

*Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi din Iași  
Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului  
Departamentul de Inginerie Chimică*

---

**Acest suport de studiu / autoinstruire  
este adresat exclusiv studenților  
din anul I, de la specializarea  
Ingineria Procedeelor Nepoluante**

**Semestrul I  
Anul universitar 2016 – 2017**

---

*Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi din Iași  
Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului  
Departamentul de Inginerie Chimică*

---

***Șef de lucrări Dr. ing. Liliana LAZĂR***

# **PROCEDEE CATALITICE ETEROGENE**

***SUPORT DE STUDIU / AUTOINSTRUIRE  
pentru curs + laborator***

***Master***

***Specializarea: Inginerie procedeeelor nepoluante***

---

*Anul universitar 2016 – 2017*



# 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. 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., Ildițoiu 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<sup>en</sup> 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.

## Capitolul 1

**CATALIZA – CATALIZATORI  
PROCES CATALITIC ETEROGEN****TEMATICA**

- 1.1. Concepte de bază
- 1.2. Definițiile catalizatorilor
- 1.3. Constituenții catalizatorilor eterogeni
  - 1.3.1. Constituenții structurali
  - 1.3.2. Constituenții funcționali
  - 1.3.3. Promotorii
  - 1.3.4. Suportul

**1.1. Concepte de baza: Cataliză – Catalizator – Proces catalitic**

Momentul în care oamenii au început să utilizeze și să aplice – desigur, doar empiric – procesele catalitice este foarte greu de stabilit. Cea mai veche dintre cuceririle sale este **biocataliza** sub forma fermentației alcoolice, a cărei descoperire a fost semnalată la începutul Neoliticului. Trecerea către primele observații și experiențe cu adevărat științifice, care au început să atragă atenția savanților vremii, a fost posibilă prin nenumăratele studii și cercetări efectuate la scara de laborator. Abia spre sfârșitul sec. XVIII și începutul sec. XIX, prin cercetările riguroase ale unor savanți ca *S.-K. Kirchhoff*, *J. Thenard*, *H. Davy*, *J.-W. Döbereiner*, *C.-W. Sheele* și alții, dezvoltarea chimiei iese din empirism.

În 1836, marele chimist suedez *J.-J. Berzelius* grupează aceste prime rezultate științifice, arată analogia lor și introduce noțiunile de **cataliză** și

**catalizatori**, (noțiunea de cataliză a fost introdusă de A. Libavius în secolul al XVII-lea și apoi preluată de Berzelius). Deși sensul original în limba greacă este de descompunere, termenul de cataliză a fost păstrat deoarece reacțiile studiate erau preponderent descompuneri.

***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.*

Conceptul de **proces catalitic** (sau **proces de contact**) a fost introdusă de inginerii chimiști și 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.

Conceptul de **cataliză eterogenă** a fost introdus de chimiști și face referire la procesele elementare de transformare (adsorbție – reacție – desorbție) care au loc la interfață. Acest concept se folosește în etapa de selectare a componentului activ. **Catalizatorul eterogen** este o substanță care se găsește în altă stare de agregare decât fazele reactant și produs de reacție.

Legătura dintre cei doi termeni cataliza eterogenă – proces catalitic eterogen se face pe baza mecanismelor tipice modelelor de contact (proceselor de contact).

În termeni de cercetare fundamentală, dezvoltarea catalizatorilor și tehnologiilor corespunzătoare oferă oportunități deosebite. Dezvoltarea catalizatorilor care să poată opera eficient implică un efort inovator apreciabil, orientat spre dezvoltarea de noi materiale catalitice și procedee catalitice, cu consecințe benefice pentru toate domeniile catalizei.

Început prin mijloace total empirice, studiul catalizatorilor și proceselor catalitice s-a transformat într-o știință predictivă, bazată pe cele mai rafinate teorii și cele mai sofisticate tehnici de investigare științifică, capabilă să permită proiectarea și realizarea unor structuri catalitice cu performanțe prestabilite.

Metoda cea mai răspândită de a clasifica sistemele catalitice se bazează pe criteriul fazelor. În funcție de fazele implicate în sistem, se disting două mari categorii de sisteme catalitice:

- **sisteme catalitice omogene**, în care atât catalizatorul cât și reactanții se găsesc în aceeași fază, de regulă în soluții omogene lichide și
- **sisteme catalitice eterogene**, în care reactanții și catalizatorul se găsesc în faze diferite, în mod frecvent catalizator solid și reactanți gaz.

Există o serie de procese catalitice care nu pot fi încadrate în această clasificare. De exemplu, procesele enzimatic, care deși au la bază același principiu al catalizei, accelerarea vitezei transformării printr-o rută nouă, favorabilă energetic, ocupă o poziție intermediară, enzimele neputând fi considerate nici catalizatori omogeni dar nici eterogeni.

De asemenea, o situație particulară prezintă **cataliza prin transfer interfazic**, care se realizează obișnuit în sisteme eterogene lichid-lichid, rolul catalizatorului constând din transportul unuia dintre reactanți dintr-o fază în alta, accelerarea vitezei de reacție realizându-se prin omogenizarea sistemului reacțional și nu prin deschiderea unei noi căi de reacție. La fel, o situație specială se întâlnește în cazul **fotocatalizei**, unde la accelerarea vitezei de reacție un rol important revine radiațiilor, precum și **electrocataliza**, când accelerarea vitezei de reacție se datorează prezenței câmpului electric.

Până în prezent, cele mai importante realizări au fost obținute aplicând cataliza eterogenă, ceea ce a determinat focalizarea în mod deosebit asupra acesteia și a catalizatorilor eterogeni. Acumulările științifice structurează însă o cataliză neconvențională bazată pe folosirea unor materiale catalitice noi și performante și pe aplicarea, într-o măsură din ce în ce mai mare, a proceselor de biocataliză, fotocataliză și electrocataliză, a catalizei cu compuși de coordinație, a catalizei supramoleculare și a catalizei chirale.

## **1.2. Definițiile catalizatorilor**

În formularea cea mai generală, o reacție chimică presupune ruperea unor legături și formarea altora noi, adică transformarea unui sistem chimic în altul. Așa cum se știe, suntem interesați de două aspecte ale unei transformări chimice: dacă transformarea poate avea loc și cu ce viteză. Răspunsul la primul aspect îl dă termodinamica iar pentru răspunsul la al doilea aspect trebuie să apelăm la cinetica chimică. Nu poate fi dată o singură definiție, completă și adecvată, a **catalizatorilor**, aceștia putând fi definiți prin câteva formulări bazate pe caracteristicile transformărilor catalitice.

**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.* Acest concept de bază se datorează abordării chimice a catalizei. Conform acesteia, reacția implică un proces ciclic în care o poziție specifică de pe catalizator (numit site) formează un complex activ cu reactanții din care produsele sunt apoi desorbite, prin aceasta restabilindu-se poziția inițială de pe catalizator (figura 1.1).

Conform acestei definiții, accelerarea vitezei transformării prin



transfer de energie (excitarea prin energie termică, prin bombardamentul reactanților cu particule de energie înaltă, prin descărcări electrice sau prin iradiere fotochimică), nu este privită ca un proces catalitic.

În urma interacțiunii reactant – catalizator se formează un complex intermediar activ, instabil și bogat în energie liberă, care se transformă în produs, regenerând totodată catalizatorul. În mod particular, în cazul catalizei eterogene, complexii intermediari care se formează sunt mai greu de definit deoarece intervin mai mulți factori (structura suprafeței catalizatorului, caracterul adsorbției etc.). Câmpul electrostatic al suprafeței are ca efect redistribuirea energiei și a legăturilor în molecula reactant, o tensionare a acestora, o polarizare a moleculei, în urma căreia legăturile covalente sau slab polare capătă un caracter polar mai pronunțat, molecula astfel activată devenind mai reactivă. Din punct de vedere energetic, efectul global constă dintr-o micșorare a energiei de activare a reacției chimice.

Această definiție permite modelarea proceselor catalitice prin intermediul ecuațiilor algebrice de bilanț numai pe baza reacțiilor chimice care definesc procesul, făcând abstracție de prezența catalizatorului.

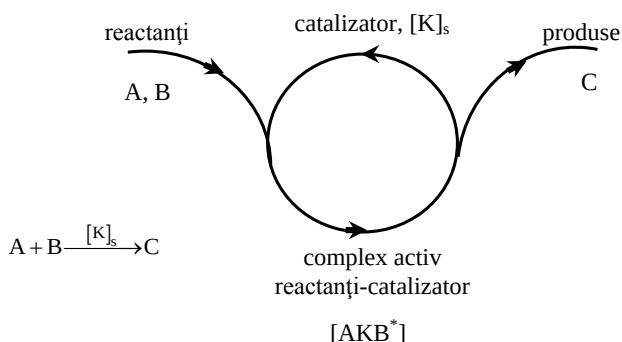


Figura 1.1. Schema acțiunii catalizatorului

**II. Catalizatorii** nu inițiază reacții chimice, aceștia influențează numai viteza reacțiilor termodinamic posibile, 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. Acestei definiții i se supun riguros numai reacțiile catalitice eterogene, ceea ce permite modelarea proceselor de contact în condițiile desfășurării la echilibru după metoda echilibrului chimic pe baza reacțiilor chimice independente, făcând abstracție de prezența catalizatorului.

**IV.** Dacă reactanții implică concomitent mai multe reacții paralele, termodinamic posibile, **catalizatorii** pot accelera numai viteza uneia dintre reacții, manifestând astfel o acțiune specifică cunoscută sub denumirea de **selectivitate**.

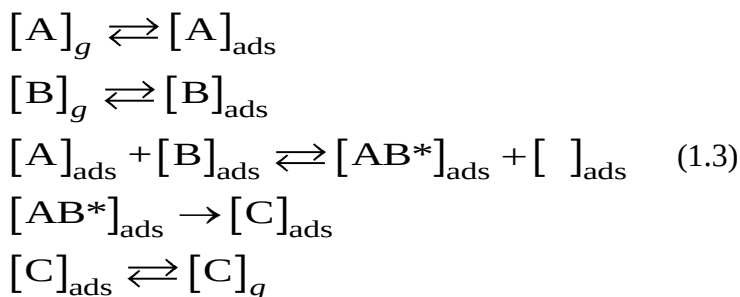
**V. Catalizatorii** prin modul de acțiune modifică mecanismul transformării chimice. Dacă faza reactant  $[A + B]_g$  se transformă după reacția:



**mecanismul transformării necatalitice** este de forma:



în timp ce, în prezența catalizatorilor eterogeni, **mecanismul transformării catalitice** implică adsorbția reactanților și desorbția produselor și are forma:



unde:  $AB^*$  - reprezintă complexul activ necatalitic iar  $[AB^*]_{\text{ads}}$  - complexul activ catalitic.

Cunoașterea mecanismului transformării catalitice este deosebit de importantă pentru modelarea proceselor catalitice, acesta influențând forma ecuației cinetice.

**VI. Catalizatorii accelerează viteza reacției chimice prin reducerea energiei de activare.**

Pentru ca reacția chimică să se desfășoare, trebuie îndeplinite o serie de condiții: moleculele să se ciocnească, să posede o energie minimă (cunoscută sub numele de energie de activare), să aibă o orientare favorabilă etc., cea mai importantă fiind activarea moleculelor. În cazul proceselor necatalitice, calea obișnuită constă în activarea moleculelor pe baza creșterii temperaturii, la care nu se poate apela întotdeauna, fie datorită unor consumuri energetice prea mari care pot face procesul nerentabil, fie intensificării unor reacții secundare nedorite, fie scăderii prea mari a gradului de transformare la echilibru.

Deoarece nu se poate discuta despre o transformare chimică fără a implica o redistribuire a legăturilor, deci un aport energetic, rezultă că este necesară găsirea unei alte căi de desfășurare a reacției dorite, care să necesite o energie de activare mai mică. Într-adevăr, acesta este modul de acțiune al catalizatorilor, care au capacitatea de a deschide noi rute de

desfășurare a reacției prin împărțirea transformării în stadii care necesită energii de activare mai mici. Comparativ cu reacția necatalitică, la aceeași temperatură, de astă dată vor fi mai numeroase moleculele cu un conținut energetic suficient pentru a depăși noua barieră și astfel mai multe molecule se vor transforma, viteza reacției crescând ca urmare a folosirii catalizatorului.

Pentru a avea o imagine semnificativă asupra acestor noțiuni, în conformitate cu teoria adsorbției a catalizei eterogene, în figura 1.2 este redată variația energiei potențiale a sistemului de-a lungul căii de reacție pentru transformarea catalitică și necatalitică. Dependența este construită în următoarele ipoteze: adsorbția reactanților este ideală; suprafața este uniformă din punct de vedere energetic; adsorbția reactanților, desorbția produselor și reacția sunt exoterme.

Diferența dintre energia potențială a complexului activ și a reactanților, constituie energia de activare în condițiile reacției necatalitice, adică energia pe care trebuie să o posede moleculele reactante pentru a depăși bariera de potențial și a se transforma în produse.

Conform ipotezei introduse de Polányi, efectul termic de adsorbție a complexului activ catalitic ( $\Delta H_{CA}^*$ ) este mai mare decât efectul termic de adsorbție a reactanților ( $\Delta H_a$ ) și decât efectul termic de desorbție a produselor ( $\Delta H_d$ ), aceasta deoarece moleculele deformate și cu legăturile desfăcute din complexul activ se vor adsorbi mai ușor decât moleculele reactanților sau produselor. În aceste condiții, pe baza diagramei energetice se poate scrie:

$$\Delta H_a + E = \Delta H_{CA}^* + E_K \quad (1.4)$$

de unde rezultă că:

$$E - E_K = \Delta H_{CA}^* - \Delta H_a > 0 \quad (1.5)$$

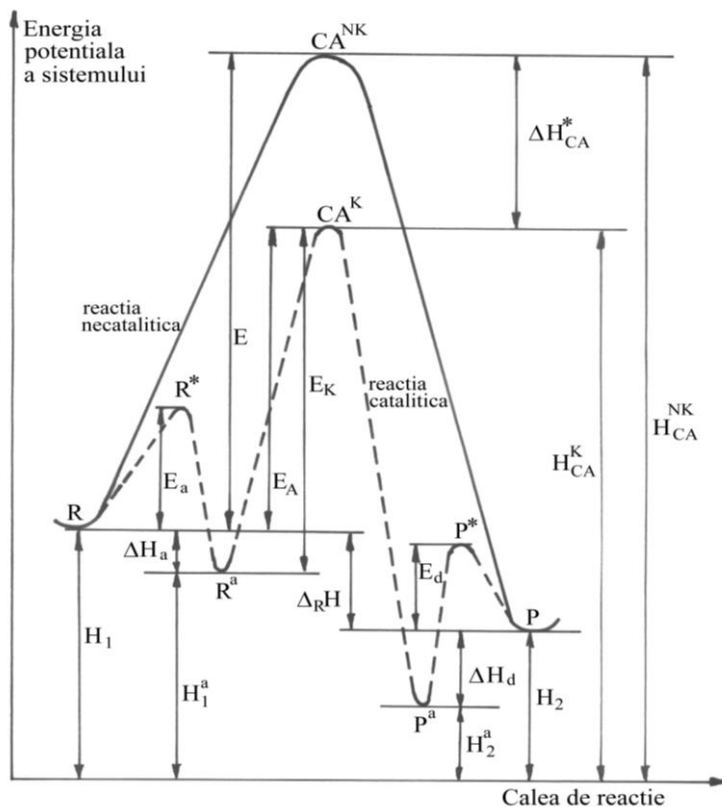


Figura 1.2. Energia potențială în funcție de calea de reacție:

R – reactanții; P – produsele de reacție; R<sup>a</sup> – reactanții în stare adsorbită; P<sup>a</sup> – produsele de reacție în stare adsorbită; R\* – complex activ de adsorbție a reactanților; P\* – complex activ de desorbție a produselor; CA<sup>NK</sup> – complex activ necatalitic; CA<sup>K</sup> – complex activ catalitic; H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> – energia potențială a reactanților, respectiv a produselor; H<sub>1</sub><sup>a</sup>, H<sub>2</sub><sup>a</sup> – energia potențială a reactanților, respectiv a produselor în stare adsorbită; Δ<sub>RH</sub> – efectul termic al reacției; E<sub>d</sub>, ΔH<sub>a</sub> – energia, respectiv efectul termic de adsorbție a reactanților; E – energia de activare a reacției necatalitice; E<sub>K</sub>, E<sub>A</sub> – energia reală, respectiv energia aparentă de activare a reacției catalitice; H<sub>CA</sub><sup>NK</sup>, H<sub>CA</sub><sup>K</sup> – energia potențială a complexului activ necatalitic, respectiv a complexului activ catalitic; ΔH<sub>CA</sub><sup>\*</sup> – efectul termic de adsorbție a complexului activ catalitic.

respectiv

$E_K < E$ , ceea ce arată că bariera energetică ce urmează a fi trecută este mai mică în cazul reacției catalitice decât în cazul reacției necatalitice.

