îngrășămintelor minerale, (vol. II – Îngrășăminte azotoase)**, Editura Tehnică, București.
6. Calistru C., Leonte C., Hagiu C., Siminiceanu I., (1985), **Tehnologia îngrășămintelor minerale, vol. III – Intermediari în industria îngrășămintelor minerale**, Editura Tehnică, București.
7. Calistru C., Sava L., (1999), **Cinetica reacțiilor și a proceselor chimice**, Editura Universității „Lucian Blaga”, Sibiu.
8. Dumitriu E., Hulea V., (1997), **Metode catalitice eterogene aplicate în protecția mediului**, Editura BIT, Iași.
9. Dumitrescu C. si colab., (2002), **Metode și tehnici de evaluare și neutralizare a poluanților**, Politehnica, București
10. Ioffe I.I., Pismen L.M., (1967), **Cataliză eterogenă în ingineria chimică**, Editura Tehnică, București.
11. Lazăr Liliana, (2008), **Purificarea aerului de compuși organici volatili**, Teză de doctorat, Editura Ecozone, Iași.
12. Lăzăroi, Gh., (2000), **Tehnologii moderne de depoluare a aerului**, Editura AGIR, București.
13. Nisipeanu S.-E., (2001), **Metode și instalații de neutralizare a poluanților atmosferici acizi**, Editura LIBRA, București.
14. Segal E.J., Idițoiu C., Doca N., Fătu D., (1986), **Cataliză și catalizatori (vol I, II)**, Editura Facla Timișoara.
15. Siminiceanu I., (1987), **Bazele tehnologie chimice anorganice**, Litografia I.P., Iasi.
16. Siminiceanu I., (2003), **Procese fotochimice aplicate în tratarea apei**, Editura Tehnopress, Iași.
17. Untea, I., (2002), **Purificarea gazelor reziduale**, Editura Printech, București.



Bibliografie selectivă

pentru disciplina **PCE**

suplimentară

1. Anderson J.R., Pratt K.C., (1985), *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, Academic Press, Sydney.
2. Cheremisinoff N.P., (2002), *Handbook of air pollution prevention and control*, Science Elsevier, USA.
3. Dirks E., (2000), *Praxishandbuch Abfallverbrennung, Technik und Betrieb thermischer Behandlungsverfahren*, Herrentor Fachbuchverlag, Germany.
4. Green N.J.B., (editor), (2004), *Chemical Kinetics, (vol. 40 – Kinetics of multistep reactions)*, 2^{en} Edition, Elsevier, Amsterdam.
5. Hegen J., (2006), *Industrial Catalysis. A Practical Approach*, Second Ed., Wiley-VCH, Germany.
6. House J.E., (2007), *Principles of Chemical Kinetics*, Second Ed., Elsevier, Amsterdam.
7. Kolar J., (1990), *Stickstoffoxide und Luftreinhaltung (Grundlagen, Emissionen, Transmission, Immissionen, Wirkungen)*, Springer-Verlag Berlin.
8. Mahallawy F.El, Hobik S.-El-Din, (2002), *Fundamentals and Technology of Combustion*, Science Elsevier, USA.
9. Murzin D., Salmi T., (2005), *Catalytic Kinetics*, Science Elsevier, USA.
10. van Santen R.A, van Leeuwen R.W.N.M. Moulijn J.A., Averill B.A. (editors), (2000), *Studies in Surface Science and Catalysis, (vol. 123 – Catalysis: An Integrated Approach)*, Second Ed., Elsevier, Amsterdam.
11. Thomas J.M., Thomas J.W., (1996), *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH.
12. Thomas J.M., Lambert R.M., (1980), *Characterisation of Catalysts*, John Wiley & Sons, USA.

... Se poate completa de fiecare masterand în parte, în funcție de preocupările sale în domeniul ingineriei chimice.



Conținutul disciplinei

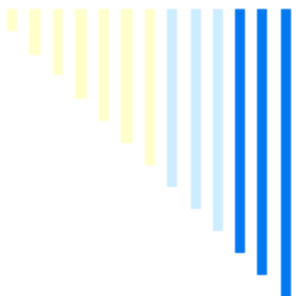
Cap. 1. Noțiuni introductive

Cap. 2. Bazele catalizei eterogene

Cap. 3. Ingineria proceselor catalitice eterogene

Cap. 4. Procese catalitice eterogene aplicate pentru sinteza/conversia unor substanțe

Cap. 5. Procedee catalitice eterogene aplicate pentru purificarea efluenților industriali



Conținutul referatului de specialitate

Obiectivul general



Elaborarea documentației tehnico-științifice pentru un *proces / procedeu catalitic eterogen*

CUPRINS

se adaptează de
fiecare student în
funcție de tema aleasă

Introducere

Cap. 1. Catalizatori

...

...

Cap. 2. Analiza și modelarea procesului catalitic

...

...

Cap. 3. Procesul tehnologic

Cap. 4.

Bibliografie (min. 5 articole din ultimii 5 ani)



Conținutul disciplinei

partea I

Prezentarea noțiunilor și conceptelor fundamentale specifice catalizei eterogene, astfel încât viitorul specialist să poată înțelege și să le aplice în corelație cu principiile ingineriei proceselor chimice.

Cap. 1. Noțiuni introductive

- 1.1. Istoria catalizei și catalizatorilor
- 1.2. Evoluția cercetărilor și aplicațiile catalizatorilor și proceselor catalitice specifice producției industriale
- 1.3. Aplicații industriale actuale

Cap. 2. Bazele catalizei eterogene

Cap.1. Noțiuni introductive

1.1. Istoria catalizei și catalizatorilor

- ❑ Momentul în care oamenii au început să utilizeze **fenomenele catalitice** este greu de stabilit, dar prima cercetare este **BIOCATALIZA**, sub forma fermentației alcoolice, a carei descoperire a fost înregistrată **la începutul Neoliticului** (epoca pietrei lustruite).
- ❑ În **1836** a fost semnat actul de naștere al **CATALIZEI**, de către marele chimist suedez **Jöns Jacob BERZELIUS**. În acest document, **marele chimist, prezinta cataliza ca un fenomen esențial atât pentru viață, cât și pentru industria chimică, acestea fiind neconcepute fără cataliza.**



Actual, la scară mondială, circa 90 % din procesele industriale de producție chimice utilizează, într-o formă sau alta, catalizatorii.

Cap.1. Noțiuni introductive

1.1. Istoria catalizei și catalizatorilor

1898 – 1973

Karl Ziegler a adus valoroase contribuții domeniului **maselor plastice**, ajutând la dezvoltarea unor produse ca fibre artificiale și cauciucul sintetic.

1897

Jean Baptiste Senderens au dezvoltat **procesul hidrogenării catalitice a uleiurilor**, care a devenit important în industrie.

1854 – 1941

Paul Sabatier și Laureat Nobel au descoperit că **mărind suprafața catalizatorilor** precum nichelul și arama, **s-a marit efectul lor**.

1831 – 1836

Jöns Jacob Berzelius **a introdus noțiunea de cataliză și catalizator**.

Cap.1. Noțiuni introductive

1.2. Evoluția cercetărilor și aplicațiilor catalizatorilor și proceselor catalitice specifice producției anorganice

| | Reacție catalitică | Catalizator | ANUL / Cercetator sau compania |
|-----------------|--|-----------------------------------|---------------------------------------|
| ★ | Acidul sulfuric – cataliză omogenă | NO _x | 1867 / Desormes, Clement |
| ★ | Oxidarea HCl | CuSO ₄ | 1867 / Deacon |
| ★ | Acid sulfuric – cataliză eterogenă | Pt, V ₂ O ₅ | 1875 / Winkler, 1888 / Clement |
| ★ | Oxidarea NH₃ | Pt/Rh | 1906 / Ostwald |
| ★ | Sinteza NH₃ | Fe | 1908 / Mittasch, Haber, Bosch |
| Purificare gaze | Convertizor catalitic | Pt, Rh/monolit | 1974 / General Motors, Ford |
| | Reducerea catalitică selectivă a NO_x (SCR) | V, W, Ti oxid/monolit | ≈1986 |

Cap.1. Noțiuni introductive

1.3. Aplicații industriale actuale

- ❑ **Procese petru prelucrarea petrolului** și a produselor chimice pe bază de petrol.
- ❑ **Procese de sinteză/conversie a produselor anorganice** (sinteza amoniacului, oxidarea dioxidului de sulf, oxidarea amoniacului, conversia CO cu vapori de apă etc.).
- ❑ **Procese de sinteză a unor produse farmaceutice și a unor substanțe organice de sinteză fină**, unde este deosebit de importantă selectivitatea catalizatorilor pentru eliminarea unor reacții secundare generatoare de produși poluanți.
- ❑ **Procese specifice depoluării efluenților**, în care cataliza își poate găsi aplicații importante pentru purificarea gazelor sau a apelor uzate. Astfel:
 - cu ajutorul proceselor catalitice se poate evita degradarea mediului prin evitarea contaminării cu produși secundari,
 - în prezența catalizatorilor se pot neutraliza noxele rezultate inevitabil în unele procese chimice.



Conținutul disciplinei

partea I

Prezentarea noțiunilor și conceptelor fundamentale specifice catalizei eterogene, astfel încât viitorul specialist să poată înțelege și să le aplice în corelație cu principiile ingineriei proceselor chimice.

Cap. 1. Noțiuni introductive

Cap. 2. Bazele catalizei eterogene

- 2.1. Definirea conceptelor fundamentale
- 2.2. Bazele procesului catalitic eterogen
- 2.3. Catalizatori eterogeni industriali
- 2.4. Constituenții catalizatorilor eterogeni
- 2.5. Materiale utilizate pentru obținerea catalizatorilor eterogeni
- 2.6. Clasificarea catalizatorilor eterogeni
- 2.7. Proprietățile și caracteristicile catalizatorilor eterogeni
- 2.8. Proprietățile și caracteristicile ansamblului de granule de catalizator

Cap.2. Noțiuni fundamentale

2.1. Definirea conceptelor fundamentale

- **CATALIZA** reprezintă ansamblul de procedee și cunoștințe care pot fi utilizate pentru a modifica viteza reacțiilor chimice termodinamic posibile și de orientare a direcției transformării sub acțiunea unei substanțe denumită **CATALIZATOR**, starea și cantitatea acestei substanțe rămânând neschimbată la sfârșitul transformării chimice.

- **CATALIZA ETEROGENĂ**
 - este un concept introdus de **chimiști**, fiind caracteristic unui proces chimic în care se utilizează un **catalizator eterogen**.
 - face referire la procesele elementare de transformare (adsorbție – reacție – desorbție) care au loc la interfața catalizatorului.
 - acest concept se **folosește în etapa de selectare a componentului activ**, a cărui prezență este riguros necesară pentru prezența activității catalitice.

- **CATALIZATORUL ETEROGEN** este o substanță care se găsește în altă stare de agregare decât fazele reactant și produs de reacție.

Cap.2. Noțiuni fundamentale

2.1. Definirea conceptelor fundamentale

Cataliză OMOGENĂ

atât **catalizatorul**, cât și **reactanții** se găsesc în **aceeași fază**, lichidă sau gazoasă.

Proces catalitic omogen

Cataliză ETEROGENĂ

catalizatorul și **reactanții** se găsesc în **faze diferite**:

- catalizator solid / reactant gazos,
- catalizator solid / reactant lichid,
- catalizator lichid / reactant gazos

Proces catalitic eterogen

Cataliză ENZIMATICĂ

- este deosebit de importantă pentru domeniul organic;
- presupune utilizarea **enzimelor** cu rol de **catalizator**;
- se situează oarecum într-o poziție intermediară între cataliza omogenă și cataliza eterogenă.

Proces catalitic enzimatic

Cap.2. Noțiuni fundamentale

2.1. Definierea conceptelor fundamentale

□ PROCES CATALITIC (sau PROCES DE CONTACT)

- este un concept introdus de **inginerii chimiști**
- reprezintă ansamblul proceselor elementare care se pot defini la nivelul elementului structural - granula de catalizator.
- acest concept se **folosește când se face referire la elaborarea catalizatorului industrial și la modelarea reacțiilor catalitice.**



Legătura dintre cei doi termeni **cataliza eterogenă - proces catalitic eterogen** se face pe baza mecanismelor tipice modelelor de contact.

Cap.2. Noțiuni fundamentale

2.1. Definirea conceptelor fundamentale

- I. Catalizatorii sunt substanțe care **modifică viteza de reacție** și care deși iau parte la transformarea chimică într-un anumit stadiu al ei, în final, **se regăsesc neschimbați**.
- II. Catalizatorii **nu inițiază reacții chimice**, aceștia influențează numai viteza reacțiilor termodinamic posibilă, a acelor reacții care s-ar desfășura și în absența lor dar într-un timp mai îndelungat ca urmare a vitezei foarte mici, neglijabile.
- III. Catalizatorii **nu deplasează echilibrul reacției chimice**, aceștia grăbesc stabilirea lui, influențând ambele viteze de reacție în același timp și în aceeași măsură.
- IV. Dacă reacția implică concomitent mai multe reacții paralele termodinamic posibilă, catalizatorii pot accelera numai viteza uneia dintre reacții, manifestând astfel o acțiune specifică cunoscută sub denumirea de **selectivitate**.
- V. Catalizatorii prin modul de acțiune **modifică mecanismul transformării chimice**.
- VI. Catalizatorii **accelerează viteza reacției chimice** prin **reducerea energiei de activare**.

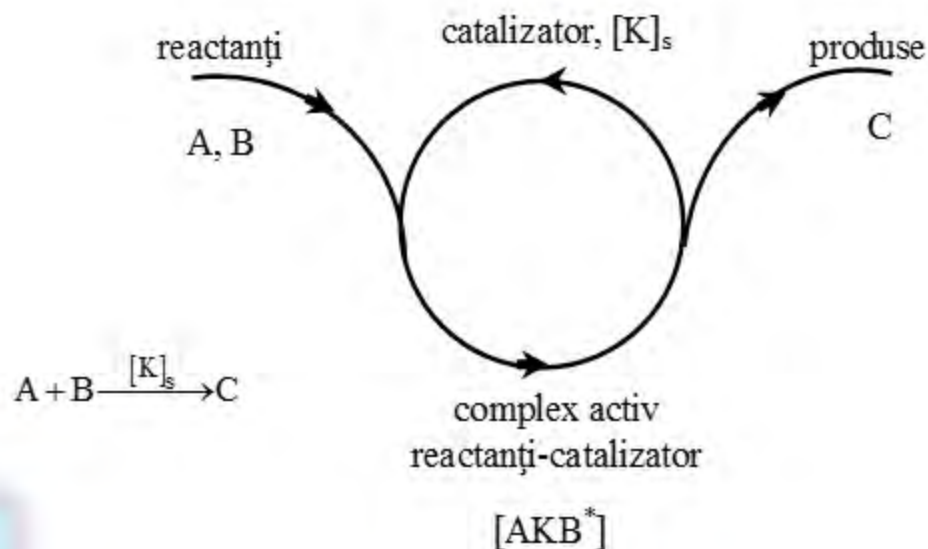
Cap.2. Noțiuni fundamentale

2.2. Bazele procesului catalitic eterogen

Calitatea catalizatorilor eterogeni de a lua parte la transformarea chimică într-un anumit stadiu al ei, fără ca la finalul acesteia să fie schimbați



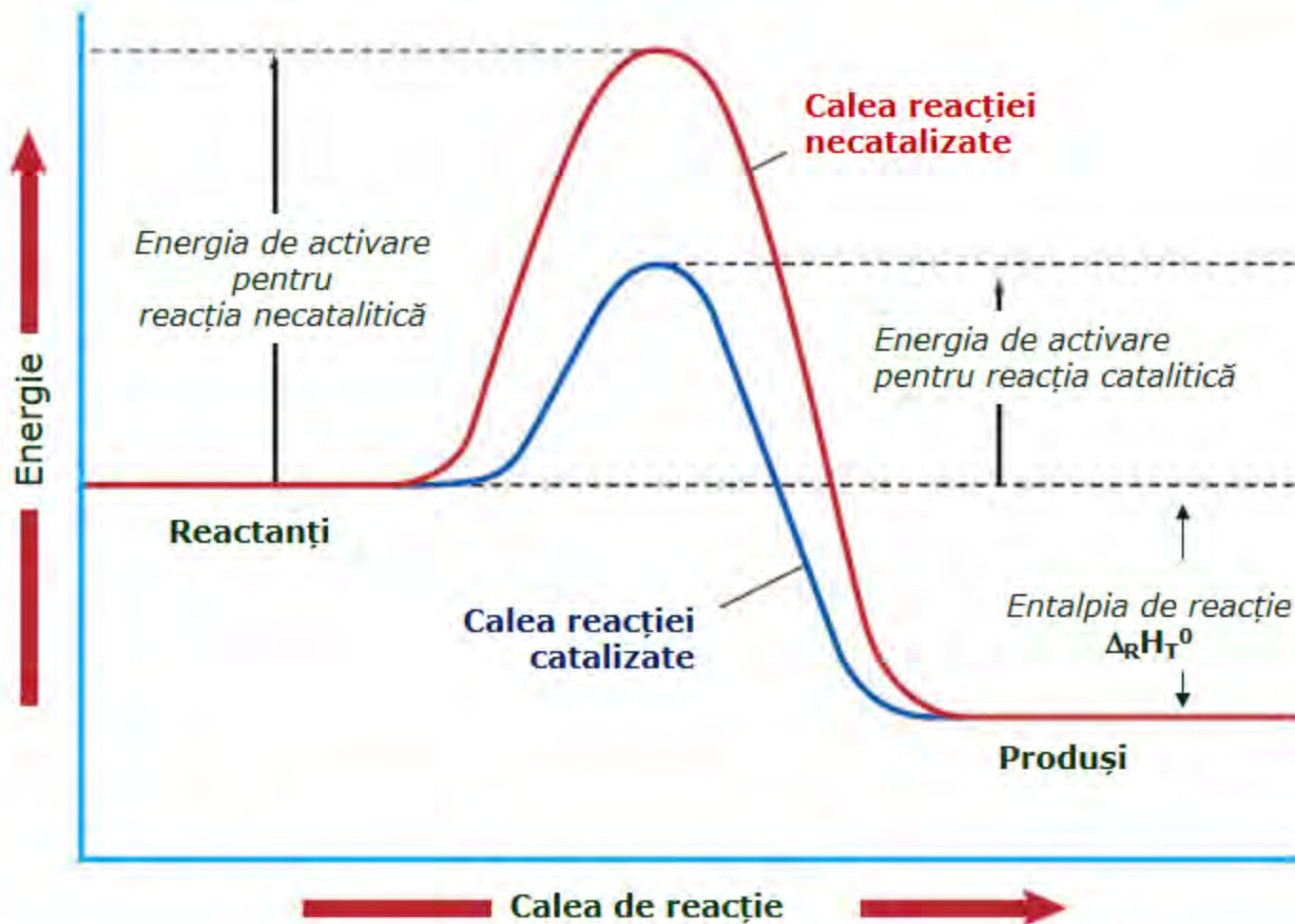
O poziție specifică de pe catalizator (numită **site catalitic**), formează un **complex activ** cu reactanții - $[AKB^*]$, din care produsele sunt desorbite, restabilindu-se apoi poziția inițială de pe catalizator.



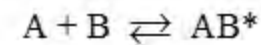
Proces chimic unitar: ADS – R – DES

Cap.2. Noțiuni fundamentale

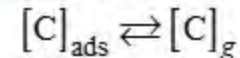
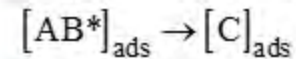
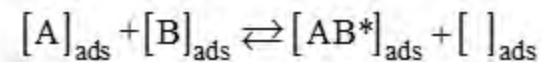
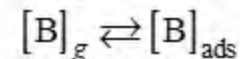
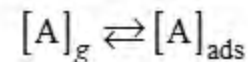
2.2. Bazele procesului catalitic eterogen



mecanismul reacției necatalitice



mecanismul reacției catalitice



Cap.2. Noțiuni fundamentale

2.3. Catalizatori eterogeni industriali

- ❑ **Catalizatorii eterogeni folosiți industrial**, aproape fără excepție, sunt **corpuri solide cu structură și compoziție complexă**. Foarte rar catalizatorii eterogeni sunt sub forma unui solid monofazic, caz în care, faza nu este un compus stoichiometric sau un element.
- ❑ Deoarece acțiunea catalitică are loc la nivelul suprafeței catalizatorilor, aceștia trebuie să aibă **o suprafață specifică mare**, ceea ce face ca marea lor majoritate să se prezinte sub formă de **granule poroase**.



Support catalitic
 Al_2O_3



Catalizator pentru oxidarea dioxidului de sulf



Catalizator pentru
sinteza amoniacului



Catalizator
reformare primară



Catalizator pentru
sinteza metanolului



Catalizator hidrogenare
Piraliză benzină



EviCat DeNox / N_2O



Catalizatori mandit
depoluare gaze

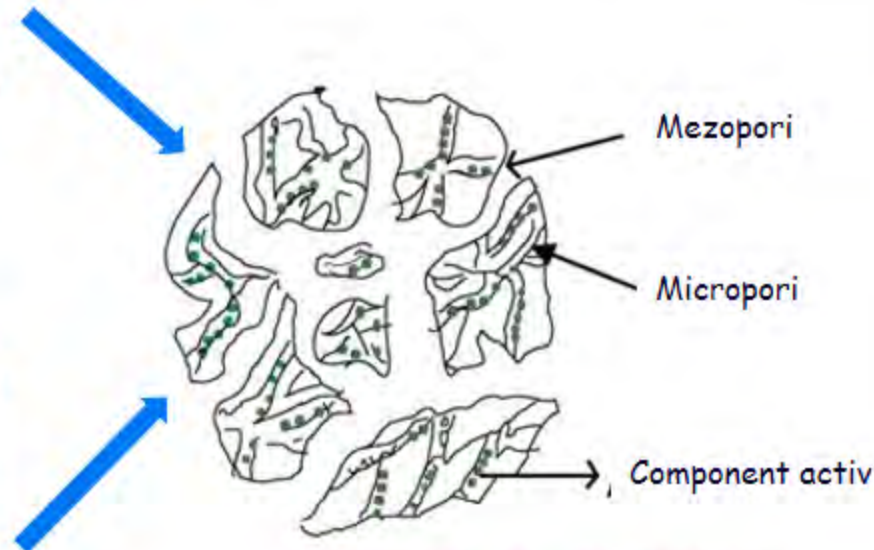
Cap.2. Noțiuni fundamentale

2.4. Constituenții catalizatorilor eterogeni

**CONSTITUENȚI
STRUCTURALI**

**CONSTITUENȚI
FUNCȚIONALI**

- Component activ
- Promotor
- Suport



Granula de catalizator

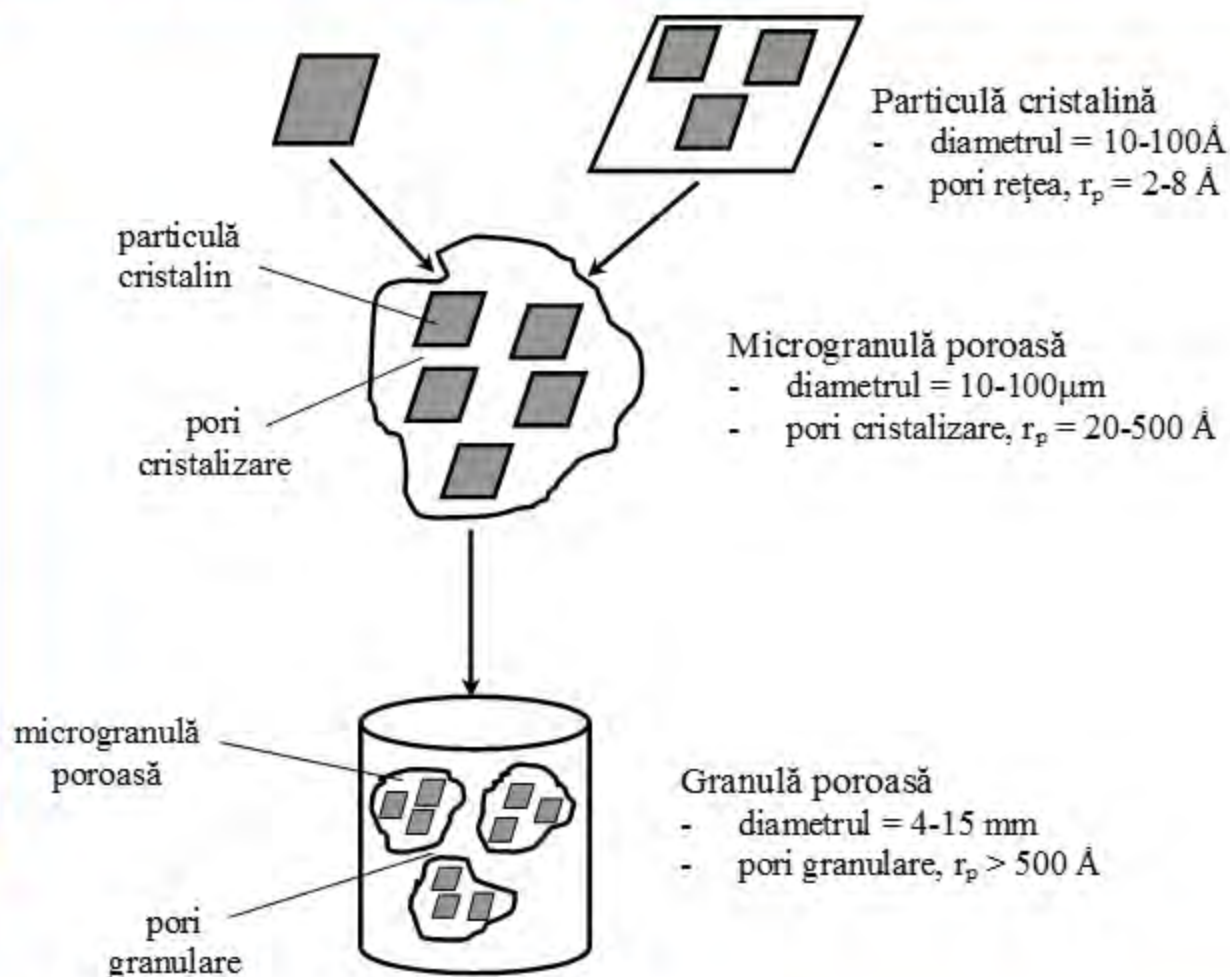


Cap.2. Noțiuni fundamentale

2.4. Constituenții catalizatorilor eterogeni

CONSTITUENȚI STRUCTURALI

➤ **Particule neporoase monocristaline sau formate din cristalite** înglobate într-o fază mai mult sau mai puțin amorfă care se assemblează în granule poroase.



Cap.2. Noțiuni fundamentale

2.4. Constituenții catalizatorilor eterogeni

Componentul
activ

Este componentul a cărui prezență este riguros necesară pentru prezența activității catalitice.

Promotorul

Sunt acei compuși care, fără a prezenta activitate catalitică proprie, se adaugă în cantități mici în masa unui catalizator pentru a influența pozitiv proprietățile catalitice (activitatea catalitică, selectivitatea și stabilitatea chimică). Pot fi:

➤ **promotori texturali**, care stabilizează o anumită structură a fazei active și

➤ **promotori structurali** (**activatori** - care modifică starea de organizare a fazei active și prin aceasta activitatea catalizatorului sau **co-activatori** - care posedă activitate catalitică proprie).

Suportul

Se folosește pentru dispersarea fazei active **în scopul asigurării unei suprafețe active mari**, având rolul de a asigura granulei textură, rezistență mecanică, conductibilitate și stabilitate termică. Are un rol important în definirea proprietăților catalizatorului, ceea ce face ca alegerea acestuia să prezintă o importanță deosebită pentru caracteristicile finale ale catalizatorului.

Cap.2. Noțiuni fundamentale

2.5. Materiale utilizate pentru obținerea catalizatorilor eterogeni

Metale

- din grupa platinei: Pt, Pd și Rh;
- din grupa metalelor tranzitionale: Fe, Co, Ni, Cu, Ag, și Au.

Metalele nobile sunt folosite în stare pură, mai puțin ca aliaje, dispersate în particule foarte fine (cristalite) pe suprafața unor suporturi ca: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , zeoliți etc.

Oxizi

- ca suporturi, dacă prezintă suprafețe specifice mari,
- în calitate de componente active.

Alumina - Al_2O_3 ; Silicea - SiO_2 ;
Titania - TiO_2 ; Vanadia - V_2O_5
Oxizi metalici: Fe_2O_3 , Cr_2O_3 ,
 Co_3O_4 , NiO, WO_3 , SnO_2 etc.

Zeoliți

- sunt alumino-silicați cristalini cu structură poroasă intracristalină deschisă, formată din pori regulați și uniformi, cu capacitate de schimb ionic.
- pot fi utilizați în calitate de catalizatori acizi, când prezintă activitate acido-bazică sau ca suporturi.

Cap.2. Noțiuni fundamentale

2.6. Clasificarea catalizatorilor eterogeni

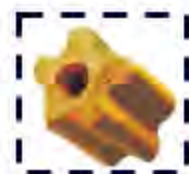
| CRITERIU | <i>natura chimică a componentului activ catalitice</i> | <i>proprietățile electrice ale catalizatorilor</i> | <i>compoziția catalizatorilor</i> | <i>metoda de preparare</i> | <i>natura intermediarilor de reacție</i> |
|-------------------------------|--|--|-----------------------------------|-------------------------------|--|
| TIPURI DE CATALIZATORI | ✓ metalici | ✓ conducatori electronici | ✓ simpli | ✓ de precipitare cristalizată | ✓ acido-bazici |
| | ✓ nemetalici | ✓ izolatori | ✓ promotați | ✓ obținuți prin topire | ✓ redox |
| | | | ✓ coactivați | ✓ scheletati | |
| | | | ✓ multifuncționali | ✓ naturali | |
| | | | ✓ organici | | |
| | | | ✓ depuși pe suport | | |

Cap.2. Noțiuni fundamentale

2.7. Proprietățile și caracteristicile catalizatorilor eterogeni

Problemele specifice ingineriei proceselor catalitice presupun cunoașterea parametrilor caracteristici ai structurii poroase, conform proprietăților morfologice ale granulei de catalizator și ale stratului catalitic (ansamblului de granule), astfel încât să se poată realiza următoarele:

- analiza și modelarea proceselor catalitice,
- modelarea și proiectarea reactoarelor catalitice,
- optimizarea regimului tehnologic a proceselor catalitice,
- alegerea catalizatorilor.



Proprietățile morfologice ale granulei reunesc:

- **proprietăți morfologice externe**
 - forma granulei (habitusul),
 - distribuția granulometrică.
- **proprietăți morfologice interne**
 - textura,
 - starea de dispersie a agenților activi.



Proprietăți morfologice ale stratului se referă la:

- **densitatea în vrac,**
- **porozitatea stratului,**
- **unghiul de taluz,**
- **unghiul de frecare internă.**

Proprietăți ale suprafeței

- morfologia suprafeței
- compoziția chimică
- aciditatea / bazicitatea
- starea energetică
- distribuția centrilor activi

Proprietăți la nivelul granulei

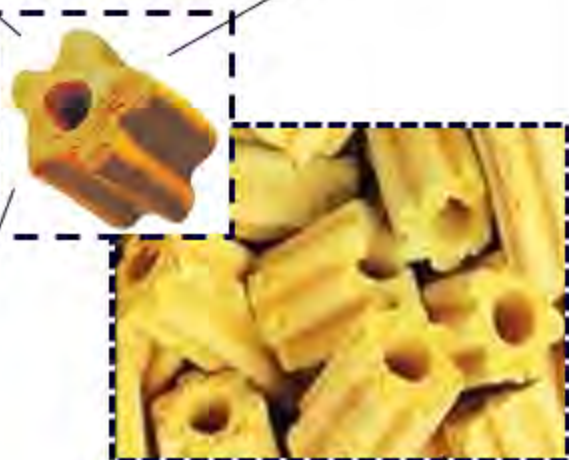
- mărimea și forma granulei
- porozitatea
- volumul specific al porilor
- suprafața specifică a porilor
- suprafața specifică a componentului activ
- densitatea aparentă
- modelul de structură poroasă
- dispersia componentului activ
- coeficientul de conductivitate termică a granulei
- coeficientul de difuziune în granulă
- distribuția porilor cu raza
- factorul de tortuozitate

Proprietăți ale fazei solide

- compoziția chimică elementală
- densitatea reală,
- structura cristalină

Proprietăți ale ansamblului de granule

- densitatea în vrac
- distribuția granulometrică
- activitatea catalitică
- selectivitatea
- stabilitatea termică
- rezistența mecanică
- dezactivarea
- intervalul temperaturii de lucru
- durata de funcționare
- cost
- coeficientul de conductivitate termică a stratului
- coeficientul de difuziune în strat
- ecuația cinetică
- gradul de eficacitate.



Cap.2. Noțiuni fundamentale

2.7. Proprietățile și caracteristicile catalizatorilor eterogeni



Proprietăți morfologice externe

- forma granulei,
- distribuția granulometrică.



Granule cu formă geometrică neregulată



Granule cu formă geometrică regulată



Monolit

Cap.2. Noțiuni fundamentale

2.7. Proprietățile și caracteristicile catalizatorilor eterogeni



Proprietăți morfologice interne

- textura
- starea de dispersie a agenților activi

Catalizatorii eterogeni aparțin aproape în exclusivitate solidelor cu **textură poroasă** și pot fi caracterizați prin următoarele **proprietăți morfologice internă**:

TEXTURA GRANULELOR

1. forma geometrică a porilor
2. densitatea reală
3. densitatea aparentă
4. porozitatea granulei
5. volumul specific al porilor
6. suprafața specifică a porilor
7. distribuția porilor cu raza
8. factorul de tortuozitate
9. modelul structurii poroase

Starea de disperse a agenților activi

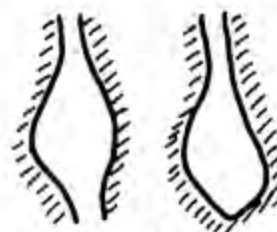
10. suprafața specific activă
11. dispersia componentului activ

1. Forma geometrică a porilor

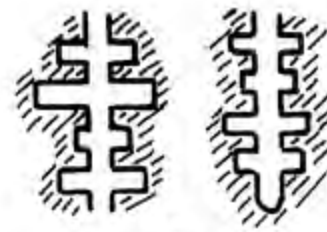
- ❑ pori cilindrici deschiși la ambele capete sau închiși la un capăt, cu rază constantă, cu rază variabilă sau cu constricții;
- ❑ pori tip călimară;
- ❑ pori în "V" ;
- ❑ pori convergenți-divergenți.



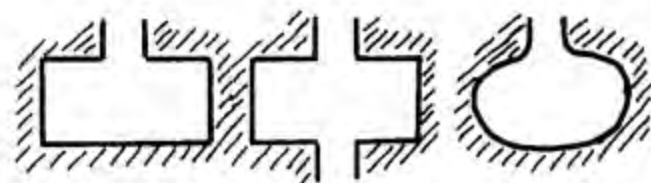
pori cilindrici
cu Φ constant



pori cilindrici
cu Φ variabil



pori cilindrici
cu constricții



pori calimara



pori pana
sau in V

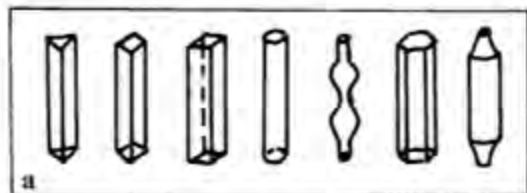


pori
convergenți-
divergenți

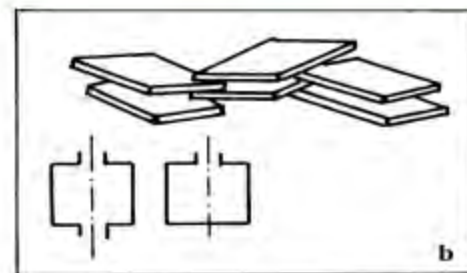
Formele geometrice ale porilor

1. Forma geometrică a porilor

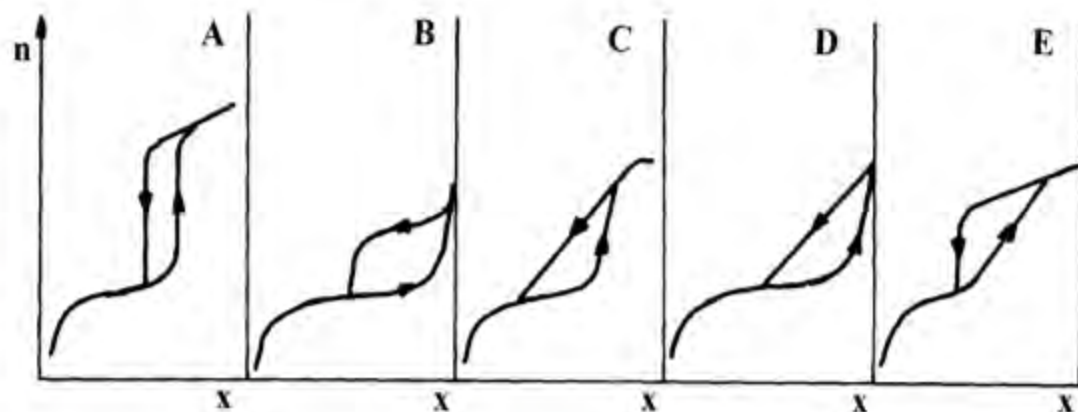
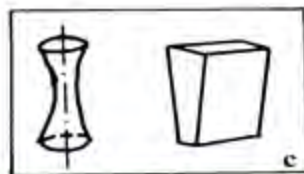
Tipul A este caracteristic pentru pori cilindrici, deschiși la ambele capete și de formă alungită ($L_p \gg 2r_p$), chiar dacă secțiunea transversală nu este neapărat circulară.