Energia de activare determinată experimental pe baza ecuației Arrhenius este cea aparentă ( $E_A$ ), determinarea energiei reale de activare ( $E_K$ ) necesitând cunoașterea efectului termic de adsorbție a reactanților ( $\Delta H_a$ ). Determinarea experimentală a acestei mărimi este dificilă, iar pe de altă parte apar complicații deoarece efectul termic de adsorbție depinde puternic de gradul de acoperire a suprafeței.

Se poate ajunge la aceeași concluzie dacă se consideră expresia vitezei de reacție în forma ei generală:

$$(-r_A) = k \cdot f(C_{Ai}) = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot f(C_{Ai}) \quad (1.6)$$

Fracția de molecule active care posedă energie termică egală cu energia de activare, este determinată de statistica Boltzmann și este proporțională cu termenul  $e^{-E/RT}$ . Factorul preexponențial  $k_0$ , determină probabilitatea interacțiunii moleculelor care posedă energie suficientă pentru a învinge bariera de potențial.

După cum rezultă din relația de definiție a vitezei de reacție, accelerarea vitezei reacțiilor chimice poate fi realizată prin trei căi: creșterea concentrației reactanților, micșorarea energiei de activare (creșterea fracției de molecule active) și prin mărirea probabilităților de interacțiune a moleculelor active.

Raportul dintre viteza reacției catalizate  $(-r_A)_K$  și viteza reacției necatalizate  $(-r_A)$ , este egal cu:

$$\frac{(-r_A)_K}{(-r_A)} = \frac{(k_1)_K}{k_1} = \frac{k_{0K} \cdot e^{-E_A/RT}}{k_0 \cdot e^{-E/RT}} \quad (1.7)$$

$$\frac{(-r_A)_K}{(-r_A)} = e^{\left(\frac{E - E_A}{RT}\right)} \approx e^{\left(-\frac{\Delta H_{CA}^*}{RT}\right)}$$

Cum suprafața catalizatorului nu poate fi mărită în limitele condiției

$$(-r_A)_K / (-r_A) \gg 1 \quad (1.8)$$

rezultă că accelerarea reacției de către catalizator se realizează cu precădere prin creșterea diferenței  $(E - E_A)$ , deci prin scăderea energiei de activare a reacției de către catalizator.

Dacă pentru reacția necatalitică etapa determinantă de viteză este formarea complexului intermediar activ, pentru reacția catalitică, din cauza acțiunii catalizatorului, descompunerea sau slăbirea legăturilor în molecule decurge mai ușor și rapid, transformarea complexului intermediar activ devenind etapa determinantă de viteză. Aceasta se explică pe seama faptului că reactivitatea complexului intermediar, fixat pe suprafața catalizatorului, este mai mică decât a celui în stare liberă, se formează mai ușor dar este mai puțin reactiv.

### **1.3. Constituentii catalizatorilor eterogeni**

Catalizatorii eterogeni sunt corpuri solide cu structură și compoziție complexă. Pentru tratarea problemelor legate de conceperea, sinteza și caracterizarea acestora, precum și pentru modelarea proceselor de adsorbție și cataliză eterogenă, prezintă importanță gruparea constituenților în structurali și funcționali.

Sub aspect structural între catalizatori și adsorbanți nu există deosebiri, însă, în ceea ce privește constituenții funcționali, spre deosebire de catalizatori, adsorbanții sunt constituiți dintr-un singur component,

solidul cu proprietăți de adsorbție fizică sau chimică pentru sistemul respectiv.

### **1.3.1. Constituenții structurali**

Constituenții structurali se referă la componentele solide care formează materialul catalitic sau adsorbantul. Pentru definirea acestora se va considera că la baza alcătuirii structurale a granulelor poroase de catalizator sau adsorbant stau particule monocristaline sau formate din cristalite înglobate într-o fază mai mult sau mai puțin amorfă (figura 1.3). Acestea pot prezenta pori de rețea ca urmare a pierderilor de volum datorate transformărilor de fază din rețeaua cristalină.

În procesul de cristalizare, particulele se asociază cu formarea de microgranule cu porozitate fină. La formarea granulei industriale, microgranulele se assemblează în granule poroase. Acestea prezintă o dublă sursă de porozitate, o structură bidispersă, microporii dintre particule în microgranule și macroporii dintre microgranule în granula industrială. Microporii au ca sursă procesul de cristalizare iar macroporii procesul de formare a granulei industriale.

### **1.3.2. Constituenții funcționali**

În scopul asigurării unei activități maxime, formula catalizatorului industrial cuprinde alături de componentul catalitic activ și o serie de componente secundare. Din punct de vedere funcțional, constituenții catalizatorilor eterogeni pot fi împărțiți, în general, în trei grupe: componenți catalitici activi, promotori și suporturi. În marea diversitate a catalizatorilor industriali, funcțiile componentelor constituente pot varia mult ca intensitate sau specific.



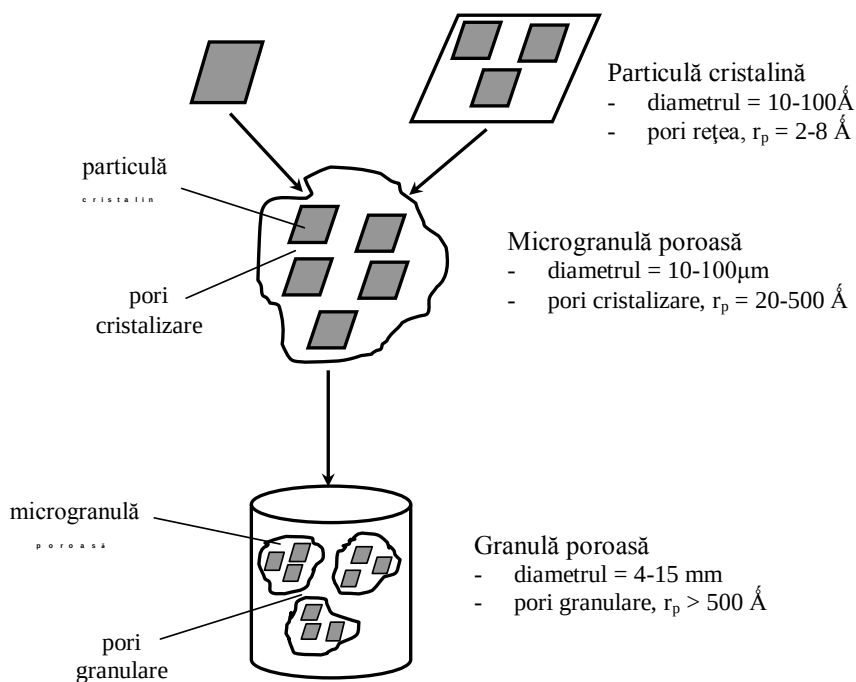


Figura 1.3. Conținuturi structurale ai granulelor poroase.

Este numit **component catalitic activ** al catalizatorului, componentul a cărui prezență este riguros necesară pentru prezența activității catalitice. Componentul catalitic activ, procesul catalitic și reactorul industrial definesc tipul de catalizator, determină alegerea componentelor secundare (promotori și suport), elaborarea morfologiei catalizatorului industrial și tehnologia de obținere a acestuia.

Datorită marii diversități a materialelor catalitice eterogene industriale, pentru o tratare eficientă a acestora și a caracteristicilor lor, se va prezenta, în continuare, clasificarea după proprietățile componentului catalitic activ.

a) După natura chimică a componentului catalitic activ se deosebesc două grupe:

- **catalizatori metalici** (metale monolite, dispersate, scheletate, coloidale și aliaje),
- **catalizatori nemetalici** (oxizi, acizi, baze, săruri, compuși de coordinație).

Efectele de chemosorbție reversibilă și cataliză sunt caracteristice metalelor tranziționale și aliajelor acestora. Obișnuit, sub denumirea de metale tranziționale sunt cuprinse elementele cu caracter metalic ce se caracterizează, din punct de vedere al structurii electronice, prin prezența în atomii sau ionii lor a subnivelului  $d$  ocupat cu electroni. În această definiție sunt incluse și elementele grupelor 11 și 12, de structură electronică exterioară  $(n-1)d^{10}ns^1$ , respectiv  $(n-1)d^{10}ns^2$ .

b) După compoziția chimică a fazei active se deosebesc următoarele tipuri de catalizatori:

- **catalizatori simpli**, care conțin numai componentul catalitic activ;
- **catalizatori promotați**, care conțin pe lângă componentul activ și o altă substanță sau amestec de substanțe, care nu au activitate catalitică individuală, dar a căror prezență are ca efect o creștere a activității, selectivității și a duratei de funcționare;
- **catalizatori co-activați**, care pe lângă componentul activ conțin o mică cantitate dintr-o substanță cu activitate catalitică proprie, denumită co-activator, care împreună conferă materialului catalitic proprietăți superioare componentelor individuale.

c) După proprietățile electronice ale fazei active se disting:

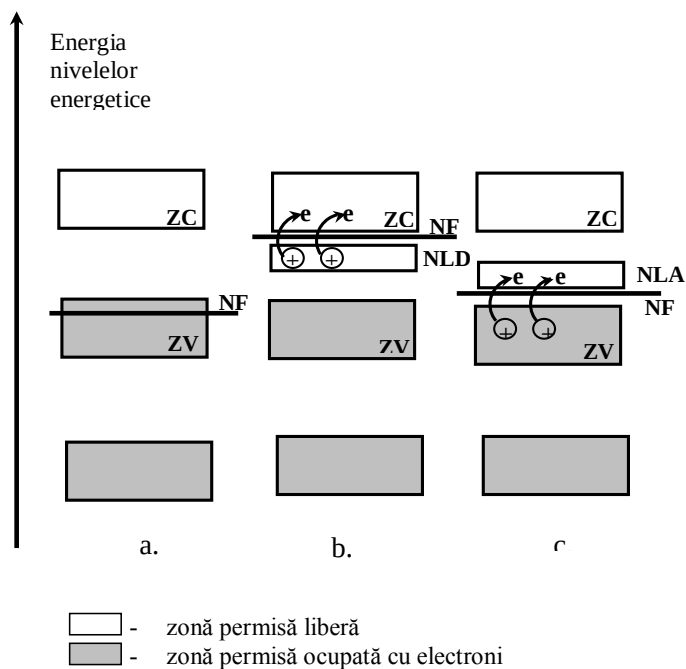
- **catalizatori metalici** (metale tranziționale și aliaje),
- **catalizatori semiconductori** (oxizi și sulfuri) și
- **catalizatori izolatori** (aluminosilicații amorfi, oxizii micști de tipul  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , alumina activă, catalizatorii zeolitici, metalosilicații, aluminofosfații, argilele catalitice).

Catalizatorii metalici sunt cristale de tip metalic cu o structură în benzi de energie caracterizată prin ocuparea parțială a benzii de valență (figura 1.4.a), acțiunea catalitică manifestându-se prin proprietățile atomilor superficiali care au cifre de coordinație mai mici decât atomii din volumul rețelei cristaline. De asemenea, ei comportă frecvent imperfecțiuni de rețea de tipul dislocațiilor și a defectelor punctiforme de tip *Frenkel* și *Schottky*, care antrenează modificarea diagramei benzilor de energie și astfel fac să varieze numărul și intensitatea legăturilor S – G .

În spectrul energetic al unui semiconductor ideal la 0 K, zona de valență este integral ocupată, trecerea electronilor în zona de conducție necesitând o energie de activare. Catalizatorii semiconductori sunt cristale de tip covalent sau ionic, structura acestora fiind perturbată de imperfecțiuni de natură chimică care provoacă apariția de nivele locale în domeniul zonei interzise. Dacă nivelele locale pot ceda electroni conductibilitatea rezultă prin trecerea electronilor în zona de conducție și este de tip n, iar defectele respective, denumite nivele donoare, sunt plasate în apropierea zonei de conducție (figura 1.4.b).

Nivelele locale acceptoare sunt plasate în apropierea zonei de valență și permit ca electronii din zona de valență să poată trece pe nivelul local cu formarea de goluri în zona de valență (figura 1.4.c). Deoarece în acest caz conductibilitatea electrică este asigurată de golurile din banda de

valență (purtătorii de sarcină pozitivă), aceasta este de tip p. Pentru cataliza eterogenă pe catalizatori semiconductori, important este faptul că speciile adsorbite pot fi considerate drept defecte ale rețelei cristaline, provocând apariția de nivele locale donoare și acceptoare cu modificarea conductibilității electrice. Catalizatorii semiconductori vor trebui aleși astfel încât nivelul local determinat de adsorbția reactanților să conducă, alături de imperfecțiunile rețelei cristaline, la creșterea conductibilității electrice a acestora.



*Figura. 1.4. Structura în benzi de energie a catalizatorilor metalici și semiconductori.*

ZC – zona de conducție, ZV – zona de valență, NF – nivelul Fermi,  
NLD – nivel local donator, NLA – nivel local acceptor.