Tipul B este caracterizat prin faptul că ramura de desorbție este ușor înclinată prezentând o porțiune aproape verticală la valori medii ale lui x . Acest tip de histerezis apare în cazul porilor foarte largi, cu diametrul de peste 600 Å, cu deschideri înguste și scurte (tip călimară), a porilor formați între plăcuțe paralele sau a porilor tip fisuri.



Tipul C este caracteristic porilor tip pană și cilindrici cu rază variabilă. Adsorbția prezintă o creștere bruscă la $x \sim 0,75$ iar bucla de histerezis este situată între $x = 0,5$ și $x = 0,75$. Curba de desorbție are forma unui "S".

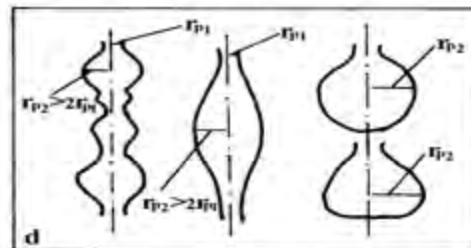


Tipuri de bucle de histerezis obținute prin adsorbție

1. Forma geometrică a porilor

Tipul D este specific microporozității, bucla de histerezis formându-se la presiuni mari. Desorbția începe brusc la $x = 1$ și este o dreaptă care se termină la $x \sim 0,65$.

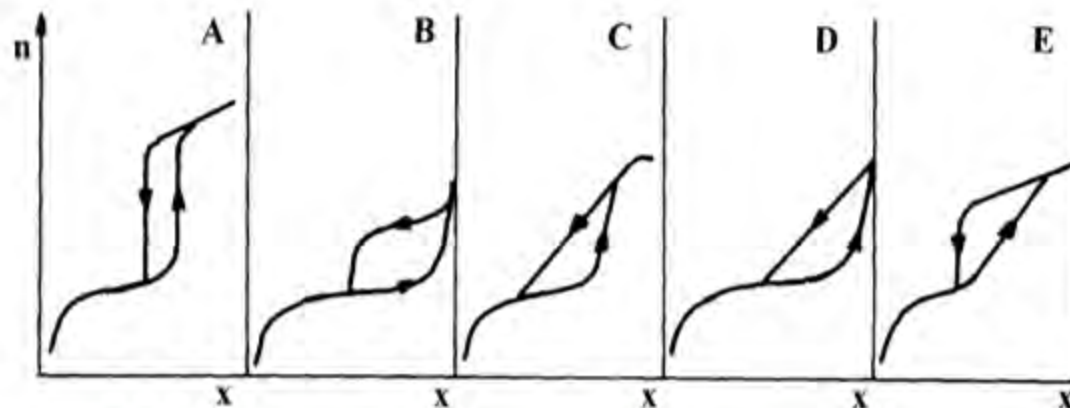
Porii sunt neomogeni și diferiți ca rază.



Tipul E este caracterizat prin forma de triunghi a buclei de histerezis.

Adsorbția este în formă de "S", iar desorbția scade lent și apoi brusc la $x \sim 0,5$.

Apare în cazul porilor tubulari, deschiși la ambele capete, care prezintă constricții pronunțate ale secțiunii sau părți lărgite de rază variabilă, deschiderile fiind de aceeași rază, precum și în cazul porilor de formă călimară cu rază variabilă.



Tipuri de bucle de histerezis obținute prin adsorbție

2. Densitatea reală (ρ_r - în kg/m^3) - reprezintă **densitatea solidului**, adică masa specifică a volumului ce compune granula de catalizator.

$$\rho_r = \frac{m_g}{V_s}$$

3. Densitatea aparentă (ρ_a - în kg/m^3) - se determină experimental și reprezintă **masa unității de volum de granulă incluzând solidul și porii**.

$$\rho_a = \frac{m_g}{V_g} = \frac{m_g}{V_p + V_s}$$

Relația de legătură

$$\rho_a = \rho_r (1 - \varepsilon_{gr})$$

4. Porozitatea granulei - reprezintă **procentul din volumul granulei ocupat de pori**. Se poate vorbi de porozitatea totală și de porozitatea accesibilă.

Mărimea folosită în caracterizarea granulelor poroase este **porozitatea accesibilă** (ε_g), care **ține cont de faptul că nu toți porii granulei sunt accesibili procesului** și care se determină prin intermediul densităților reală și aparentă sau prin măsurarea volumului porilor și a volumului granulei, conform relațiilor:

$$\varepsilon_g = \frac{V_g - V_{sg}}{V_g} = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r}$$

$$\varepsilon_g = \frac{V_{Lg}}{V_g} = \frac{V_p \cdot m_g}{V_g} = V_p \cdot \rho_a$$

Notații:

- m_g - masa granulei poroase
- V_g - volumul granulei poroase
- V_{sg} - volumul solidului din granula poroasă
- V_{Lg} - volumul liber din granulă
- V_p - volumul specific al porilor.

5. **Volumul specific al porilor** (V_p - în cm^3/g) - se definește ca volumul cavităților ce există în solidul poros raportat la unitatea de masă și care crește cu raza porilor și cu porozitatea granulei.

$$V_p = \frac{V_g - V_s}{m_g} = \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_r} = \frac{\rho_r - \rho_a}{\rho_r \cdot \rho_a}$$

$$V_p = \frac{V_{Lg}}{m_g} = \frac{\varepsilon_g \cdot V_g}{m_g} = \frac{\varepsilon_g}{\rho_a}$$

6. **Suprafața specifică a porilor** (S_p - în m^2/g)

Este o mărime deosebit de importantă în caracterizarea catalizatorilor, care este dată de **suprafața exterioară a granulei poroase și de suprafața internă a porilor**.

Suprafața internă a porilor este mult mai mare în raport cu suprafața exterioară, motiv pentru care se poate considera că, **suprafața specifică a porilor este dată numai de suprafața interioară a acestora**.

Suprafața accesibilă a structurii poroase este cunoscută sub numele de **suprafața specifică totală**, care scade cu creșterea porozității, deci cu creșterea razei porilor și crește cu scăderea razei porilor.

Valoarea **suprafeței specifice totale** se poate determina experimental folosind diferite metode, cum ar fi: adsorbția fizică de gaze sau de lichide, difracția cu raze X la unghiuri mici, permeabilitatea, difuzia gazelor și conductivitatea electrică, metode calorimetrice, metode electrochimice.

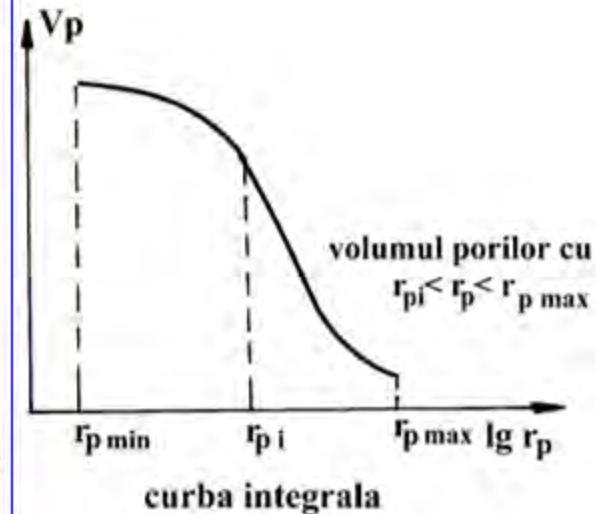
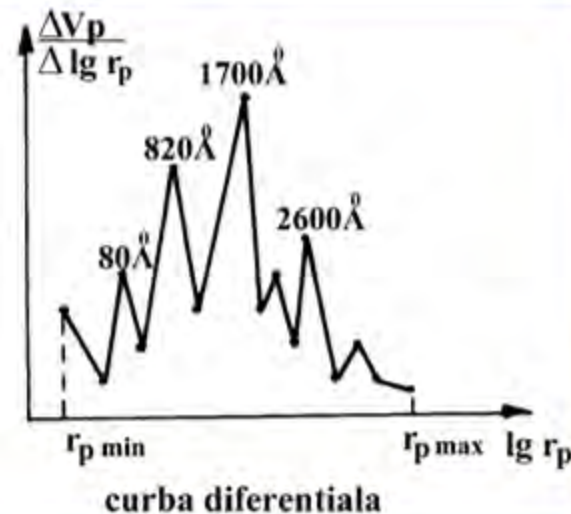
Pentru determinarea experimentală a suprafeței specifice totale se apelează la metodele de adsorbție fizică de gaze, bazate pe determinarea cantității de gaz adsorbită în strat molecular (n_m , în mol/g).

Cunoscând cantitate de gaz adsorbită în strat molecular, suprafața specifică poate fi calculată cu relația:

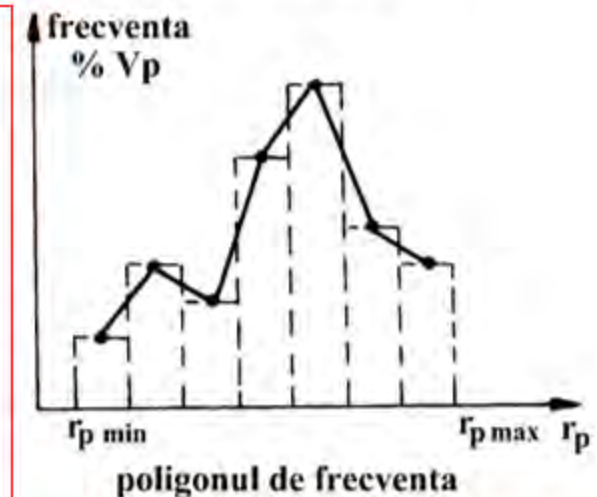
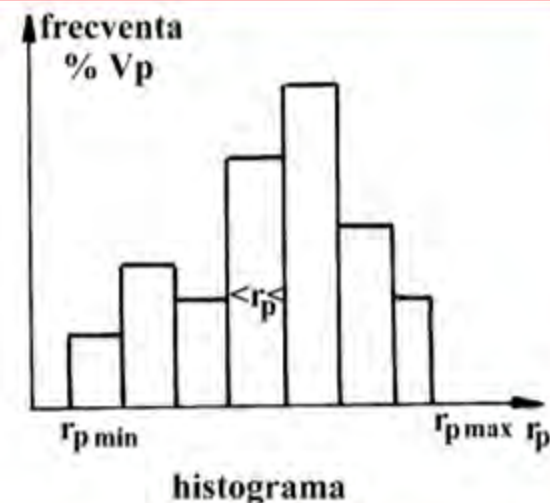
$$S_p = n_m \cdot N \cdot A_m, \quad \left(\text{m}^2/\text{g} \right) \quad \begin{array}{l} A_m - \text{suprafața ocupată de molecula de gaz adsorbită în stratul molecular dens,} \\ N - \text{numărul lui Avogadro.} \end{array}$$

7. Distribuția porilor cu raza. Spectre de porozitate

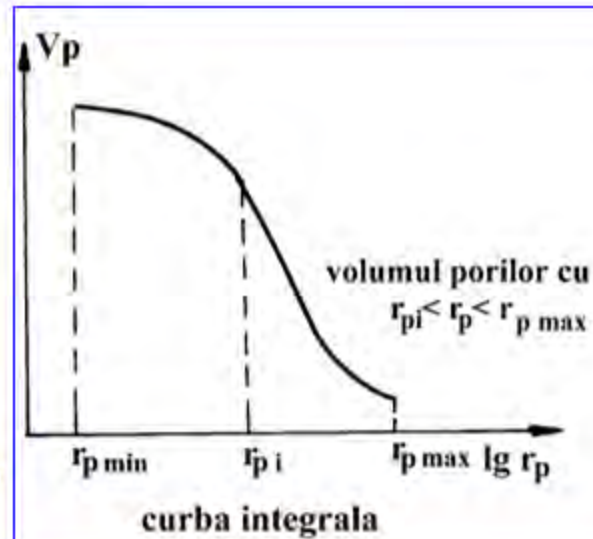
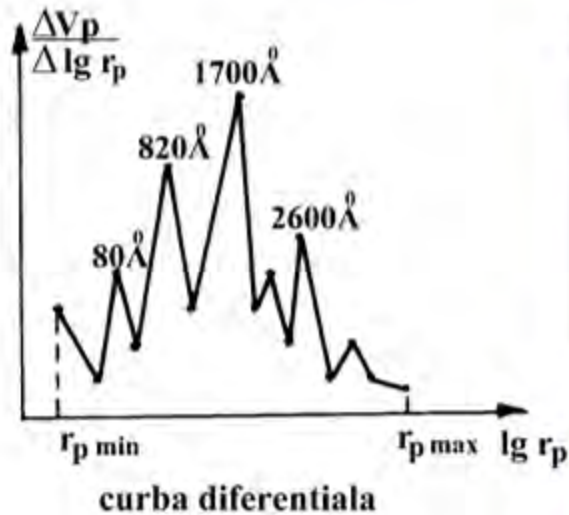
Curba diferențială, dă distribuția volumului porilor cu raza și pune în evidență razele porilor cu pondere mare în structura granulei.



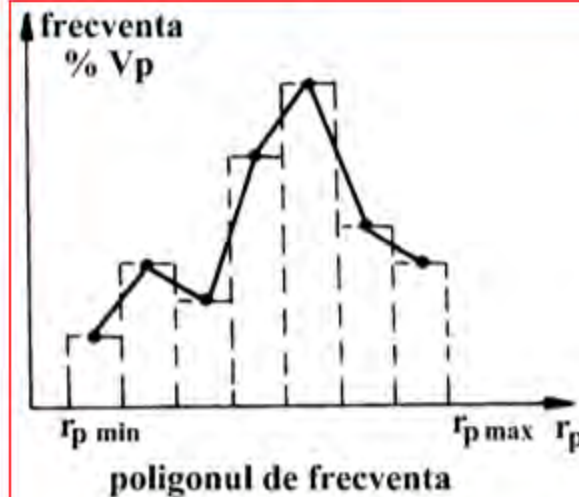
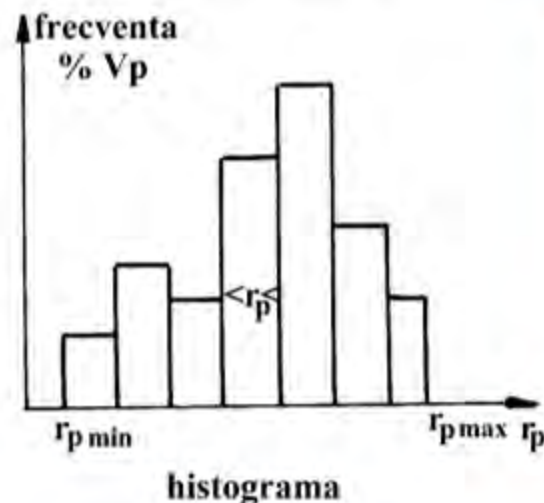
Histograma, exprimă frecvența simplă, necumulată a volumului porilor corespunzând unui interval dimensional, $[r_{p i} - r_{p i+1}]$. Frecvența este indicată prin dreptunghiuri ce au ca bază intervalul spectrului de porozitate iar ca înălțime valoarea procentuală a volumului porilor corespunzătoare intervalului dimensional.



7. Distribuția porilor cu raza. Spectre de porozitate



Curba integrală, redă distribuția cumulată a volumului porilor cu raza acestora.



Poligonul de frecvență, constă din fragmente de dreaptă (o linie frântă), obținute prin proiectarea frecvenței necumulate corespunzătoare claselor de porozitate pe mijlocul intervalelor dimensionale. Punctele obținute se unesc prin linii drepte.

7. Distribuția porilor cu raza. Spectre de porozitate

Raza medie (r_p)

- este o mărime considerată ca reflectând indirect distribuția porilor cu raza
- se poate calcula din volumul specific al porilor și suprafața specifică a acestora:

Pentru pori cilindrici

$$\frac{V_p}{S_p} = \frac{\varepsilon_g}{\rho_a \cdot S_p} = \frac{\pi \cdot \bar{r}_p^2 \cdot L_p}{2\pi \cdot \bar{r}_p \cdot L_p} = \frac{\bar{r}_p}{2} \quad \Rightarrow \quad \bar{r}_p = \frac{2V_p}{S_p} = \frac{2\varepsilon_g}{S_p \cdot \rho_a} \quad (\text{\AA})$$

Pentru pori cu alte forme geometrice

$$\bar{r}_p = f \frac{V_p}{S_p} = f \frac{\varepsilon_g}{S_p \cdot \rho_a} \quad (\text{\AA})$$

f este considerat ca un factor geometric determinat de modelul de structură poroasă
(pentru pori cilindrici, $f = 2$).

7. Distribuția porilor cu raza. Spectre de porozitate

Raza medie (r_p)

- este o mărime considerată ca reflectând indirect distribuția porilor cu raza
- se poate calcula din volumul specific al porilor și suprafața specifică a acestora:

Pentru pori cilindrici

$$\frac{V_p}{S_p} = \frac{\varepsilon_g}{\rho_a \cdot S_p} = \frac{\pi \cdot \bar{r}_p^2 \cdot L_p}{2\pi \cdot \bar{r}_p \cdot L_p} = \frac{\bar{r}_p}{2} \quad \Rightarrow \quad \bar{r}_p = \frac{2V_p}{S_p} = \frac{2\varepsilon_g}{S_p \cdot \rho_a} \quad (\text{\AA})$$

Pentru pori cu alte forme geometrice

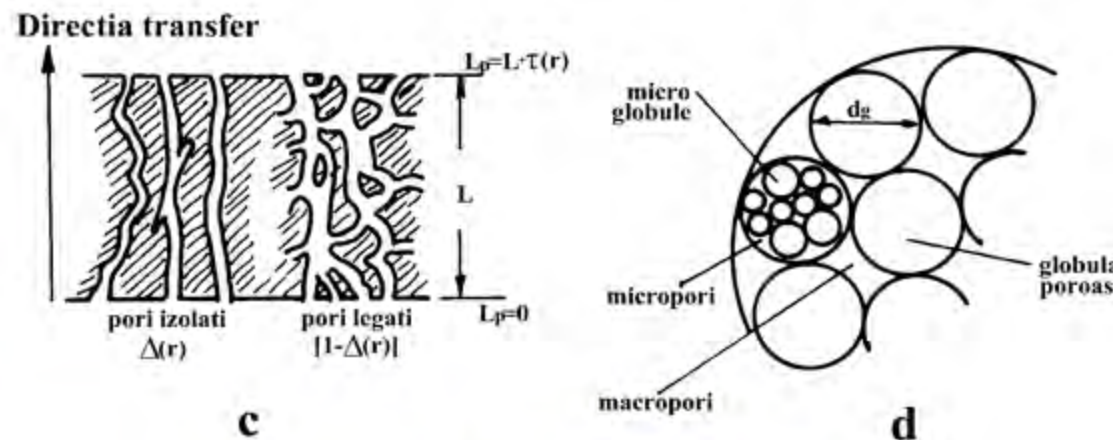
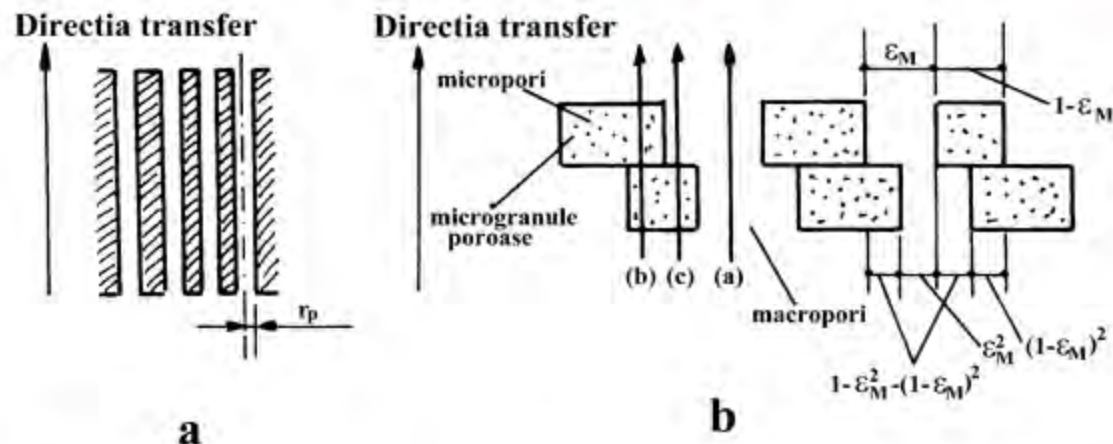
$$\bar{r}_p = f \frac{V_p}{S_p} = f \frac{\varepsilon_g}{S_p \cdot \rho_a} \quad (\text{\AA})$$

f este considerat ca un factor geometric determinat de modelul de structură poroasă
(pentru pori cilindrici, $f = 2$).

9. Modele pentru structura poroasă

a) Modelul cu pori cilindrici paraleli

- este un model monodispers.
- structura poroasă fiind este formată din pori cilindrici, drepecți, paraleli și izolați de rază constantă egală cu raza medie a distribuției experimentale;
- în orice secțiune transversală, perpendiculară pe direcția de transfer de masă, concentrația este uniformă iar gradientul de concentrație este constant.
- factorul de tortuozitate, notat cu τ_p pentru acest model, este considerat independent de mărimea porilor sau mecanismul de difuziune și este parametrul ajustabil care ține seama atât de neuniformitatea alinierii porilor cât și de variația secțiunii transversale a acestora.
- avantajul utilizării acestui model se bazează pe faptul că structura cu pori paraleli permite ușor descrierea efectului transferului prin pori asupra proceselor catalitice care au loc pe peretele inelar al porilor.



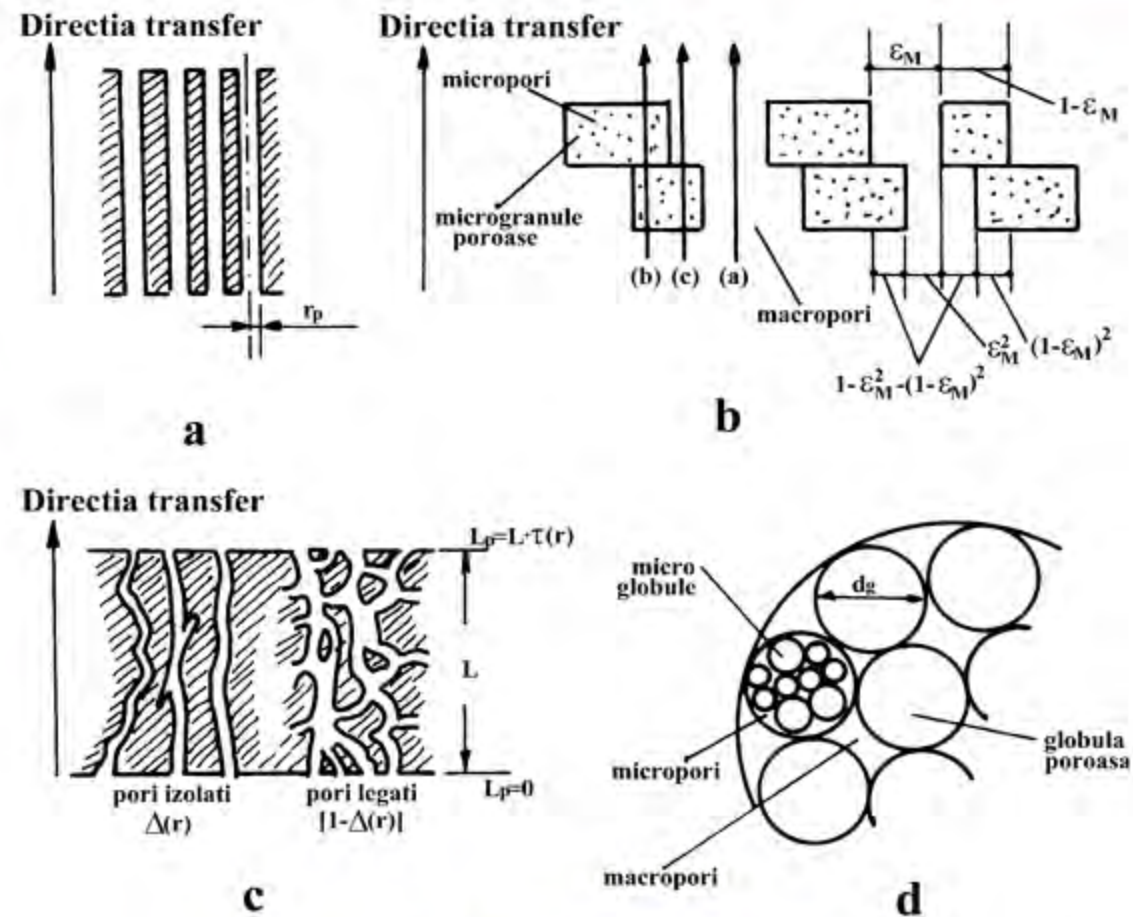
Modele de structură poroasă

- a) modelul cu pori cilindrici paraleli; b) modelul cu pori întâmplători;
c) modelul cu pori semilegați; d) modelul globular.

9. Modele pentru structura poroasă

b) Modelul cu pori întâmplători

- este cunoscut și sub denumirea de modelul cu micro- și macropori cilindrici drepecți, reprezintă o extindere a modelului cu pori paraleli la structuri bidisperse.
- structura poroasă este formată din macropori în serie, micropori în serie și micro-macropori în serie.
- transferul intern decurge pe trei căi paralele: prin macropori (a), prin micropori (b) și prin macro-micropori în serie (c).
- macroporilor le este asociată porozitatea ϵ_M iar microporilor porozitatea ϵ_m .
- distribuția mărimii porilor este arbitrară ca urmare a posibilității de amplasare stohastică a microgranulelor.
- atât structura microporoasă cât și structura macroporoasă, se consideră formate din pori cilindrici drepecți cu raza egală cu raza medie a microporilor, respectiv a macroporilor.



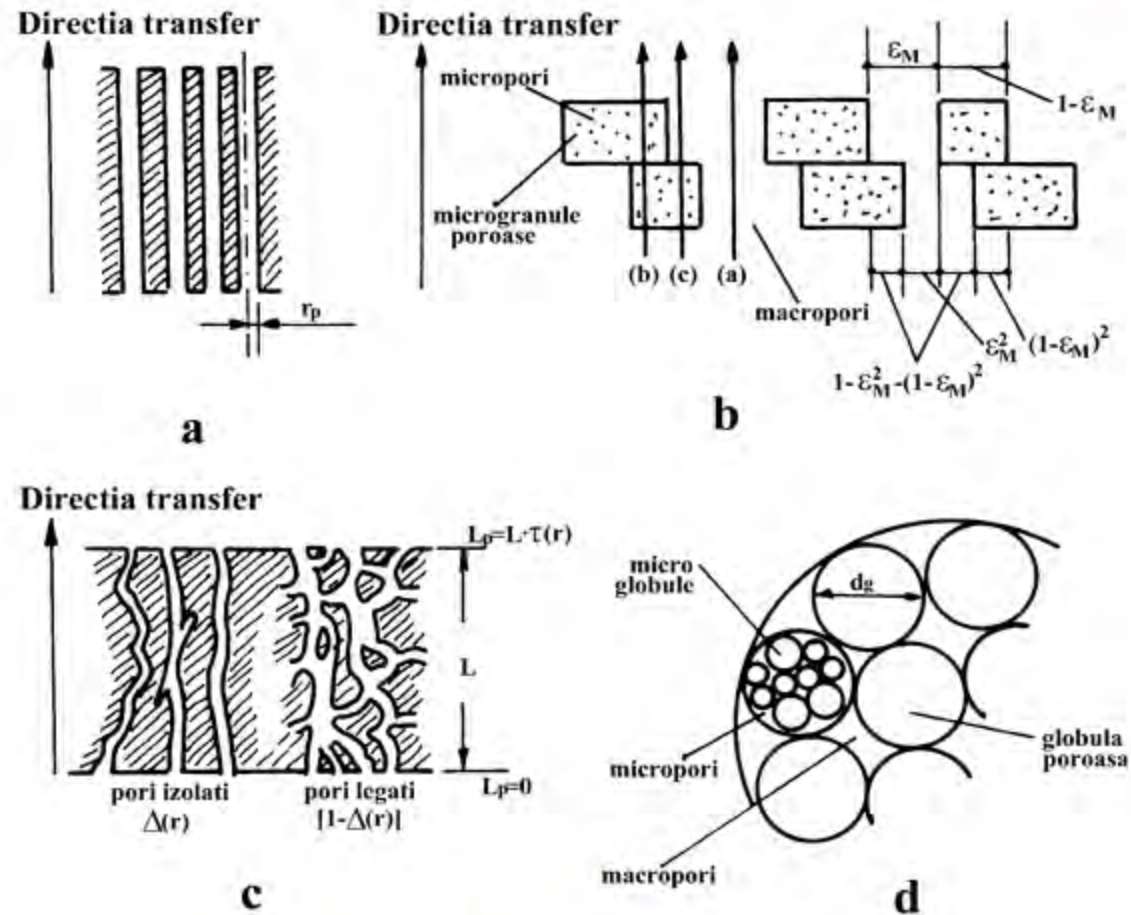
Modele de structură poroasă

- a) modelul cu pori cilindrici paraleli; b) modelul cu pori întâmplători; c) modelul cu pori semilegați; d) modelul globular.

9. Modele pentru structura poroasă

c) Modelul cu pori semilegați

- are ca punct de plecare reconsiderarea ipotezei modelului cu pori paraleli cu privire la uniformitatea concentrației în secțiune transversală pentru distribuții ale porilor găsite experimental (reale).
- dacă porii sunt perfect separați și au raza conform distribuției găsite experimental, profilurile axiale ale concentrației vor diferi în pori cu raze diferite.
- pentru a satisface condiția de uniformitate a concentrației în secțiune transversală în cazul considerării distribuției porilor cu raza, modelul introduce porii interconectați într-o manieră care permite amestecarea reactanților din ei la orice distanță de la suprafața exterioară a granulei.
- modelul consideră structura poroasă creată din două grupuri de porii: porii cilindrici drepecți separați și porii cilindrici perfect interconectați.



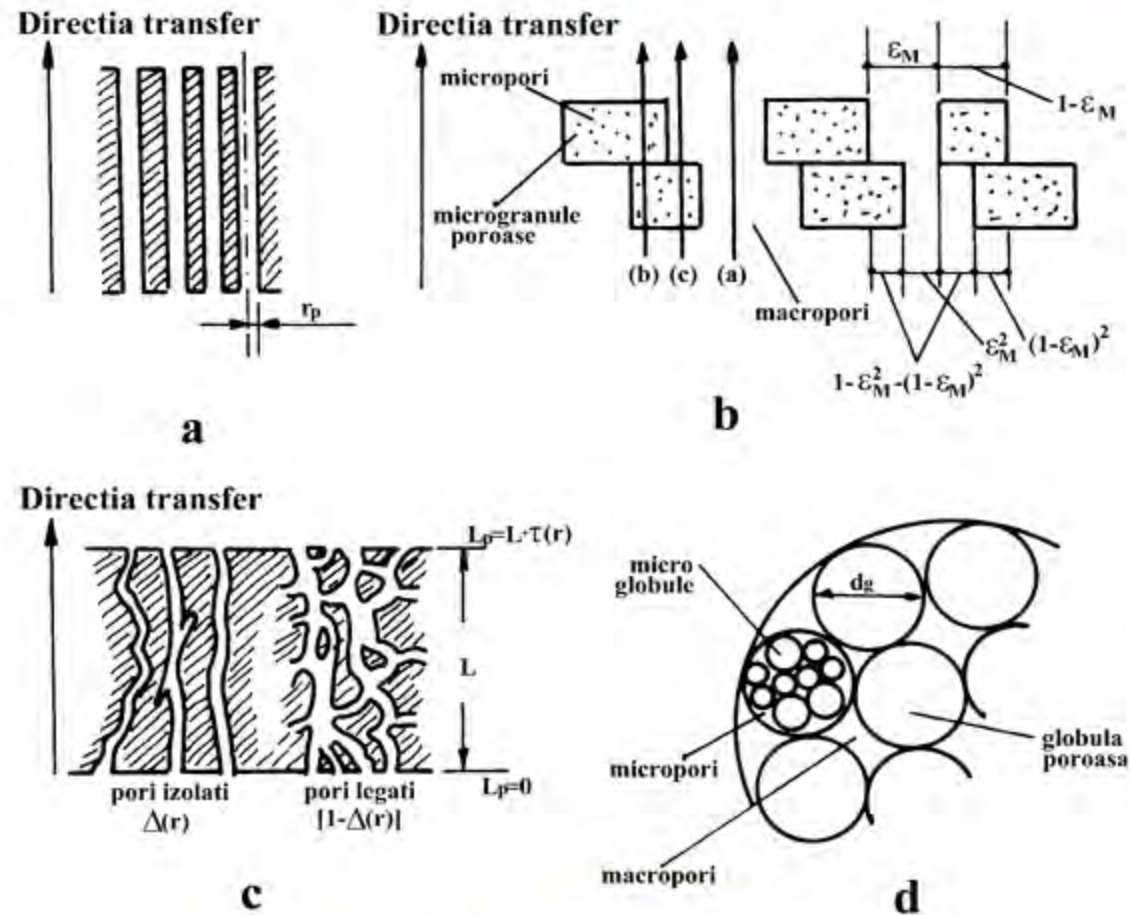
Modele de structură poroasă

- a) modelul cu pori cilindrici paraleli; b) modelul cu pori întâmplători;
c) modelul cu pori semilegați; d) modelul globular.

9. Modele pentru structura poroasă

d) Modelul globular

- granulele poroase sunt formate din globule (microgranule sferice), tangente unele la altele, porii reprezentând golurile dintre acestea și având formă și dimensiuni variabile.
- porii pot fi priviți ca niște canale sinuoase cu secțiuni variabilă, ceea ce corespunde ca geometrie porilor cu constricții.
- structura globulară monodispersă este formată din globule compacte, în timp ce structura bidispersă este formată din globule alcătuite la rândul lor din microglobule.
- modelul permite o bună reprezentare și descriere matematică a structurii poroase reale a catalizatorilor industriali.
- structura polidispersă se poate obține considerând că atât globulele cât și microglobulele au dimensiuni diferite.



Modele de structură poroasă

- a) modelul cu pori cilindrici paraleli; b) modelul cu pori întâmplători;
 c) modelul cu pori semilegați; d) modelul globular.

10. Suprafața specifică activă

În cazul catalizatorilor metale tranziționale pe suport, deoarece suprafața activă diferă de suprafața totală a structurii poroase, este necesară determinarea acesteia pentru a se putea aprecia gradul de impregnare și dispersia componentului activ.

Pentru determinarea suprafeței specifice active (S_{pa}) se folosesc metode de chemosorbție bazate pe utilizarea unor gaze a căror adsorbție pe suport este neglijabilă.

Cel mai folosit este hidrogenul, dar se mai utilizează oxidul de carbon și oxigenul.

Condițiile experimentale diferă de natura metalului și a suportului.

11. Dispersia componentului activ

Starea de dispersie a componentului activ catalitic se apreciază prin: distribuția cristalitelor după mărime, forma acestora, uniformitatea dispersiei în volumul granulei.