În spectrul energetic al unui catalizator izolator, zona de valență este integral ocupată și separată de cea de conducție printr-o discontinuitate energetică mare. Într-un astfel de cristal câmpul electric nu poate accelera electronii, de aceea catalizatorii izolatori sunt practic lipsiți de conductibilitate electrică. Catalizatorii izolatori pot fi numai cristale ionice iar din punct de vedere al catalizei eterogene, este important de menționat că în cristalele ionice există aceeași ioni ca și cei ce se formează în soluții în cataliza omogenă dar în stare nesaturată.

**d) După mecanismul de acțiune a catalizatorului.** Natura intermediarilor ce se formează în cursul transformării catalitice sugerează clasificarea catalizatorilor în două clase:

- **catalizatori redox**, care au electroni liberi sau ușor excitați (metale, oxizi semiconductori, sulfuri metalice, unii complecși), activi în reacțiile de oxidare și de reducere, mecanismul de acțiune bazându-se pe facilitarea transferului de electroni între moleculele reactante datorită electronilor proprii, cu formarea unor compuși intermediari legați homeopolar de centrul catalitic activ și
- **catalizatori acido-bazici**, (oxizi, acizi, baze, săruri), care activează reacțiile ionice ce au loc pe catalizatori izolatori fără separarea perechilor de electroni ai moleculelor reactante. Pentru acest tip de reacții, mecanismul de acțiune constă din transferul de protoni sau producerea de perechi donoare-acceptoare heteropolare de electroni.

**e) După numărul și tipul componentilor activi.** Din acest punct de vedere se pot deosebi catalizatori:

- catalizatori **monocompenți** și care conțin un singur component

activ aparținând fie catalizatorilor redox, fie catalizatorilor acido-bazici;

- catalizatorii policompenți care pot fi **monofuncționali** și **bifuncționali**.

**Catalizatorii monofuncționali**, denumiți și catalizatori *micști*, conțin doi sau mai mulți componenți cu activitate catalitică pentru reacția respectivă, fie după mecanismul redox, fie după mecanismul acido-bazic. Crearea catalizatorilor micști se bazează pe constatarea că activitatea catalitică a acestora este superioară fiecăruia din componenți activi luați individual. În marea lor majoritate, catalizatorii micști sunt oxizi ai metalelor tranziționale.

**Catalizatorii bifuncționali** se definesc ca acele solide cu proprietăți catalitice care conțin atât centri activi specifici mecanismului redox cât și centri activi specifici mecanismului acido-bazic. În afară de aceasta, pentru a vorbi de catalizatori bifuncționali, este necesar ca moleculele de component intermediar să se desoarbă de pe centrul activi  $K_1$  (figura 1.5), să existe ca specii independente în faza gazoasă și să se adsoarbă pe centrul activi  $K_2$  în vederea transformării finale.

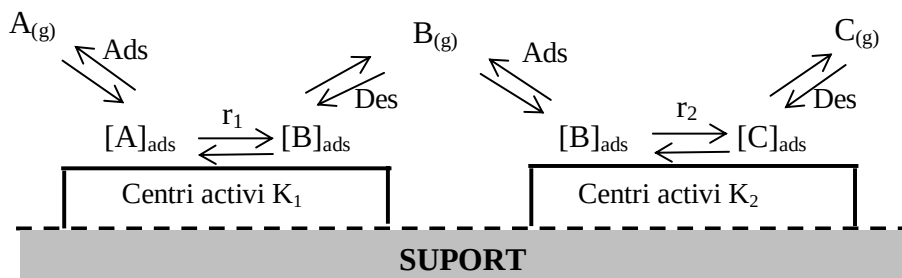


Figura 1.5. Transformarea reactanților pe catalizatori bifuncționali.

### 1.3.3. Promotorii

Promotorii sunt acei compuși care sunt adăugați în cantități mici în masa unui catalizator, influențând pozitiv proprietățile catalitice ale acestuia, în mod deosebit activitatea catalitică, selectivitatea și stabilitatea catalizatorului. Promotorii nu prezintă activitate catalitică proprie, însă prezența lor în compoziția catalizatorilor îmbunătățește proprietățile catalitice ale acestora, acțiunea lor manifestându-se numai asupra componentului catalitic activ. Îmbunătățirea proprietăților catalitice depinde nu numai de natura promotorului ci și de concentrația acestuia, care de obicei prezintă o valoare optimă și se exprimă sub forma raportului molar promotor/component catalitic activ.

Ca urmare a remarcabilei influențe asupra activității, selectivității și stabilității catalizatorilor industriali, promotorii sunt un subiect de mare interes în cercetările catalitice. Majoritatea promotorilor sunt scena unor descoperiri surpriză, puțini fiind rezultatul unor cercetări sistematice.

După rolul pe care îl au în catalizator, se deosebesc două tipuri de promotori:

- **promotorii texturali** au rolul de a stabili o anumită structură a fazei active, care poate fi instabilă în condițiile de funcționare a catalizatorului. Deoarece acționează printr-un efect fizic, promotorii texturali sunt cunoscuți sub denumirea de **stabilizatori** și se împart după efect în stabilizatori termici, stabilizatori mecanici și stabilizatori la dezactivarea prin otrăvire.

- **promotorii structurali** acționează prin modificarea compoziției chimice și a stării de organizare a fazei active, provocând apariția de noi centri activi sau ducând la o anumită repartizare sau dispunere geometrică a acestora, fapt care favorizează desfășurarea transformării catalitice. Din

aceste motive, promotorii structurali mai sunt denumiți și **activatori**.

Promotorii sunt, în general, oxizi metalici sau săruri (azotați, carbonați, oxalați, formiați), care în timpul fabricării catalizatorului se pot transforma prin descompunere termică în oxizi metalici. Mulți dintre promotori sunt izomorfi cu componentul catalitic activ, fapt ce facilitează formarea de soluții solide și conduce la creșterea rezistenței rețelei cristaline. De asemenea, promotorii au temperaturi ridicate de topire și o acțiune de stabilizare a texturii catalizatorului.

Mecanismul de acțiune al promotorilor este complex și încă nu pe deplin lămurit. Totuși, câteva ipoteze se pot face. Astfel, se admite că promotorii pot schimba structura electronică a componentului catalitic activ, pot produce defecte sub forma vacanțelor și atomilor interstițiali, pot modifica starea de organizare a componentului catalitic activ etc., toate acestea influențând favorabil adsorbția reactanților și formarea complexilor intermediari în mecanismul transformării catalitice.

Criteriul care permite diferențierea celor două categorii de promotori se bazează pe faptul că prezența unui activator provoacă modificarea energiei de activare, pe când un stabilizator nu produce modificarea acesteia.

Un exemplu sugestiv îl reprezintă catalizatorul pentru sinteza amoniacului. Fierul pur obținut prin reducerea magnetitei este un catalizator activ, care însă în condițiile de lucru își reduce repede activitatea la 10% din valoarea inițială. Prin adăugarea de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalizatorul devine stabil în timp ca urmare a formării spinelului  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$  izomorf cu  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ , care după reducere stabilizează structura fazei active  $\alpha\text{-Fe}$  și împiedică dezactivarea acesteia prin recristalizarea.

De asemenea, alumina determină o creștere a suprafeței active de la  $0,55 \text{ m}^2/\text{g}$  la  $9,44 \text{ m}^2/\text{g}$  și prin aceasta o dublarea a activității catalitice. În catalizator, raportul dintre numărul de atomi activi și numărul total al



atomilor de fier este de 1/2000. Dacă se adaugă cantități mici de  $K_2O$  raportul crește la 1/200. Alumina are rolul de promotor textural iar  $K_2O$  de activator. În absența aluminei,  $K_2O$  are un efect negativ. Concentrațiile optime sunt de 2,5%  $Al_2O_3$  și 0,8-1,0%  $K_2O$ .

#### 1.3.4. Suportul

Suportul se folosește atunci când faza activă nu posedă calitățile necesare formării granulei industriale (rezistență mecanică, conductibilitate și stabilitate termică) sau când aceasta trebuie dispersată în scopul asigurării unei suprafețe active mari la concentrații mici în component catalitic activ și are rolul de a asigura granulei de catalizator industrial textura, rezistența mecanică, conductibilitatea și stabilitatea termică, precum și dispersia corespunzătoare a componentului catalitic activ.

De obicei, suportul este ales dintre materialele cu suprafață specifică mare și rezistență mecanică bună, cum sunt silicații naturali, kiselgurul, argilele naturale, cărbunii activi sau silicații, alumina și aluminosilicații sintetici, cât și zeoliții. Alegerea potrivită a suportului nu este ușor de realizat deoarece trebuie să se țină seama atât de caracteristicile structurale cât și de natura chimică și de o seamă de proprietăți fizice, cum sunt proprietățile electrice și mecanice, stabilitatea mecanică și termică, porozitatea, suprafața specifică, stabilitatea chimică, capacitatea de adsorbție etc. Folosirea unui suport sau a altuia poate duce la modificări de structură ale fazei active, ceea ce determină la rândul său schimbări în activitatea și selectivitatea catalizatorului. De asemenea, suportul acționează asupra caracteristicilor catalizatorului prin posibilitatea acestuia de a forma combinații cu componentul activ, după cum poate influența starea de oxidare a componentului

Alegerea suportului corespunzător pentru un anumit component

activ, este importantă deoarece acesta poate influența dispersia componentului activ, stabilitatea acestuia, difuzia reactanților în structura poroasă și prin acestea viteza de procesului. Natura sistemului de reacție determină în mare parte tipul de suport. Astfel, în cazul unui catalizator metal dispersat pe suport, dacă se folosește pentru impregnare un suport cu suprafață specifică mare și porozitate fină, componentul activ se va prezenta sub forma unor cristalite independente de dimensiuni mici, de ordinul a câteva straturi de atomi. În schimb, porozitatea fină poate limita accesul la componentul activ și utilizarea numai a celui din zona apropiată de suprafața exterioară a granulei.

În concluzie, suportul joacă un rol important în definirea proprietăților catalizatorului, deși modul în care acesta intervine este uneori greu de precizat, astfel încât alegerea prezintă o importanță deosebită pentru caracteristicile catalizatorului.

## Capitolul 2

**CARACTERIZAREA STRUCTURII POROASE**

Modelarea proceselor și a reactoarelor catalitice, optimizarea regimului tehnologic în procesele catalitice, alegerea catalizatorilor, sunt o parte din problemele ridicate de ingineria proceselor catalitice. Pentru rezolvarea acestora este necesară cunoașterea parametrilor caracteristici ai structurii poroase conform proprietăților morfologice ale granulei de catalizator și ale stratului catalitic.

**TEMATICA**

- 2.1. Proprietăților catalizatorilor eterogeni
- 2.2. Importanța proprietăților catalizatorilor pentru operarea tehnologică a proceselor catalitice
- 2.3. Textura catalizatorilor eterogeni
  - 2.3.1. Densitatea reală
  - 2.3.2. Densitatea aparentă
  - 2.3.3. Porozitatea granul
  - 2.3.4. Volumul specific al porilor
  - 2.3.5. Suprafața specifică a porilor
  - 2.3.6. Suprafața specifică activă
  - 2.3.7. Dispersia componentului activ
  - 2.3.8. Forma geometrică a porilor
  - 2.3.9. Distribuția porilor cu raza. Spectre de porozitate
  - 2.3.10. Factorul de tortuozitate
  - 2.3.11. Modelele structurii poroase
- 2.4. Difuzia și conductibilitatea termică în structura poroasă
  - 2.4.1. Difuzia la nivelul granulei de catalizator

- 2.4.1.1. Definirea fenomenului
- 2.4.1.2. Mecanisme de difuzie
- 2.4.1.3. Coeficienți de difuzie
- 2.4.1.4. Estimarea coeficientului de difuzie efectivă
- 2.4.1.5. Determinarea experimentală a coeficientului de difuzie efectivă
- 2.4.2. Conductivitatea termică în granula poroasă
  - 2.4.2.1. Definire. Mecanisme de conducție termică
  - 2.4.2.2. Coeficientul de conductivitate termică
  - 2.4.2.3. Estimarea coeficientului de conductivitate termică efectivă
  - 2.4.2.4. Determinarea experimentală a coeficientului de conductivitate termică efectivă
- 2.6. Proprietățile tehnologice ale catalizatorilor eterogeni
  - 2.6.1. Clasificarea proprietăților tehnologice și importanța acestora pentru operarea tehnologică a proceselor catalitice
  - 2.6.2. Activitatea catalitică
  - 2.6.3. Selectivitatea
  - 2.6.4. Intervalul temperaturii de lucru
  - 2.6.5. Dezactivarea
  - 2.6.6. Durata de funcționare
  - 2.6.7. Ecuația cinetica

## 2.1. Proprietățile catalizatorilor eterogeni

Catalizatorii eterogeni folosiți industrial în procesele de sinteză sau în cele de depoluare a efluenților, aproape fără excepție, sunt corpuri solide cu structură și compoziție complexă, foarte rar un solid monofazic și chiar în acest caz, faza nu este un compus stoichiometric sau un element. În plus,

acționând prin suprafața lor, catalizatorii trebuie să aibă o suprafață specifică mare ceea ce face ca în marea lor majoritate să se prezinte sub formă de granule poroase.

Suprafața specifică rareori este mai mică de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  și ocazional mai mare de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , iar diametrul porilor ia valori, cel mai frecvent, între 4 și 4000 Å. Majoritatea catalizatorilor constau din câteva faze distincte și în astfel de materiale pot fi prezente mai mult de 10 elemente în diferite stări de oxidare și combinații.

Atât în stadiul de elaborare, cât și în cele de fabricare și exploatare industrială, catalizatorii eterogeni necesită o serie de examinări a proprietăților. Acestea trebuie să permită aprecierea gradului în care catalizatorul poate satisface cerințele impuse pentru folosirea sa în procesul catalitic.

Pentru a corespunde cerințelor industriale, pe lângă proprietățile fundamentale care rezultă chiar din definițiile catalizatorului (*activitate catalitică, selectivitate, stabilitate*), catalizatorii trebuie să posede o serie de alte proprietăți cu referire la *morfologie, rezistență, stabilitate, cost* etc.

Proprietățile morfologice ale structurii poroase se definesc la nivelul granulelor și la nivelul ansamblului de granule (a stratului).

Proprietățile morfologice ale granulei reunesc:

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

**Proprietăți morfologice ale stratului** se referă la: densitatea în vrac, porozitatea stratului, unghiul de taluz și unghiul de frecare internă.

Proprietățile catalizatorilor eterogeni pot fi clasificate după următoarele criterii:

**a) după natura** proprietăților**1. proprietăți chimice**

- compoziția chimică elementală;
- aciditatea și bazicitatea suprafeței.

**2. proprietăți fizice***2.1. proprietăți fizice generale*

- densitatea reală și densitatea aparentă;
- porozitatea;
- densitatea în vrac;
- proprietăți electrice și magnetice;
- conductibilitatea termică a granulei și startului de catalizator;
- difuziunea în granulă și în stratul de catalizator.

*2.2. proprietăți fizice de structură*

- natura și structura compușilor chimici;
- compoziția de fază a componentului activ;
- structura rețelei cristaline;
- textura granulei poroase;
- dispersia componentului activ;
- morfologia suprafeței.