Caracteristicile dispersiei sunt influențate de: natura suprafeței suportului, metoda de obținere a granulei de catalizator, prezența promotorilor sau a impurităților.

Natura suportului poate influența atât gradul de dispersie cât și planurile cristalografice predominant expuse de cristalite.

Determinarea distribuției cristalitelor după mărime și formă se poate face folosind metode ca:

- difracția cu raze X,
- microscopia electronică,
- difracția cu raze X la unghiuri mici,
- chemosorbția sau reacții specifice
- microsonda electronică.

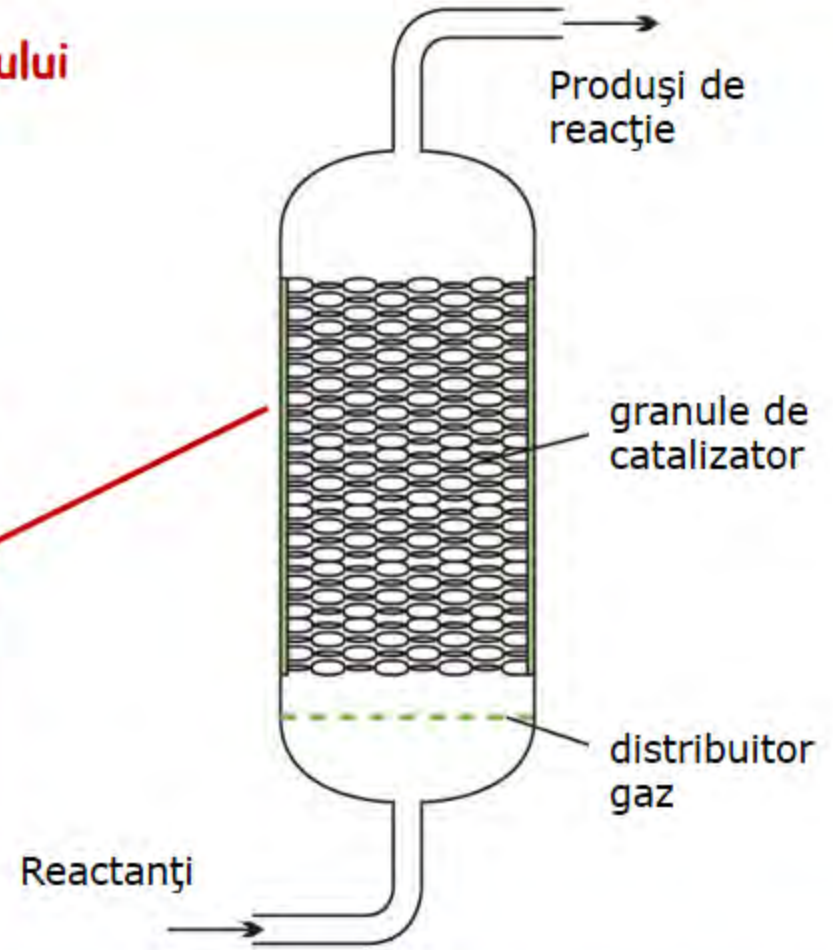
Cap.2. Noțiuni fundamentale

2.8. Proprietățile și caracteristicile ansamblului de granule de catalizator



Proprietăți morfologice ale stratului

- densitatea în vrac,
- porozitatea stratului,
- unghiul de taluz,
- unghiul de frecare internă.



2.8. Proprietățile și caracteristicile ansamblului de granule de catalizator

Densitatea în vrac (în grămadă)

- reprezintă masa unității de volum a stratului de catalizator,
- se determină experimental

- relația de calcul

$$\rho_v = \frac{m_{cat}}{V_{ST}} = \frac{\sum m_{gr}}{V_{ST}}$$

$$\varepsilon_g = \frac{V_{LST}}{V_{ST}} = \frac{V_{ST} - V_{cat}}{V_{ST}} = 1 - \frac{V_{cat}}{V_{ST}} = 1 - \frac{\sum V_{gr}}{V_{ST}} = 1 - \frac{\sum \frac{m_{gr}}{\rho_a}}{\sum \frac{m_{gr}}{\rho_v}} = 1 - \frac{\rho_v}{\rho_a} \quad \longrightarrow \quad \rho_v = \rho_a(1 - \varepsilon_{ST})$$

Porozitatea stratului de catalizator

- reprezintă volumul liber al stratului raportat la volumul stratului catalitic,
- se determină experimental

- relația de calcul

$$\varepsilon_g = \frac{V_{LST}}{V_{ST}} = \frac{V_{ST} - V_{cat}}{V_{ST}} = 1 - \frac{V_{cat}}{V_{ST}} = 1 - \frac{\sum V_{gr}}{V_{ST}} = 1 - \frac{\sum \frac{m_{gr}}{\rho_a}}{\sum \frac{m_{gr}}{\rho_v}} = 1 - \frac{\rho_v}{\rho_a}$$

Relații de legătură între proprietățile granulelor de catalizator aflate în strat fix

$$\rho_v = \rho_a(1 - \varepsilon_{ST})$$

2.8. Proprietățile și caracteristicile ansamblului de granule de catalizatorilor

Caracteristicile stratului catalitic - sunt necesare analiza și modelarea cinetică a procesului catalitic eterogen :

- **Viteza fictivă** = viteza în secțiunea liberă, în m/s

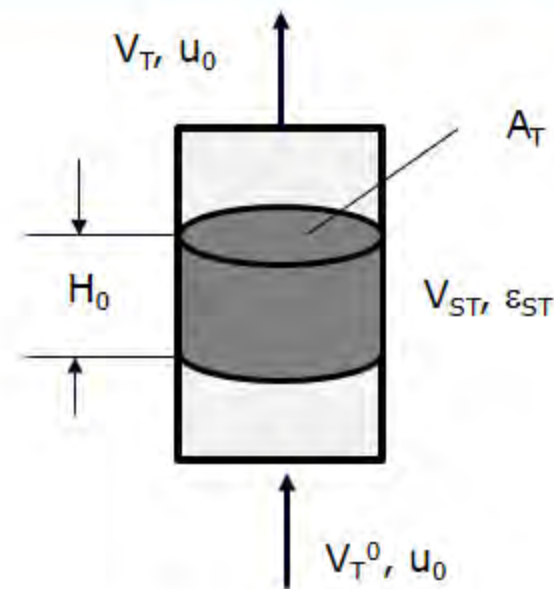
$$u_0 = \frac{V_{\tau}^0}{A_T}$$

- **Timpul de contact real** (sau timpul spațial), în s

$$\tau_c = \frac{\text{volumul reactorului}}{\text{debitul volumetric a gazului la intrare}} = \frac{V_R}{V_{\tau}^0}$$

Volumul reactorului este egal cu volumul granulelor de catalizator $V_R = V_{cat} = \sum V_{gr}$

- **Timpul de contact fictiv** $\tau_{cf} = \frac{V_{ST}}{V_{\tau}^0} = \frac{V_{cat}}{1 - \epsilon_{ST}} \cdot \frac{1}{V_{\tau}^0} = \frac{\tau_c}{1 - \epsilon_{ST}}$



$$\tau_c = \frac{V_{cat}}{V_{\tau}^0} = \frac{(1 - \epsilon_{ST}) V_{ST}}{V_{\tau}^0} = (1 - \epsilon_{ST}) \frac{H_0}{u_0}$$

$$\tau_{cf} > \tau_c$$

2.8. Proprietățile și caracteristicile ansamblului de granule de catalizatorilor

- **Activitatea catalitică** - este caracteristica tehnologică fundamentală cu care se apreciază măsura în care catalizatorul accelerează viteza transformării chimice.

Moduri de apreciere cantitativă:

➤ **Încărcarea litrică (I_L)**

- este o mărime comercială
- se definește ca volumul de catalizator (în litri) necesar pentru a produce 1 tonă produs A_i /zi, în condiții constante privind compoziția gazelor, temperatura, presiunea, pentru realizarea unui grad de transformare.
- testele se realizează pe catalizatorii industriali cu diametrul granulei constant.

$$I_L = \left[\frac{\text{litri catalizator}}{1 \text{ tonă produs / zi}} \right]_{\substack{x_i, T, P \\ \eta_{A_k} \\ d_p}}$$

➤ **viteza de reacție** - se exprimă în funcție de produsul de reacție

- ✓ cu raportare la numărul de moli de masă de reacție

$$\left(\bar{r}_{A_i} \right) = \frac{1}{n_{\text{gaz}}} \cdot \frac{dn_{A_i}}{d\tau}, \quad \left[\frac{\text{mol produs format}}{\text{mol gaze initiale}} \right]$$

$$\left(\bar{r}_{A_i} \right) = k_d \cdot f(c_{A_i})$$

- ✓ cu raportare la masa de catalizator utilizată

$$\left(\bar{r}_{c_{A_i}} \right) = \frac{1}{m_{\text{cat}}} \cdot \frac{dn_{A_i}}{d\tau}, \quad \left[\frac{\text{kmoli produs}}{\text{kg cat. solid}} \right]$$

$$\left(\bar{r}_{c_{A_i}} \right) = k_d^* \cdot f(c_{A_i})$$

2.8. Proprietățile și caracteristicile ansamblului de granule de catalizatorilor

OBSERVAȚIE:

Relația de legătură între cele două moduri de exprimare a **viteza de reacție**

Se realizează pe baza egalității numărului de moli de produs de reacție format în unitatea de timp:

$$\frac{dn_{A_i}}{d\tau} = n_{gaz}(\bar{r}_{A_i}) = \frac{V_{gaz}}{V_M}(\bar{r}_{A_i}) = \frac{V_{gr}}{V_M}(\bar{r}_{A_i})$$

$$\frac{dn_{A_i}}{d\tau} = m_{cat}(\bar{r}_{c_{A_i}})$$

Se folosesc ipotezele simplificatoare:

-volumul în care se desfășoară procesul este egal cu volumul granulei (fiecare granulă reprezintă un reactor)

$$V_{gaz} = V_{gr}$$

-masa de catalizator este egală cu masa granulelor din strat

$$m_{cat} = m_{gr} = V_{gr} \cdot \rho_a$$



$$\frac{V_{gr}}{V_M}(\bar{r}_{A_i}) = m_{cat}(\bar{r}_{c_{A_i}})$$

$$(\bar{r}_{A_i}) = V_M \frac{m_{cat}}{V_{gr}}(\bar{r}_{c_{A_i}}) = V_M \frac{m_{gr}}{V_{gr}}(\bar{r}_{c_{A_i}})$$



$$(\bar{r}_{A_i}) = V_M \cdot \rho_a \cdot (\bar{r}_{c_{A_i}})$$

Constanta vitezei de reacție

$$f(c_{A_i}) = const.$$



$$k_d = V_M \cdot \rho_a \cdot k_d^*$$

Schimbarea modului de exprimare a vitezei reacției chimice se reflectă în unitățile de măsură ale constantei de viteză.

PROCEDEE CATALITICE ETEROGENE (partea I)

*Vă mulțumesc pentru participarea la partea I a cursului
și vă urez
succes în aprofundarea cunoștințelor!*



**20 % - Test parțial
(test grilă)**



săpt. a 5-a, din cap. 1 + 2



Procedee catalitice eterogene aplicate pentru reducerea oxizilor de azot



Cuprins

1. Noțiuni generale

1.1. Definirea poluanților de tip Nox

1.2. Surse de poluare cu oxizi de azot

1.3. Impactul oxizilor de azot asupra mediului

1.4. Impactul oxizilor de azot asupra omului

1.5. Impactul oxizilor de azot asupra plantelor și animalelor

1.6. Dispoziții comunitare asupra poluării aerului cu oxizi de azot

1.7. Măsuri de prevenire și reducere a poluării cu oxizi de azot

2. Procedee primare intra-combustie

3. Procedee secundare post-combustie

1.1. Caracteristici generale

Oxizii de azot sunt un grup de gaze foarte reactive, cu caracter acid, care conțin azot și oxigen în cantități variabile.

Principalii oxizi de azot sunt:

- monoxidul de azot – NO
(un gaz incolor și inodor);
- dioxidul de azot – NO₂
(un gaz de culoare brun-roșcat, cu un miros puternic, înecăcios);
- protoxidul de azot – N₂O
(un gaz ilariant).



NO_x

În combinație cu aerul formează un gaz brun-roșcat

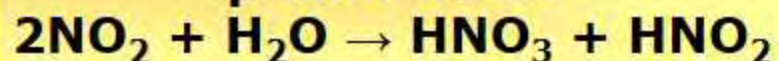
Compoziția tipică pentru gazul NO_x este:
95 % NO și 5 % NO₂.

1.2. Surse de poluare cu oxizi de azot

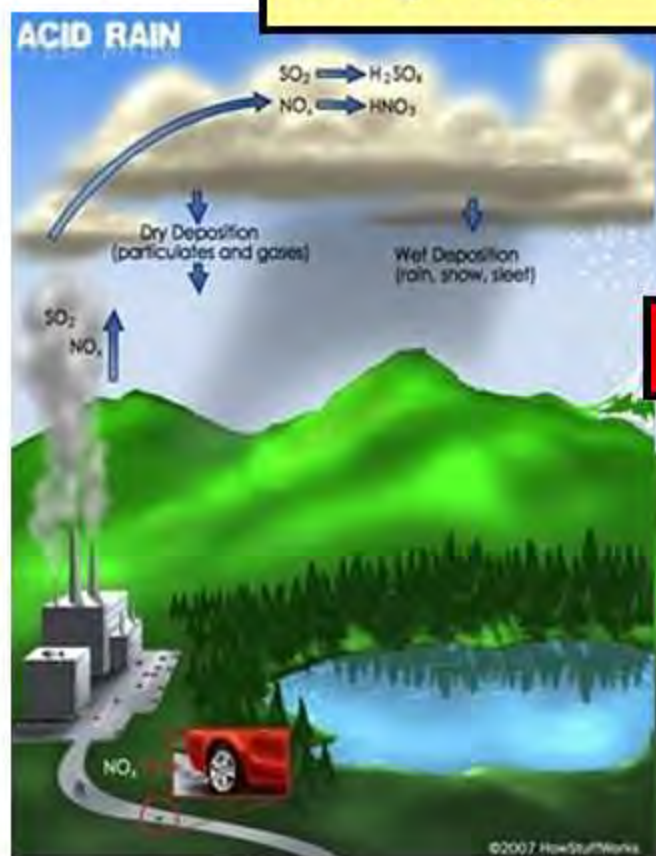


1.3. Impactul NO_x asupra mediului

Favorizează formarea
ploilor acide



NO_x

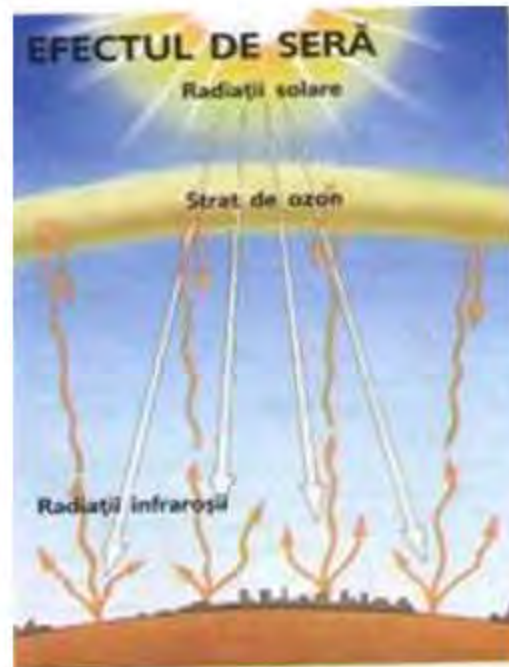
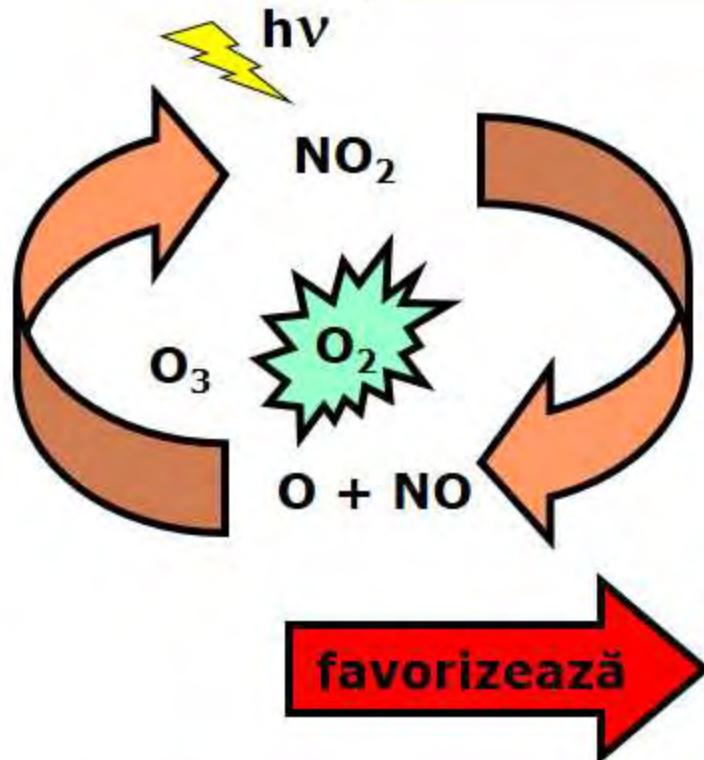


- acumularea nitraților la nivelul solului, provocând alterarea echilibrului ecologic ambiental.
- deteriorarea țesăturilor și decolorarea vopselurilor,
- degradarea materialelor
- coroziunea metalelor.

1.3. Impactul NO_x asupra mediului

Participă la poluarea fotooxidantă

NO_x



1.4. Impactul NO_x asupra omului



NO_x

Dioxidul de azot este cunoscut ca fiind un gaz foarte toxic atât pentru oameni cât și pentru animale (gradul de toxicitate al NO_2 este de 4 ori mai mare decât cel al NO).

Expunerea la concentrații ridicate poate fi fatală.

Expunerea la concentrații reduse afectează țesutul pulmonar. Populația expusă la acest tip de poluanți poate avea dificultăți respiratorii, iritații ale căilor respiratorii, disfuncții ale plămânilor.

Expunerea pe termen lung la o concentrație redusă poate distruge țesuturile pulmonare, ducând la emfizem pulmonar.

1.5. Impactul NO_x asupra plantelor și animalelor



NO_x

Expunerea la NO_x produce vătămarea serioasă a vegetației prin:

- albirea sau moartea țesuturilor plantelor;
- reducerea ritmului de creștere a plantelor.

Expunerea la NO_x poate provoca boli pulmonare animalelor, care seamănă cu emfizemul pulmonar de la om.

Expunerea la NO poate reduce imunitatea animalelor provocând boli precum pneumonia și gripa.

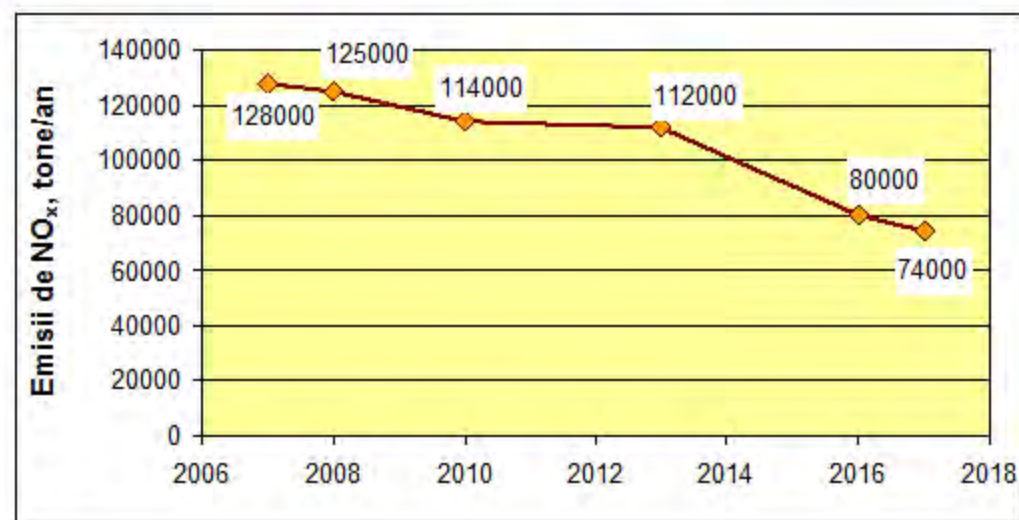
1.6. Dispoziții comunitare asupra poluării aerului cu NO_x

Directiva nr. 2001/81/CE privind plafoanele naționale de emisie pentru anumiți poluanți atmosferici

Plafoanele naționale de emisie stabilite pentru anul 2016

80 mii tone / an

Emisiile de NO_x provenite de la toate instalațiile mari de ardere



1.6. Dispoziții comunitare asupra poluării aerului cu NO_x

ORDIN nr. 592 / 25.06.2002 privind indicele specific poluării cu NO_x

se stabilește prin încadrarea valorii medii orare a concentrațiilor NO_2 în unul dintre domeniile de concentrații înscrise în tabel

| Domeniu de concentrații pentru NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Indice specific |
|---|-----------------|
| 0 - 49,(9) | 1 - excellent |
| 50 - 99,(9) | 2 - foarte bun |
| 100 - 139,(9) | 3 - bun |
| 140 - 199,(9) | 4 - mediu |
| 200 - 399,(9) | 5 - rău |
| > 400 | 6 - foarte rău |

1.6. Dispoziții comunitare asupra poluării aerului cu NO_x

ORDIN nr. 592 / 25.06.2002 privind indicele specific poluării cu NO_x

Valori limită

**200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NO_2 - valoarea limita orară pentru protecția sănătății umane,
40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NO_2 - valoarea limita anuală pentru protecția sănătății umane,
30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NO_x - valoarea limita anuală pentru protecția vegetației.**

Prag de alertă

400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - măsurat timp de 3 ore consecutive în puncte reprezentative pentru calitatea aerului, pe o suprafață de cel puțin 100 km^2 sau pentru o întreagă zonă sau aglomerare.

1.7. Măsuri de prevenire și reducere a poluării cu oxizi de azot

Măsuri primare

Reducerea poluării la sursă

- dezvoltarea unor tehnologii noi, curate;
- micșorarea consumului de energie – care implică o utilizare mai rațională a energiei în întreaga economie.

Măsuri secundare

Controlul poluării
(tehnologii de purificare a gazelor)

1.7. Măsuri de prevenire și reducere a poluării cu oxizi de azot

- **Cantitatea gazelor poluante cu conținut de NO_x depinde de:**
 - calitatea combustibilului,
 - parametrii procesului de ardere (temperatura și excesul de oxigen în zona de ardere) și
 - tehnicile de ardere utilizate.


Măsurile primare de diminuarea a poluării cu NO_x (denumite *măsuri pre-combustie*), care se bazează pe aplicarea procedeeelor ce vizează prelucrarea combustibilul:

- alegerea unor combustibili adecvați scopului - presupunând prelucrarea combustibilului înainte de procesul de ardere.



Măsurile primare de prevenire a poluării cu oxizi de azot

Dezavantajele economice ale măsurilor primare (prețul exagerat de mare al „combustibililor curăți”) fac inutilizabilă aplicarea industrială a tehnologiilor de reducere a poluării la sursă, prin prelucrarea primară a combustibililor.



S-a impus necesitatea utilizării unor MĂSURI SECUNDARE, care se bazează pe aplicarea:

- **procedeelor intra-combustie** sau
- **procedeelor post-combustie**

Măsurile secundare de prevenire a poluării cu oxizi de azot

**Procedee primare
(aplicate în zona de
combustie)**

**Procedee secundare
(aplicate în zonele de
post-combustie)**

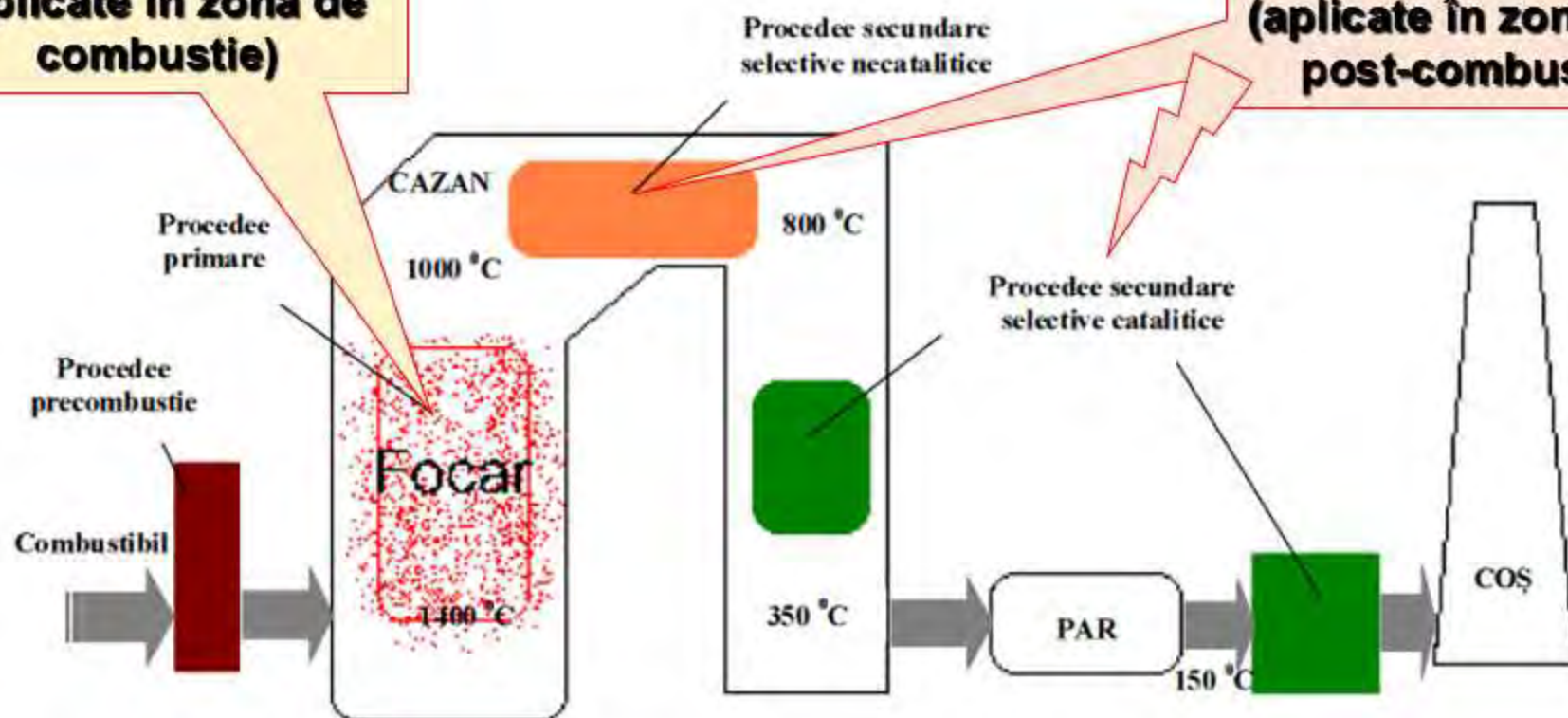


Fig. 1. Poziția procedeeilor de reducere a NO_x față de combustie

Procedee pre-combustie

- au la bază procese biocatalitice care se aplică combustibililor în scopul separării selective a sulfului, azotului și metalelor.

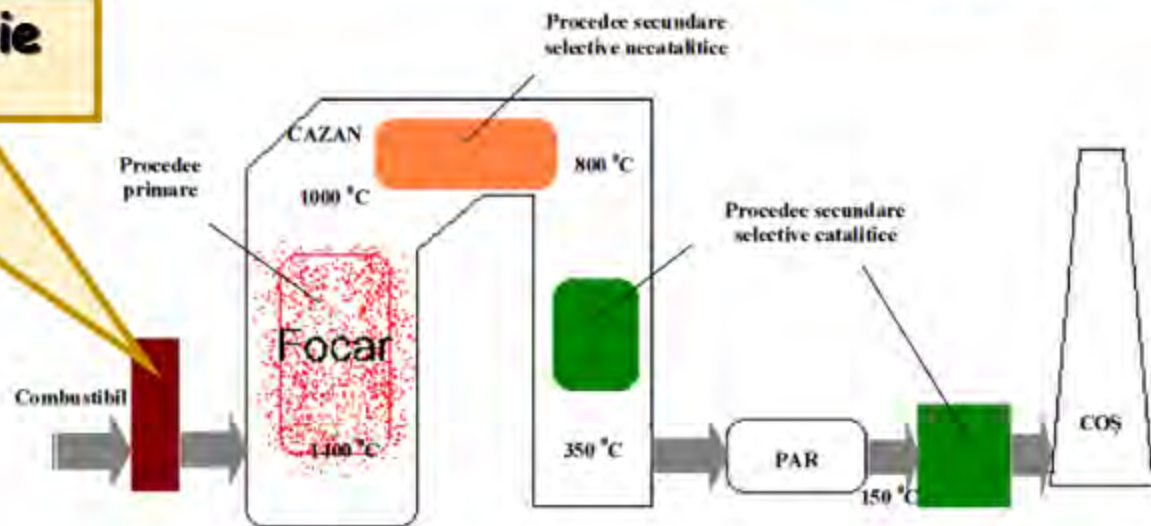


Fig. 1. Poziția procedeeelor de reducere a NO_x față de combustie

- Condițiile blânde de operare și specificitatea proceselor pot deschide noi posibilități în tehnologia și impactul combustibililor asupra mediului. Cercetările sunt încă la scară de laborator și sunt orientate în special în domeniul combustibililor lichizi.
- În prezent reducerea conținutului de azot din combustibil nu este utilizată ca metodă de limitare a formării oxizilor de azot.

Procedee primare (în zona de ardere)

- Din studiul genezei NO_x se constată că principalii factori, care determină formarea într-o cantitate mai mare sau mai mică a acestei noxe, sunt **temperatura ridicată și excesul mare de oxigen, în zona de ardere.**

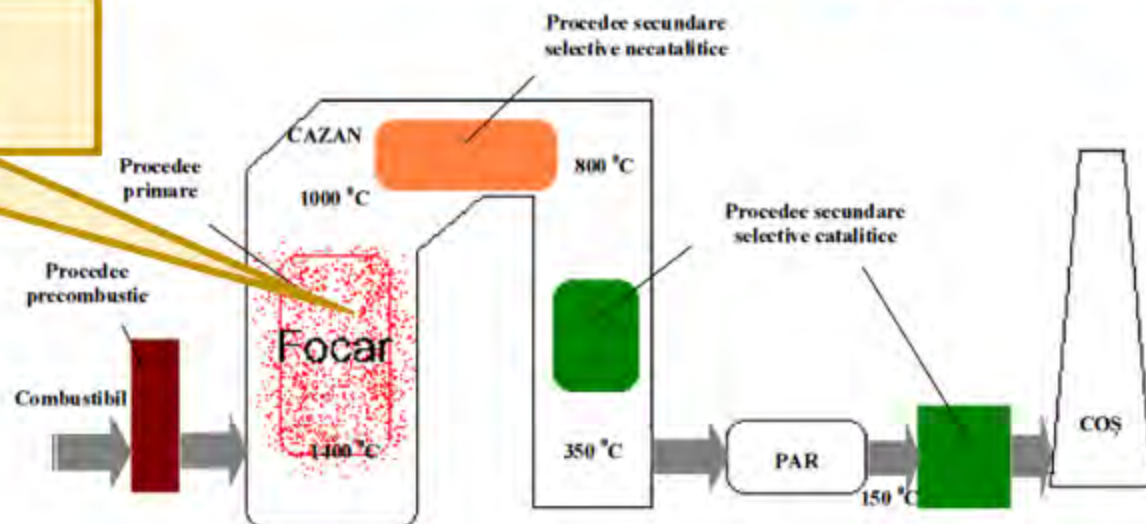


Fig. 1. Poziția procedeeilor de reducere a NO_x față de combustie

- Alături de acești factori trebuie luat în considerare și calitatea combustibilului, concretizată prin conținutul de azot și puterea calorică.
- În cazul cărbunilor, un rol deloc neglijabil îl are conținutul în substanțe volatile, nu numai sub aspect cantitativ, dar și sub alte aspecte (cum ar fi temperatura la care are loc degajarea lor, viteza cu care se desfășoară acest proces).

1. Noțiuni generale

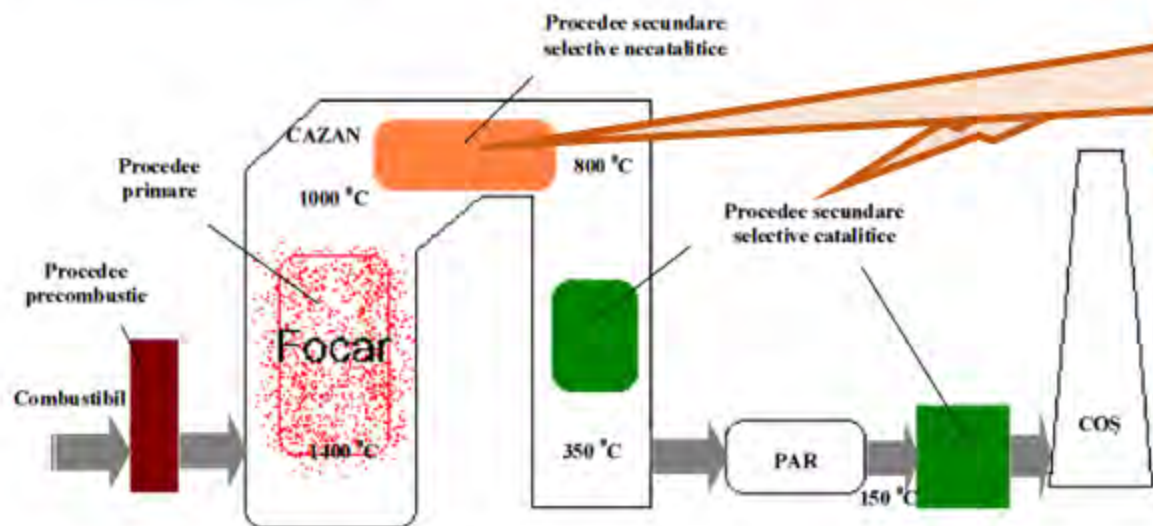


Fig. 1. Poziția procedeeilor de reducere a NO_x față de combustie

**Procedee secundare
(aplicate în zonele de
post-combustie)**

**Sunt cunoscute
sub denumirea de
procedee de denoxare
(DENOX)**

- urmăresc eliminarea oxizilor de azot din gazele de ardere, înainte ca acestea să fie evacuate în mediul înconjurător;
- în general, sunt mult mai costisitoare decât procedeele primare și se aplica în cazul în care cele primare nu conduc la rezultatele scontate.

1. Noțiuni generale

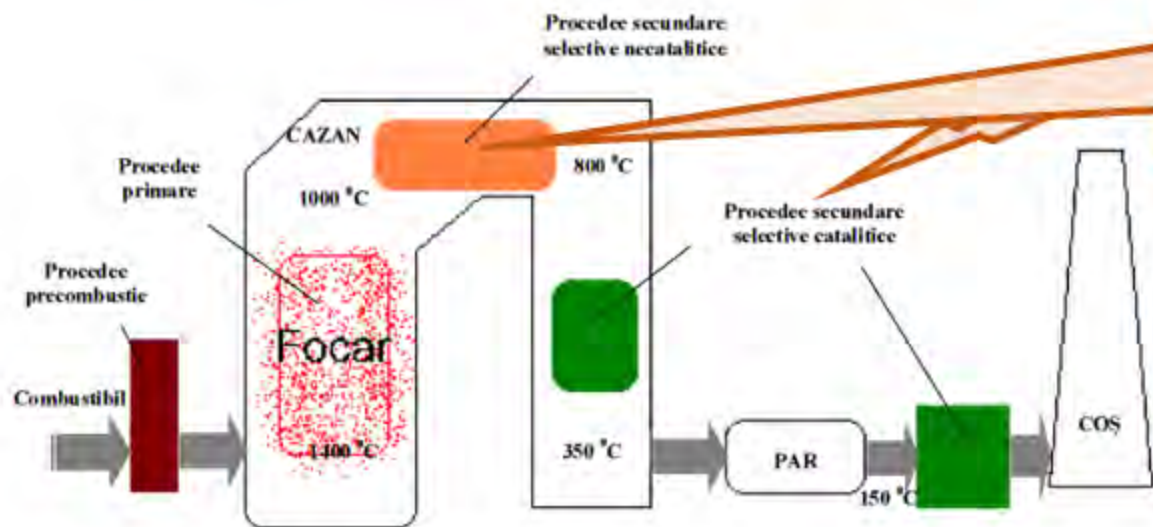


Fig. 1. Poziția procedeeilor de reducere a NO_x față de combustie

**Procedee secundare
(aplicate în zonele de
post-combustie)**

**Sunt cunoscute
sub denumirea de
procedee de denoxare
(DENOX)**

Denoxarea gazelor de ardere de la cazanele de abur energetic se poate realiza prin două grupe de procedee:

- **Procedee de reducere necatalitică selectivă (SNCR - Selectiv Non Catalytic Reduction)**, care necesită temperaturi ridicate, de circa 900 - 1000 °C;
- **Procedee de reducere catalitică selectivă (SCR - Selectiv Catalytic Reduction)**, care se realizează la temperaturi de circa 400 °C.