**3. proprietăți tehnologice**

- activitatea catalitică;
- selectivitatea;
- intervalul temperaturii de lucru;
- durata de funcționare;
- mărimea și forma granulelor;
- dezactivarea;
- rezistența mecanică.

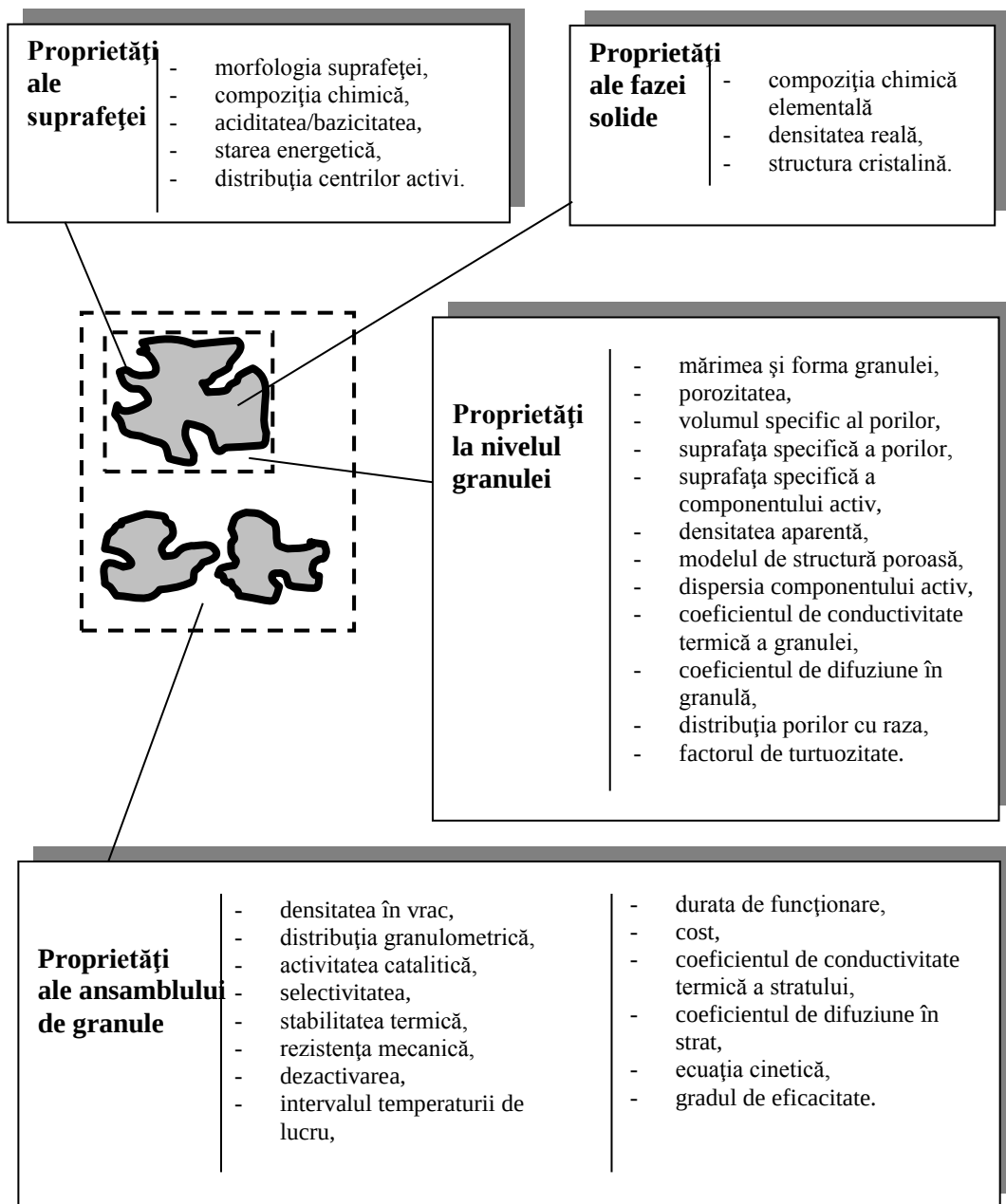


Figura 2.1. Clasificarea proprietăților catalizatorilor după sfera de adresare.

b) **după sfera de adresare** proprietățile catalizatorilor se referă la: suprafața catalizatorului, faza solidă a catalizatorului, granula de catalizator, stratul de granule. În figura 2.1 se prezintă aceste proprietățile catalizatorilor grupate după acest criteriu.

## 2.2. Importanța proprietăților catalizatorilor pentru operarea tehnologică a proceselor catalitice

Dintre proprietățile de interes *pentru utilizarea practică a catalizatorilor* fac parte următoarele proprietăți fizice: suprafața specifică, forma și volumul porilor, distribuția porilor cu raza, morfologia externă a granulei, natura fazelor și distribuția lor.

*Pentru cunoașterea în detaliu a catalizatorului și a modului de desfășurare a procesului catalitic* sunt importante proprietățile chimice privind compoziția chimică, natura suprafeței, reactivitatea acesteia, modificările în timpul funcționării.

Termenul de **proprietăți morfologice ale granulei** reunește forma granulei și distribuția granulometrică, ca *proprietăți morfologice externe* și textura și starea de dispersie a componentilor activi, ca *proprietăți morfologice interne*.

Sub denumirea de **textură** sunt reunite toate informațiile care precizează dacă granula prezintă sau nu discontinuități în compunere și în acest caz, se specifică natura, forma și dimensiunile acestora. Din acest punct de vedere, se disting *solide cu textură compactă* și *solide cu textură cu goluri*, care impun o nouă subdiviziune: *solide organizare în plăci*, *solide divizate* și *solide poroase*. Catalizatorii eterogeni aparțin aproape în exclusivitate solidelor poroase.

Termenul de **proprietăți morfologice ale stratului de catalizator**



se referă la densitatea în vrac, porozitatea stratului, unghiul de taluz și unghiul de frecare internă.

**Caracterizarea tehnologică** reunește acele proprietăți ale catalizatorilor care se manifestă în sfera utilizării acestora în procesele catalitice. Dintre acestea se pot menționa: activitatea catalitică, selectivitatea, durata de exploatare, costul, ecuația cinetică, gradul de eficacitate, dezactivarea.

*Caracteristicile catalizatorilor variază în importanță pentru cercetător, producător și utilizator, astfel:*

- **cercetătorul** este interesat de toate proprietățile catalizatorului, el este acela care pornind de la cercetarea procesului catalitic stabilește natura și caracteristicile catalizatorului.
- **producătorul** consideră catalizatorul ca un produs chimic care trebuie fabricat și caracterizează catalizatorul, în special, prin compoziția chimică, textură, unele caracteristici tehnologice ca activitate catalitică și rezistență mecanică și urmărește ca fabricarea să asigure reproductibilitate.
- **utilizatorul** acordă o mare importanță proprietăților tehnologice ca: activitatea catalitică, selectivitatea, stabilitatea, rezistența mecanică, stabilitatea termică și un cost rezonabil, proprietăți care să nu influențeze eficiența economică a aplicării proceselor catalitice.

Ca urmare, în elaborarea și fabricarea catalizatorilor este posibil să se întâlnească o mare varietate de teste și nu este ieșit din comun ca investiția în modalități de testare să fie mai mare și să consume mai mult timp decât producția propriu-zisă.

Legat de determinarea proprietăților catalizatorilor eterogeni trebuie să se sublinieze următoarele aspecte:

➤ *importanța pe care o reprezintă proba pe care se fac determinările*

Până în prezent nu există o metodă standardizată de luare a probelor specifică tehnologiei catalizatorilor eterogeni, acestea luându-se după metoda de la solide polidisperse necatalitice sau după norme locale. În cazul catalizatorilor sub formă de granule se recomandă ca eșantionul final, pe care urmează să se efectueze determinările, să conțină minimum 50 granule. Este bine să nu se uite că, proprietățile de care depinde aprecierea și acceptarea unui lot de catalizator de mai multe tone, se determină pe probe de ordinul a câteva grame.

➤ *extinderea aplicării tehnicilor de investigare spectroscopice*

În comparație cu metodele instrumentale tradiționale, folosirea tehnicilor spectroscopice pentru caracterizarea catalizatorilor solizi prezintă o serie de avantaje importante, cum ar fi: sensibilitate ridicată, reproductibilitate, conservarea integrității probelor, rapiditate, posibilitatea caracterizării catalizatorilor atât în condițiile desfășurării procesului cât și în absența acestuia. Aplicarea noilor tehnici a permis aprofundarea cunoștințelor privind cataliza eterogenă și, ca urmare, dezvoltarea și fundamentarea bazelor teoretice privind elaborarea catalizatorilor.

### **2.3. Textura catalizatorilor eterogeni**

Noțiunea de textură reunește toate informațiile care precizează dacă granula solidă prezintă sau nu discontinuități în compunere și în acest caz, natura, forma și dimensiunile acestora. Astfel, se disting *solide cu textură compactă* și *solide cu textură cu pori*.

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

1. densitatea reală;
2. densitatea aparentă;
3. porozitatea granulei;
4. volumul specific al porilor;
5. suprafața specifică a porilor;
6. suprafața specific activă;
7. dispersia componentului activ;
8. forma geometrică a acestora;
8. distribuția porilor cu raza;
9. factorul de turtuozitate;
10. modelul structurii poroasă.

**2.3.1. Densitatea reală ( $\rho_r$  - în kg/m<sup>3</sup>)** – reprezintă densitatea solidului, adică masa specifică a volumului ce compune granula de catalizator, pentru care se utilizează următoarea relație de calcul:

$$\rho_r = \frac{m_g}{V_s} \quad (2.1)$$

**2.3.2. Densitatea aparentă ( $\rho_a$  - în kg/m<sup>3</sup>)** – se determină experimental și reprezintă masa unității de volum de granulă incluzând solidul și porii acestuia. Se calculează conform relației următoare:

$$\rho_a = \frac{m_g}{V_g} = \frac{m_g}{V_p + V_s} \quad (2.2)$$

**2.3.3. 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** ( $\varepsilon_g$ ) care ține cont de faptul că nu toți porii

granulei sunt accesibili procesului. Valoarea porozității accesibile se exprimă în % și poate fi determină prin una din metodele următoare:

- a) prin intermediul densității reale ( $\rho_r$ ) și a densității aparente ( $\rho_a$ ), conform relației:

$$\varepsilon_{gr} = \frac{V_L}{V_{gr}} = \frac{V_{gr} - V_s}{V_{gr}} = 1 - \frac{V_s}{V_{gr}} = 1 - \frac{\frac{m_{gr}}{\rho_r}}{\frac{m_{gr}}{\rho_a}} = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (2.3)$$

- b) prin măsurarea volumului porilor ( $V_p$ ) și a volumului granulei ( $V_{gr}$ ), conform relației:

$$\varepsilon_{gr} = \frac{V_{liber}}{V_{gr}} = \frac{V_p \cdot m_{gr}}{V_{gr}} = V_p \cdot \rho_a \quad (2.4)$$

Densitatea reală ( $\text{kg/m}^3$ ) – reprezintă masa specifică a volumului ce compune granula de catalizator și se calculează cu relația:

$$\rho_r = \frac{m_{gr}}{V_s} \quad (2.5)$$

Densitatea aparentă ( $\text{kg/m}^3$ ) - reprezintă masa unității de volum a granulei ( $V_{gr}$ ) de catalizator incluzând solidul ( $V_s$ ) și porii acestuia ( $V_p$ ):

$$\rho_a = \frac{m_{gr}}{V_{gr}} = \frac{m_{gr}}{V_p + V_s} \quad (2.4)$$

Relații de legătură între cele trei proprietăți:

$$\rho_a = \rho_r (1 - \varepsilon_{gr}) \quad (2.7)$$

$$\varepsilon_g = \frac{V_g - V_{sg}}{V_g} = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (2.8)$$

$$\varepsilon_g = \frac{V_{Lg}}{V_g} = \frac{V_p \cdot m_g}{V_g} = V_p \cdot \rho_a \quad (2.9)$$

Relații de legătură între porozitate și densitatea granulei:

$$\rho_a = \rho_r (1 - \varepsilon_{gr}) \quad (2.10)$$

În relațiile (2.3) – (2.10) s-au efectuat următoarele 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.

**2.3.4. Volumul specific al porilor** ( $V_p$  - în  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) – se definește ca volumul cavităților ce există în solidul poros raportat la unitatea de masă și se calculează conform relațiilor:

$$V_p = \frac{V_g - V_s}{m_g} = \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_r} = \frac{\rho_r - \rho_a}{\rho_r \cdot \rho_a} \quad (2.11)$$

$$V_p = \frac{V_{Lg}}{m_g} = \frac{\varepsilon_g \cdot V_g}{m_g} = \frac{\varepsilon_g}{\rho_a} \quad (2.12)$$

Volumul specific al porilor crește cu raza porilor și cu porozitatea granulei.

**2.3.5. Forma geometrică a porilor** joacă un rol important în comportarea catalizatorilor în procesul catalitic. După forma geometrică se pot deosebi următoarele tipuri de pori prezentate în *figura 2.2*:

- 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.

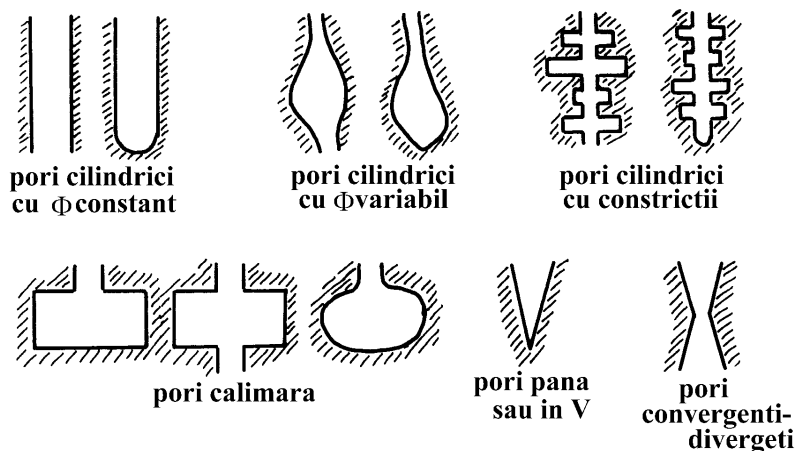


Figura 2.2. Formele geometrice ale porilor.