2. PROCEDEE PRIMARE (intra-combustie)

- Urmăresc limitarea formării NO_x în zona de combustie, în special, pe limitarea formării NO_x termic și NO_x combustibil și mai puțin pe limitarea formării NO_x prompt.
- Procedeele primare aplicate pentru limitarea formării NO_x în timpul arderii au în vedere prevenirea și reducerea poluării mediului cu NO_x prin:
 - scăderea temperaturii de ardere;
 - evitarea vârfurilor de temperatură prin uniformizarea și amestecarea rapidă a reactanților în flacără;
 - reducerea timpului de staționare a gazelor la temperaturi înalte;
 - reducerea concentrației oxigenului în zona de ardere;
 - reducerea, la sfârșitul flăcării, a NO_x deja formați.

Tehnologii de limitare a formării NO_x în timpul arderii

| Tehnologii / Procedee primare | Efectul asupra |
|--|--|
| Reducerea excesului de aer | NO termic + NO combustibil |
| Preîncălzirea redusă a aerului | NO termic |
| Arderea în trepte: <ul style="list-style-type: none"> - etajarea arderii combustibilului - etajarea injectării aerului - arzătoare cu NO redus - aer multiplu | NO termic + NO combustibil NO termic + NO combustibil NO termic + NO combustibil |
| Proiectarea cazanului: <ul style="list-style-type: none"> - localizarea arzătoarelor - arderea în strat fluidizat | NO termic NO termic |
| Recircularea gazelor de ardere | NO termic |

Tehnologii de limitare a formării NO_x în timpul arderii

■ Reducerea excesului de aer

- se urmărește realizarea unor arzătoare perfecționate care să conducă la o ardere completă și uniformă, cu un reglaj fin al raportului aer combustibil și îmbunătățirea amestecului în zona de reacție.

■ Reducerea sarcinii de funcționare

- Funcționarea la sarcini parțiale are de asemenea ca rezultat reducerea NO_x . Din considerente de eficiență economică acestea nu pot fi luate în considerare decât pe termen scurt, când este necesară limitarea momentană a emisiei de NO_x iar celelalte metode nu fac față situației.

Tehnologii de limitare a formării NO_x în timpul arderii

■ Preîncălzirea redusă a aerului

- se bazează pe considerentul că prin preîncălzire redusă se reduce rata de formare a NO_x termic, concomitent cu reducerea timpului de staționare a gazelor la temperaturi ridicate.

■ Etajarea arderii combustibilului

- Se bazează pe întârzierea injectării unei părți din combustibil în flacără, astfel încât să se asigure în mod succesiv în flacără o zonă săracă în combustibil, deci la o temperatură relativ limitată, urmată de o zonă cu temperatură mai înaltă în care se face injectarea cu restul combustibilului, zonă în care excesul de O_2 este mic.

Tehnologii de limitare a formării NO_x în timpul arderii

■ Etajarea injectării aerului

- constă din injectarea etajată a aerului necesar arderii, procedeu folosit mai ales pentru combustibilii solizi, dar și pentru alți combustibili;
- se poate realiza atât la nivel de arzător, cât și la nivel de focar.

Introducerea unei cantități insuficiente de aer pentru obținerea unei arderi complete în zona arzătoarelor limitează excesul de oxigen în flacără și ca urmare poate reduce cu până la 40 % formarea NO_x .

Tehnologii de limitare a formării NO_x în timpul arderii

■ Recircularea gazelor de ardere

- Metoda are ca obiectiv scăderea temperaturii arderii prin micșorarea temperaturii flăcării cu gaze arse.

Recircularea poate fi:

- **externa** - constă în captarea gazelor de ardere de către un ventilator de gaze aflat în aval de echipament și injectarea acestora fie direct în arzător, fie amestecate cu aerul de ardere înainte de introducerea acestuia din urmă în arzător;
- **interna** și urmărește același obiectiv ca și recircularea externă însă pentru a evita o rețea complicată de conducte foarte scumpă, micșorarea temperaturii flăcării se face cu gazele care se găsesc în camera de ardere în vecinătatea imediată a arzătorului.

Tehnologii de limitare a formării NO_x în timpul arderii

■ Arderea în strat fluidizat

- se aplică pentru combustibilii solizi;
- stratul fluidizat se caracterizează prin coeficienți de transfer a căldurii foarte mari la suprafețe imersate, ceea ce face ca procesul să se poată realiza la temperaturi cuprinse între 850 și 950 °C.
 - Aceste temperaturi sunt favorabile procesului de desulfurare.
 - De asemenea, la această temperatură NO_x termic practic nu se formează iar NO_x combustibil poate fi controlat prin etajarea introducerii aerului necesar arderii.

Tehnologii de limitare a formării NO_x în timpul arderii

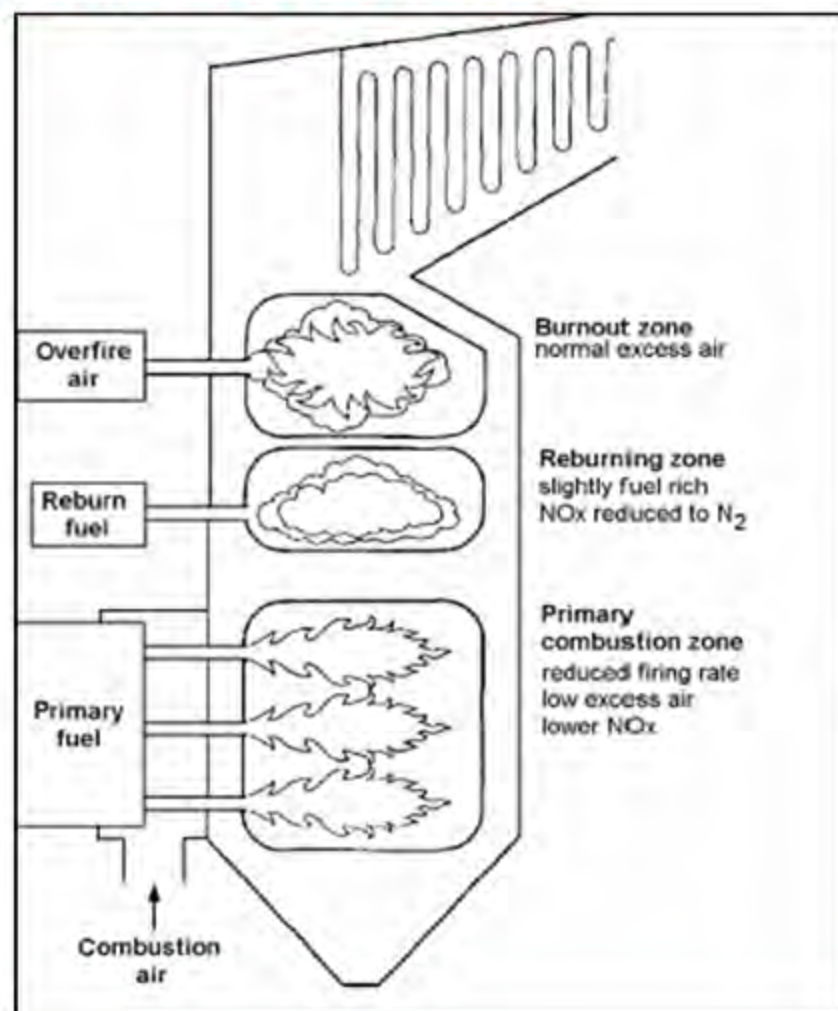
| Tehnologii / Procedee primare | Efectul asupra |
|---|--|
| Reducerea excesului de aer | NO termic + NO combustibil |
| Preîncălzirea redusă a aerului | NO termic |
| Arderea în trepte: -etajarea arderii combustibilului -etajarea injectării aerului -arzătoare cu NO redus -aer multiplu | NO termic + NO combustibil NO termic + NO combustibil NO termic + NO combustibil |
| Proiectarea cazanului: - localizarea arzătoarelor - arderea în strat fluidizat | NO termic NO termic |
| Recircularea gazelor de ardere | NO termic |

cele mai utilizate tehnologii primare

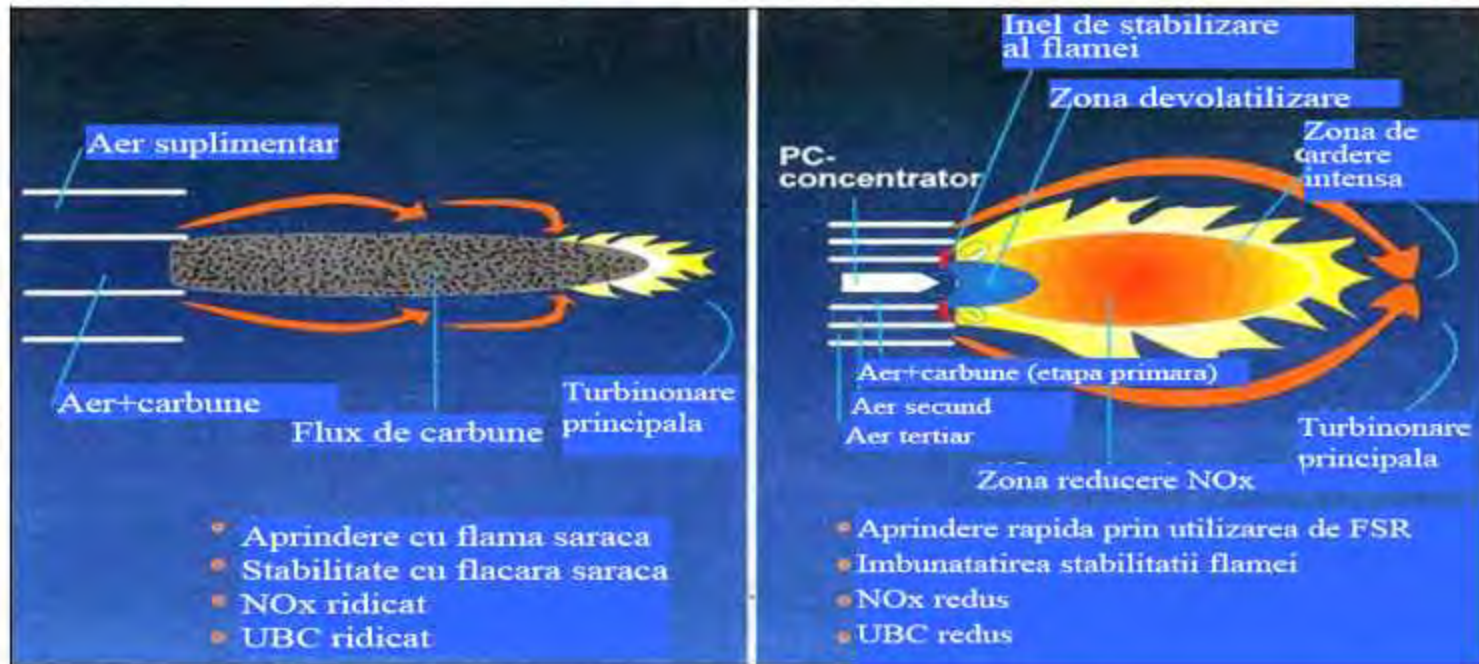
Arderea în trepte etajarea arderii combustibilului

Prin a doua alimentare a combustibilului într-o zonă săraca în oxigen are loc reducerea **NO** la **N₂**.

Ca substanță suplimentară se poate utiliza fie combustibilul principal, cât și un alt combustibil, altul decât cel principal, la arderea cărbunelui utilizând gazul și păcura.



Arzătoare cu NO_x redus, așa numitele arzătoare în trepte



Acest tip de alimentare cu aer de ardere acționează o reducere a apariției NO_x în centrul flamei de ardere și asigură menținerea cantității necesare de aer pentru o ardere completă a combustibilului. Arderea are loc întârziat, fapt ce are ca rezultat dorit limitarea apariției de NO_x .

Aplicabilitate – Procedee primare de limitare a formării NO_x în timpul arderii

Prin măsurile primare sunt posibile randamente de reducere a oxizilor de azot de până la 30 %.

Însă acestea nu sunt mereu suficiente, pentru a îndeplini cerințele tot mai severe pentru menținerea calității aerului.

Dezavantaje – Procedee primare de limitare a formării NO_x în timpul arderii

Reducerea formării de NO_x în timpul arderii este însoțită de **constrângeri care limitează utilizarea procedeeelor primare:**

- încercarea de a ajunge la o temperatură de ardere mai scăzută provoacă **aparitia de reziduuri nearse;**
- **reziduurile nearse micșorează randamentul energetic,** iar în cazul combustibililor lichizi se constată o sporire a reziduurilor solide nearse sub formă de funingine;
- scăderea emisiilor de NO_x este însoțită în mod sistematic de o sporire a emisiilor de particule solide nearse;
- recircularea gazelor de ardere poate fi însoțită, uneori, de **condensare** în rețeaua de recirculare.

Procedee secundare de reducere a poluării cu oxizi de azot

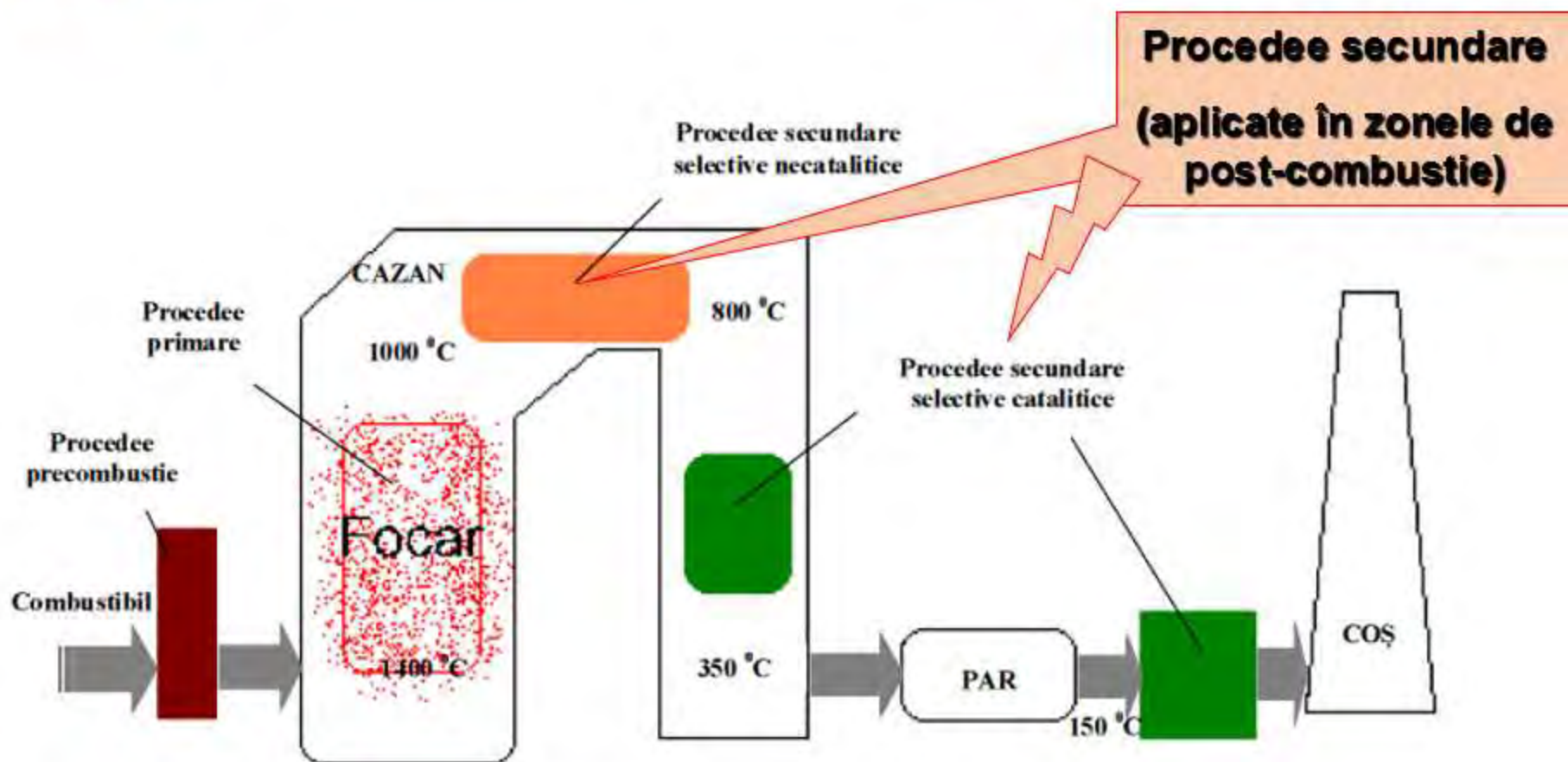


Fig. 1. Poziția procedeeilor de reducere a NO_x față de combustie

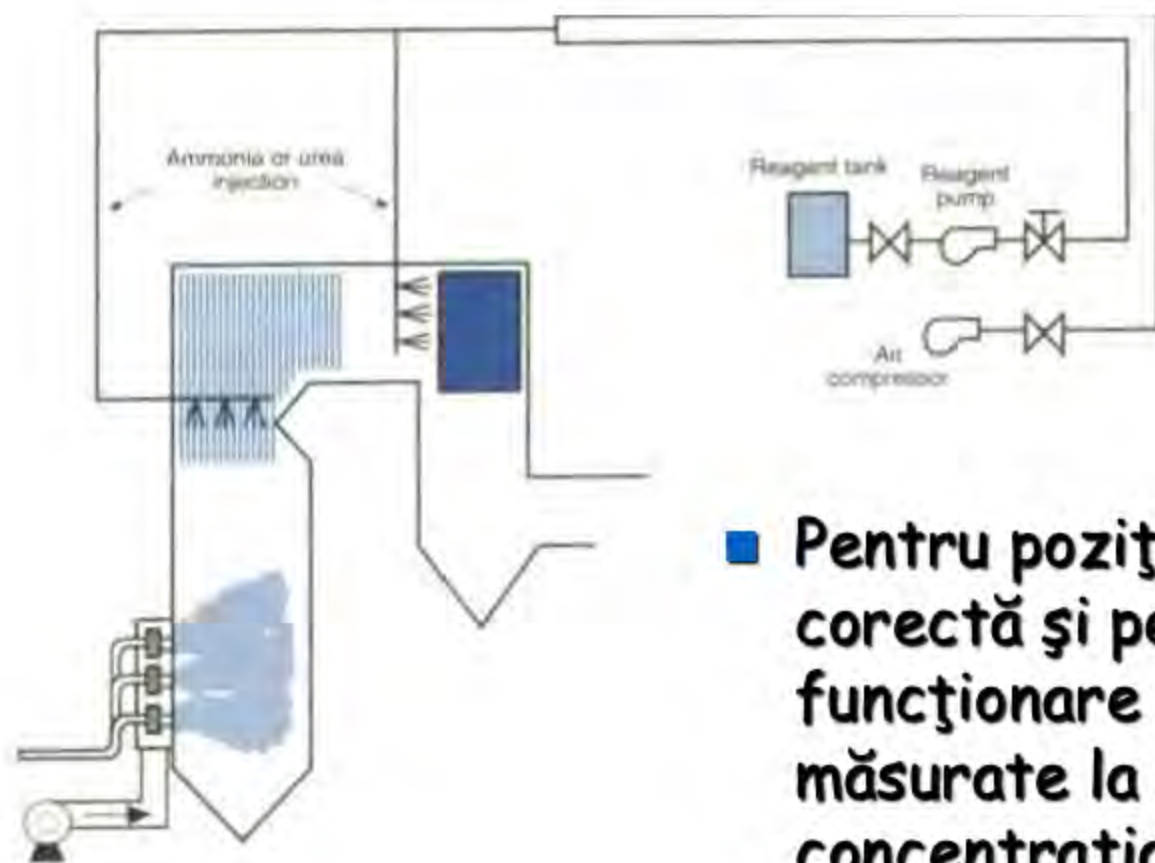
Reducerea necatalitică selectivă a oxizilor de azot (SNCR)

- SNCR poate fi aplicată utilizând diverși reactivi și sub diferite stări fizice de agregare, precum:
 - NH_3 gazos,
 - soluție amoniacală lichidă,
 - uree în granule solide,
 - apă oxigenată.
- La nivelul de temperatură la care are loc SNCR reacțiile sunt extrem de rapide (de ordinul a 0,1 secunde).
- Durata totală este în funcție de starea fizică în care este injectat reactivul. Un reducător lichidă sau solid impune o durată suplimentară, necesară pentru vaporizarea sau sublimare.

Reducerea necatalitică selectivă a oxizilor de azot (SNCR)

- SNCR se produce în intervalul de temperatură cuprins între 850 și 1000 °C.
- Având în vedere că într-un echipament termic distribuția temperaturilor în focar se modifică în funcție de sarcina de funcționare, este destul de dificil să se găsească o regiune fixă cu condiții de injectare optimă a reactivului asupra întregii game de funcționare a echipamentului.
- Procedul SNCR impune o cunoaștere aprofundată a funcționării echipamentului la care se intenționează să se reducă NOx.

Reducerea necatalitică selectivă a oxizilor de azot (SNCR)



- Pentru poziționarea și reglarea corectă și pentru optimizarea în funcționare se utilizează date măsurate la coș privind concentrația de NO_x și/sau NH_3 .

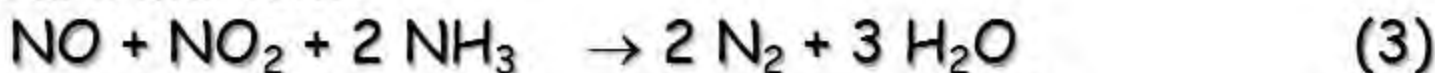
Reducerea necatalitică selectivă a oxizilor de azot (SNCR)

- Reacțiile de reducere pentru procedeele SNCR și SCR sunt identice, deosebirea constând doar în regimul de temperatură la care ele decurg.

Principalele reacții care au loc în timpul procesului de reducere selectivă a oxizilor de azot în prezența amoniacului sunt:



Oxizii de azot și amoniacul pot participa și la alte reacții care se desfășoară mai lent:



Reducerea necatalitică selectivă a oxizilor de azot (SNCR)

- Se pot folosi drept mediu reducător și alte substanțe, cum ar fi amestecul de apă oxigenată cu uree.
- S-a dovedit că prezența în proporție corespunzătoare a apei oxigenate în substanța activă injectată are un rol benefic, contribuind la creșterea gradului de denoxare prin prezența radicalilor $\text{OH}\cdot$ rezultați la descompunerea apei oxigenate la peste $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- DEZAVANTAJE:
 - În cazul în care se depășește intervalul de temperatură activă, vor rezulta și emisii secundare foarte periculoase pentru mediul ambiant: acid izocianic (HNCO), protoxid de azot (N_2O), amoniac (NH_3) și monoxid de carbon (CO).

Reducerea necatalitică selectivă a oxizilor de azot (SNCR)

- Dacă temperatura gazelor în zona de injecție a ureei este sub valoarea corespunzătoare intervalului de temperatură, sau dacă raportul molar uree/ NO_x este peste cel stoichiometric, atunci o parte din substanța reducătoare nu va fi folosită și va părăsi instalația sub formă de scăpări de amoniac.
- Această emisie secundară, care se regăsește deci și în cazul utilizării ureei drept agent reducător, este deosebit de periculoasă.
 - Pericolul nu constă numai în nocivitatea acestui gaz, dar și în faptul că, amoniacul, ajuns în mediul ambiant, dă naștere la săruri de amoniu. Aceste săruri sunt inițial gazoase, dar cu timpul condensează, formând depuneri lipicioase, corosive și foarte greu de înlăturat.

Reducerea necatalitică selectivă a oxizilor de azot (SNCR)

- **Influența conținutului de oxigen în gazele de ardere asupra gradului de reducere a NO_x este foarte mare.**
 - Oxigenul în concentrații mari în gazele de ardere reacționează cu amoniacul provenit din descompunerea ureei, determinând astfel o reducere a gradului de denoxare.
- **Comparativ cu procedeul SNCR cu injecție de amoniac, în cazul utilizării apei oxigenate și ureei se obține aproape o cantitate dublă de N₂O, explicația fiind legată de prezența a doi radicali activi amino (NH₂•) în molecula de agent reducător.**
 - Emisia de N₂O crește, dacă raportul dintre debitul apei oxigenate și debitul de uree are valori mari.

Reducerea necatalitică selectivă a oxizilor de azot (SNCR)

În absența catalizatorilor reducerea NO_x (SNCR) decurge cu conversii satisfăcătoare la temperaturi de 800 - 900 °C, în timp ce oxidarea NH_3 la NO_x are loc la temperaturi mai mari de 950 °C.

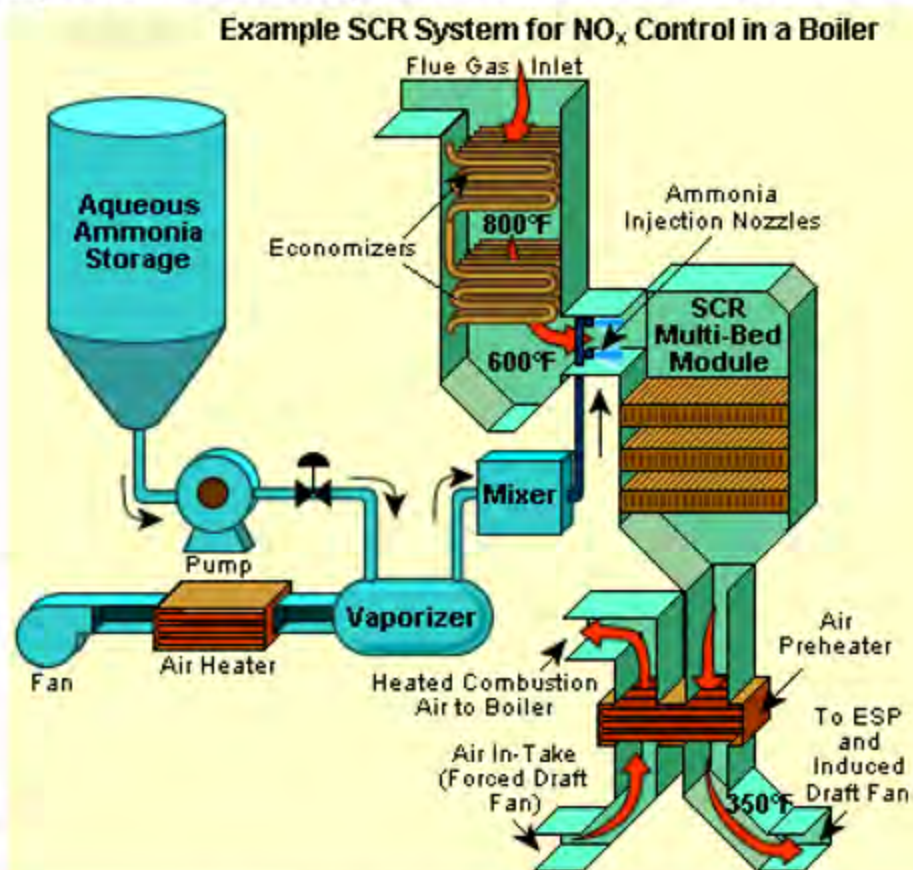
Temperatura procesului DeNO_x scade prin utilizarea catalizatorilor pe bază de pentaoxid de vanadiu, ajungând până la 150 - 200 °C în cazul catalizatorilor cu un conținut mai mare de 2,5 % V_2O_5 .

Reducerea catalitică selectivă a oxizilor de azot (SCR)

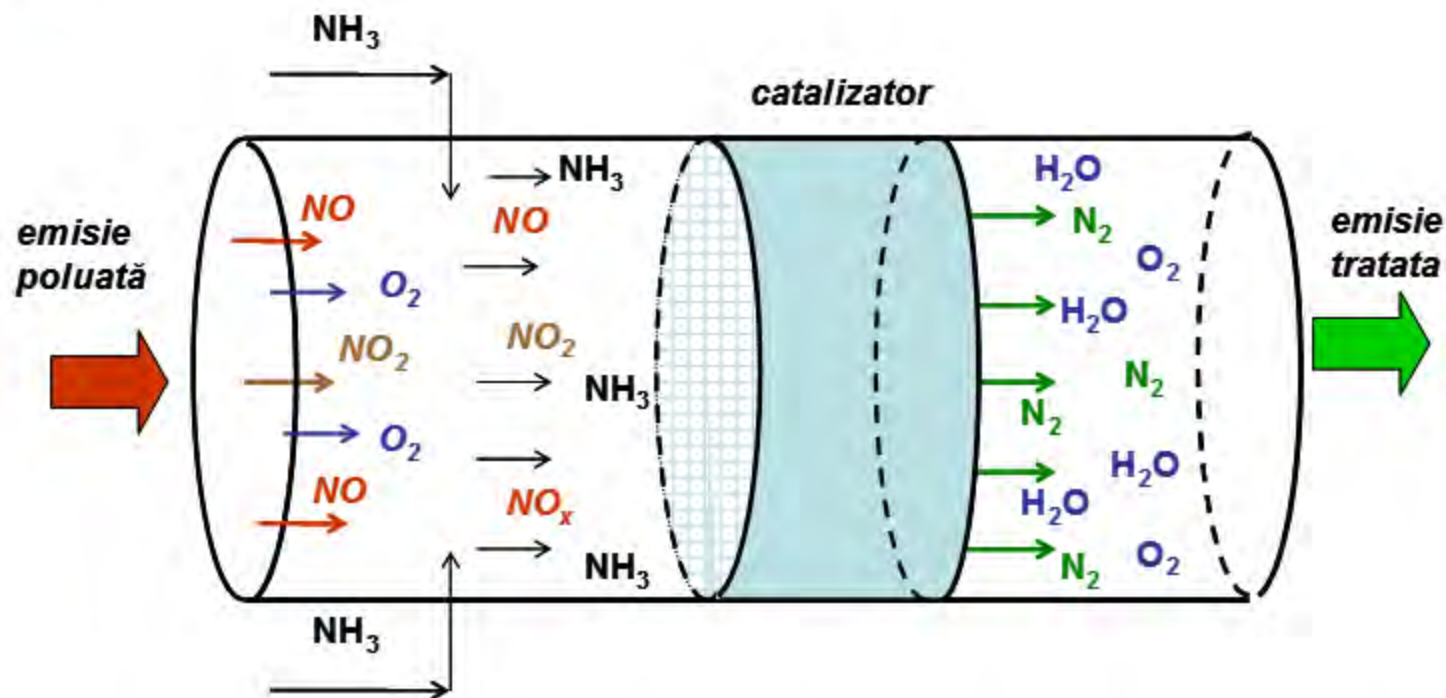
- Este cel mai răspândit procedeu secundar de denoxare și are o largă aplicare în Japonia, Germania, S.U.A.

- Reducerea catalitică selectivă a NO_x are loc în prezența amoniacului injectat în fluxul gazos supus tratării în exces de oxigen și în prezența unui catalizator.

Procedeu SCR-DeNOx



Reducerea catalitică selectivă a oxizilor de azot (SCR)



Schema de principiu a procedeeului SCR-DeNOx

Reducerea catalitică selectivă a oxizilor de azot (SCR)

- Noțiunea de *selectivitate catalitică* se referă la abilitatea catalizatorului de a favoriza reacția de reducere a NO_x cu formare de N₂ și H₂O:

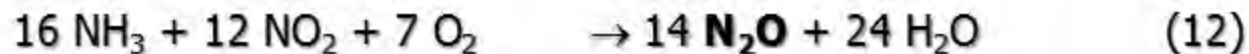
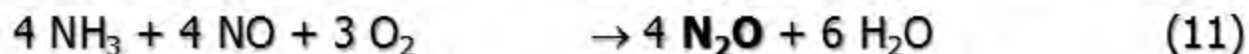
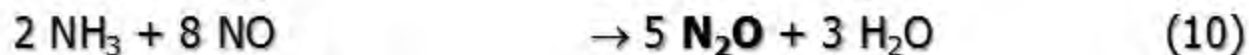


În defavoarea reacțiilor de oxidare directă a NH₃ cu formare de oxizi de azot (NO₂, NO și N₂O).

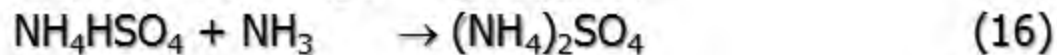
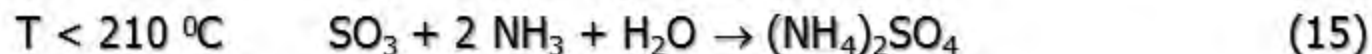
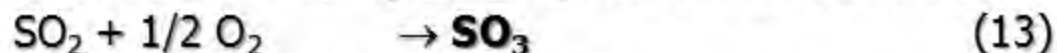
- *Reacții secundare nedorite* care pot avea loc în sistem și la care participă toți componenții sistemului gazos, depind de:
 - natura catalizatorului,
 - conținutul în oxigen,
 - temperatura emisiei gazoase,
 - prezența impurităților acide.

Din punct de vedere termodinamic, formarea produșilor secundari nu poate fi total eliminată.

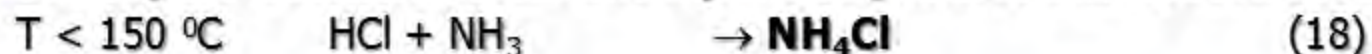
■ **Reacții secundare la care participă amoniacul**



■ **Reacții secundare la care participă dioxidul de sulf**



■ **Reacții secundare la care participă acidul clorhidric**



Prođușii secundari cauzează probleme hidrodinamice și conduc la apariția coroziei materialului reactorului catalitic.

Reducerea catalitică selectivă a oxizilor de azot (SCR)

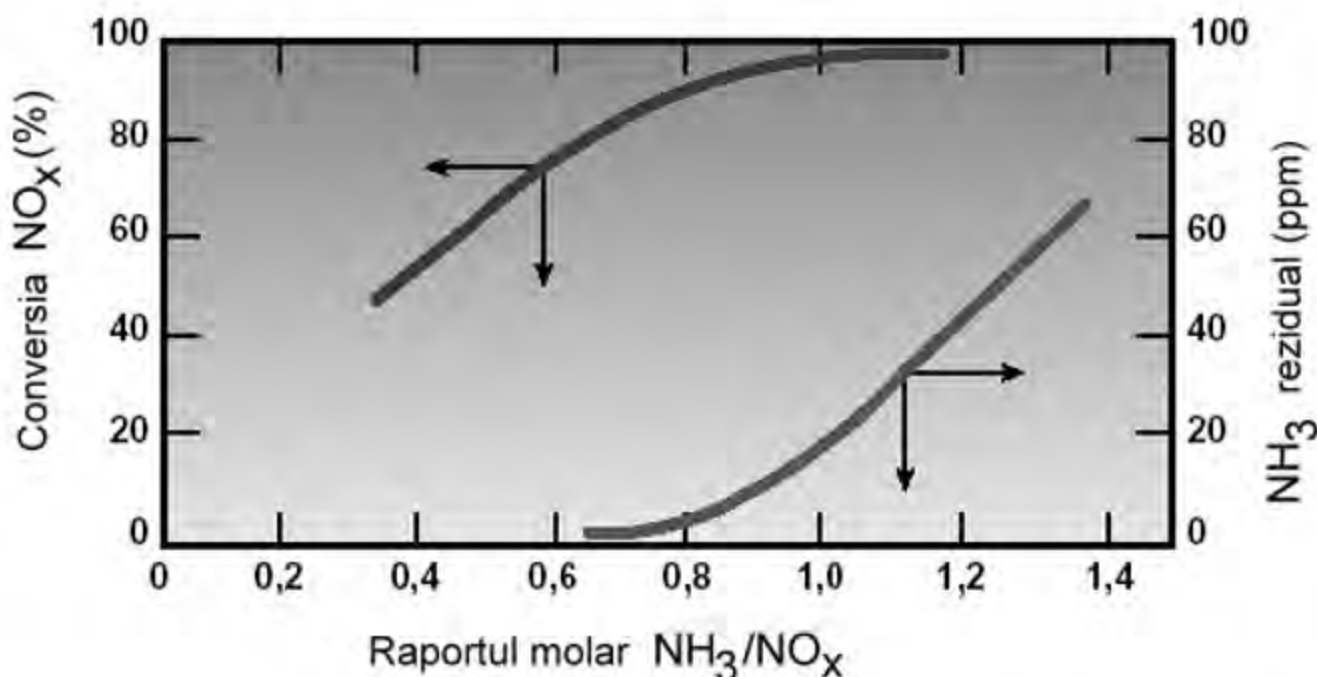
- Oricare ar fi natura catalizatorilor, **excesul de oxigen contribuie la:**
 - diminuarea selectivității catalitice în reacția de reducere a monoxidului de azot cu formare de azot,
- **și favorizează formarea:**
 - protoxidului de azot (reacțiile 9 - 12)
 - sau chiar oxidarea amoniacului la monoxid și dioxid de azot (reacțiile 7 și 8).