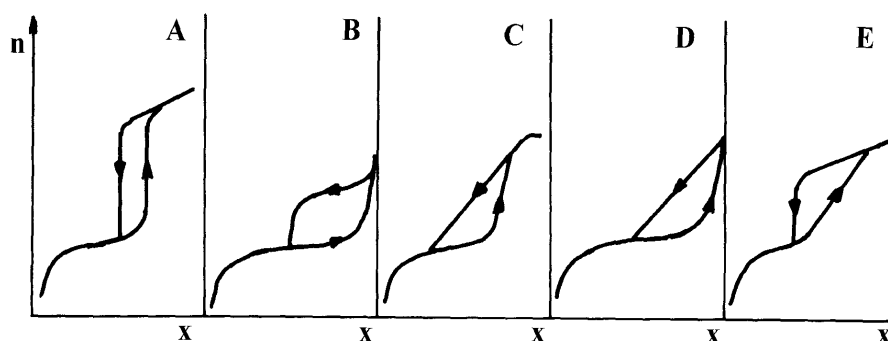
După **mărimea razei**, porii pot fi clasificați în:

- **micropori**,  $r_p < 2 \text{ nm}$  ( $< 20 \text{ Å}$ ). Structurile cu micropori sunt specifice zeoliților, cărbunelui activ și aluminosilicaților, suprafața specifică ajungând până la  $1400 - 1600 \text{ m}^2/\text{g}$  în condițiile unei raze medii a porilor de  $5 - 6 \text{ Å}$ .
- **pori intermediari**,  $2 < r_p < 100 \text{ nm}$  ( $20 - 1000 \text{ Å}$ ). Suprafața specifică, în condițiile porilor intermediari, variază între  $10$  și  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ . Structurile cu pori intermediari sunt specifice silicagelului, aluminei și aluminosilicaților.
- **macropori**,  $r_p > 100 \text{ nm}$  ( $> 100 \text{ Å}$ ). Structurile cu macropori se caracterizează prin suprafețe specifice de ordinul  $0,5 - 2 \text{ m}^2/\text{g}$  și volume specifice de  $0,2 - 0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Limita superioară a razei macroporilor este de  $75000 \text{ Å}$ .

În prezent există suficiente date teoretice și experimentale care atestă faptul că există o legătură între forma geometrică a porilor granulei și forma

buclei de histerezis. *De Boer* a clasificat buclele de histerezis întâlnite în practica experimentală în cinci tipuri (*figura 2.3*), majoritatea catalizatorilor și adsorbanților prezentând bucle de histerezis de tip A, B sau E. Desigur, cele cinci tipuri de bucle de histerezis stabilite de *De Boer* reprezintă cazuri limită. În practica experimentală se pot întâlni izoterme de adsorbție-desorbție care să fie combinații ale tipurilor de izoterme prezentate.

Bazându-se pe teoria *Cohan* în cazul porilor cilindrici și pe teoria *McBain*, *De Boer* analizează 15 geometrii diferite de capilare corespunzătoare buclei de histerezis (*figura 2.3*).



*Figura 2.3. Tipuri de bucle de histerezis după De Boer.*

Analiza tipului de histerezis, aplicarea unor criterii între presiunea de adsorbție și desorbție la ramura ascendentă, respectiv presiunea corespunzătoare închiderii buclei de histerezis în cazul celor cu pantă lină, de asemenea comparația dintre suprafața specifică reală (determinată după metoda BET) și suprafața specifică cumulată (estimată prin calcul pe baza distribuției volumului porilor cu raza), permit încadrarea unei izoterme într-una din cele 15 geometrii și ca urmare stabilirea geometriei porilor.

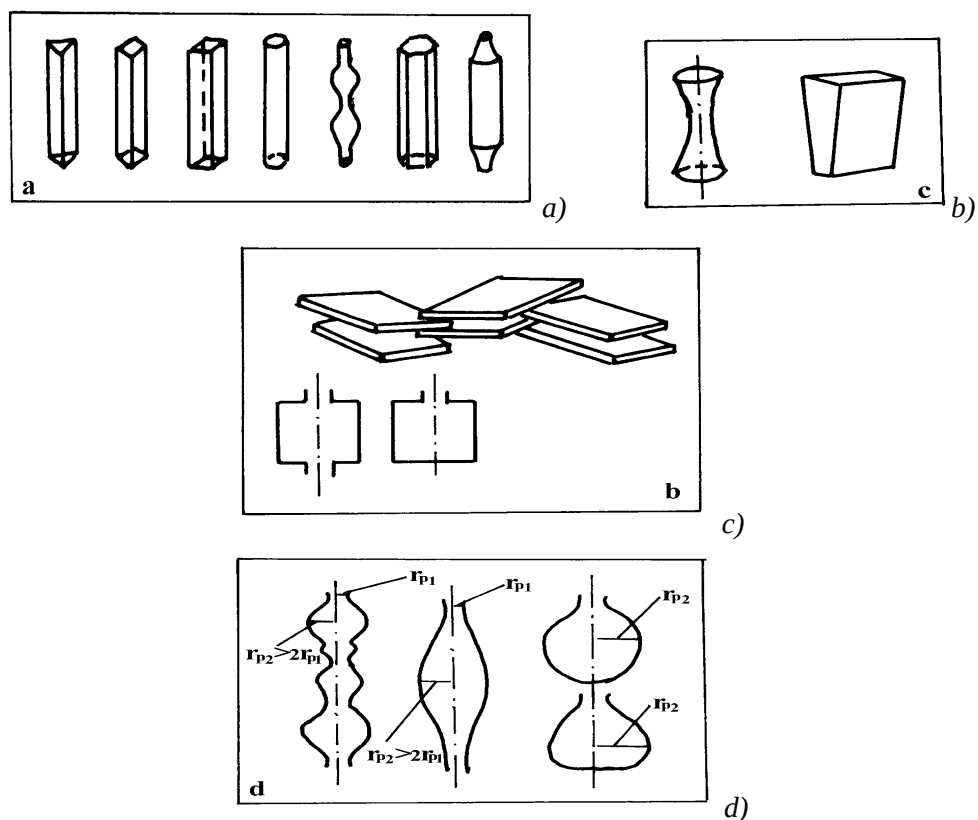


Figura 2.4. Formele geometrice ale porilor corespunzătoare buclelor histerezis

**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 (figura 2.4.a). Secțiunea poate să fie constantă sau cu părți ușor lărgite, a căror rază nu depășește mai mult de două ori raza secțiunilor înguste. Ramurile de adsorbție și desorbție sunt aproape paralele și verticale în domeniul  $x = 0,6$ , ceea ce indică un spectru îngust de pori. Explicarea buclei de tip A se face prin mecanismul *Cohan*.

**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 (*figura 2.4.b*), cu diametrul de peste 600 Å, cu deschideri înguste și scurte (tip călimară), a porilor formați între plăcuțe paralele sau a porilor tip fisuri. *De Boer* a demonstrat că în această situație nu se poate forma un menisc în timpul adsorbției și ca urmare, ramura de adsorbție va fi de *tipul II*, la desorbție existând un menisc cilindric.

**Tipul C** este caracteristic porilor tip pană și cilindrici cu rază variabilă (*figura 2.4.c*). 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".

**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 (*figura 2.4.d*).

**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  $x \sim 0,5$ . Bucla *tip E* se explică foarte bine prin mecanismul propus de *McBain*. 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. De asemenea, *tipul E* caracterizează porii de formă călimară cu rază variabilă (*figura 2.4.d*).

### 2.3.6. Suprafața specifică a porilor

Suprafața specifică a porilor ( $S_p$  - în  $m^2/g$ ) – este o mărime deosebit de importantă în caracterizarea catalizatorilor. Spre deosebire de granule neporoase pentru care suprafața specifică este egală cu suprafața exterioară a granulei, *pentru granule poroase suprafața specifică este dată de suprafața exterioară și de suprafața internă a porilor*. Aceasta din urmă este mult mai

mare în raport cu suprafața exterioară, încât se poate considera că, suprafața specifică a porilor este dată numai de suprafața interioară a acestora.

În cazul catalizatorilor solizi, 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.

În general, 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:

$$S_p = n_m \cdot N \cdot A_m, \quad (m^2/g) \quad (2.13)$$

unde  $A_m$  – suprafața ocupată de molecula de gaz adsorbită în stratul molecular dens;  $N$  – numărul lui Avogadro.

Mărimea  $A_m$  a gazelor adsorbite se găsește pornind de la densitatea lor în stare lichidă sau după datele de adsorbție. În prezent, un gaz larg utilizat pentru determinarea suprafeței specifice este azotul. Deoarece moleculele de azot nu au un moment de cuadrupol constant, apar diferențe între valorile lui  $A_m$  după date de adsorbție și după densitate în starea de condensare.

### 2.3.6.1. Analiza suprafeței specifice totale a catalizatorilor eterogeni

Suprafața specifică totală a porilor ( $S_p$ ) reprezintă suprafața accesibilă structurii poroase, fiind o mărime importantă pentru caracterizarea morfologică a catalizatorilor. Una dintre metodele de determinare a suprafeței specifice totale a catalizatorilor eterogenii, și cea mai des utilizată este metoda de adsorbție fizică a gazelor.

**Scopul lucrării:** *însușirea metodologiei de prelucrare și interpretare a datelor experimentale specifice analizei suprafeței specifice totale a catalizatorilor eterogen, folosind metoda adsorbției fizice.* Folosind datele experimentale se va calcula suprafața specifică totală aplicând metoda izotermei de adsorbție, metoda BET cu rezolvare grafică și metoda BET cu rezolvare prin regresie.

#### Principiul metodei de adsorbție fizică a gazelor pe solide.

Concentrarea spontană a unei substanțe gazoase la suprafața de separație cu un solid poartă denumirea de adsorbție. Având în vedere caracterul spontan al adsorbției, rezultă că variația entalpiei libere în procesul de adsorbție este negativă ( $\Delta G_{ad} < 0$ ).

Deoarece în faza adsorbită, moleculele pierd o parte din gradele de libertate pe care le aveau în faza gazoasă, rezultă că și variația entropiei în procesul de adsorbție este negativă ( $\Delta S_{ad} < 0$ ), condiții în care, în conformitate cu principiul întâi al termodinamicii, rezultă că și efectul termic în procesul de adsorbție este negativ ( $\Delta H_{ad} = \Delta G_{ad} + T \cdot \Delta S_{ad} < 0$ ), adsorbția fiind întotdeauna un proces exoterm.

După natura interacțiunii dintre adsorbat și adsorbant, adsorbția poate fi:

- **adsorbție fizică** – este mijlocită de interacțiuni slabe de tip Van der Waals, care nu conduc la formarea unor legături chimice propriu-zise;

- *adsorbție chimică (chemosorbție)* – este însoțită de interacțiuni chimice și conduce la formarea unor compuși superficiali cu însușiri deosebite de cele ale adsorbatului în starea inițială.

**(a) Adsorbția fizică pe solide neporoase**

Cantitatea de gaz adsorbită fizic de unitatea de masă de solid ( $n$ ), pentru o pereche dată adsorbant - adsorbat, la temperatură constantă, depinde de presiunea de vapori a adsorbatului și de proprietățile de textură ale solidului:

$$n = f(p_v)_{T, s-g} = f(x)_{T, s-g} \quad (2.14)$$

în care:  $p_v$  este presiunea adsorbatului în stare de vapori,  $x = p_v / p_{vs}$  - presiunea adimensională;  $p_{vs}$  - presiunea de vapori la saturație a adsorbatului la temperatura de realizare a adsorbției fizice.

Relația funcțională (2.14) dă ecuațiile izotermelor de adsorbție. Forma izotermelor de adsorbție determinate experimental pentru diferite perechi adsorbant - adsorbat, este foarte variată. *Brunauer, Deming și Teller* deosebesc cinci tipuri principale de izoterme de adsorbție, reprezentate în figura 2.5.

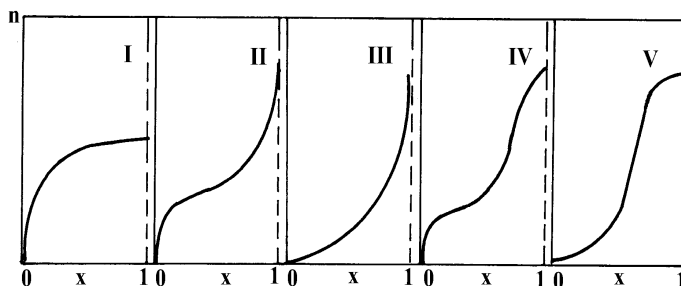


Figura 2.5. Tipuri de izoterme de adsorbție pe solide neporoase

Tipul *I* este caracteristic adsorbției în strat monomolecular, iar tipurile *II*, *III*, *IV* și *V* adsorbției în strat multimolecular, eventual cu o contribuție chiar a fenomenului de condensare. În timp ce izotermele de tip *II* și *III* indică o creștere continuă a adsorbției cu creșterea presiunii adsorbatului, tipurile *IV* și *V* arată că se atinge o valoare maximă a adsorbției care nu poate fi depășită decât la o creștere foarte mare a presiunii adsorbatului.

În practica experimentală, în cazul solidelor neporoase, tipul de izotermă de adsorbție cel mai des întâlnit este tipul *II*. Cantitatea de gaz adsorbit crește cu presiunea adimensională  $x$  ca urmare a faptului că moleculele de gaz se fixează pe suprafața solidului în straturi monomoleculare suprapuse (multistrat). Atunci când  $x \rightarrow 1$ , numărul de straturi adsorbite devine foarte mare, iar la  $x = 1$  are loc condensarea adsorbatului.

Principalele caracteristici ale adsorbției fizice pe solide neporoase pot fi sintetizate în următoarele:

- reversibilitatea izotermei de adsorbție (adică atât la adsorbție, cât și la desorbție, punctele experimentale se dispun pe aceeași curbă; practic pentru solide neporoase se obține o singură izotermă);
- în cazul izotermelor de tip *II*, pentru intervalul  $0,05 < x < 0,35$ , curba este descrisă matematic de **ecuația BET** (Brunauer, Emmett și Teller):

$$n = n_m \frac{C \cdot x}{(1-x)[1+(C-1)x]} \quad (2.15)$$

unde:  $n_m$  este numărul de moli de adsorbat necesari pentru realizarea stratului monomolecular iar  $C$  este constanta de adsorbție, mărime care depinde de căldura de adsorbție în primul strat molecular și de căldura de condensare a adsorbatului. Se poate defini ca raportul dintre forțele de interacțiune solid – gaz și forțele care se exercită între moleculele de gaz în

stratul adsorbit.

- Întrucât raportul  $n_{(x)}/n_m$  reprezintă numărul de straturi adsorbite la o presiune adimensională  $x$ , grosimea  $\delta_{(x)}$  a multistratului adsorbit este dată de relația:

$$\delta_{(x)} = n_{(x)} \frac{\delta_m}{n_m} \quad (2.16)$$

unde cu  $\delta_m$  s-a notat grosimea medie a unui singur strat de molecule adsorbite. Valoarea lui  $\delta_m$  depinde de natura adsorbatului și de modul de împachetare a straturilor adsorbite, ceea ce face ca aceasta să nu fie totdeauna egală cu valoarea diametrului moleculei.

#### *a) Adsorbția fizică pe solide poroase*

În cazul când adsorbantul prezintă o structură poroasă, cantitatea de gaz aflată în stare adsorbită este rezultatul suprapunerii a două fenomene: *adsorbția fizică în multistrat pe pereții porilor și condensarea capilară a adsorbatului în pori.*

Caracteristicile adsorbției fizice pe solide neporoase cu privire la grosimea multistratului și aplicarea *ecuației BET* se aplică și în cazul adsorbției fizice pe solide poroase. În ceea ce privește reversibilitatea izotermei pentru procesele de adsorbție – desorbție, aceasta nu se mai respectă, aceasta prezentând o buclă de histerezis în domeniul porilor intermediari.