Cu toate acestea, **prezența oxigenului este un factor important**, iar unii autori consideră că o creștere a conținutului de oxigen până la un **exces de 11 % O_2** față de valoarea stoichiometrică conduce la creșterea vitezei reacțiilor principale (1) și (2) specifice procesului SCR.

Reducerea catalitică selectivă a oxizilor de azot (SCR)

- Gradul de reducere a NO_x precum și cantitatea de NH₃ rezidual în efluentul gazos după unitatea SCR pot fi controlate printr-un raport optim NH₃/NO_x,
 - Valoarea raportului optim depinde de volumul de catalizator și trebuie să fie apropiat de raportul stoichiometric pentru reacțiile principale (1) și (2) specifice procesului SCR.
- Rezultate bune ale conversiei NO_x și un conținut scăzut de NH₃ în emisia tratată catalitic se pot obține prin utilizarea unui **volum mare de catalizator**, însă apare dezavantajul din punct de vedere al consumului mare de energie ca urmare a căderilor mari de presiune în stratul catalitic.
- Utilizarea unui **volum mic de catalizator** implică un conținut ridicat în NH₃ rezidual.

Reducerea catalitică selectivă a oxizilor de azot (SCR)



Influența raportul molar NH_3/NO_x asupra conversiei NO_x și a concentrației în NH_3 rezidual.

Catalizatori SCR (catalizatori SCR-DeNOx)

MONOLIT



Principalele clase de catalizatori eterogeni studiați în reacția de reducere a NO_x cu amoniac sunt:

- catalizatori pe bază de oxizi metalici;
- catalizatori metale schimbate ionic pe zeoliți;
- catalizatori metale nobile;
- catalizatori carbon activ;
- catalizatori polisulfomolibdați de Ni, Fe, Mn, Cu, Zr, Cr;
- complecși coordinativi pe bază de Mn, Fe, Ce, Ni și Cu depuși pe Al_2O_3 .

Catalizatori SCR (catalizatori SCR-DeNOx)

tip oxizi metalici depuși pe suport

MONOLIT



| Componentul activ | Catalizatori |
|-------------------|---|
| V_2O_5 | V_2O_5 depus pe suport TiO_2 CEL MAI ACTIV ȘI SELECTIV |
| Cr_2O_3 | Cr_2O_3 depus pe suport TiO_2 |
| Re_2O_3 | Re_2O_3 depus pe suport TiO_2 |
| Fe_2O_3 | Fe_2O_3 depus pe suport Al_2O_3 , TiO_2 sau TiO_2-ZrO_2 $Fe_2O_3-WO_3$ depus pe suport TiO_2 |
| CuO | CuO depus pe suport TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 sau cărbune activ |

Catalizatori SCR (catalizatori SCR-DeNOx)

tip V_2O_5 depus pe suport de TiO_2

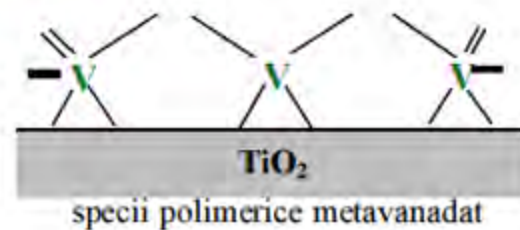
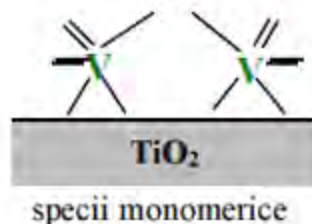
MONOLIT



- De obicei, suportul este anatasul (V_2O_5/TiO_2).
- Natura suportului este un factor deosebit de important pentru activitatea catalizatorului.
- În funcție de natura suportului, ordinea activității catalizatorului față de reducerea selectivă a NO_x cu NH_3 este:

$$V_2O_5/TiO_2 > V_2O_5/TiO_2-SiO_2 > V_2O_5/\gamma-Al_2O_3 > V_2O_5/SiO_2$$
- Activitatea mai mare a V_2O_5 depus pe suport TiO_2 este atribuită concordanței cristalografice dintre structurile V_2O_5 și TiO_2 .

Catalizatori SCR (catalizatori SCR-DeNOx)



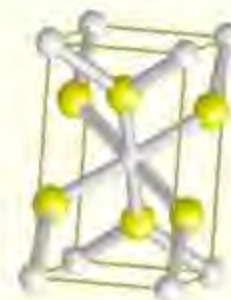
- Activitatea optimă este atinsă atunci când se asigură aproximativ formarea unui monostrat de V_2O_5 pe suprafața suportului.
 - speciile polimerice prezintă activitate catalitică superioară speciilor monomerice și celor vanadil izolați, datorită reactivității mai ridicate a speciilor metavanadat polimerice comparativ cu speciile vanadil izolați.
- Pentru creșterea performanțelor catalizatorului s-a urmărit atât influența metodei de preparare a suportului, cât și metode de impregnare a acestuia cu V_2O_5 .

Catalizatori SCR (catalizatori SCR-DeNOx)



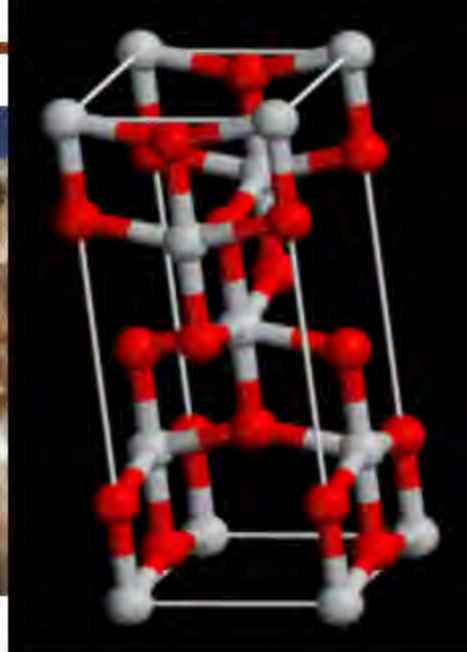
- Activitatea catalitică este influențată sensibil de modificările cristaline ale TiO_2 - rutil sau anatas.
- Cercetările experimentale evidențiază faptul că forma anatas a TiO_2 conduce la un catalizator mai activ decât forma rutil.
- Catalizatorii pe bază de titan sunt însă stabili la temperaturi mai mari de $475\text{ }^{\circ}\text{C}$. În aceste condiții, faza activă a TiO_2 (anatas), cu o suprafață specifică de $80\text{-}120\text{ m}^2/\text{g}$, trece ireversibil în rutil, a cărei suprafață specifică este mai mică de $10\text{ m}^2/\text{g}$.

RUTIL



- Reprezintă forma cea mai stabilă atât la temperaturi înalte cât și la cele joase.
- Cristalizează în sistem tetragonal, fiecare ion de Ti fiind înconjurat de șase atomi de oxigen, care sunt dispuși în vârfurile unui octaedru aproape regulat, iar fiecare ion de oxigen este înconjurat de trei ioni de titan.
- Este caracteristic faptul că la structura rutilului, spre deosebire de aceea a altor modificări ale TiO₂, fiecare octaedru de TiO₆ are câte două muchii comune cu octaedrii vecini.
- Cristalele sunt prismatiche, columnar până la acicular.

ANATAS



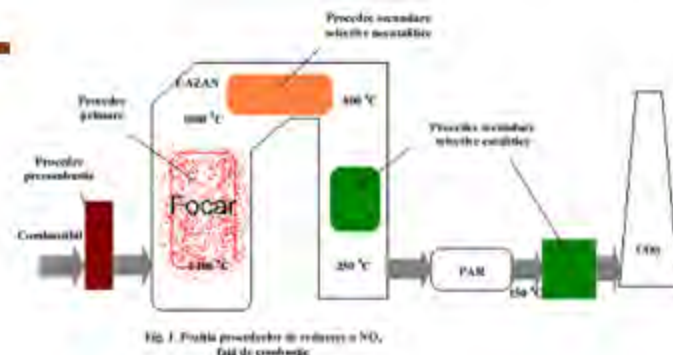
- Cristalizează în sistem tetragonal,
- Structura cristalină este caracterizată prin cea mai completă așezare cubică a ionilor de oxigen, după axa cuaternară verticală,
- Octaedrii de TiO_6 se combină reciproc în așa fel încât au patru muchii comune.
- Cristalele sunt bipiramidale.
- La temperaturi mai mari de $475\text{ }^\circ\text{C}$ se transformă în forma stabilă rutil.

Catalizatori SCR (catalizatori SCR-DeNOx)

V_2O_5/TiO_2 - sinteză

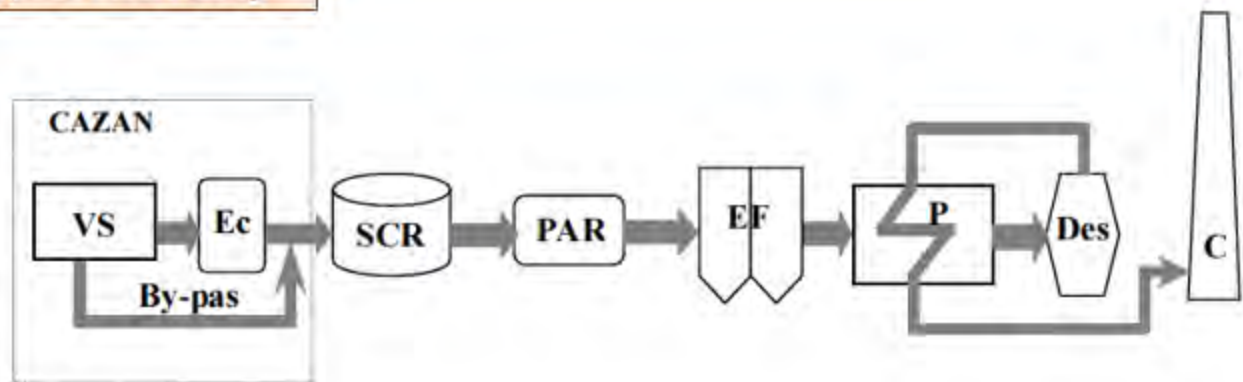
- Cele multe tehnici experimentale pentru sinteza **SUPPORTULUI** indică:
 - hidroliza $TiCl_4$ sau alcooxizi de Ti,
 - precipitarea sulfatului de titan.
 - metoda SOL - GEL.
- Pentru depunerea V_2O_5 , dintre metodele aplicate se pot aminti:
 - impregnarea cu metavanadat de amoniu în prezența alcoolului oxalic ca competitor,
 - impregnarea directă cu oxalat de vanadiu,
 - metoda SOL - GEL cu recuperarea solventului prin uscare supercritică.

Sisteme tehnologice SCR

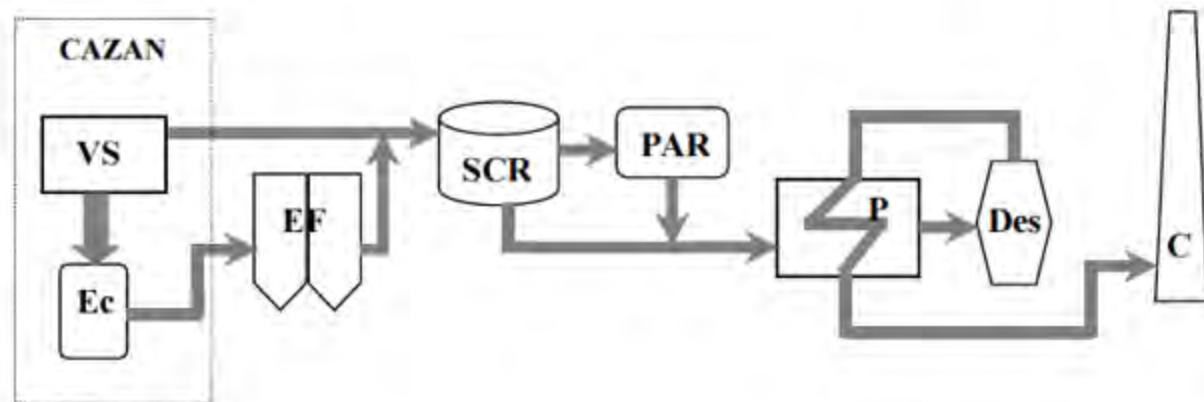


- Echipamentele care ard combustibili solizi sau lichizi poluează aerul atât cu praf cât și cu oxizi de azot și sulf, astfel încât necesită dispunerea, pe traseul gazelor de ardere, a unor unități specializate de purificare.
- O atenție deosebită se acordă amplasării unității de reducere selectivă catalitică a oxizilor de azot.
- Amplasarea relativă a unității de reducere selectivă catalitică a NO_x se poate face:
 - imediat la ieșirea din cazan, **sistem high dust**;
 - în aval de la pulverizator, **sistem low dust**;
 - chiar înainte de ieșirea gazelor în atmosferă, **sistem tail gaz**.

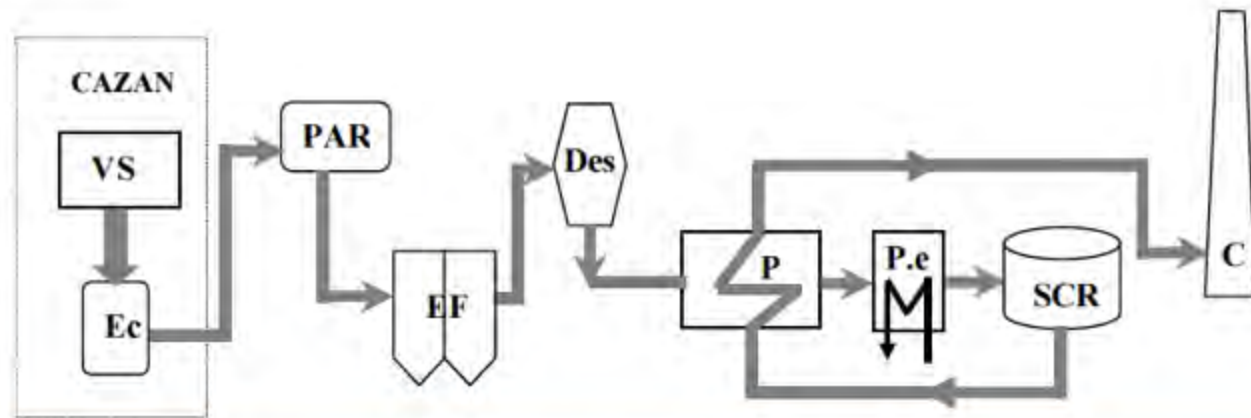
sistem high dust



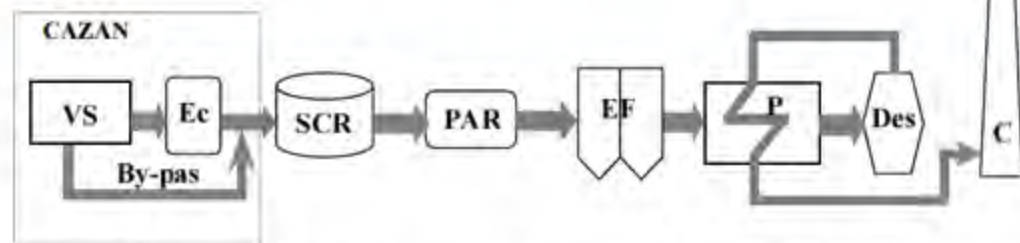
sistem low dust



sistem tail gaz

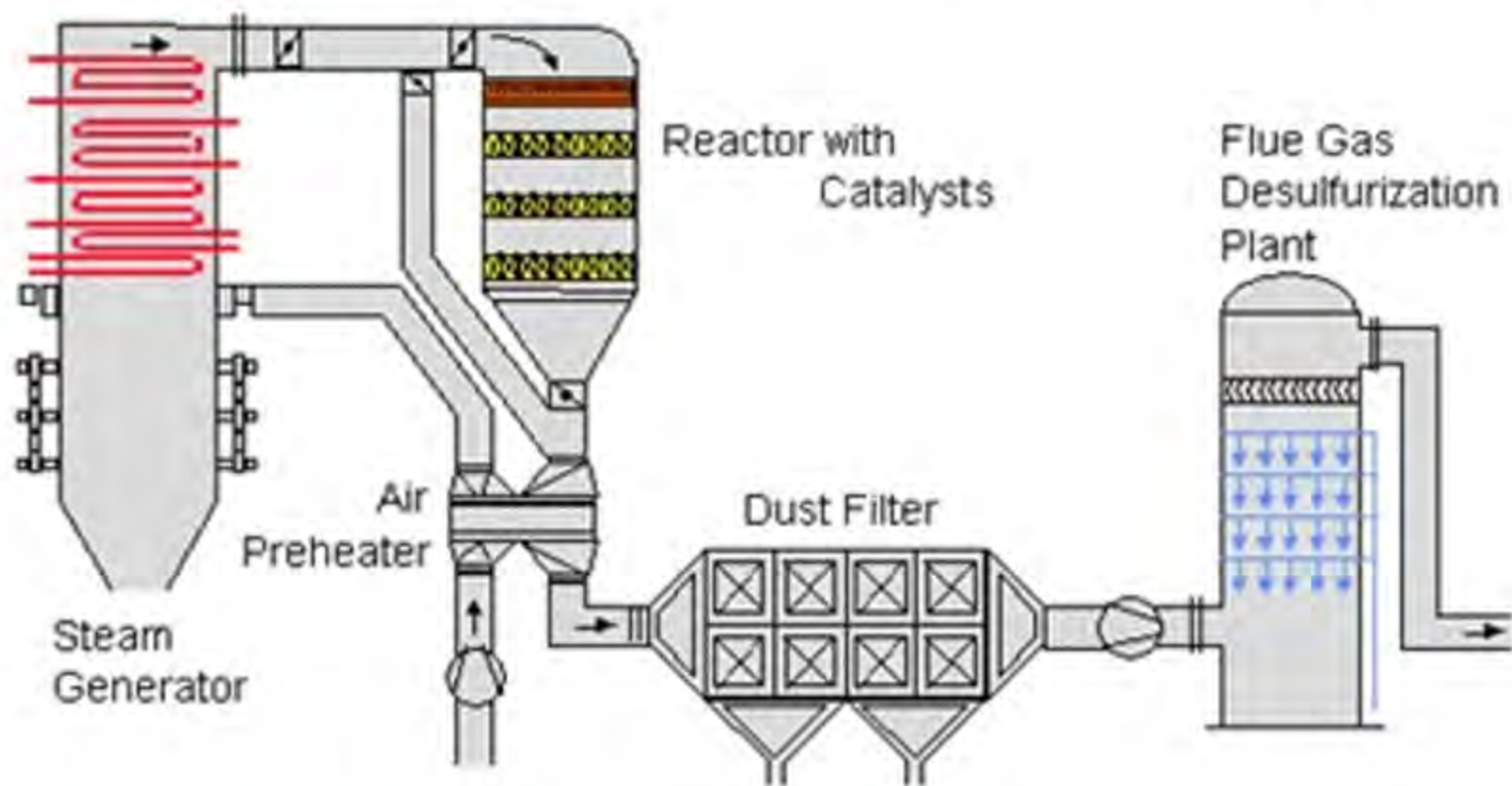
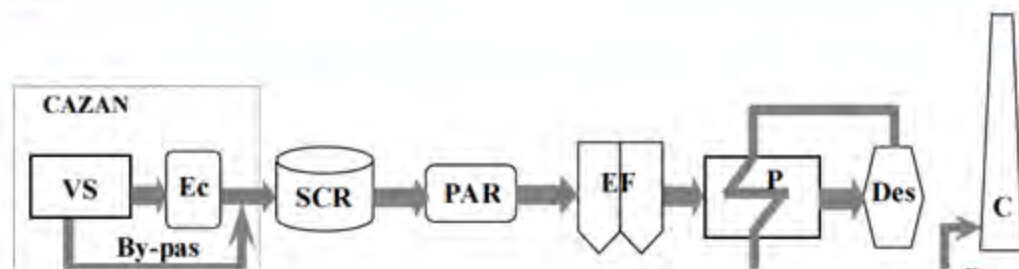


Sistemul SCR high dust

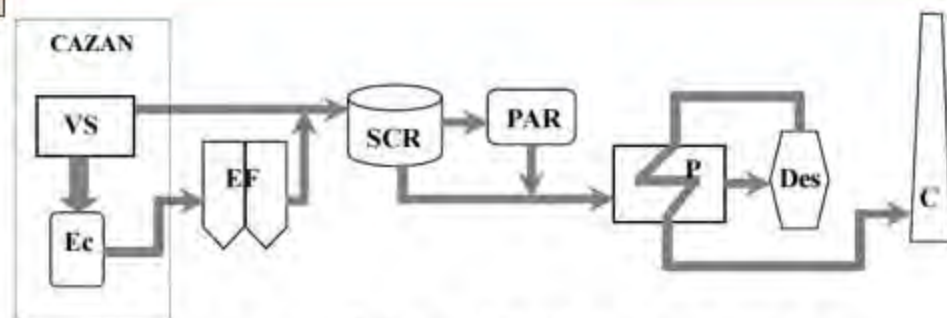


- Unitatea SCR este amplasată între economizor (EC) și preîncălzitorul de aer (PAR), gazul brut de la cazan (VS - Ec).
- Sunt cele mai utilizate, în primul rând datorită faptului că temperatura gazelor corespunde temperaturii de operare a catalizatorului (350 - 450 °C), dar are și neajunsul de a face ca totalitatea pulberilor și a gazelor sulfuroase să treacă prin catalizator.
- Dezavantaj: efectul eroziv al solidelor prezente în gaze.
- Înainte de a trece prin unitatea SCR, gazul este amestecat cu amoniacul fără a suferi alte tratamente, desulfurare sau eliminarea prafului.

Sistemul SCR high dust

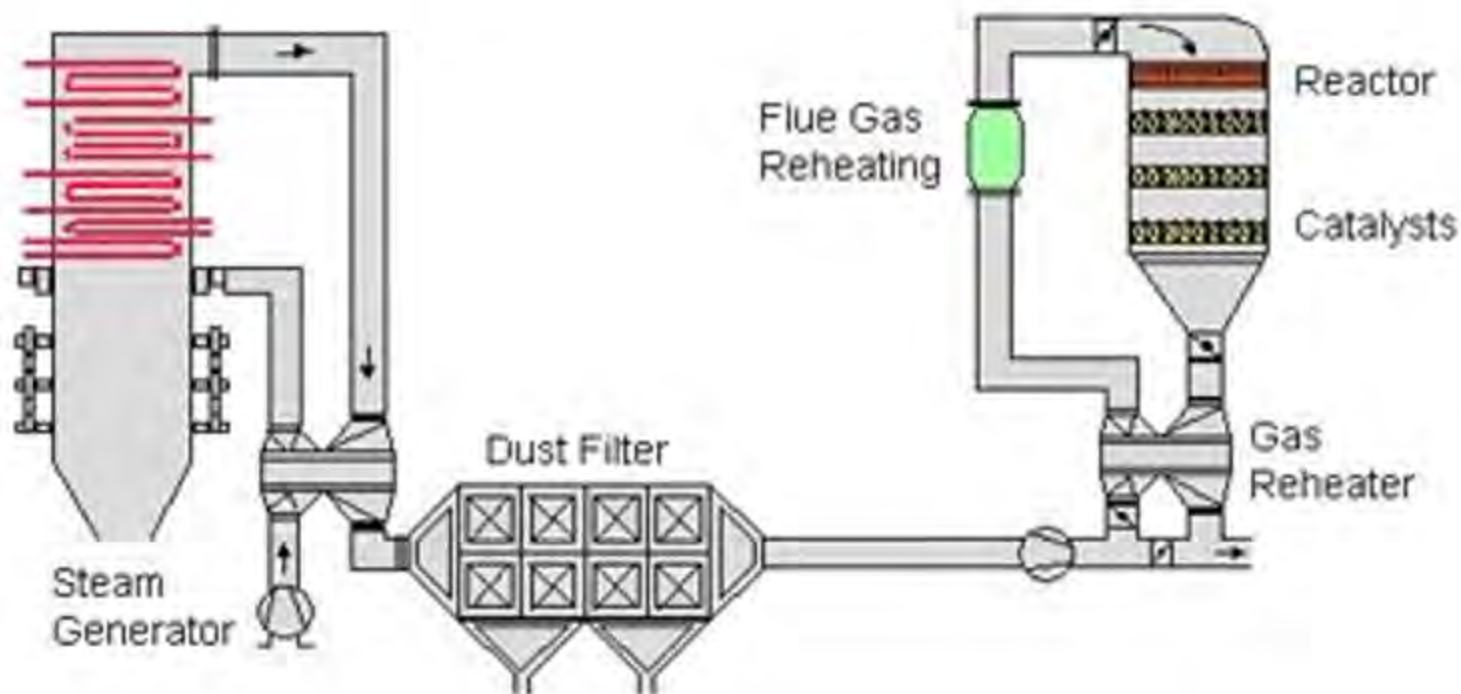
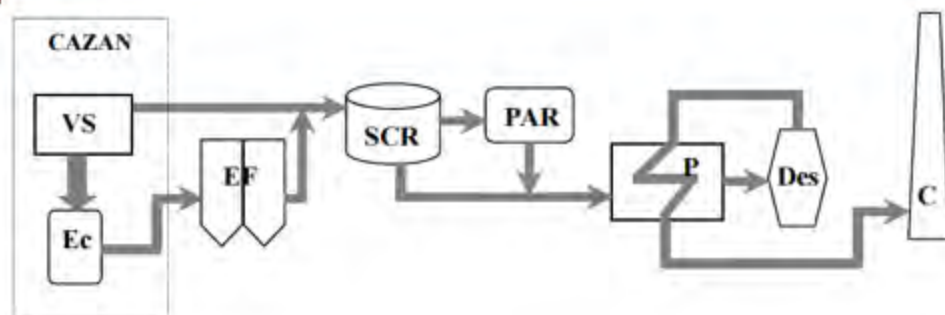


Sistemul SCR low dust

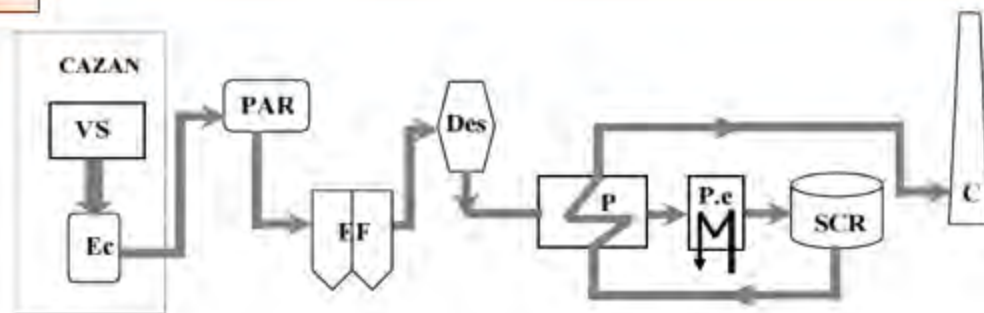


- Unitatea SCR este amplasată după electrofiltru (EF), care are rolul de a reține cea mai mare parte din particulele solide conținute în gazul brut, convertizorul catalitic utilizat în acest proces este de tip monolit fagure, cu densitate medie, pe care sunt depuse speciile active: V_2O_5/TiO_2 , zeoliți sintetici, sau chiar o combinație a acestora.
- Prezintă avantajul de a introduce în reactorul catalitic gazele desprăfuite, însă nu desulfurate, așadar cu riscurile formării de sulfați de amoniu în catalizator.
- Temperatura de operare este de 300 - 450 °C, fiind funcție de conversia totală a NO_x și de conținutul în compuși cu sulf. Dacă acest conținut este ridicat, atunci acest catalizator este operat la temperatură joasă, pentru a limita formarea de SO_3 .

Sistemul SCR low dust

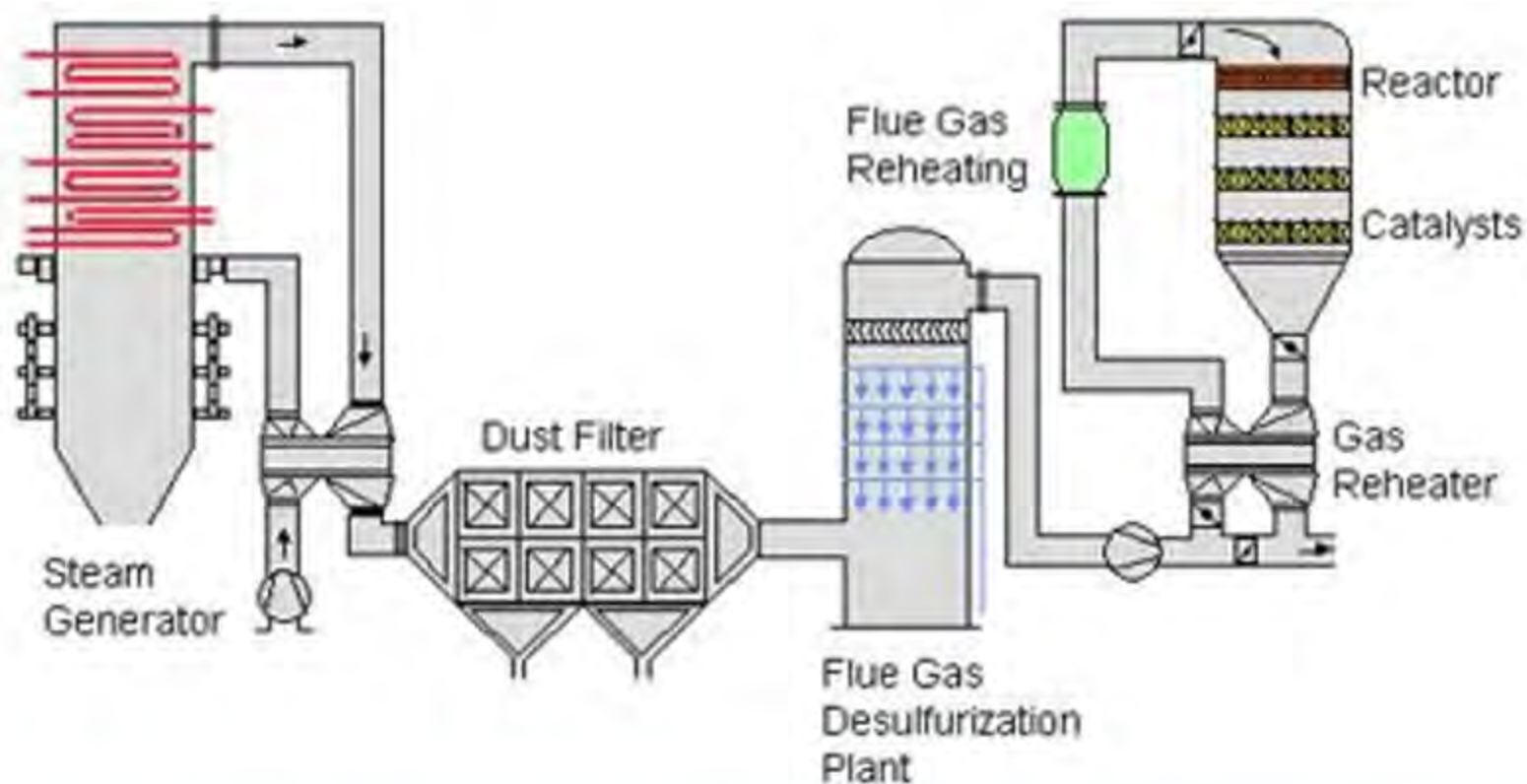
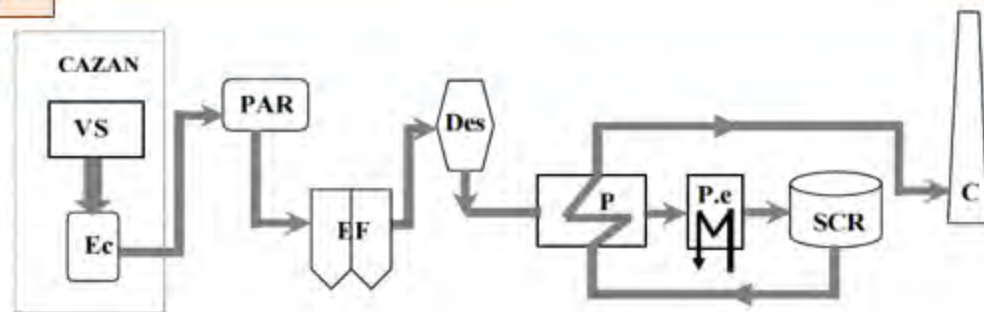


Sistemul SCR tail gaz

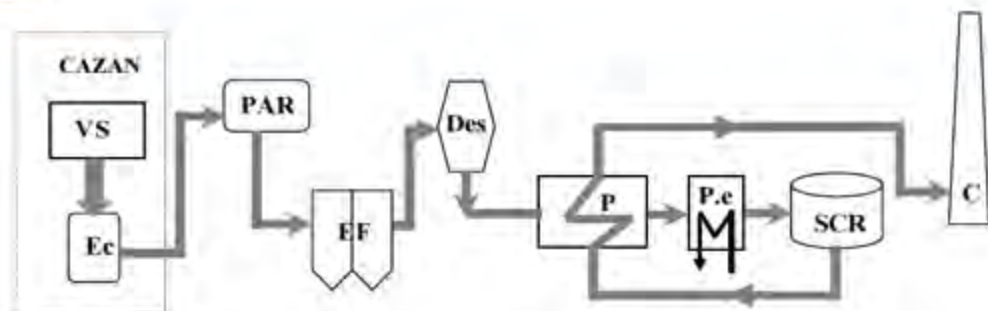


- Unitatea SCR este amplasată la capătul traseului străbătut de gaze.
- Prezintă avantajul de a introduce gazele desulfurate și desprăfuite.
- Gazele care sunt supuse tratării catalitice sunt lipsite de praf și compuși cu sulf sau halogen, acestea fiind reținute cu echipamente speciale amplasate în amonte, rezultând gaze reci, cu temperatura de 70 °C.
- Dezavantaj: necesitatea reîncălzirii gazele până la temperatura impusă de conversia catalitică (350 °C), cu un consum de energie externă (gaze de combustie), ceea ce ridică sensibil costul exploatării.

Sistemul SCR tail gaz

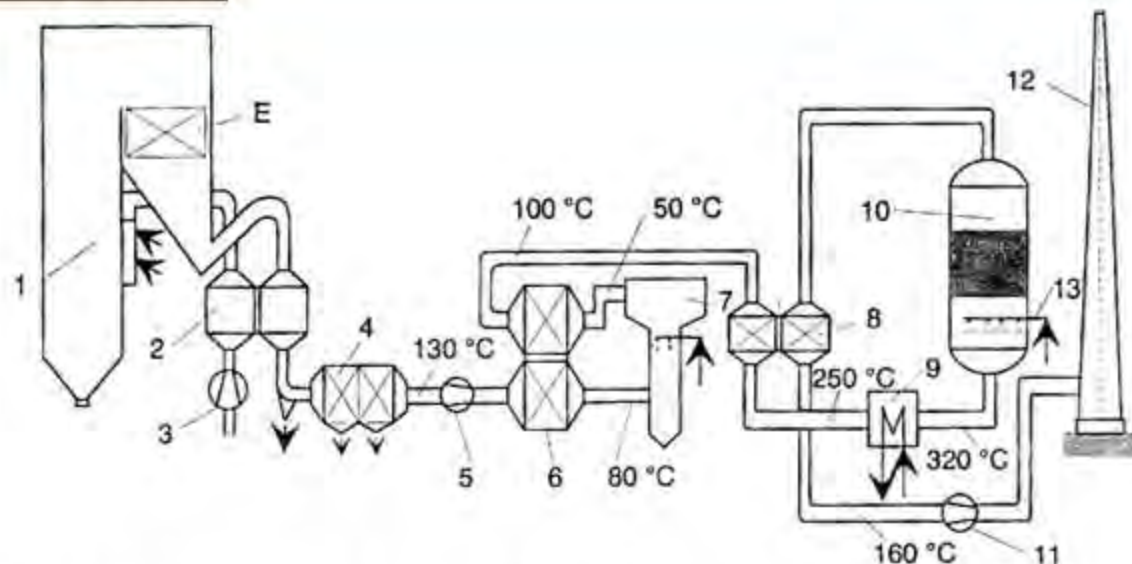


Sistemul SCR tail gaz



- Metodele de tratare tail gaz prezintă numeroase avantaje:
 - Montarea unității SCR se face foarte rapid, fără a impune vreo modificare în proces;
 - Este posibil să se racordeze mai multe fluxuri de gaze la o singură unitate SCR;
 - Întrucât riscul colmatării este foarte mic, se folosesc catalizatori cu densitate mare ceea ce permite utilizarea unei unități SCR cu volum redus.
 - Volumul de catalizator este cu cca. 30 - 40 % mai mic decât pentru alte variante;
 - Viața catalizatorului este lungă, deoarece el nu este expus la eroziunea solidelor sau la otrăvire.
 - Schimbarea catalizatorului este foarte ușor de realizat.
 - Speciile catalitice active sunt V_2O_5/TiO_2 sau zeoliți sintetici.

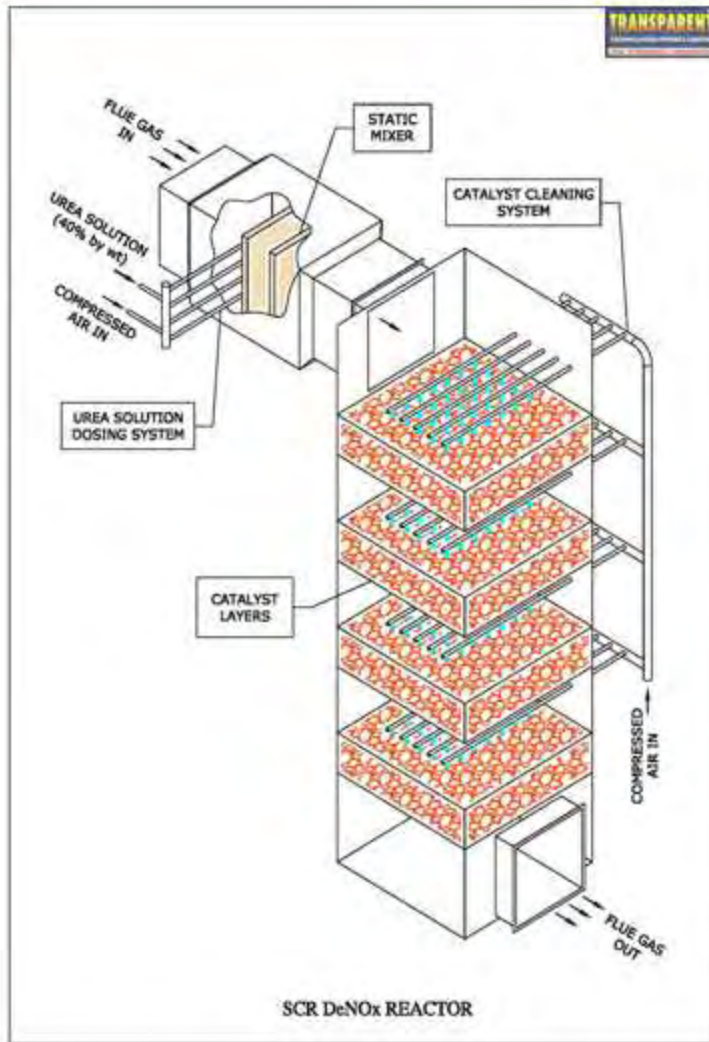
Sistemul SCR tail gaz



■ AVANTAJE

- În general se lucrează la temperaturi coborâte, 300 - 350 °C,
- Conversia oxizilor de azot depășește 95%
- Durata de exploatare medie a unui astfel de catalizator este de 4 - 5 ani.
- Permite eliminarea atât a oxizilor de sulf cât și a oxizilor de azot fără a impune o modificare a cazanului de abur.

În ciuda avantajelor menționate, aplicațiile practice ale acestei tehnologii sunt limitate, datorită consumului de energie necesar pentru a încălzi gazele de tratat.



Reactorul catalitic DeNOx.

Factorii care influențează reducerea catalitică selectivă a NO_x

- Este dificil de comparat rezultatele obținute în diverse studii, din cauza condițiilor experimentale diferite folosite în fiecare caz.
- Factorii comuni care influențează procesul SCR-DeNO_x sunt
 - tipul de catalizator (componentul activ);
 - natura suportului
 - condițiile de operare pentru reacția de reducere cu amoniac a oxizilor de azot
 - prezența și concentrația oxigenului.

Factorii care influențează reducerea catalitică selectivă a NO_x

- Principalele clase de catalizatori utilizați pot fi clasificate, în funcție de temperatura de operare astfel:
 - Catalizatori pentru temperaturi joase pe bază de platina (175 - 250 °C);
 - Catalizatori pentru temperaturi medii pe bază de vanadiu (300 - 450 °C);
 - Catalizatori pentru temperaturi înalte pe bază de zeoliți (350 - 600 °C).

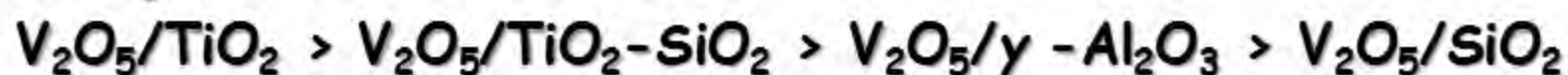
Factorii care influențează reducerea selectiv catalitică a NO_x

- Sistemele SCR operate la temperaturi joase sunt puțin aplicate deoarece folosesc catalizatori pe bază de platină (metal foarte scump), iar domeniul optim de temperatură este foarte îngust (175 - 225 °C).
- Prin creșterea temperaturii ponderea reacțiilor secundare, conversia amoniacului la azot sau la oxizi de azot, devine importantă și selectivitatea procesului scade considerabil.

Factorii care influențează reducerea catalitică selectivă a NO_x

SUPPORTUL

- influențează în primul rând activitatea catalitică. Astfel, pentru pentaoxidul de vanadiu, silicea sau alumina sunt suporturi mai puțin performante decât un amestec dintre silice și dioxid de titan.



- poate avea un rol important și în stabilirea rezistenței catalizatorului față de anumiți contaminanți. Din date experimentale s-a observat că în activitatea pentaoxidului de vanadiu depus pe diferite suporturi alumina este un suport foarte sensibil la SO₂.

Factorii care influențează reducerea catalitică selectivă a NO_x

FAZA ACTIVĂ

- Activitatea catalitică este în bună măsură dependentă de cantitatea de fază activă depusă pe suport. Relația de dependență este corelată cu natura sistemului catalitic și modul de preparare a acestuia.
- Pentru domeniul de temperatură 350 - 500 °C, activitatea catalizatorului V₂O₅/TiO₂ este independentă de conținutul de vanadiu.

Factorii care influențează reducerea catalitică selectivă a NO_x

Efectul prezenței și concentrației oxigenului.

- Efluenții rezultați în diferitele procese de combustie conțin oxigen.
- Efectul acestui element într-un proces de reducere, cum este cel în discuție, poate fi extrem de important.
- Prezența oxigenului nu defavorizează reducerea oxizilor de azot cu amoniac, ci chiar măresc viteza de reacție:
 - o creștere a concentrației oxigenului de la 0,1 la 1,0 % determină o creștere foarte accentuată a conversiei NO, pentru toate tipurile de catalizatori;
 - concentrațiile superioare au un efect limitat.
 - în absența oxigenului, conversia oxidului de azot este foarte scăzută și chiar nulă în cazul zeoliților.



Bibliografie selectivă

obligatorie pentru disciplina PCE

1. Balasanian I., (1987), **Elaborarea și caracterizarea catalizatorilor**, Litografia U.T.Iași.
2. Balasanian, I., Lazăr Liliana, (2002), **Managementul deșeurilor (cap. 6.2. Eliminarea și tratarea poluanților gaze și vapori)**, editor coordonator Oros V., Drăghici Camelia, Editura Universității Transilvania, Brașov.
3. Bozga, G., Munteanu, O., (2001), **Reactoare chimice, vol. 2 – Reactoare eterogene**, Editura Tehnica, Bucuresti.
4. Calistru C., Leonte C., Balasanian I., Szep Al., Ifrim L., (1992), **Tehnologie chimică anorganică (vol. II – Tehnologia acizilor anorganici)**, Litografia I.P.I., Iași.
5. Calistru C., Leonte C., Hagiu C., Siminiceanu I., (1984), **Tehnologia îngrășămintelor minerale, (vol. II – Îngrășăminte azotoase)**, Editura Tehnică, București.
6. Calistru C., Leonte C., Hagiu C., Siminiceanu I., (1985), **Tehnologia îngrășămintelor minerale, vol. III – Intermediari în industria îngrășămintelor minerale**, Editura Tehnică, București.
7. Calistru C., Sava L., (1999), **Cinetica reacțiilor și a proceselor chimice**, Editura Universității „Lucian Blaga”, Sibiu.
8. Dumitriu E., Hulea V., (1997), **Metode catalitice eterogene aplicate în protecția mediului**, Editura BIT, Iași.
9. Dumitrescu C. si colab., (2002), **Metode și tehnici de evaluare și neutralizare a poluanților**, Politehnica, București
10. Ioffe I.I., Pismen L.M., (1967), **Cataliză eterogenă în ingineria chimică**, Editura Tehnică, București.
11. Lazăr Liliana, (2008), **Purificarea aerului de compuși organici volatili**, Teză de doctorat, Editura Ecozone, Iași.
12. Lăzăroiu, Gh., (2000), **Tehnologii moderne de depoluare a aerului**, Editura AGIR, București.
13. Nisipeanu S.-E., (2001), **Metode și instalații de neutralizare a poluanților atmosferici acizi**, Editura LIBRA, București.
14. Segal E.J., Idițoiu C., Doca N., Fătu D., (1986), **Cataliză și catalizatori (vol I, II)**, Editura Facla Timișoara.
15. Siminiceanu I., (1987), **Bazele tehnologie chimice anorganice**, Litografia I.P., Iasi.
16. Siminiceanu I., (2003), **Procese fotochimice aplicate în tratarea apei**, Editura Tehnopress, Iași.
17. Untea, I., (2002), **Purificarea gazelor reziduale**, Editura Printech, București.



Bibliografie selectivă

pentru disciplina **PCE**

suplimentară

1. Anderson J.R., Pratt K.C., (1985), *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, Academic Press, Sydney.
2. Cheremisinoff N.P., (2002), *Handbook of air pollution prevention and control*, Science Elsevier, USA.
3. Dirks E., (2000), *Praxishandbuch Abfallverbrennung, Technik und Betrieb thermischer Behandlungsverfahren*, Herrentor Fachbuchverlag, Germany.
4. Green N.J.B., (editor), (2004), *Chemical Kinetics, (vol. 40 – Kinetics of multistep reactions)*, 2^{en} Edition, Elsevier, Amsterdam.
5. Hegen J., (2006), *Industrial Catalysis. A Practical Approach*, Second Ed., Wiley-VCH, Germany.
6. House J.E., (2007), *Principles of Chemical Kinetics*, Second Ed., Elsevier, Amsterdam.
7. Kolar J., (1990), *Stickstoffoxide und Luftreinhaltung (Grundlagen, Emissionen, Transmission, Immissionen, Wirkungen)*, Springer-Verlag Berlin.
8. Mahallawy F.El, Hobik S.-El-Din, (2002), *Fundamentals and Technology of Combustion*, Science Elsevier, USA.
9. Murzin D., Salmi T., (2005), *Catalytic Kinetics*, Science Elsevier, USA.
10. van Santen R.A, van Leeuwen R.W.N.M. Moulijn J.A., Averill B.A. (editors), (2000), *Studies in Surface Science and Catalysis, (vol. 123 – Catalysis: An Integrated Approach)*, Second Ed., Elsevier, Amsterdam.
11. Thomas J.M., Thomas J.W., (1996), *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH.
12. Thomas J.M., Lambert R.M., (1980), *Characterisation of Catalysts*, John Wiley & Sons, USA.

... Se poate completa de fiecare masterand în parte, în funcție de preocupările sale în domeniul ingineriei chimice.



Procedee catalitice eterogene aplicate pentru oxidarea compusilor organici volatili (COV)



Cuprins

1. NOȚIUNI GENERALE
2. PROCEDEE CATALITICE DE DISTRUGERE
A EFLUENȚILOR CARE CONȚIN COV



Cuprins

1. NOȚIUNI GENERALE

- 1.1. Caracteristici generale
- 1.2. Surse de poluare cu COV
- 1.3. Impactul COV asupra mediului
- 1.4. Impactul COV asupra omului
- 1.5. Dispoziții comunitare asupra poluării cu COV
- 1.6. Măsuri de prevenire și reducere a poluării cu COV
- 1.7. Procedee de purificare a efluenților poluați cu COV
- 1.8. Criterii de alegere a procedeeului de purificare

2. PROCEDEE CATALITICE DE DISTRUGERE A EFLUENȚILOR CARE CONȚIN COV



1.1. Caracteristici generale

COV

sunt acele substanțe organice, excluzând metanul,

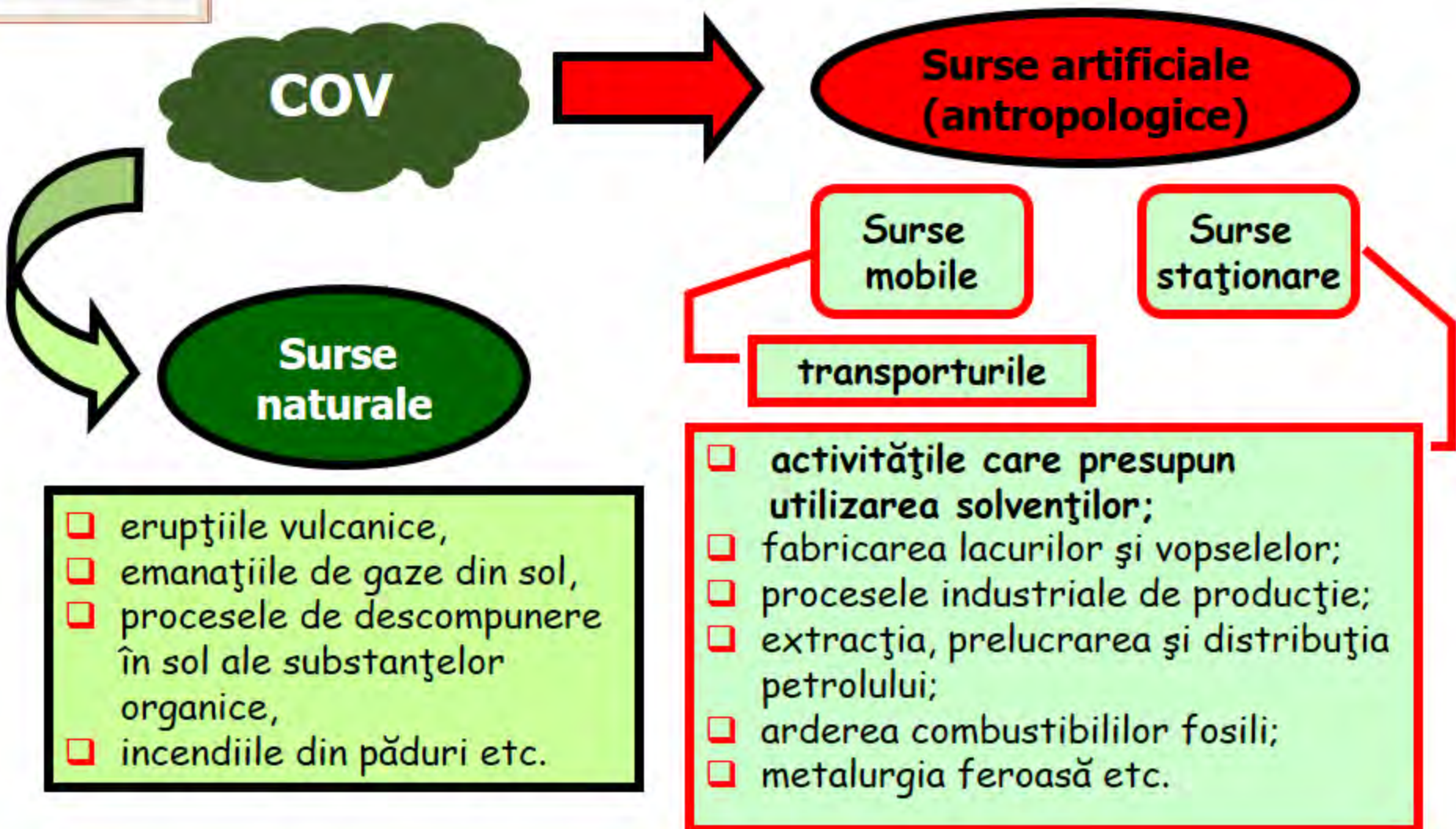
- care conțin carbon și hidrogen parțial sau total substituit de alți atomi,
- care au presiunea vaporilor mai mare de 0,01 kPa la 20 °C,
- și care, în condițiile funcționale din instalații, se găsesc în stare gazoasă sau de vapori.

sunt grupați în funcție de temperatura de fierbere, în trei clase:

- | | |
|---|---|
| $t_f < 150 - 200 \text{ } ^\circ\text{C}$ | - compuși organici volatili; |
| $200 < t_f < 500 \text{ } ^\circ\text{C}$ | - compuși organici semi-volatili (ușor volatili); |
| $t_f > 500 \text{ } ^\circ\text{C}$ | - compuși greu volatili. |

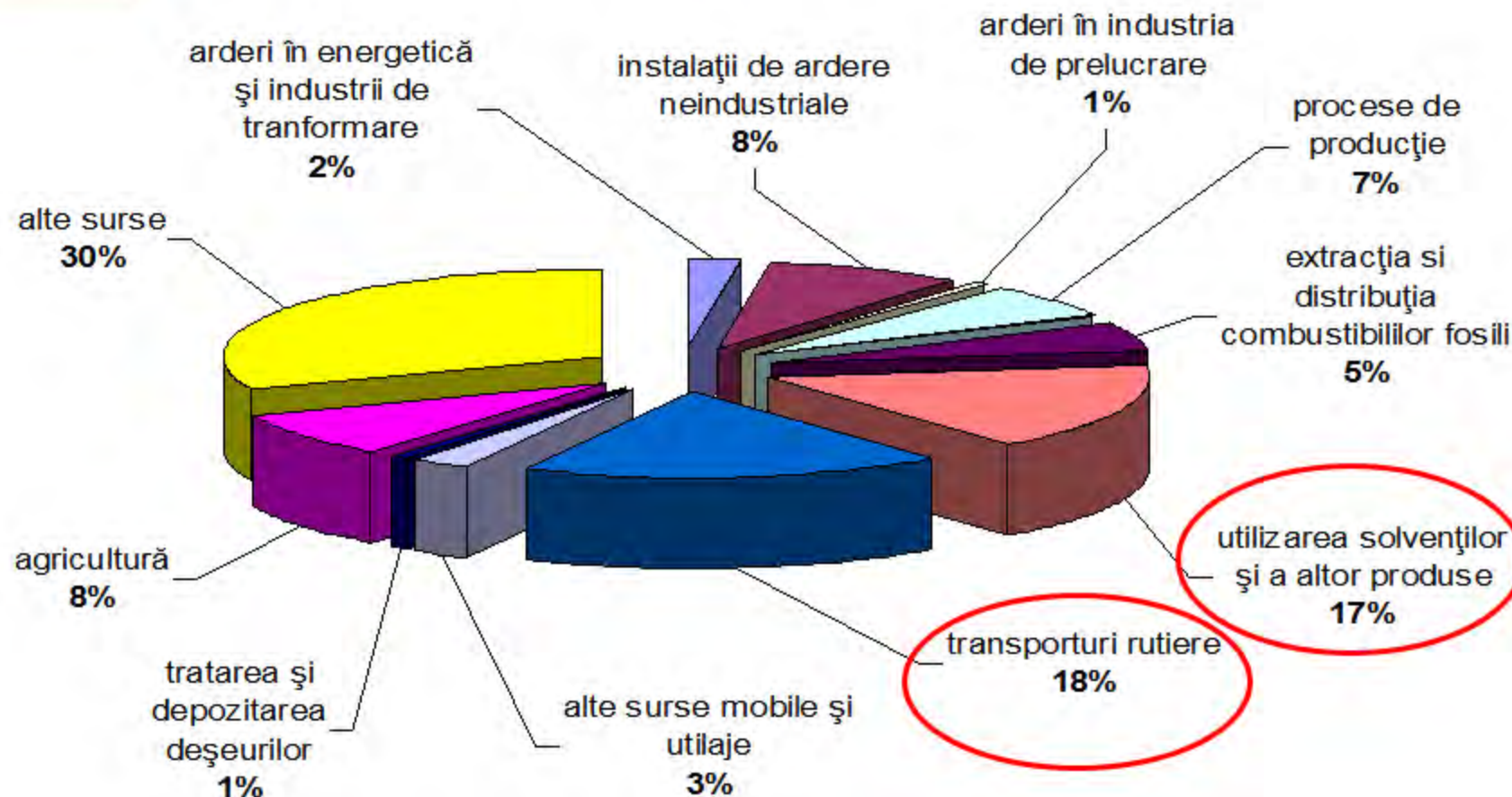


1.2. Surse de poluare cu COV





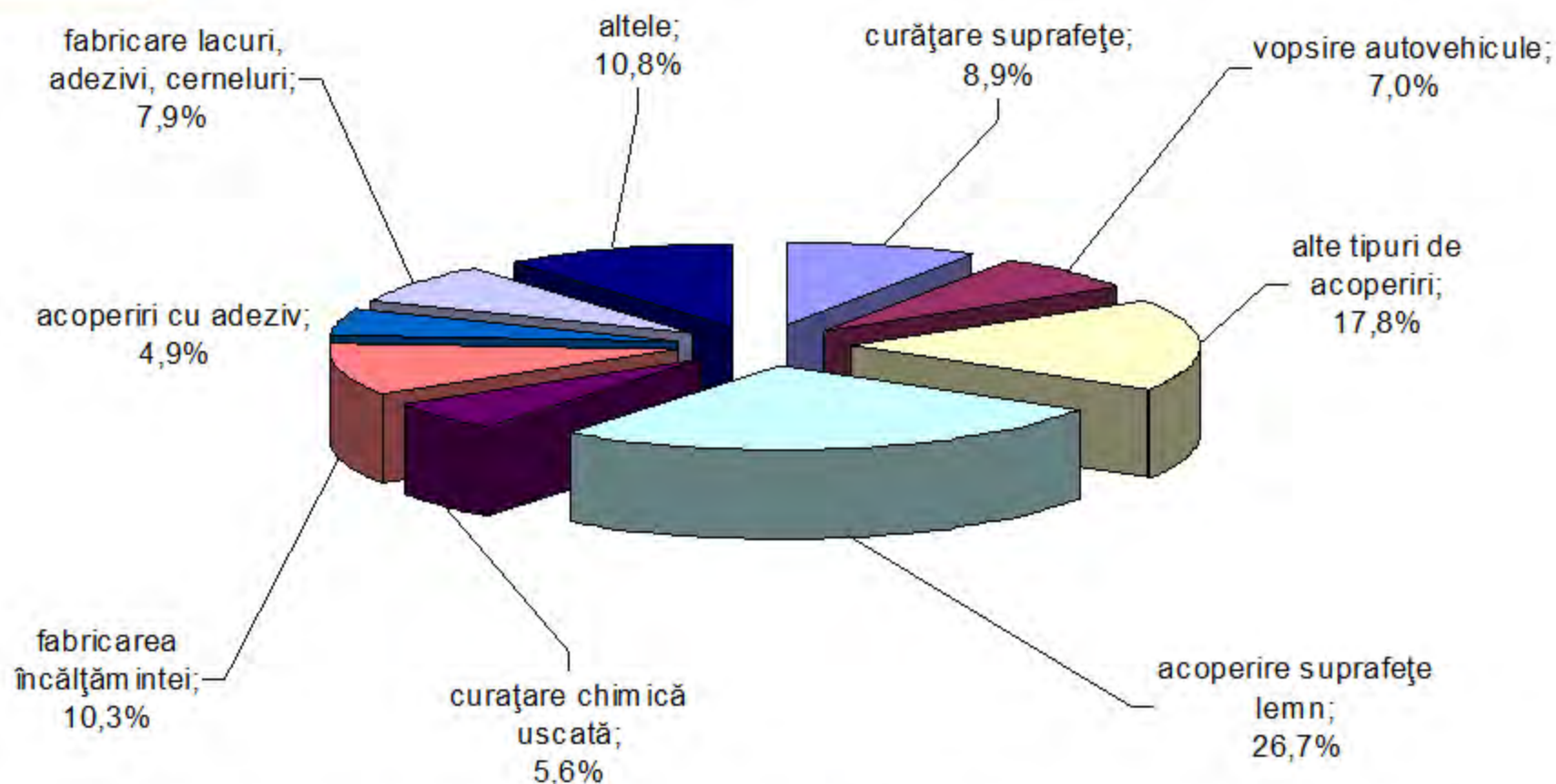
1.2. Surse de poluare cu COV



Clasificarea surselor de poluare cu COV în România.



1.2. Surse de poluare cu COV



Ponderea celor mai importante activități/instalații care utilizează solvenți organici cu conținut de COV.



1.3. Impactul COV asupra mediului

Efecte directe

Cauzate de proprietățile specifice:

- miros specific;
- nocivitate;
- inflamabilitate;
- volatilitate foarte ridicată.

COV

Efecte indirecte

Manifestate prin degradarea calității aerului atmosferic, cauzată de:

- efectul de seră,
- poluarea fotochimică,
- distrugerea stratului de ozon.

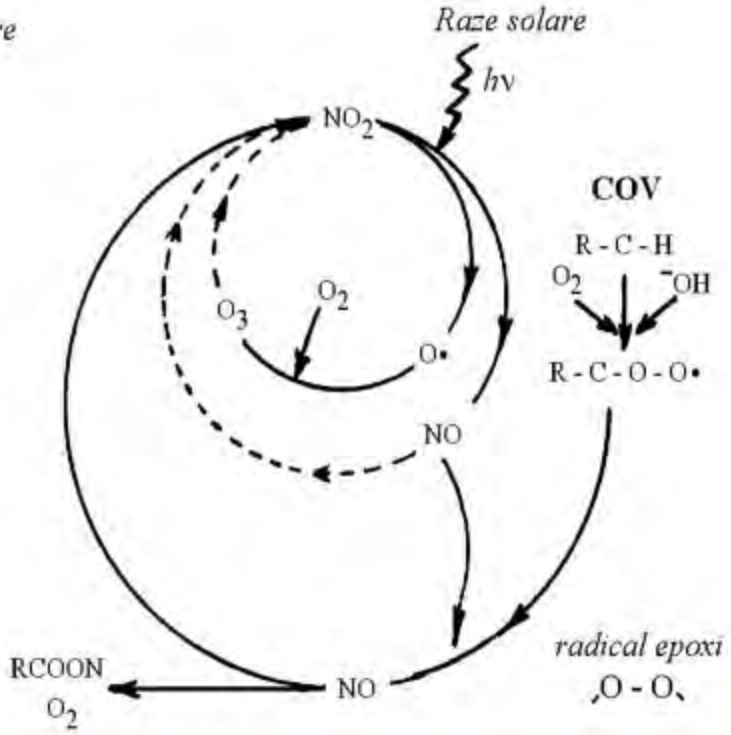
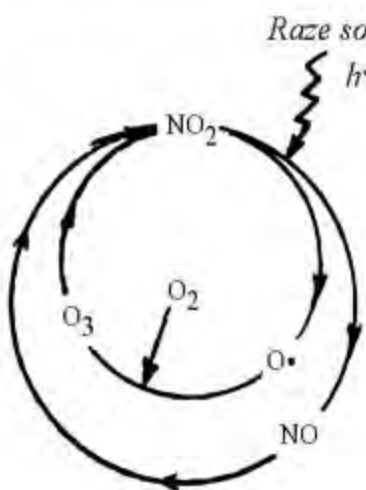


1.3. Impactul COV asupra mediului

COV

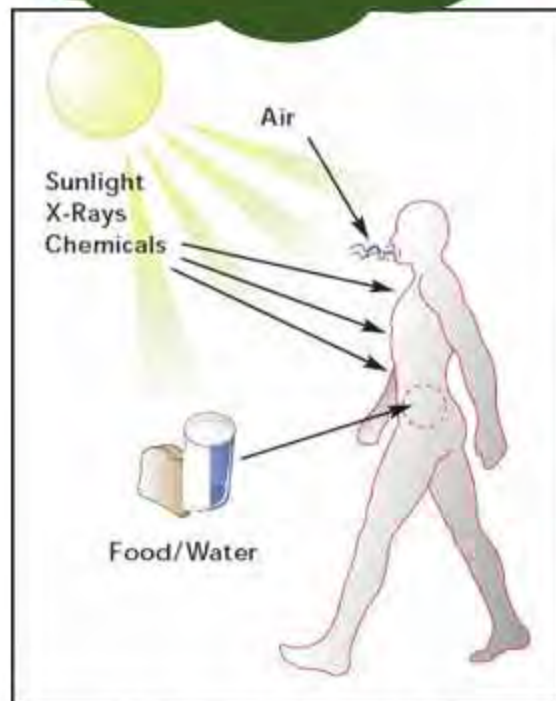
Perturbarea ciclului natural al oxizilor de azot

Efectul de seră
Poluarea fotochimică
Distrușgerea stratului de ozon





1.4. Impactul COV asupra omului



Carcinogens can enter the body through air, food, and water.

conduc la mirosuri specifice, neplăcute.

sunt cunoscut ca fiind gaze toxice, atât pentru oameni cât și pentru animale.

substanțele aromatice și derivații halogenați au proprietăți cancerigene sau mutagene.



Nociv / Iritant



Toxic (T)



Foarte toxic (T+)



1.5. Dispoziții comunitare asupra poluării aerului cu COV

Directiva 2008/1/CE
privind prevenirea și controlul
integrat al atmosferei (IPPC)

**Legislația
Europeană**

Directiva 1999/13/CE
privind reducerea emisiilor de COV datorate utilizării
solvenților organici în anumite activități și instalații

Directiva 2004/42/CE
privind limitarea emisiilor de COV datorate utilizării
solvenților organici în anumite vopsele, lacuri și în
produsele de refinisare a suprafețelor vehiculelor



1.5. Dispoziții comunitare asupra poluării aerului cu COV

Plafoanele naționale de emisie stabilite pentru anul 2010

523 mii tone COV / an

Directiva 2001/81/CE privind plafoanele naționale de emisie pentru anumiți poluanți atmosferici (SO_2 , NO_x , NH_3 , COV)

Legislația Europeană

Concentrația maximă admisibilă

50 mg C/Nm³ pentru emisiile cu conținut de COV nehalogenați

20 mg C/Nm³ pentru emisiile cu conținut de COV halogenați



1.6. Măsuri de prevenire și reducere a poluării cu COV

Măsuri primare

Reducerea poluării la sursă

perfecționarea,
modificarea și
înlocuirea proceselor
tehnologice poluante
cu tehnologii curate
sau ecologice

Măsuri secundare

Controlul poluării
(aplicarea procedeeilor de purificare
a gazelor cu conținut de COV)



1.7. Procedee de purificare a gazelor poluate cu COV

Procedee recuperative

permit tratarea emisiilor cu COV în vederea valorificării acestora și recircularea lor în calitate de materie primă

- Condensarea
- Adsorbția – desorbția
- Absorbția – striparea
- Separarea prin membrane

Procedee distructive

permit tratarea emisiilor cu COV în urma procesului de distrugere în substanțe relativ nepoluante față de mediu

- Combustie în flacără
- Combustie termică
- **Oxidare catalitică**
- **Oxidare fotocatalitică**
- Oxidare biologică



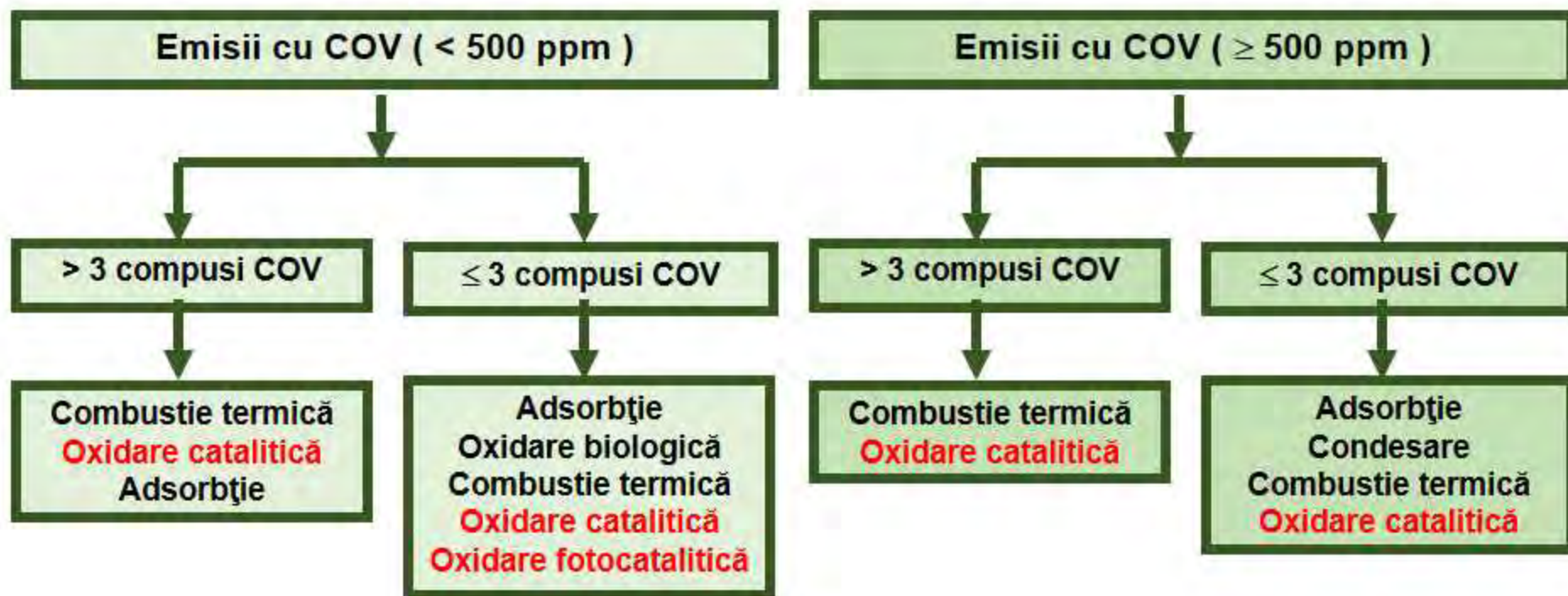
1.8. Criterii de alegere a procedeiului de purificare

Pentru a se alege un anumit procedeu de prelucrare a emisiilor poluante trebuie să se aibă în vedere o serie de criterii, dintre care se pot enumera următoarele:

- volumul de efluent supus tratării;
 - concentrațiile minime, medii și maxime în COV;
 - natura efluentului gazos;
 - procedeu generator de emisii poluante cu COV;
 - prețul de cost al procedeiului de purificare etc.
-
- Dacă vor fi mai mult de trei solvenți, separarea devine complexă și costisitoare și, în acest caz, este preferat un procedeu de distrugere.
 - Costul investițiilor procedeeilor de recuperare este de 2 - 3 ori mai mare decât al procedeeilor de distrugere, dar acesta poate fi amortizat în câțiva ani prin utilizarea solvenților recuperați.