Forma cea mai comună a izotermei de adsorbție pe solide cu pori este de tipul IV (figura 2.6).

Urmărind creșterea cantității de gaz adsorbit la mărirea progresivă a presiunii, se pot da următoarele interpretări porțiunilor de curbă marcate:

- *porțiunea AB* corespunde adsorbției pe pereții microporilor, grosimea multistratului crescând odată cu presiunea fără să depășească raza

minimă a porilor solidului;

- *porțiunea BCD* corespunde condensării capilare a adsorbatului - fenomenul are un caracter cumulativ în sensul că pentru o presiune adimensională  $x$  situată în intervalul  $BD$ , toți porii cu raza mai mică decât  $r_{(x)}$ , dată de relația lui Kelvin pentru adsorbție, sunt complet umpluți cu fluid, în timp ce porii cu raza mai mare decât  $r_{(x)}$  au pe pereți numai un multistrat adsorbit;

- *porțiunea DEF* corespunde terminării adsorbției în multistrat și condensării capilare în macropori, precum și adsorbției pe suprafața exterioară a granulei ca urmare a apropierei presiunii adsorbatului de valoarea de saturație. Dacă se procedează la desorbție, în porțiunile  $DEF$  și  $AB$  izoterma este reversibilă, pe când în intervalul  $BD$  devine ireversibilă, desorbția realizându-se la o presiune mai mică decât adsorbția cu formarea unei bucle de histerezis.

Explicația buclei de histerezis, a faptului că desorbția se realizează la presiuni mai mici decât adsorbția, se face în diferite moduri dintre care se disting ipotezele *Cohan* și *McBain*.

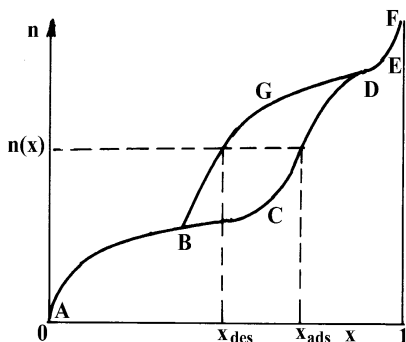


Figura 2.6. Forma izotermei de adsorbție pentru solide poroase

**Ipoteza Cohan** explică bucla de histerezis pe baza formei diferite a meniscului după care se realizează adsorbția, respectiv desorbția. La adsorbție meniscul este inelar (figura 2.7) și ecuația *Kelvin* are forma:

$$\ln\left(\frac{p_v}{p_{vs}}\right)_{ads} = \ln(x_{ads}) = -\frac{\sigma \cdot V_m}{r_p \cdot RT} \quad (2.17)$$

în timp ce la desorbție meniscul este emisferic și ecuația *Kelvin* se scrie de forma:

$$\ln\left(\frac{p_v}{p_{vs}}\right)_{des} = \ln(x_{des}) = -\frac{2\sigma \cdot V_m}{r_p \cdot RT} \quad (2.18)$$

Dacă se compară relațiile (18) și (19), pentru aceeași rază a porilor se obține:

$$-\frac{\sigma \cdot V_m}{r_p \cdot RT} = \ln(x_{ads}) = \frac{1}{2} \ln(x_{des})$$

$$x_{des} = (x_{ads})^2 \quad (2.19)$$

Deoarece  $x < 1$ , rezultă că  $x_{des} < x_{ads}$ , deci desorbția se realizează la presiuni mai mici decât adsorbția.

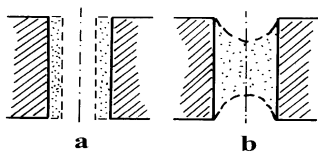


Figura 2.7. Ipoteza Cohan pentru explicarea buclei de histerezis: a) menisc inelar la adsorbție; b) menisc emisferic la desorbție

**Ipoteza McBain** își fundamentează explicația pe faptul că buclele de histerezis sunt determinate de forma porilor, care nu sunt capilare drepte ci au formă de călimară sau de sferoid (figura 2.8).



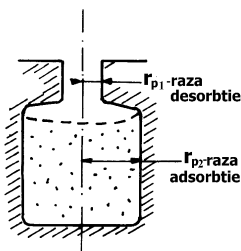


Figura 2.8. Ipoteza McBain pentru explicarea buclei de histerezis

În acest caz, atât adsorbția, cât și desorbția au loc după un menisc emisferic; desorbția are loc la presiunea corespunzătoare razei gâtului porului ( $r_{p1}$ ), în timp ce condensarea ce însoțește adsorbția are loc la presiunea corespunzătoare razei corpului porului ( $r_{p2}$ ):

$$-\frac{2\sigma \cdot V_m}{RT} = r_{p2} \cdot \ln(x_{ads}) = r_{p1} \cdot \ln(x_{des}) \quad (2.20)$$

$$(x_{ads})^{r_{p2}} = (x_{des})^{r_{p1}}$$

Deoarece  $r_{p2} > r_{p1}$  iar  $x < 1$ , rezultă că  $x_{des} < x_{ads}$ , deci desorbția se realizează la o presiune mai mică decât adsorbția.

**Principiul de lucru.** Aparatura folosită în scopul determinării izotermelor de adsorbție poate folosi metoda gravimetrică sau volumetrică de măsurare a cantității de gaz adsorbită, poate folosi metoda statică (BET) sau metoda dinamică bazată pe cromatografie sau conductibilitate electrică pentru realizarea experimentului.

În figura 2.9 se prezintă schema de principiu a unei instalații volumetrice statice clasice, folosită pentru trasarea izotermelor de adsorbție – desorbție a azotului la temperatura azotului lichid ( $-196^\circ\text{C}$ ).

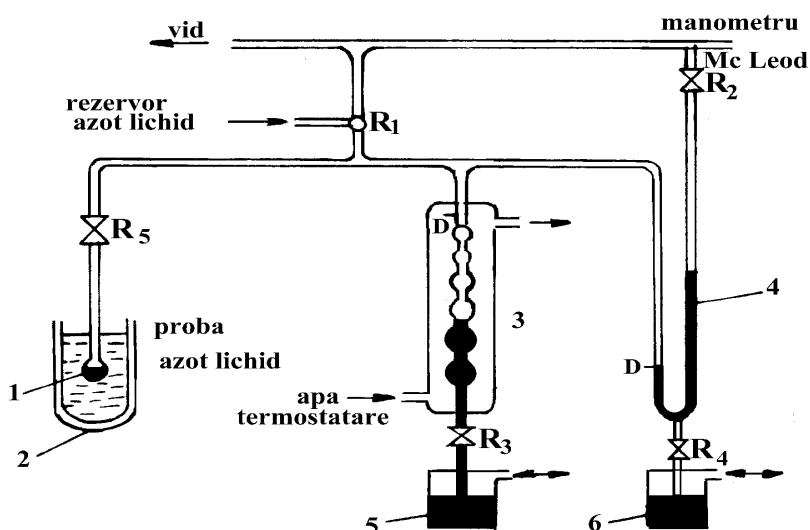


Figura 2.9. Schema de principiu a unei instalații volumetrice pentru studii de adsorbție:

1 - fiola cu probă; 2 - vas Dewar pentru termostatare;  
 3 - biuretă măsurare volum azot; 4 - manometru cu mercur cu punct zero fix; 5,6 - rezervoare mercur cu ștuțuri pentru vidare, respectiv admisie aer comprimat;  $R_1$  - robinet cu două căi;  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  - robinete cu o cale.

Instalația trebuie să permită degazarea probei în vederea îndepărtării umidității și a gazelor adsorbite. Degazarea se face prin legarea probei la vid prin intermediul robinetelor  $R_1$  și  $R_5$ , concomitent cu încălzirea cu ajutorul unui cuptor așezat în locul vasului Dewar la temperaturi între 100 și 400 °C. Determinarea izotermei de adsorbție se face prin alegerea presiunii inițiale a azotului astfel încât să se obțină cel puțin 3 puncte pentru  $x$  cuprins între 0,05 și 0,35.

Cu robinetul  $R_5$  închis se admite azot în sistem, se aduce manometrul

la zero. Se deschide apoi robinetul  $R_5$  și se așteaptă stabilirea echilibrului de adsorbție timp de 10 – 20 minute după care se citește presiunea  $P_i$  și volumul de azot adsorbit  $(V_{ads})_i$ . Se închide robinetul  $R_5$ , se introduce din nou azot corespunzător presiunii  $P_{i+1}$ , se deschide  $R_5$  și se citește  $P_{i+1}$  și  $(V_{ads})_{i+1}$ . Acest procedeu se repetă până când  $P$  nu mai crește.

Numărul de moli de azot adsorbit se calculează pe baza bilanțului acestuia în cele două situații; robinetul  $R_5$  închis și deschis:

$$(n_{ads})_i = \frac{(V_{ads})_i}{V_m \cdot m_C}, \text{ (moli/g.catalizator)} \quad (2.21)$$

Erorile ce pot apare sunt legate de calibrarea instalației și de perechea adsorbant-adsorbant. Dacă proba are o suprafață mică este necesar să se folosească ca adsorbant gaze cu presiune de vapori scăzută la temperatura de lucru (ex. *Kripton*). Pentru trasarea curbei de desorbție, se extrag volume de azot din sistem și se obțin în felul acesta punctele izotermei

În figura 2.10 se prezintă spre exemplificare o instalație care se poate utilizata pentru determinarea suprafeței specifice a catalizatorilor eterogeni.



Figura 2.10. Instalație pentru studii de adsorbție pe materiale poroase:

(<http://www.quantachrome.com/gassorption/monosorb.html>)

**Prelucrarea și interpretarea datelor experimentale.** Dintre metodele de măsurare a suprafeței specifice totale, cele mai folosite sunt metodele de adsorbție fizică de gaze. Toate pornesc de la determinarea cantității de gaz adsorbită în strat molecular,  $n_m$  (mol/g). Dacă această cantitate este cunoscută, atunci evident suprafața specifică poate fi calculată cu relația:

$$S_p = n_m \cdot N \cdot A_m, \text{ în m}^2/\text{g} \quad (2.22)$$

în care:  $A_m$  este suprafața ocupată de molecula de gaz adsorbită în stratul molecular dens, iar  $N$  este numărul lui Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23}$  molec/mol).

Mărimea  $A_m$  a gazelor adsorbite se găsește pornind de la densitatea lor în stare lichidă sau după datele de adsorbție. În prezent, un gaz larg utilizat pentru determinarea suprafeței specifice este azotul.

Deoarece moleculele de azot nu au un moment de cuadrupol constant, apar diferențe între valorile lui  $A_m$  după date de adsorbție și după densitate în starea de condensare. Valoarea acceptată pentru suprafața ocupată de molecula de gaz adsorbită în stratul molecular dens este  $A_m = 16,2 \text{ Å}^2/\text{molec}$  ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ).

Determinarea cantității de gaz adsorbită în strat monomolecular ( $n_m$ ) se poate face pe baza izotermei de adsorbție sau folosind ecuații care descriu curbele de adsorbție (cum este *ecuația BET*).

**Determinarea suprafeței specifice totale prin metoda izotermei de adsorbție.** Această metodă presupune ridicarea aproape completă a curbei de adsorbție și determinarea pe aceasta a punctului care corespunde acoperirii monomoleculare a întregii suprafețe a adsorbantului, așa-numitul punct **B** reprezentat în figura 2.11. Punctul **B** corespunde începutului porțiunii liniare a izotermei de adsorbție, tangenta la curba de adsorbție în acest punct determinând pe ordonată mărimea  $n_m$ .

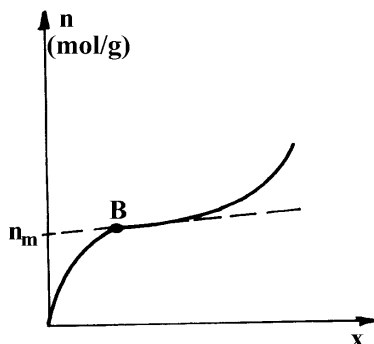


Figura 2.11. Determinarea mărimii  $n_m$  pe baza izotermei de adsorbție

**Determinarea suprafeței specifice totale prin metoda BET.** Metoda **BET** folosește ecuația stabilită de Brunauer, Emmett și Teller pentru adsorbția fizică în multistrat. Una dintre premisele cele mai importante constă în faptul că straturile sunt clădite unul peste celălalt. Volumul de experiențe este mult redus (minimum trei) și situate în intervalul  $0,05 < x < 0,35$ , domeniul de aplicare a ecuației **BET**.

Pentru utilizare, ecuația **BET** trebuie liniarizată în raport cu necunoscutele  $n_m$  și  $C$ :

$$\frac{n(1-x)}{x} = \frac{C \cdot n_m}{1 + (C-1)x} \quad (2.23)$$

de unde rezultă:

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{C \cdot n_m} + \frac{C-1}{C \cdot n_m} x \quad (2.24)$$

Ecuația (2.24) este ecuația unei drepte cu tăietură la ordonată, ( $Y = A + B \cdot X$ ). Rezolvarea ei se poate face grafic sau aplicând metoda regresiei liniare simple.

Datele experimentale sunt prelucrate în coordonatele specifice ecuației

(2.24) și sunt trasate grafic (figura 2.12).

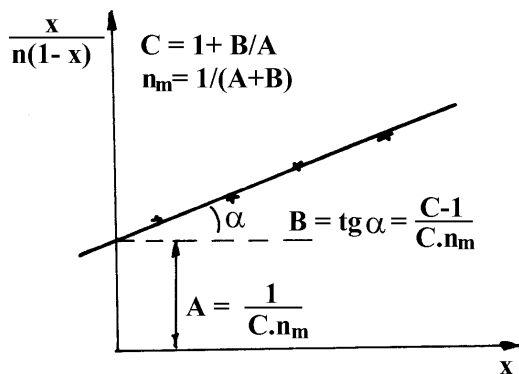


Figura 2.12. Determinarea mărimii  $n_m$  din ecuația BET pe baza rezolvării grafice.

Tabelul 2.1. Prelucrarea datelor experimentale pentru rezolvarea grafică a metodei BET în vederea determinării suprafeței specifice totale a catalizatorilor

| Nr. crt. | $p_v$ (mmHg) | $V_{ads}$ (cm <sup>3</sup> ),<br>la 0°C și 1 atm | $n_i$ (moli/g) | $x_i = p_v / p_{vs}$ | $y_i = \frac{x}{n(1-x)}$ |
|----------|--------------|--------------------------------------------------|----------------|----------------------|--------------------------|
| 1        |              |                                                  |                |                      |                          |
| ...      |              |                                                  |                |                      |                          |
| m        |              |                                                  |                |                      |                          |

Rezolvare grafică a ecuației BET presupune trasarea dependenței

$\frac{x}{n(1-x)} = f(x)$ , unde tăietura corespunde valorii lui  $A$  iar panta valorii lui

$B$ . Cu aceste valori se poate calcula cantitatea de gaz adsorbită în strat monomolecular:

$$n_m = \frac{1}{A+B} \quad (2.25)$$

În tabelul 2.1 se prezintă datele experimentale și cu cele calculate utilizate pentru calculul suprafeței specifice totale a catalizatorilor prin rezolvarea grafică a metodei BET.

**Rezolvare prin regresie a ecuației BET** se bazează pe condiția ca suma pătratelor abaterilor dintre valorile experimentale și cele calculate cu ecuația de corelare să fie minime:

$$\min_{A,B} S = \min_{A,B} \sum_{i=1}^m (y_i - Y_i)^2 = \min_{A,B} \sum_{i=1}^m (y_i - A - B \cdot x_i)^2 \quad (2.26)$$

în care:  $y_i = \frac{x}{n(1-x)}$  se calculează pe baza valorilor experimentale ( $x_i$  și

$n_i$ ),  $m$  este numărul total de experiențe,  $Y_i$  – valorile calculate cu ecuația de regresie,  $A$  și  $B$  – constante în ecuația de regresie cu semnificația din figura 2.12.

Condiția de minim presupune ca derivatele de ordinul întâi în raport cu mărimile  $A$  și  $B$  să se anuleze:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial A} &= -2 \cdot \sum_{i=1}^m (y_i - A - B \cdot x_i) = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial B} &= -2 \cdot \sum_{i=1}^m x_i (y_i - A - B \cdot x_i) = 0 \end{aligned} \quad (2.27)$$

de unde rezultă:

$$\begin{aligned} m \cdot A + B \cdot \sum x_i &= \sum y_i \\ A \cdot \sum x_i + B \cdot \sum x_i^2 &= \sum x_i y_i \end{aligned} \quad (2.28)$$

Rezolvând sistemul (29) se obțin relațiile de calcul pentru constantele  $A$ ,  $B$  și  $C$ :

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{\sum y_i \cdot \sum x_i^2 - \sum x_i \cdot \sum x_i y_i}{m \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \\
 B &= \frac{m \cdot \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{m \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \\
 C &= 1 + \frac{B}{A} = 1 + \frac{m \cdot \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{\sum x_i^2 \cdot \sum y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i y_i}
 \end{aligned}
 \tag{2.29}$$

Respectiv, relația de calcul a număr de moli de gaz adsorbiți în strat monomolecular:

$$n_m = \frac{1}{A+B} = \frac{m \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}{\sum y_i (\sum x_i^2 - \sum x_i) + \sum x_i y_i (m - \sum x_i)}$$

Datele experimentale și datele calculate necesare pentru rezolvarea ecuației BET prin metoda regresiei liniare sunt prezentate în tabelul 2.2.

*Tabelul 2.2. Prelucrarea datelor experimentale pentru rezolvarea ecuației BET prin regresie liniară în vederea determinării suprafeței specifice totale a catalizatorilor*

| Date experimentale |       |                | Date calculate           |           |                 |
|--------------------|-------|----------------|--------------------------|-----------|-----------------|
| Nr. exp.           | $x_i$ | $n_i$ (moli/g) | $y_i = \frac{x}{n(1-x)}$ | $(x_i)^2$ | $x_i \cdot y_i$ |
| 1                  |       |                |                          |           |                 |
| ...m               |       |                |                          |           |                 |

**Aplicația practică** va consta în prelucrarea la calculator și a unor date experimentale obținute pentru adsorbția fizică pe catalizatori industriali mezoporoși. Se va determina suprafața specifică a acestora prin metoda izotermei de adsorbție azotului și prin metoda BET.



### 2.3.7. 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.

Folosirea chemosorbției pentru măsurarea suprafeței specifice active necesită cunoașterea **numărului stoichiometric** ( $X_m$ ), adică a numărului de atomi superficiali de metal asociați fiecărei molecule adsorbite. Pentru hidrogen  $X_m = 2$ , deoarece moleculele de hidrogen disociază la adsorbție. Oxidul de carbon se poate adsorbi fie în formă liniară când acoperă un atom de metal ( $X_m = 1$ ), fie în punte acoperind doi atomi de metal ( $X_m = 2$ ). De asemenea, este necesară cunoașterea numărului de atomi de metal pe unitatea de suprafață ( $n_s$ ) și a ariei unității de suprafață a rețelei cristalografice ( $A_{us}$ ). În cazul suprafețelor cristaline, valorile pentru  $n_s$  și  $A_{us}$  se pot obține din cristalografia sistemului de cristalizare. Notând cu  $n_{ch}$  numărul de molecule de gaz chemosorbite, suprafața specifică activă se poate calcula cu relația:

$$S_{pa} = \frac{n_{ch} \cdot X_m \cdot A_{us}}{n_s}, \quad (m^2/g) \quad (2.31)$$

Factorii cei mai importanți care influențează chemosorbția pe metale sunt: prezența impurităților în suprafața de adsorbție, eterogeneitatea suprafeței de adsorbție, refacerea suprafeței în timpul adsorbției,

încorporarea sau dizolvarea de adsorbat, efectul mărimii particulei de metal, prezența suportului.

Aplicarea chemosorbției hidrogenului este limitată de dizolvarea acestuia în multe metale sau de formarea de hidruri. Aceasta face ca hidrogenul să fie folosit, în special, la studiul catalizatorilor pe bază de platină și nichel depuși pe suport. Chemosorbția oxigenului la presiune joasă poate fi folosită pentru paladiu și argint, în timp ce chemosorbția oxidului de carbon este indicată pentru paladiu și catalizatorul pe bază de fier pentru sinteza amoniacului. Dacă suportul prezintă o adsorbție intrinsecă ridicată, atunci se cercetează adsorbția pe acesta și se face corecția corespunzătoare.

Suprafața specifică activă este o caracteristică generală în sensul că se consideră toți atomii constituenți ai acesteia echivalenți din punct de vedere a proprietăților catalitice. Realitatea este mult mai complexă, atomii suprafeței având activități diferite datorită indicelui de coordinare diferit, după cum sunt situați în vârful, pe muchii sau pe diferite planuri ale cristalitelor. Suprafața specifică activă, alături de metode specifice, poate servi la aprecierea gradului de dispersie a componentului activ catalitic.

### **2.3.8. Distribuția porilor cu raza**

Forma geometrică a porilor, precum și distribuția lor spațială și dimensională, joacă un rol important în comportarea catalizatorilor. Din punct de vedere al proceselor catalitice, granula trebuie să prezinte pori cu un diametru care să limiteze influența transferului prin pori și să faciliteze desfășurarea procesului.

#### **2.3.8.1. Spectre de porozitate**

În realitate, textura granulelor se obține cu o distribuție a mărimii porilor (**spectre de porozitate**) și se caracterizează prin curbe caracteristice

(figurile 2.13 – 2.15).

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

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

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

– **Poligonul de frecvență**, constă din fragmente de dreaptă, apărând în ansamblu ca o linie frântă și se obține proiectând frecvența necumulată corespunzătoare claselor de porozitate pe mijlocul intervalelor dimensionale. Punctele obținute se unesc prin linii drepte. Poligoanele de frecvență exprimă mai corect continuitatea spectrelor de porozitate, pe când histograma creează impresia că fiecare clasă de pori reprezintă o entitate separată.

Considerând că porii sunt cilindrici, **raza medie** ( $\bar{r}_p$ ) – mărime considerată ca reflectând indirect distribuția porilor cu raza - se poate calcula din volumul specific al porilor și suprafața specifică a acestora:

$$\frac{V_p}{S_p} = \frac{\varepsilon_g}{\rho_a \cdot S_p} = \frac{\pi \cdot \bar{r}_p^2 \cdot L_p}{2\pi \cdot \bar{r}_p \cdot L_p} = \frac{\bar{r}_p}{2} \quad (2.32)$$

de unde se obține:

$$\bar{r}_p = \frac{2V_p}{S_p} = \frac{2\varepsilon_g}{S_p \cdot \rho_a}, (\text{\AA}) \quad (2.33)$$

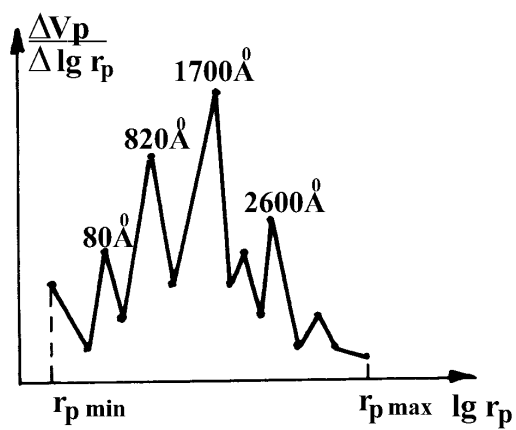


Figura 2.13. Curba diferențială

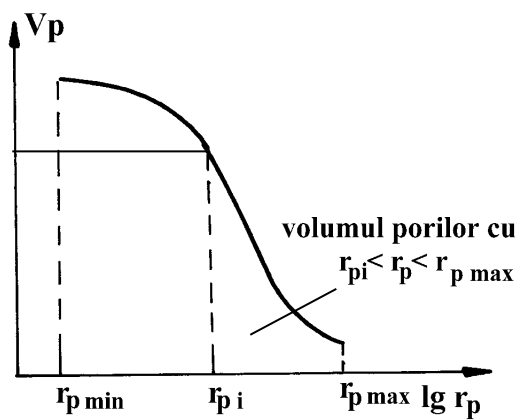
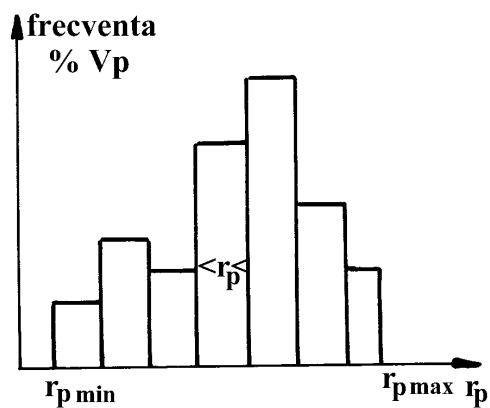
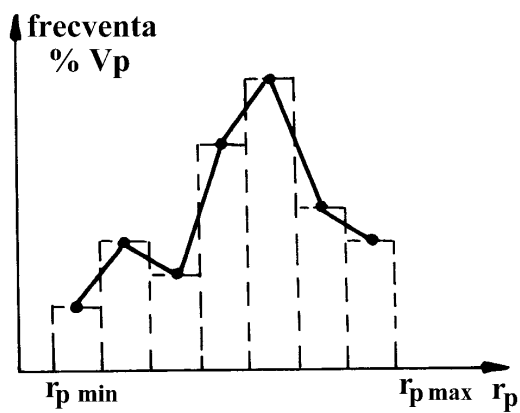


Figura 2.14. Curba integrală

*Figura 2.14. Histograma**Figura 2.15. Poligonul de frecvență*

În general, pentru pori având alte forme geometrice, relația (2.33) se scrie de forma:

$$- \bar{r}_p = f \frac{V_p}{S_p} = f \frac{\varepsilon_p}{S_p \cdot \rho_a}, (\text{\AA}) \quad (2.34)$$

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

#### 2.3.7.2. Analiza distribuției porilor cu raza

Metodele cunoscute pentru determinarea distribuției porilor în funcție de dimensiuni sunt: microscopia electronică, difracția cu raze X la unghiuri mici, evaluarea distribuției din date de adsorbție fizică și metoda penetrației mercurului. Dintre acestea, **metoda penetrației mercurului** permite investigarea distribuției porilor în funcție de dimensiuni pentru pori cu raza cuprinsă între 15 și 75000 Å.

**Scopul lucrării:** însușirea metodologiei de prelucrare și interpretare a datelor experimentale specifice analizei distribuției porilor cu raza pentru un catalizator eterogen industrial, folosind metoda penetrației mercurului.

**Principiul metodei penetrației mercurului.** Metoda penetrației mercurului se pretează pentru determinarea volumului porilor și a distribuției porilor cu raza. Permite însă și determinarea suprafeței specifice pe baza relației dintre volumul porilor și suprafața specifică.

Suprafața specifică obținută din datele experimentale privind distribuția porilor cu raza este cunoscută sub denumirea de *suprafața specifică cumulată* și prezintă valori mai mari decât suprafața specifică după metoda adsorbției. Aceasta se datorează erorilor introduse de modelul de structură poroasă, considerat de obicei cu pori cilindrici. Pentru valori exacte, suprafața specifică se determină prin măsurători de adsorbție, pentru

studii comparative ale aceluiași catalizator se poate folosi și suprafața specifică cumulată sau se determină factorul geometric  $f$  pentru o corelație corectă între volumul porilor ( $V_p$ ) și suprafața specifică ( $S_p$ ).

Metoda porozimetriei cu mercur introduce erori semnificative în cazul structurilor poroase cu pori tip călimară sau pori interconectați. Pentru aceste structuri poroase, rezultate bune se obțin folosind metoda adsorbției după curba de adsorbție.

Principiul metodei penetrației mercurului constă în introducerea sub presiune a mercurului în interiorul structurii poroase (se poate utiliza orice lichid care nu udă materialul studiat și care prezintă o compresibilitate redusă). Cu cât diametrul porilor scade cu atât presiunea aplicată mercurului trebuie să fie mai mare. Egalitatea dintre rezistența la penetrație ( $F_1$ ) și forța necesară pentru a umple cu mercur un por cilindric de rază  $r_p$ , ( $F_2$ ), permite deducerea relației pentru calculul razei porilor plini cu mercur la presiunea ( $P$ ) aplicată acestuia:

$$\begin{aligned} F_1 &= 2\pi \cdot r_p \cdot \sigma \cdot \cos(\theta) \\ F_2 &= \pi \cdot r_p^2 \cdot P \end{aligned} \quad (2.35)$$

în care:  $\sigma$  - este tensiunea superficială a mercurului,  $P$  - presiunea absolută aplicată mercurului iar  $\theta$  - unghiul de contact dintre mercur și solid, care pentru majoritatea solidelor este cuprins între 135 și 142°. Considerând că  $\sigma$  și  $\theta$  nu se modifică cu presiunea, în calcule se pot considera valorile  $\theta = 140^\circ$  și  $\sigma = 480 \text{ dyn/cm}^2$ , ceea ce conduce la erori în limita admisibilă, sub 1,5 %.

Egalând cele două forțe se obține relația care leagă raza porului de presiunea aplicată mercurului, relație care stă la baza determinării distribuției porilor după dimensiuni folosind metoda penetrației mercurului:

$$r_p = \frac{2\sigma \cdot \cos(\theta)}{P} = \frac{75000}{P_{ef} + 1} \text{ (în Å)} \quad (2.36)$$

Conform relației (12), la presiunea atmosferică, mercurul umple porii cu raza mai mare de 75000 Å.