1.8. Criterii de alegere a procedeeului de purificare

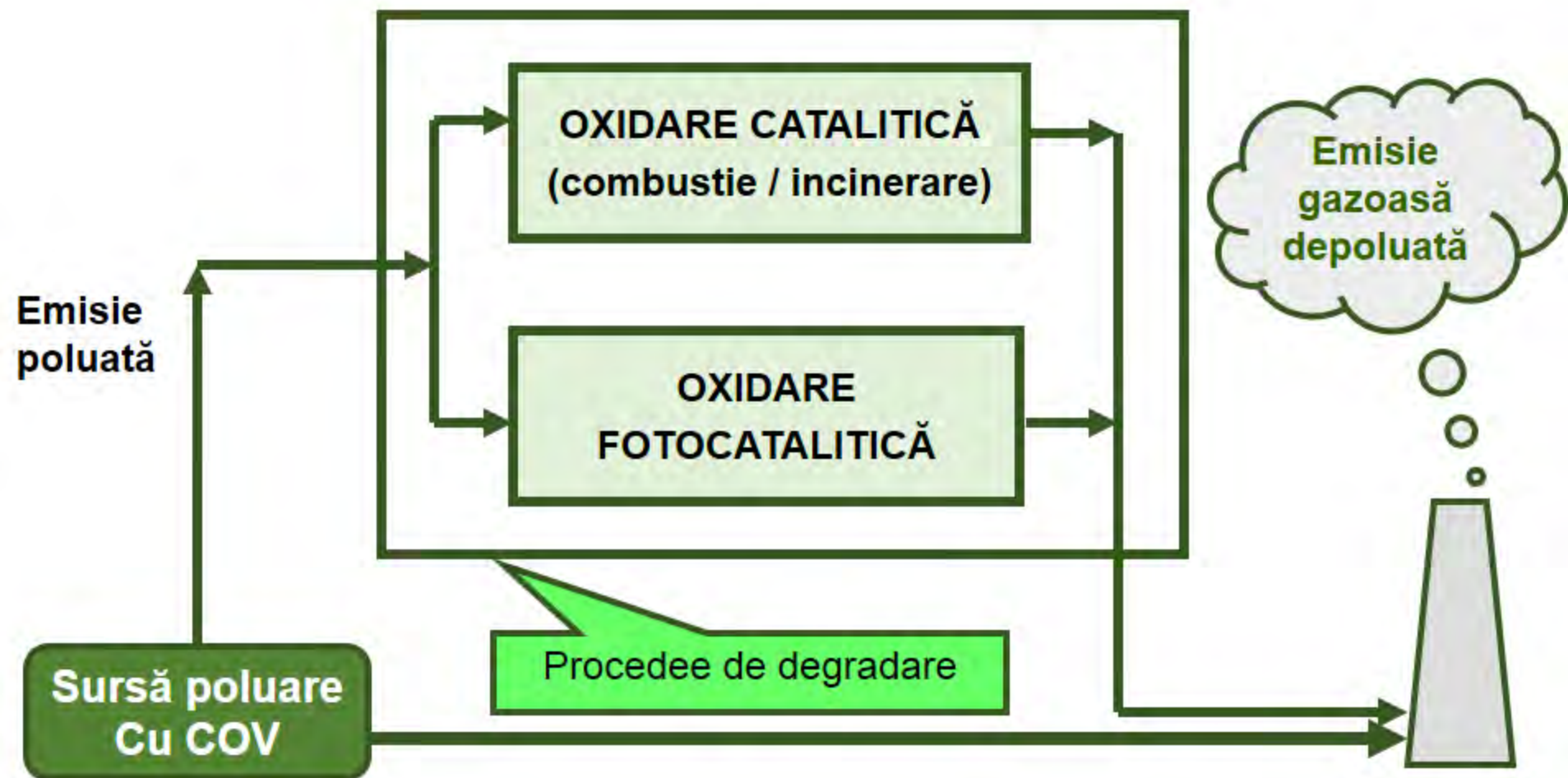




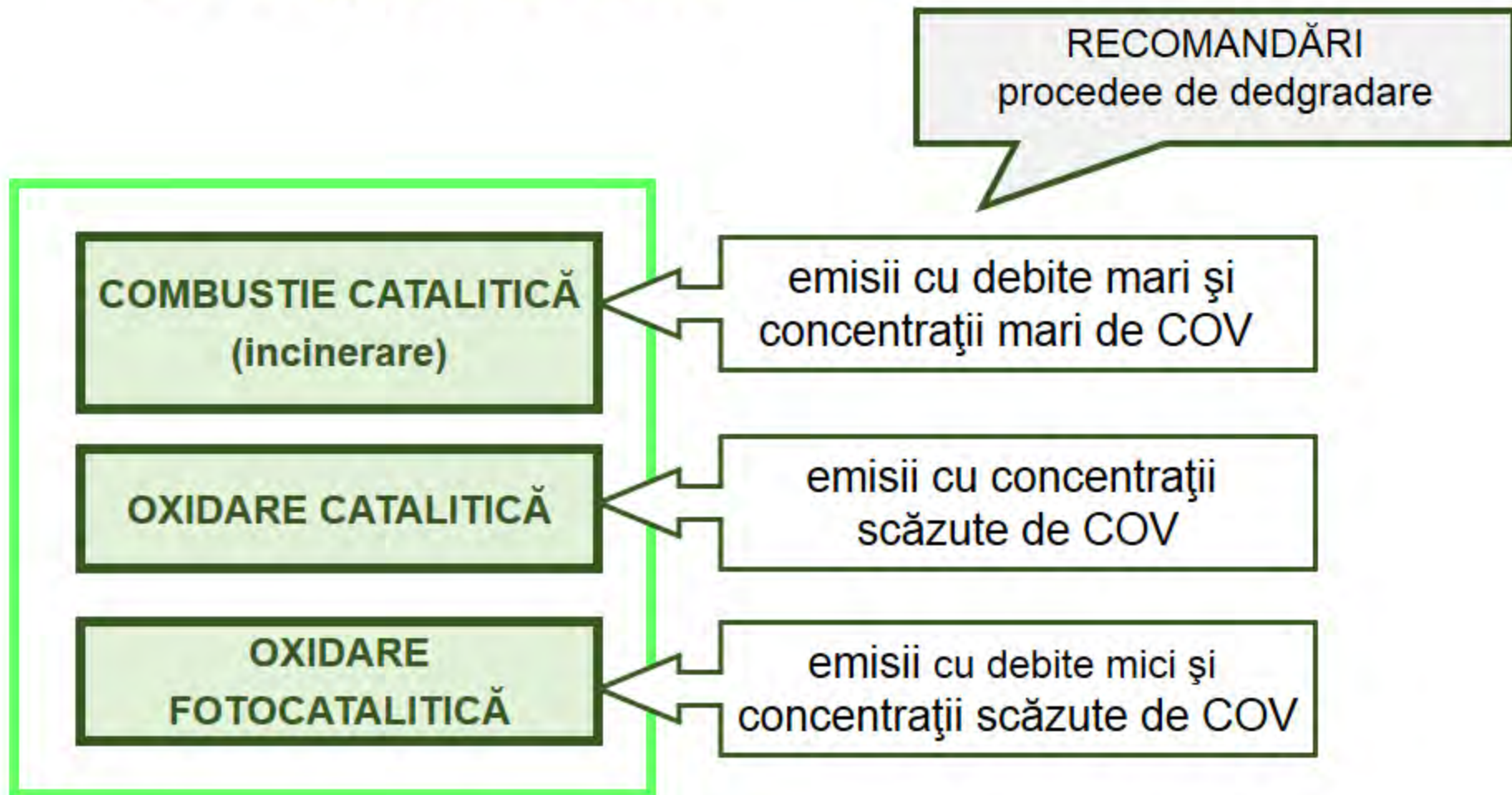
Cuprins

1. NOȚIUNI GENERALE
2. **PROCEDEE CATALITICE DE DISTRUGERE A EFLUENȚILOR CARE CONȚIN COV**
 - 2.1. Metode catalitice de distrugere a COV
 - 2.2. Schema bloc de depoluare catalitică a efluenților care conțin COV (surse fixe)
 - 2.3. Oxidare catalitică
 - 2.4. Combustie catalitică
 - 2.5. Oxidarea fotocatalitică

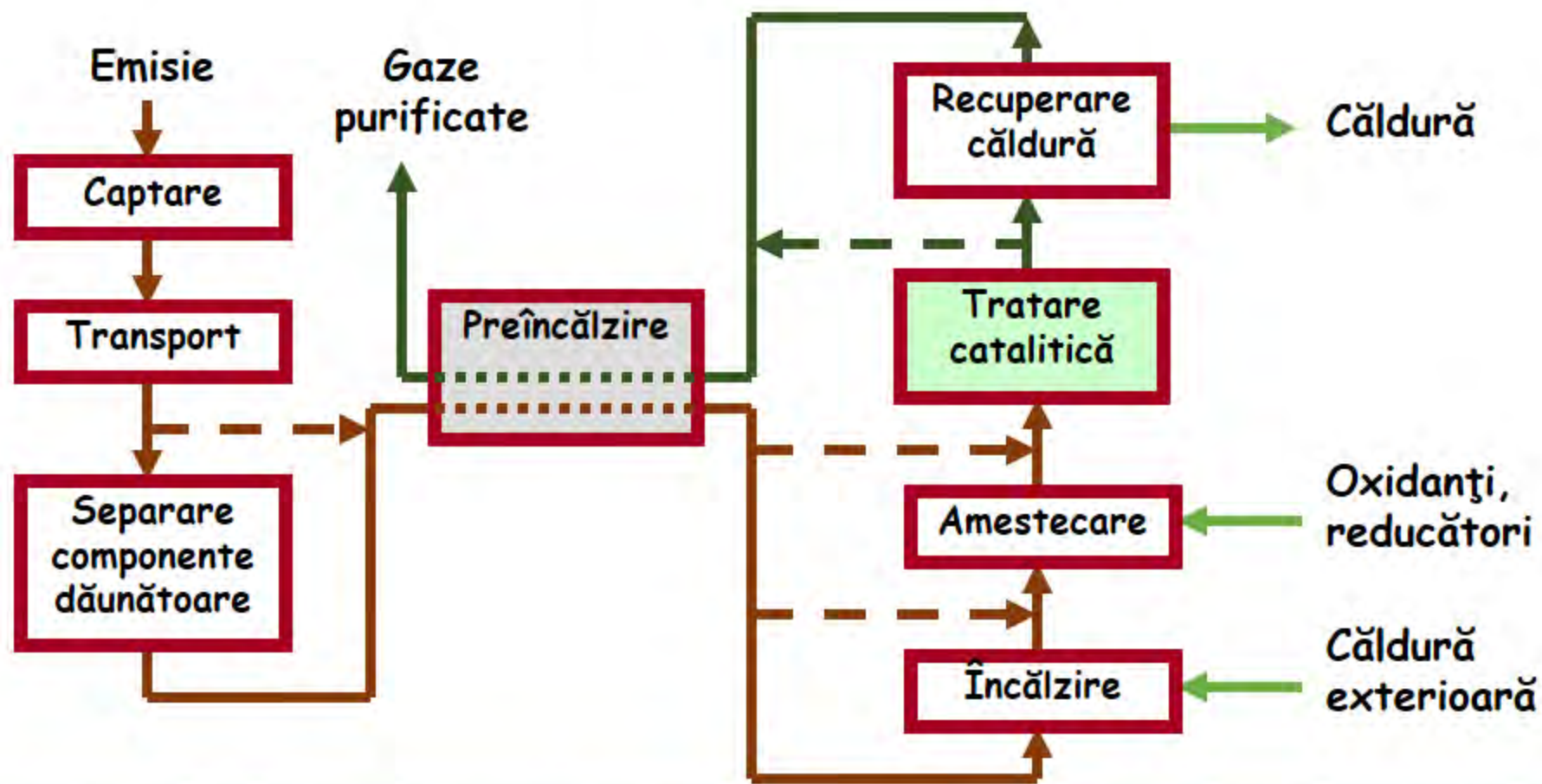
2.1. Metode catalitice de distrugere a emisiilor cu conținut de COV



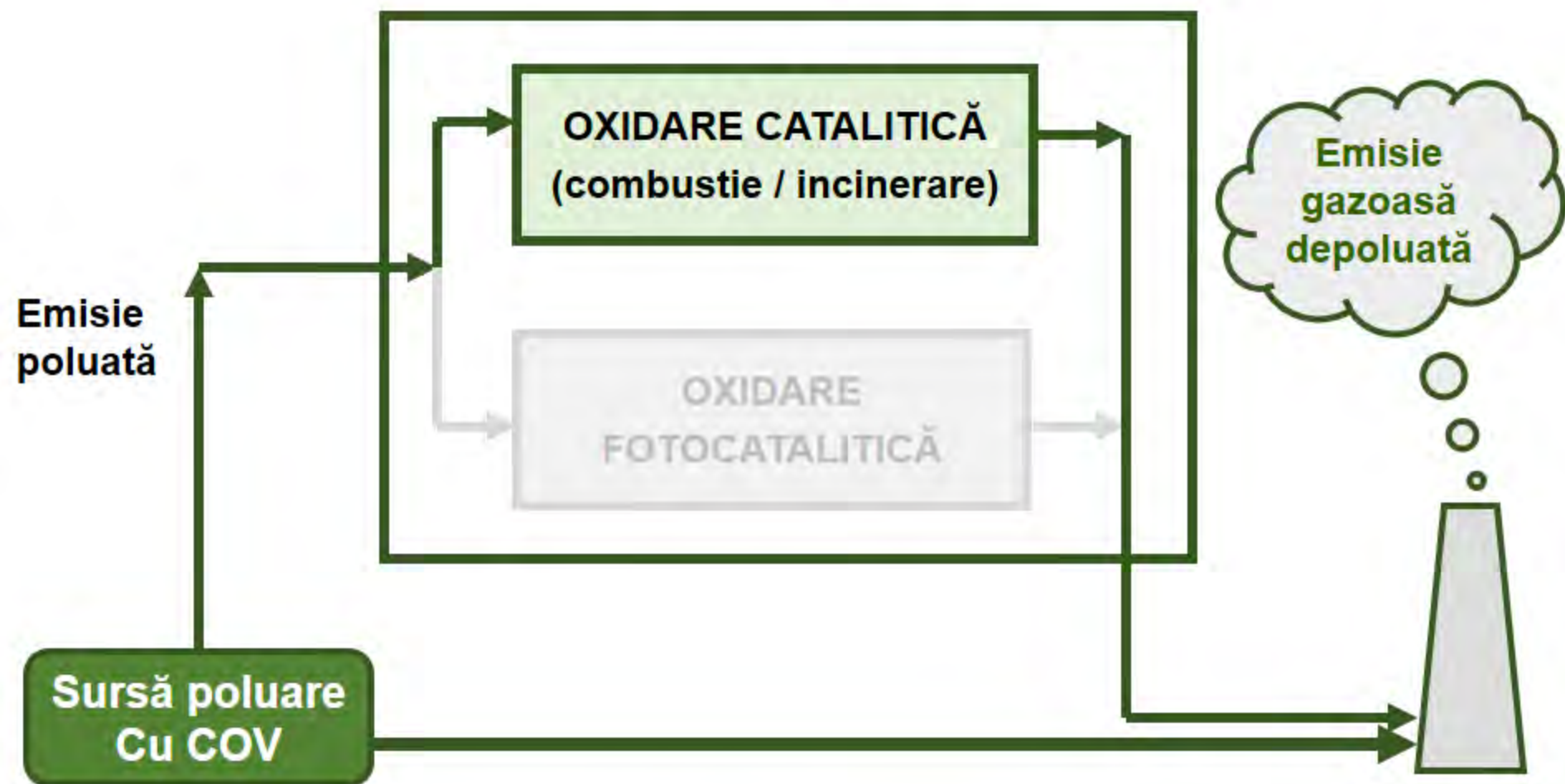
2.1. Metode catalitice de distrugere a emisiilor cu conținut de COV



2.2. Schema bloc a procesului de distrugere catalitică a emisiilor care conțin COV (surse fixe)



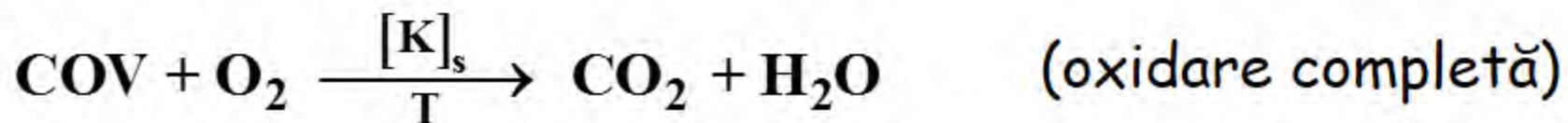
Procedee catalitice de distrugere a efluenților care conțin COV



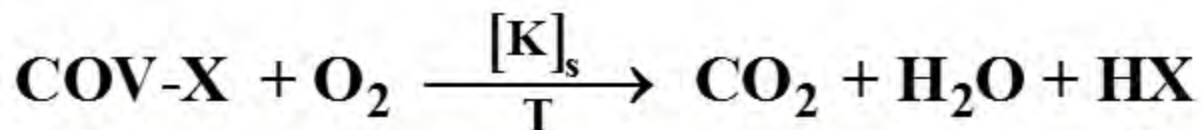
2.3. Oxidare catalitică

Principiu

- Poluanții gazoși de natură organică sunt transformați în gaze nepoluante (CO_2 și vapori de apă) prin **reacții chimice de oxidare, rapide și complete**.



Reacțiile de ardere incompletă pot genera produși secundari cu caracter poluant (CO , aldehide, acizi organici).



2.3. Oxidare catalitică

Rolul catalizatorului

Catalizatorul trebuie ales corespunzător, așa încât să conducă la:

- creșterea vitezei de reacție,
- realizarea reacțiilor de oxidare la temperaturi scăzute (200 ÷ 500 °C) și
- reducerea volumului reactorului.

Tipuri de catalizatori:

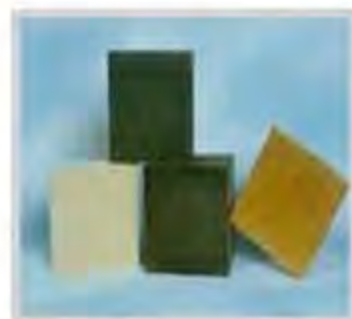
- catalizatori bazați pe metale prețioase (platină, rhodium, paladiu);
- catalizatori bazați pe metale oxidante (Cr, Fe, Mo, W, Mn, Co, Cu, Ni).

Durata de viață a catalizatorilor este limitată în timp (aprox. 4 ani), catalizatorul fiind sensibil la anumite otrăvuri, precum metale grele, fosfor, SO₂ și altele.

2.3. Oxidare catalitică

Rolul catalizatorului

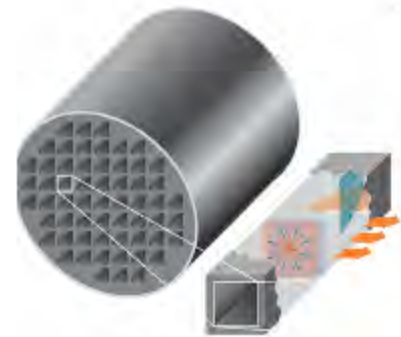
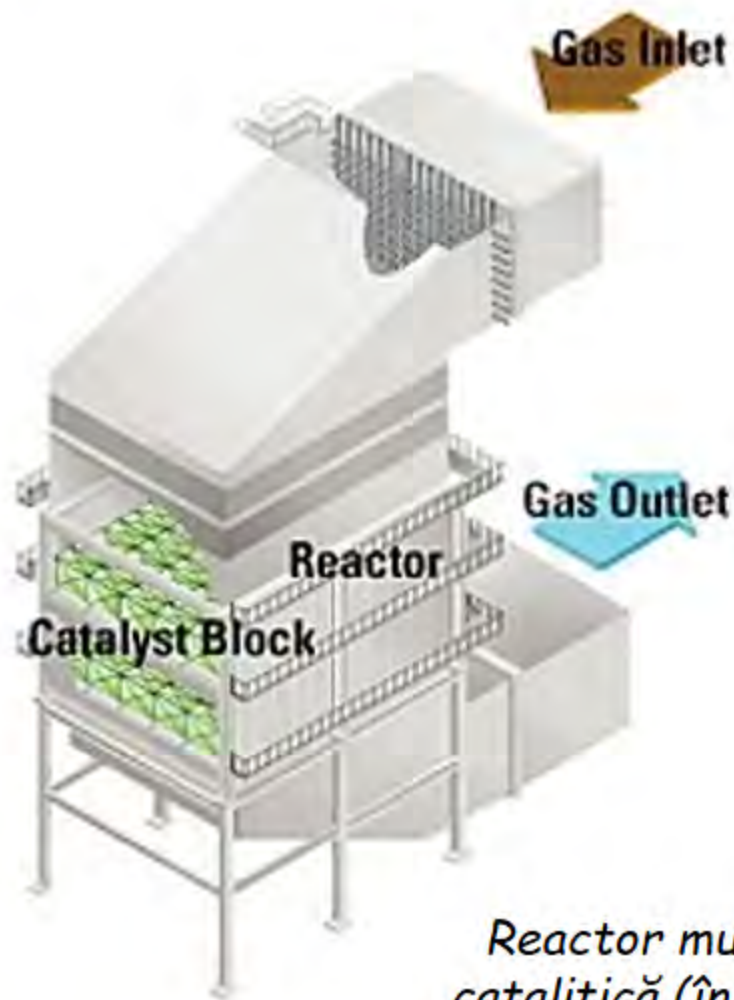
Catalizatorul utilizat pentru oxidarea catalitică a VOC este **depus pe suport metalo-ceramic** sub formă de **bile sau monolit**, și permite obținerea unor reacții de oxidare la **temperaturi joase**.



ZECAT VN Series
(oxidare catalitică COV și odorizanți)

2.3. Oxidare catalitică

Instalații tehnologice



Reactor multistrat de oxidare catalitică (în sistem recuperativ).

2.4. Combustie catalitică

Se aplică poluanților COV de tip hidrocarburi și derivaților oxigenați ai acestora, aflați în stare de vapori.

Aplicată în bune condiții, combustia catalitică permite obținerea de foarte bune rezultate, reușind înlăturarea COV < 20 mg/Nm³.



Nu este recomandată tratarea prin combustie a COV care conțin sulf, azot, halogeni sau alte elemente care pot conduce la gaze toxice prin oxidare.

2.4. Combustia catalitică

Regula celor 3T ai combustiei

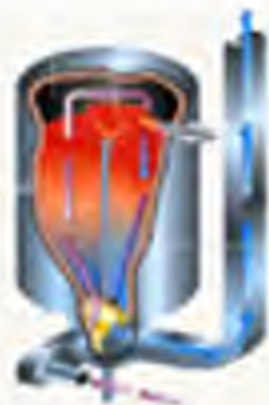
- Pentru realizarea unei combustii complete, oxigenul trebuie să vină în contact cu moleculele combustibile la o anumită **temperatură** și într-un **timp** suficient.
- Combustia completă are nevoie de suficient **spațiu**, **timp**, **turbulență** și o **temperatură ridicată**, capabilă să asigure aprinderea componentelor amestecului.
- Reacția de oxidare catalitică depinde de natura poluantului.
- Reacția nu este instantanee și, de asemenea, pentru oxidarea poluanților, se ține amestecul de poluanți în aer la o anumită temperatură și un anumit timp, suficient pentru a avea loc reacția ce produce oxidarea.



2.4. Combustia catalitică

Regula celor 3T ai combustiei

- Regula celor 3 T ai combustiei - **timpul**, **temperatura** și **turbulența** - stă la baza stabilirii vitezei și determină desăvârșirea reacțiilor de oxidare.
- temperatura, care trebuie să fie superioară temperaturii de autoinflamare a poluantului oxidant (mai mare de 750 °C pentru oxidarea termică);
- turbulența, pentru amestecul cât mai omogen posibil al poluanților și oxigenului necesar reacției (mai mare de 16 %);
- timpul de ședere trebuie să fie suficient (0,5 ÷ 1,5 secunde).



2.4. Combustia catalitică

Realizarea practică

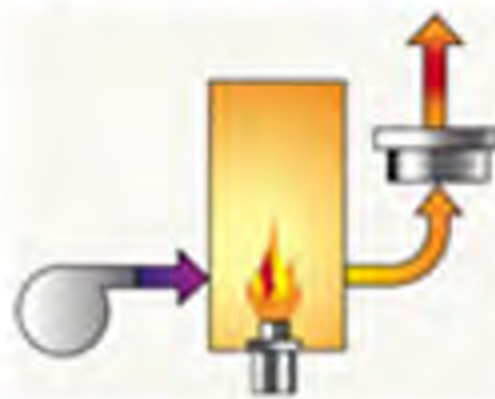
Este caracterizată printr-o ardere fără flacără, datorită prezenței catalizatorului

Combustia catalitică



Sunt caracterizate de prezența flăcării în timpul combustiei

Combustie termică



Combustie în flacără



2.4. Combustia catalitică

Particularități

Combustie în flacără

Se aplică în cazul emisiilor care conțin cantități mari de gaze combustibile, în special cele rezultate în timpul intervențiilor și deranjamentelor și care sunt dificil de recuperat și recirculat în proces.

Combustie termică

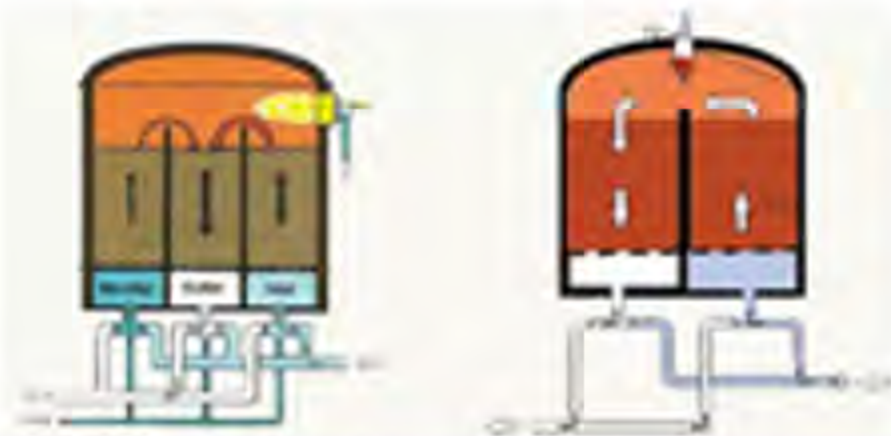
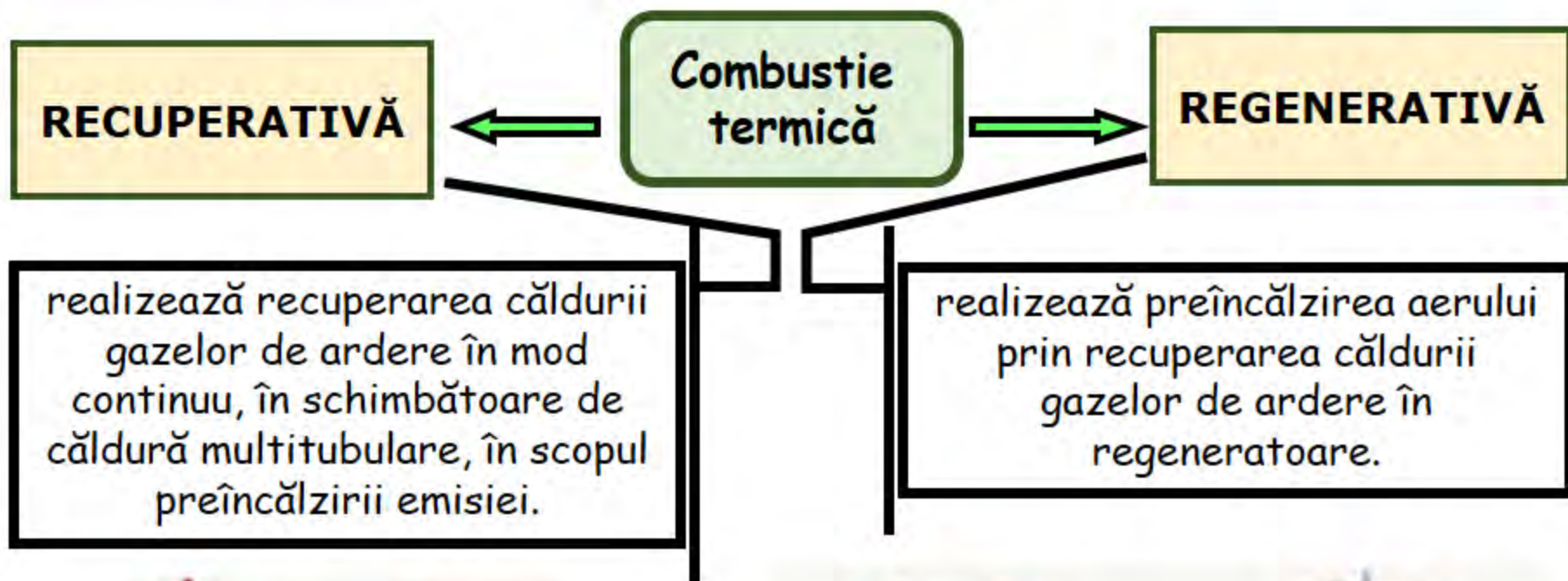
Poate fi utilizată într-o gamă largă de situații, însă la concentrații mici poluanți organici. Concentrația acestora în emisia gazoasă trebuie să fie apreciabil mai mică decât limita inferioară de explozie.

Combustie catalitică

Metoda se bazează pe același principiu al combustiei necatalitice, cu deosebirea că, în incinerator se introduce un catalizator corespunzător care are ca efect: creșterea vitezei de reacție, realizarea reacțiilor de oxidare la temperaturi scăzute și reducerea volumului reactorului.

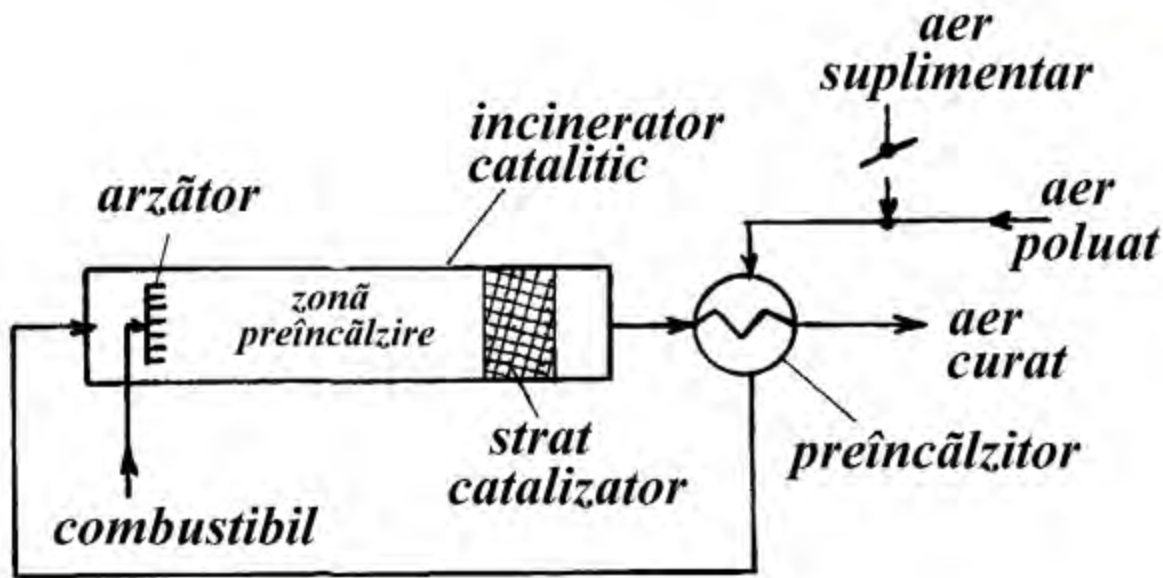
Combustia termică

Particularități



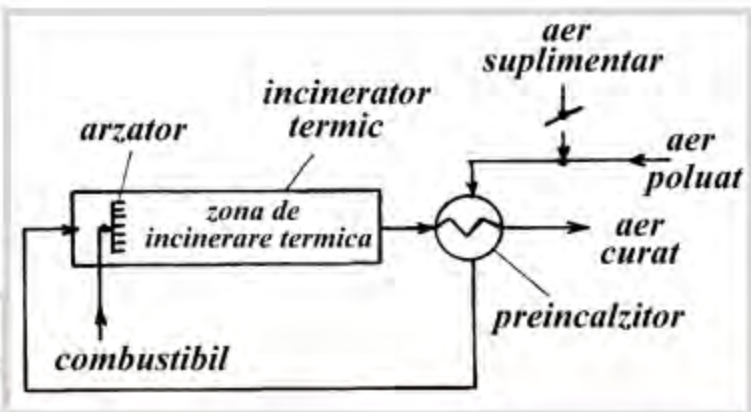
2.4. Combustia catalitică

Instalații tehnologice



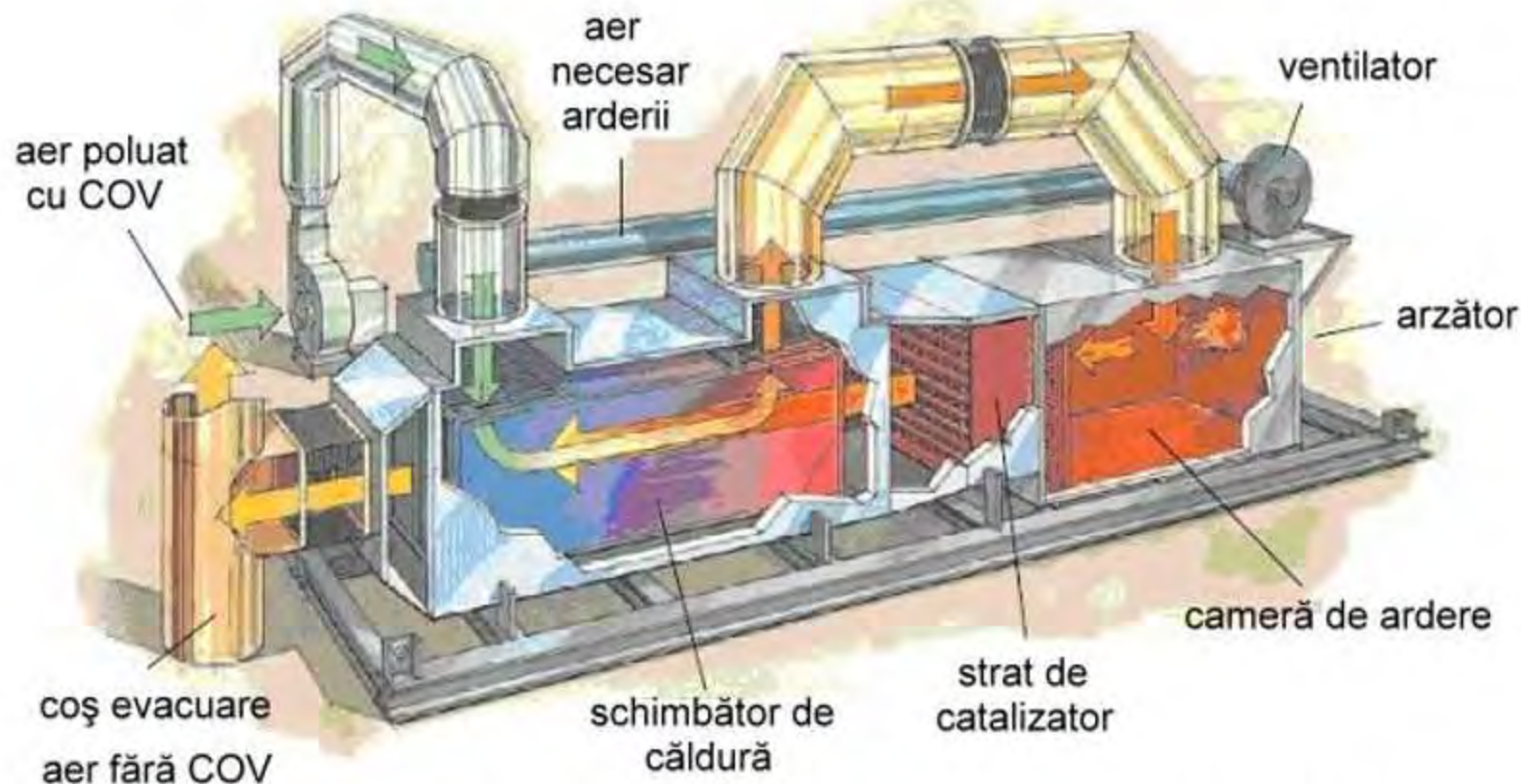
Schema instalației de combustie catalitică

Schema instalației de combustie termică



2.4. Combustia catalitică

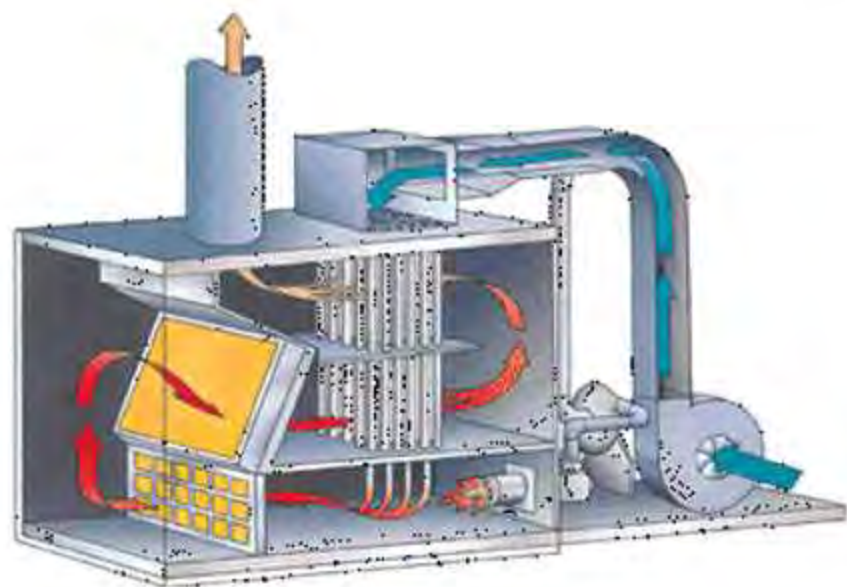
Instalații tehnologice



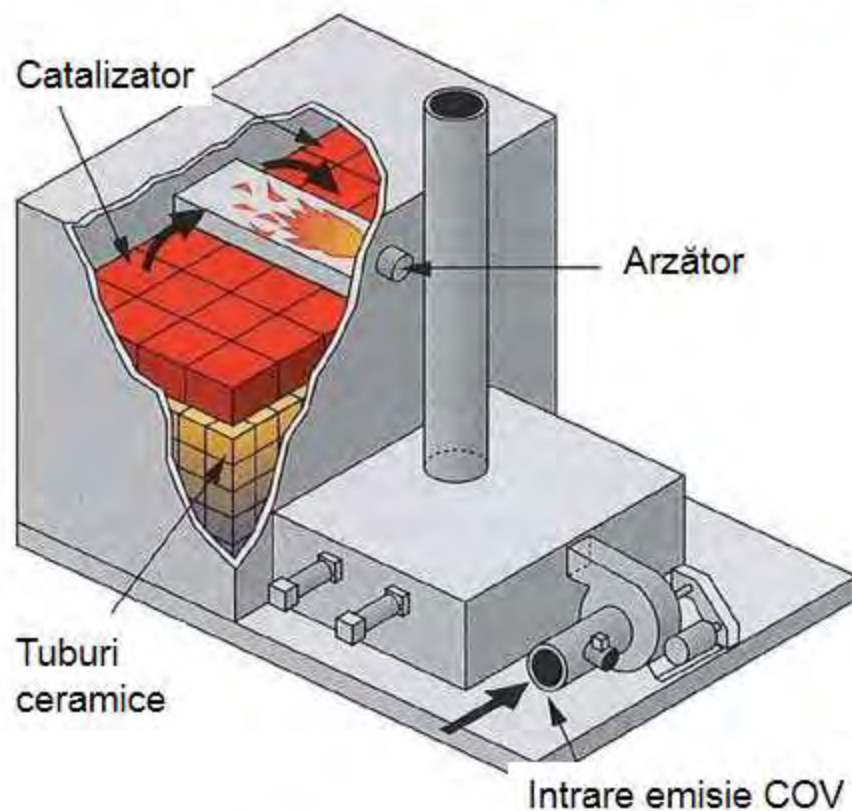
Schema instalației de incinerare catalitică recuperativă.

2.4. Combustia catalitică

Instalații tehnologice



Sistem de combustie catalitică recuperativă.



Sistem de combustie catalitică regenerativă.

2.4. Combustia catalitică

Catalizatorul

În absența substanțelor care atacă catalizatorii, aceste tehnici de oxidare catalitică rămân interesante pentru concentrațiile intermediare din aplicații industriale recuperative și regenerative,

- pentru debitele cuprinse între $1.000 \div 20.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ - în cazul sistemelor recuperative;
- pentru debitele cuprinse între $100.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ - în cazul sistemelor regenerative.

Concentrația poluanților necesari pentru menținerea sistemului în autotermie este:

- mai mare de 3 g/Nm^3 - în cazul sistemelor recuperative;
- mai mică de 1 g/Nm^3 - în cazul sistemelor regenerative.

Tehnica este sensibilă la mărirea concentrației și temperaturii, în caz că acestea depășesc datele de dimensionare prevăzute.

2.4. Combustia catalitică

Catalizatorul



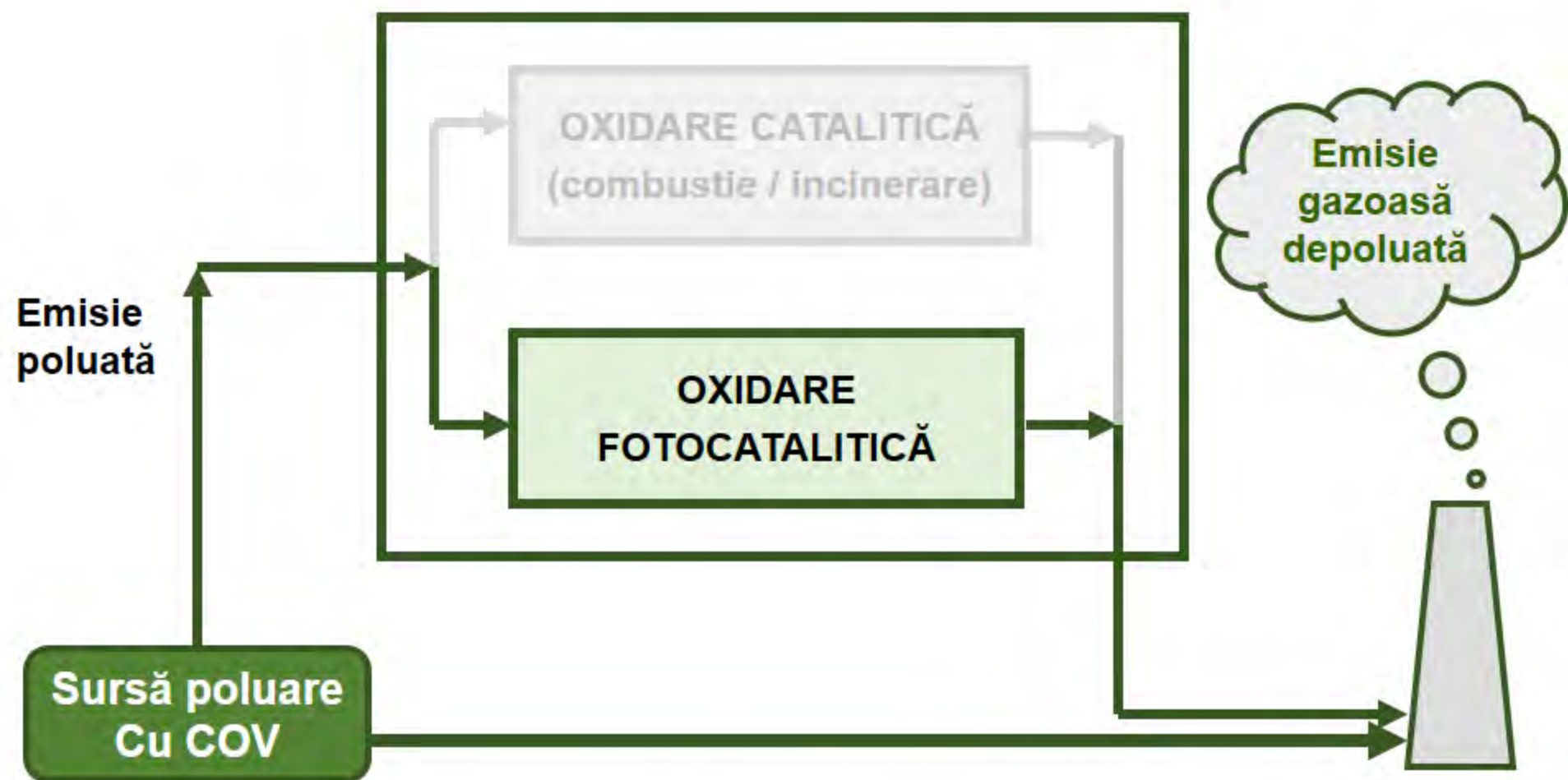
EnviCat® VOC-Series
(oxidare catalitică COV și CO)



PXZT Series
(oxidare catalitică COV, NO_x și CO)



Procedee catalitice de distrugere a efluenților care conțin COV



2.5. Oxidarea fotocatalitică

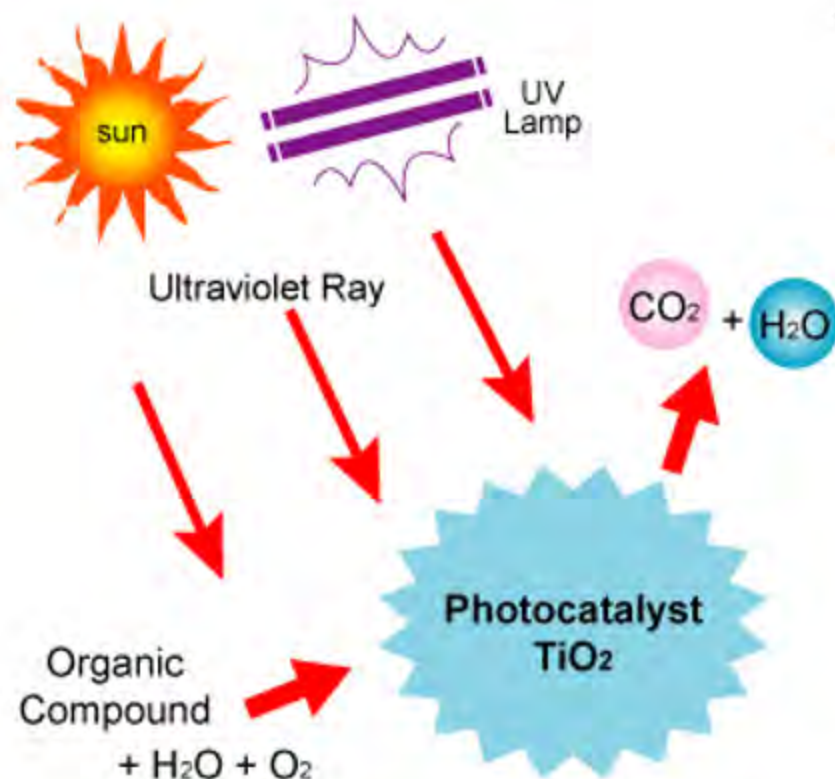
- Fotocataliza este fenomenul prin care viteza transformărilor chimice este accelerată de **prezența simultană a luminii și a catalizatorilor**.
- Prin procesul fotocatalitic se pot trata majoritatea claselor de poluanți gazoși: alchenele C_3-C_4 , izo-octanul, derivații halogenați, alcoolii, aldehydele, mercaptanii, aminele, nitroderivații, hidrocarburile aromatice, acizii organici, NO_x , NH_3 , H_2S etc.
- Fotocataliza este rentabilă numai pentru debite ce nu depășesc câteva sute de Nm^3/min și concentrații mici ale poluanților sub 500 ppm.

2.5. Oxidarea fotocatalitică

Principiu

- Fotocataliza se bazează pe **absorbția razelor excitante**, cel mai adesea **UV**, de către un catalizator semiconductor (oxizi - TiO_2 , ZnO , WO_3 , SnO_3 , ZrO_2 , MoO_3 , sulfuri - CdS , zeoliții substituiți izomorf - ZSM 5).

Doar TiO_2 și ZnO au dovedit o activitate corespunzătoare în reacțiile fotocatalitice.



2.5. Oxidarea fotocatalitică

Principiu

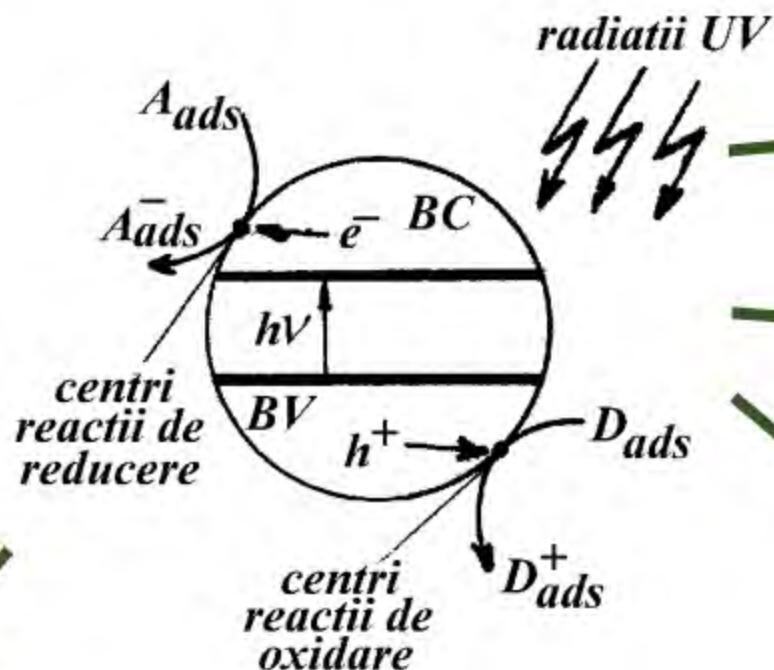
- Pentru ameliorarea performanțelor, se adaugă la catalizator un adsorbant capabil să rețină poluanții și produsele de degradare parțială, asigurând astfel "rezervorul" de reactanți pentru catalizator.

Din punct de vedere practic, catalizatorul se imobilizează pe un suport solid, se fixează pe pereții fotoreactorului sau se prezintă ca sticlă poroasă.



2.5. Oxidarea fotocatalitică

Mecanism



1. Semiconductorul este iradiat cu raze UV

2. Pe seama energiei radiației UV, o parte din electronii din banda de valență (BV) trec în banda de conducție (BC)

3. În catalizator se formează purtătorii de sarcină:

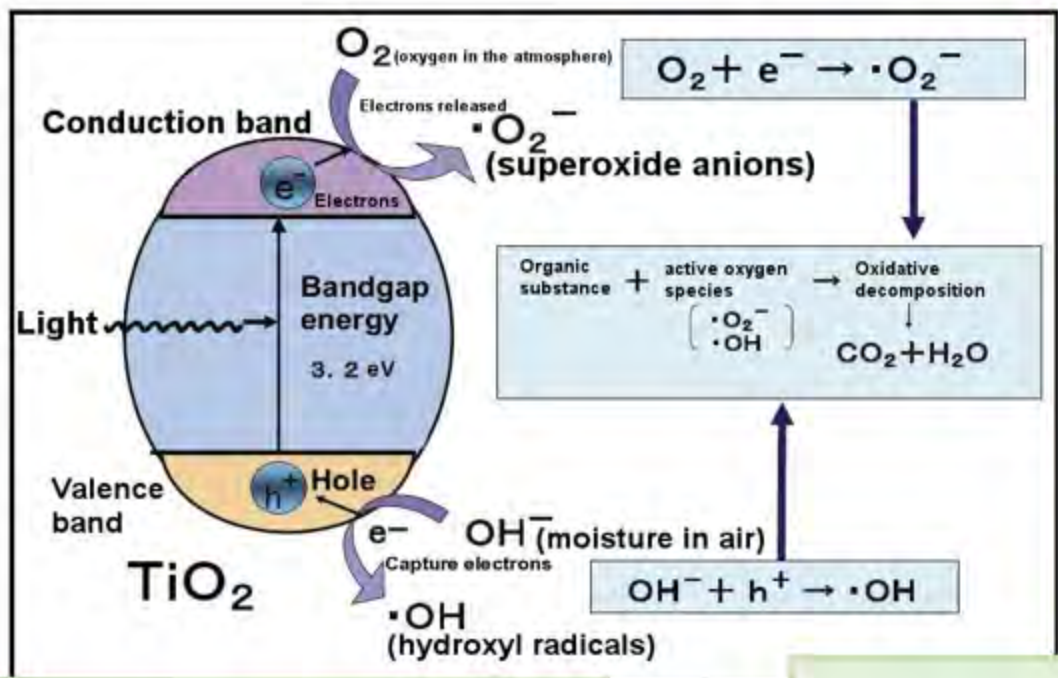
- electronii (e^{-})_{BC} cu energia de reducere E_c în banda de conducție (BC) și
- golurile (h^{+}) cu energia de oxidare E_v în banda de valență (BV)

Dacă semiconductorul vine în contact cu speciile acceptoare și reducătoare (sistem redox), atunci au loc reacții implicând:

- reducerea prin electroni și
- oxidarea prin goluri a speciilor adsorbite.

2.5. Oxidarea fotocatalitică

Mecanism



1. Absorbție fotoni:
 $TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 (e^- + h^+)$

2. Recombinare
 $TiO_2 (e^- + h^+) \rightarrow TiO_2 + \text{energie}$
 (căldură /hv)

3. Adsorbție reactanți:
 $OH^- + h^+ \rightarrow \bullet OH_{ads}$

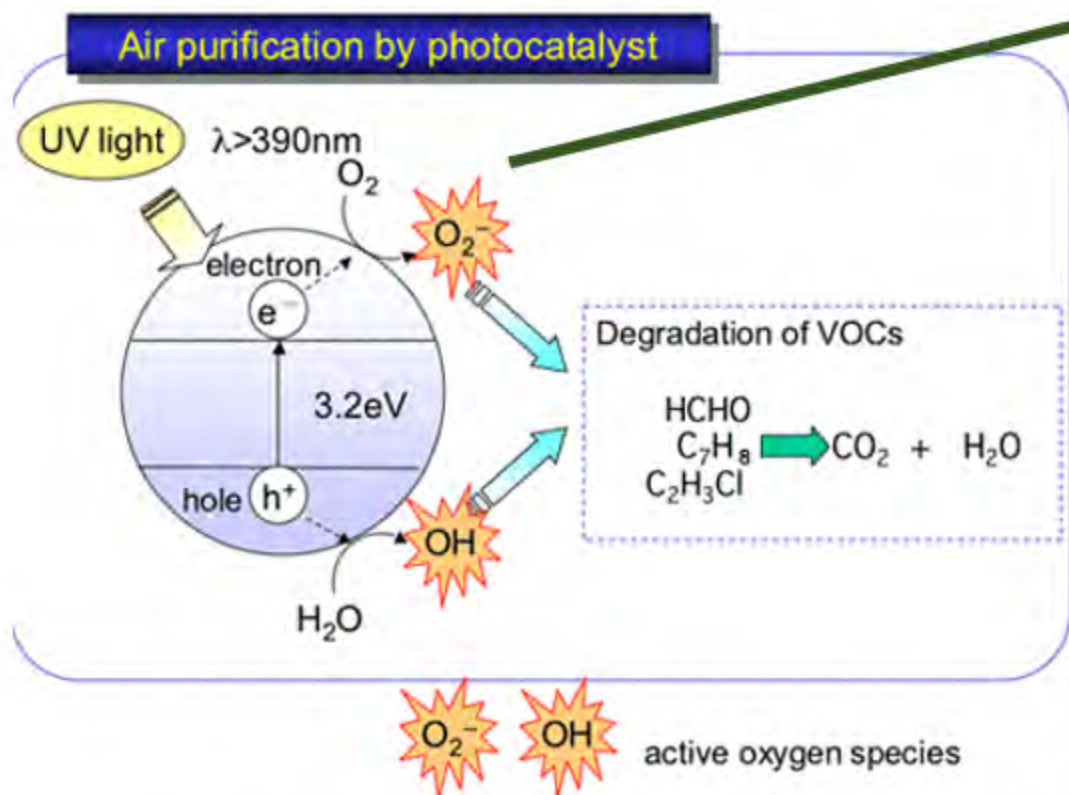
3. Adsorbție reactanți:
 $O_2 + e^- \rightarrow \bullet O_{2-ads}$

4. Reacția în fază adsorbită:
 $\bullet OH_{ads} + \bullet O_{2-ads} \rightarrow$
 $\rightarrow \text{Intermediari}$
 \downarrow
 P_{ads}
 5. Desorbție produse:
 $P_{ads} \rightarrow \text{Produse}$

2.5. Oxidarea fotocatalitică

Mecanism

Reacția fotocatalitică are loc dacă viteza de recombinare a golurilor (h^+) și electronilor (e^-) este mai mică decât viteza de captare a speciilor donoare D și acceptoare A.



Gama transformărilor posibile este lărgită de oxigenul predominant pe suprafața catalizatorului, care poate capta electronii din banda de valență, formând superoxizi-radical ioni ($O_2^{\cdot -}$)_{ads}, care se transformă în peroxo-dianioni adsorbiți (O_2^{2-})_{ads}.

2.5. Oxidarea fotocatalitică

Aplicații

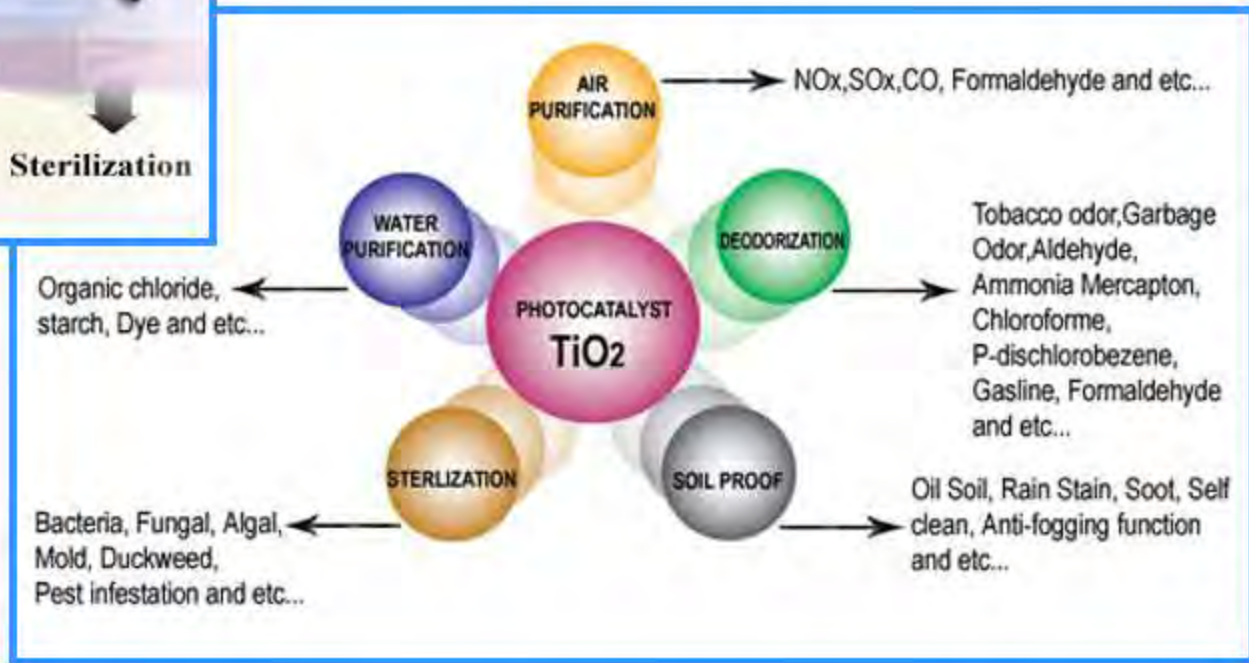
- Principalele domenii care se pretează la aplicarea fotocatalizei sunt: tratarea aerului din tunele rutiere urbane, tratarea efluenților gazoși din ateliere și hale industriale, tratarea aerului din spațiile publice.



2.5. Oxidarea fotocatalitică

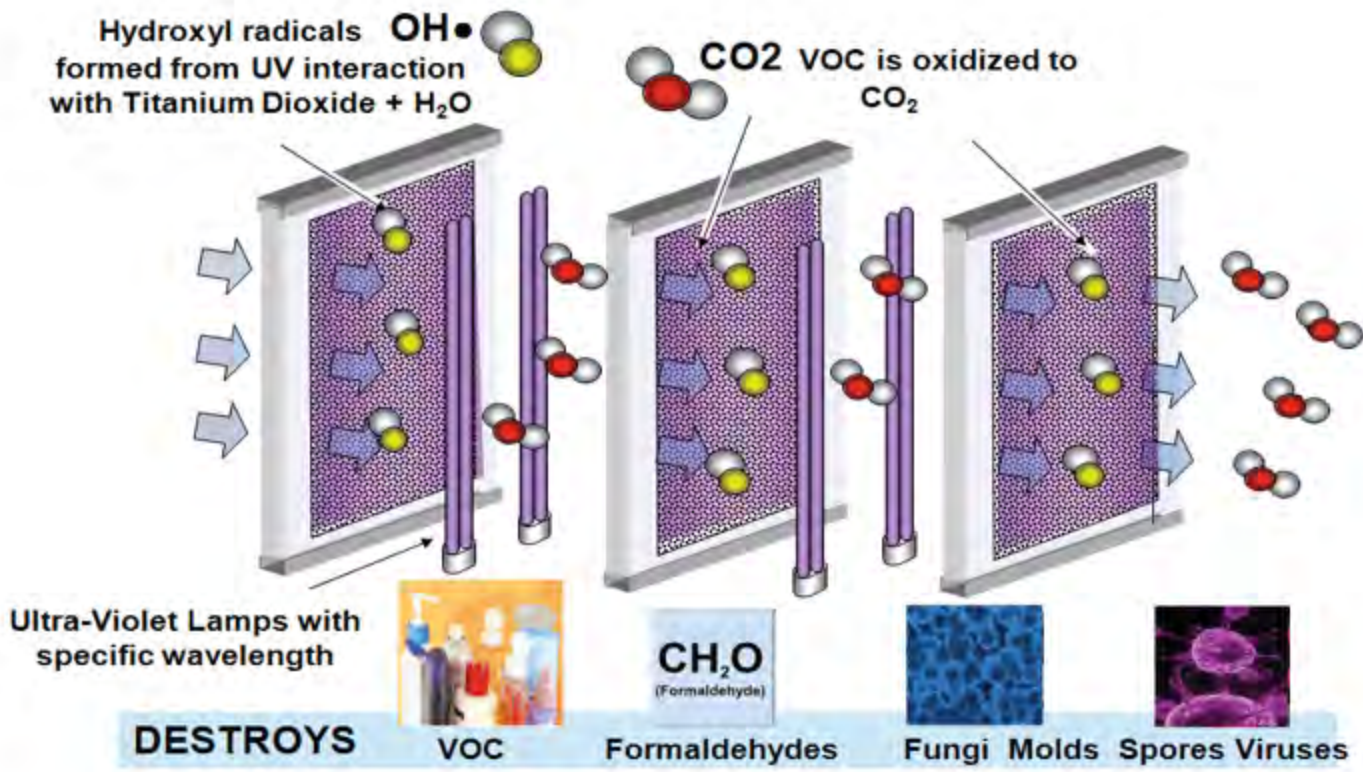
Aplicații

Utilizarea catalizatorului de TiO_2 în fotocataliză



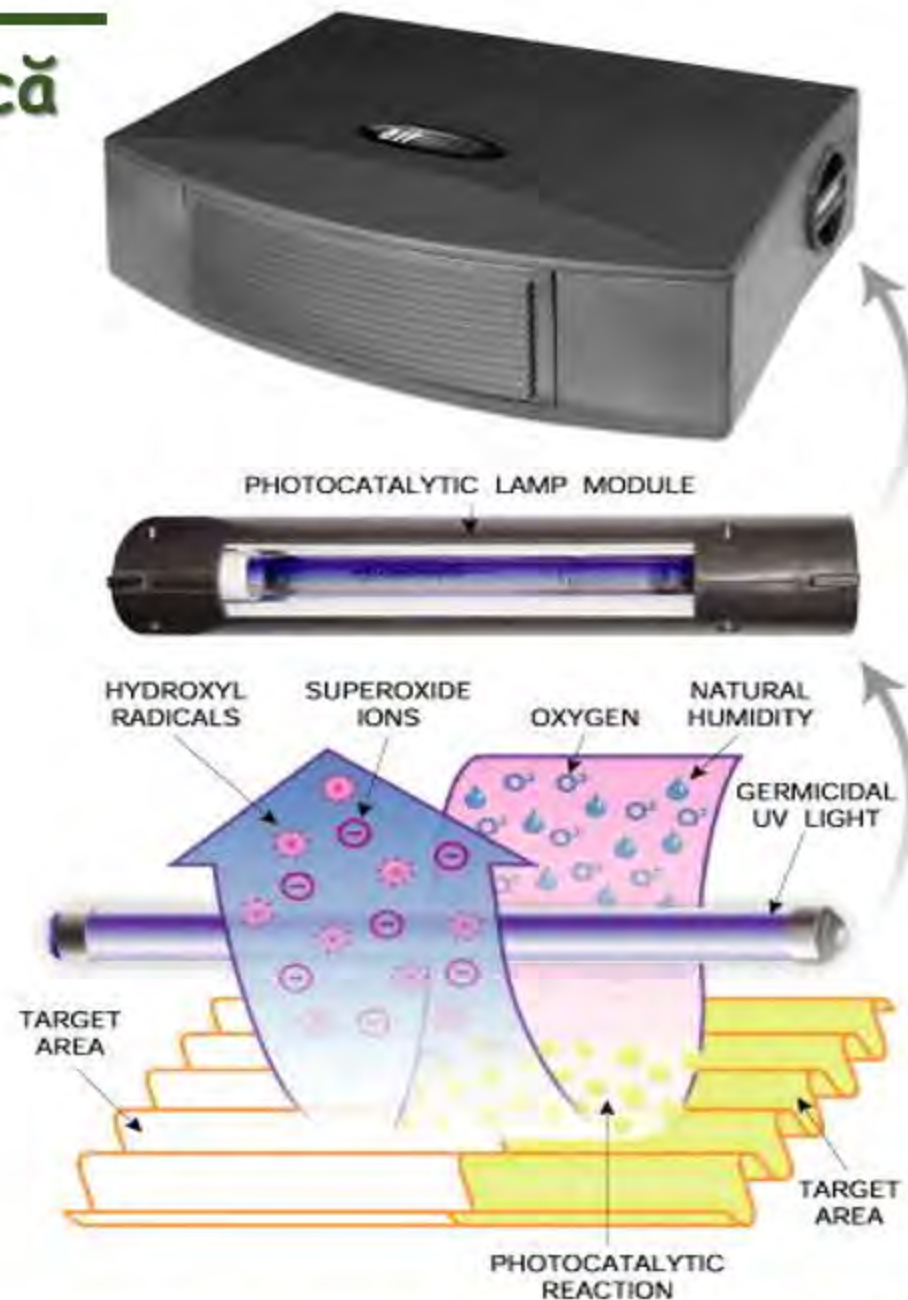
2.5. Oxidarea fotocatalitică

Aplicații



2.5. Oxidarea fotocatalitică

Sistem tehnologic



Reactor fotocatalitic.



*Vă mulțumesc pentru participare la curs
și vă urez
succes în aprofundarea cunoștințelor!*



Bibliografie selectivă

obligatorie pentru disciplina PCE

1. Balasanian I., (1987), **Elaborarea și caracterizarea catalizatorilor**, Litografia U.T.Iași.
2. Balasanian, I., Lazăr Liliana, (2002), **Managementul deșeurilor (cap. 6.2. Eliminarea și tratarea poluanților gaze și vapori)**, editor coordonator Oros V., Drăghici Camelia, Editura Universității Transilvania, Brașov.
3. Bozga, G., Munteanu, O., (2001), **Reactoare chimice, vol. 2 – Reactoare eterogene**, Editura Tehnica, Bucuresti.
4. Calistru C., Leonte C., Balasanian I., Szep Al., Ifrim L., (1992), **Tehnologie chimică anorganică (vol. II – Tehnologia acizilor anorganici)**, Litografia I.P.I., Iași.
5. Calistru C., Leonte C., Hagiu C., Siminiceanu I., (1984), **Tehnologia îngrășămintelor minerale, (vol. II – Îngrășăminte azotoase)**, Editura Tehnică, București.
6. Calistru C., Leonte C., Hagiu C., Siminiceanu I., (1985), **Tehnologia îngrășămintelor minerale, vol. III – Intermediari în industria îngrășămintelor minerale**, Editura Tehnică, București.
7. Calistru C., Sava L., (1999), **Cinetica reacțiilor și a proceselor chimice**, Editura Universității „Lucian Blaga”, Sibiu.
8. Dumitriu E., Hulea V., (1997), **Metode catalitice eterogene aplicate în protecția mediului**, Editura BIT, Iași.
9. Dumitrescu C. si colab., (2002), **Metode și tehnici de evaluare și neutralizare a poluanților**, Politehnica, București
10. Ioffe I.I., Pismen L.M., (1967), **Cataliză eterogenă în ingineria chimică**, Editura Tehnică, București.
11. Lazăr Liliana, (2008), **Purificarea aerului de compuși organici volatili**, Teză de doctorat, Editura Ecozone, Iași.
12. Lăzăroi, Gh., (2000), **Tehnologii moderne de depoluare a aerului**, Editura AGIR, București.
13. Nisipeanu S.-E., (2001), **Metode și instalații de neutralizare a poluanților atmosferici acizi**, Editura LIBRA, București.
14. Segal E.J., Idițoiu C., Doca N., Fătu D., (1986), **Cataliză și catalizatori (vol I, II)**, Editura Facla Timișoara.
15. Siminiceanu I., (1987), **Bazele tehnologie chimice anorganice**, Litografia I.P., Iasi.
16. Siminiceanu I., (2003), **Procese fotochimice aplicate în tratarea apei**, Editura Tehnopress, Iași.
17. Untea, I., (2002), **Purificarea gazelor reziduale**, Editura Printech, București.



Bibliografie selectivă

pentru disciplina **PCE**

suplimentară

1. Anderson J.R., Pratt K.C., (1985), *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, Academic Press, Sydney.
2. Cheremisinoff N.P., (2002), *Handbook of air pollution prevention and control*, Science Elsevier, USA.
3. Dirks E., (2000), *Praxishandbuch Abfallverbrennung, Technik und Betrieb thermischer Behandlungsverfahren*, Herrentor Fachbuchverlag, Germany.
4. Green N.J.B., (editor), (2004), *Chemical Kinetics, (vol. 40 – Kinetics of multistep reactions)*, 2^{en} Edition, Elsevier, Amsterdam.
5. Hegen J., (2006), *Industrial Catalysis. A Practical Approach*, Second Ed., Wiley-VCH, Germany.
6. House J.E., (2007), *Principles of Chemical Kinetics*, Second Ed., Elsevier, Amsterdam.
7. Kolar J., (1990), *Stickstoffoxide und Luftreinhaltung (Grundlagen, Emissionen, Transmission, Immissionen, Wirkungen)*, Springer-Verlag Berlin.
8. Mahallawy F.El, Hobik S.-El-Din, (2002), *Fundamentals and Technology of Combustion*, Science Elsevier, USA.
9. Murzin D., Salmi T., (2005), *Catalytic Kinetics*, Science Elsevier, USA.
10. van Santen R.A, van Leeuwen R.W.N.M. Moulijn J.A., Averill B.A. (editors), (2000), *Studies in Surface Science and Catalysis, (vol. 123 – Catalysis: An Integrated Approach)*, Second Ed., Elsevier, Amsterdam.
11. Thomas J.M., Thomas J.W., (1996), *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH.
12. Thomas J.M., Lambert R.M., (1980), *Characterisation of Catalysts*, John Wiley & Sons, USA.

... Se poate completa de fiecare masterand în parte, în funcție de preocupările sale în domeniul ingineriei chimice.