**Principiul de lucru.** Porozimetrul cu mercur (figura 2.16) este format din trei circuite: circuitul pentru amplificarea presiunii, circuitul pentru măsurarea și înregistrarea nivelului mercurului în capilară și circuitul pentru măsurarea și înregistrarea presiunii efective aplicate mercurului.



Figura 2.16. Porozimetrul cu mercur  
(<http://www.porexpert.com/Porosimetry.html>)

Problema esențială experimentală constă în măsurarea variațiilor mici de volum la diferite presiuni a unei mase oarecare de mercur în care se află imersată proba de catalizator. Greutatea probei de catalizator variază între 1 și 20 g.



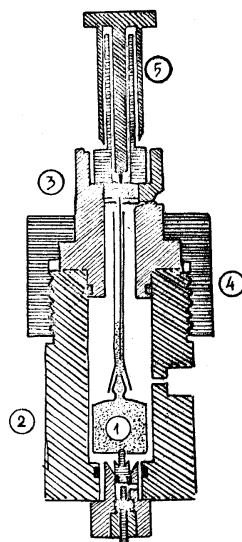
Variațiile de volum sunt măsurate electric într-un dilatometru de sticlă (figura 2.17). Dilatometrul se compune dintr-un dispozitiv care permite înregistrarea înălțimii mercurului într-un capilar, cu ajutorul unui fir de platină rezistiv, care formează o ramură a unei punți și care este plasat în interiorul capilareii.

Capilara este calibrată în volume ( $\text{cm}^3/\Omega$ ). Proba plasată în dilatometru este inițial vidată la un vid cât mai înaintat (minimum  $10^{-2}$  torr) într-un interval de timp care variază de la probă la probă.

Se întrerupe apoi vidul și cu ajutorul unui dispozitiv cu ventile cu ac se permite intrarea directă a mercurului în dilatometru. Mercurul este supus apoi la presiuni de până la 4000 at. Pe măsură ce presiunea crește se efectuează măsurători de rezistență electrică. Aceste măsurări se fac automat și se înregistrează pe o diagramă.

Figura. 2.17. Schema  
dilatometrului

- 1 – dilatometru;
- 2 – autoclavă;
- 3 – capul autoclavei;
- 4 – spațiu de fixare;
- 5 – tija de contact.



*Date experimentale* furnizate de experiment sunt nivelul mercurului în capilară ( $H_C$  – în mm) și presiunea efectivă ( $P_{ef}$  – în at). Pentru calculul distribuției porilor trebuie să se țină seama de compresibilitatea mercurului ( $H_{Hg}$ ) care se accentuează la creșterea presiunii. În aceste condiții, nivelul real, de penetrație în structura poroasă, al mercurului în capilară este:

$$H_p = H_C - H_{Hg} \quad (2.38)$$

Proba de catalizator ( $m_C$  – în grame), se introduce într-un dilatometru prevăzut cu o capilară de secțiune constantă ( $A_C$  – în  $cm^2$ ), care permite înregistrarea nivelului mercurului în aceasta ( $H_C$ , în mm). Proba este inițial vidată la un vid cât mai înaintat (min.  $10^{-2}$  mmHg), după care se permite intrarea mercurului în dilatometru. Apoi, în mod treptat, mercurul este supus la presiuni de până la 4000 atm.

Pe măsură ce presiunea crește se efectuează măsurători și se înregistrează  $H_C$  și  $P_{ef}$ . Volumul porilor plini cu mercur la o anumită presiune aplicată mercurului se calculează cu relația:

$$V_p = \frac{A_C \cdot H_p}{m_C} \text{ (în } cm^3/g) \quad (2.39)$$

*Prelucrarea și interpretarea datelor experimentale* se finalizează cu obținerea curbelor caracteristice distribuției porilor cu raza conform cu metodica redată în tabelul 2.3. Histograma și poligonul de frecvență se vor trasa pentru intervalele stabilite pentru raza porilor.

*Aplicație practică.* Analiza curbelor de distribuție a porilor cu raza și interpretarea datelor experimentale obținute prin metoda penetrației mercurului în cazul unor granulele de catalizator comercial. Se vor folosi date experimentale obținute pentru catalizatorul industrial bază de pentaoxid de vanadiu utilizat pentru oxidarea catalitică a dioxidului de sulf. Se vor

utiliza datele experimentale livrate de la un laborator de analiză sub formă de tabele de valori (tabelul 2.3) și se vor prelucra la calculator.

*Tabelul 2.3. Interpretarea rezultatelor experimentale pentru trasarea curbelor de distribuție a porilor cu raza*

| Mărimi                               | Valori obținute |                                                       |                                                                                                               |                                                       |
|--------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
|                                      | 0               | 1                                                     | i                                                                                                             | n                                                     |
| <b>Mărimi experimentale</b>          |                 |                                                       |                                                                                                               |                                                       |
| <b>P<sub>ef</sub> (at)</b>           | <b>0</b>        | <b>P<sub>1</sub></b>                                  | <b>P<sub>i</sub></b>                                                                                          | <b>P<sub>n</sub></b>                                  |
| <b>H<sub>T</sub> (mm)</b>            | <b>0</b>        | H <sub>T</sub> <sup>1</sup>                           | H <sub>T</sub> <sup>i</sup>                                                                                   | H <sub>T</sub> <sup>n</sup>                           |
| <b>H<sub>Hg</sub> (mm)</b>           | <b>0</b>        | H <sub>Hg</sub> <sup>1</sup>                          | H <sub>Hg</sub> <sup>i</sup>                                                                                  | H <sub>Hg</sub> <sup>n</sup>                          |
| <b>Mărimi calculate</b>              |                 |                                                       |                                                                                                               |                                                       |
| H <sub>p</sub> (mm)                  | 0               | H <sub>p</sub> <sup>1</sup>                           | H <sub>p</sub> <sup>i</sup> = H <sub>T</sub> <sup>i</sup> - H <sub>Hg</sub> <sup>i</sup>                      | H <sub>p</sub> <sup>n</sup>                           |
| r <sub>p</sub> (Å)                   | 75000           | r <sub>p</sub> <sup>1</sup>                           | $r_p^i = \frac{75000}{P_i + 1}$                                                                               | r <sub>p</sub> <sup>n</sup>                           |
| V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)  | -               | V <sub>p</sub> <sup>1</sup>                           | $V_p^i = \frac{A_C \cdot H_p}{m_C}$                                                                           | V <sub>p</sub> = V <sub>p</sub> <sup>n</sup>          |
| lg (r <sub>p</sub> )                 | -               | lg(r <sub>p</sub> <sup>1</sup> )                      | lg(r <sub>p</sub> <sup>i</sup> )                                                                              | lg(r <sub>p</sub> <sup>n</sup> )                      |
| $\frac{\Delta V_p}{\Delta \lg(r_p)}$ | -               | $\left[ \frac{\Delta V_p}{\Delta \lg(r_p)} \right]_1$ | $\left[ \frac{\Delta V_p}{\Delta \lg(r_p)} \right]_i = \frac{V_p^i - V_p^{i-1}}{\lg(r_p^{i-1}) - \lg(r_p^i)}$ | $\left[ \frac{\Delta V_p}{\Delta \lg(r_p)} \right]_n$ |
| Frecvența (%)                        | -               | F <sup>1</sup>                                        | $F^i = \frac{V_p^i - V_p^{i-1}}{V_p} \cdot 100$                                                               | F <sup>n</sup>                                        |

### 2.3.9. Starea de dispersie a componentului activ catalitic

Starea de dispersie a componentului activ catalitic se apreciază prin distribuția cristalitelor după mărime, prin forma acestora și prin uniformitatea dispersiei în volumul granulei. Caracteristicile dispersiei sunt influențate de natura suprafeței suportului și de metoda de obținere a catalizatorului. Natura suportului poate influența atât gradul de dispersie cât și planurile cristalografice predominant expuse de cristalite. De asemenea, caracteristicile dispersiei sunt influențate de prezența promotorilor sau a impurităților.

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. Pentru aprecierea dispersiei se poate folosi și microsonda electronică.

Caracteristicile dispersiei au o influență deosebită asupra activității catalitice. De aceea, elaborarea formulelor catalitice necesită cercetări pentru stabilirea mărimii optime a cristalitelor, a condițiilor pentru o distribuție cât mai uniformă a acestora după dimensiuni, precum și pentru o dispersie în tot volumul structurii poroase.

Folosind **datele de chemosorbție**, diametrul cristalitelor ( $d_{cr}$  - în Å) se poate calcula ca valoare medie aplicând relația diametrului echivalent:

$$d_{cr} = 6 \cdot \frac{\text{volumul cristalitelor}}{\text{suprafata activa}} = 6 \cdot \frac{\frac{m_c \cdot \bar{x}_{CA}}{\rho_{CA}}}{m_c \cdot S_{pa}} = 6 \cdot \frac{\bar{x}_{CA}}{S_{pa} \cdot \rho_{CA}} \quad (2.40)$$

unde:  $\bar{x}_{CA}$  – reprezintă fracția de masă a componentului activ,  $S_{pa}$  – suprafața specifică activă iar  $\rho_{CA}$  – densitatea componentului activ catalitic.

Determinarea diametrului cristalitelor folosind **difracția cu raze X** se bazează pe relația lui *Scherrer*:

$$d_{cr} = \frac{k \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta} \quad (2.41)$$

unde:  $b$  – reprezintă lățimea la jumătatea înălțimii picului de difracție,  $k$  – o constantă a cărei valoare este apropiată de unitate iar  $\lambda$  – lungimea de undă a radiației X incidente. Această metodă se aplică bine când cristalitele au dimensiunile cuprinse între 30 și 1000 Å.

Examinarea folosind **microscopia electronică** este limitată de dificultățile legate de prepararea eșantioanelor și de interpretarea imaginilor. Tehnica prezintă însă avantajul redării imaginii reale și a posibilității de stabilire a repartiției cristalitelor după dimensiuni. Convenabil aplicată această tehnică conduce la rezultate comparabile cu cele obținute prin chemosorbție sau difracția cu raze X.

### 2.3.10. Factorul de tortuozitate ( $\tau$ )

Factorul de tortuozitate permite aprecierea lungimii și configurației traseului porilor în granula de catalizator prin includerea tuturor deviațiilor dintre modelul de structură poroasă și structura poroasă reală a granulei. Factorul de tortuozitate se definește prin relația:

$$\tau = D \cdot \frac{\varepsilon_g}{D_{ef}} \quad (2.42)$$

în care:  $D_{ef}$  – reprezintă coeficientul efectiv de difuziune în granula poroasă;  $\varepsilon_g$  – porozitatea granulei;  $D$  – coeficientul normal de difuziune moleculară.

### 2.3.11. Modelele structurii poroase

Structura poroasă a granulelor este deosebit de complexă din punct de vedere geometric și din acest motiv, pentru o abordare teoretică a caracteristicilor și proprietăților structurii poroase, pentru modelarea cinetică a proceselor catalitice este necesară elaborarea de modele ale structurii

poroase. Punctul de plecare îl constituie ipoteza că *geometria complexă a porilor poate fi reprezentată printr-un model simplu, obișnuit un aranjament de capilare cilindrice de raze uniforme sau diferite, orientate sau dispuse întâmplător.*

Clasificarea structurii poroase se poate realiza după următoarele două criterii:

a) după izotropia structurii:

- structură uniformă și structură neuniformă;
- structură orientată și structură întâmplătoare.

b) după caracterul distribuției mărimii porilor:

- structură monodispersă – se formează atunci când granula de catalizator se obține din particule neporoase, porii reprezentând golurile dintre acestea;
- structură bidispersă (sau micro–macro) – se obține atunci când granula este formată din microgranule poroase.

În general, se consideră că structura poroasă a microgranulelor formează microporii, iar golurile dintre microgranule macroporii.

În marea lor majoritate, modelele propuse pentru structura poroasă a granulelor de catalizator sunt bazate pe teorii ale difuziunii și curgerii prin capilare. Dintre acestea, în practica modelării proceselor catalitice prezintă importanță următoarele modele ale structurii poroase, prezentate în *figura 2.18*:

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

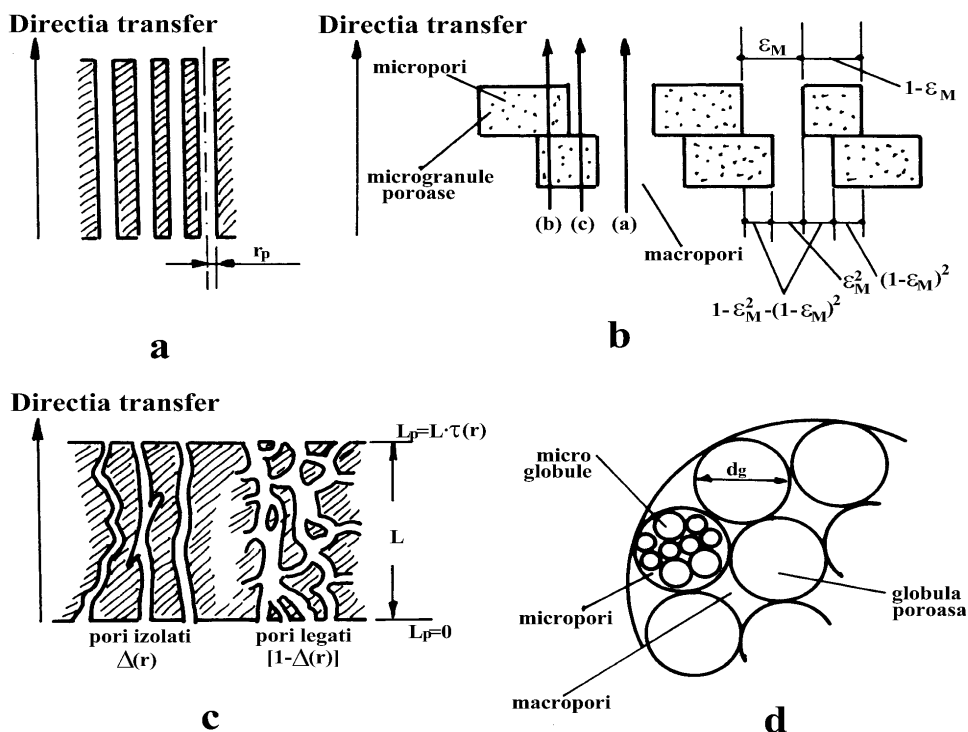


Figura 2.18. Modelele de structură poroasă:

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

**a) Modelul cu pori cilindrici paraleli** este un model monodispers, structura poroasă fiind formată din pori cilindrici, drepecți, paraleli și izolați (figura 2.18.a), de rază constantă egală cu raza medie a distribuției experimentale. Se admite că în orice secțiune transversală, perpendiculară pe direcția de transfer de masă, concentrația este uniformă iar gradientul de concentrație este constant. Factorul de turtuozitate, notat cu  $\tau_p$  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.

**b) Modelul cu pori întâmplători** (*figura 2.18.b*) este cunoscut și sub denumirea de modelul cu micro- și macropori cilindrici dreupți, reprezintă o extindere a modelului cu pori paraleli la structuri bidisperse. Așa cum rezultă din *figura 2.18.b*, structura poroasă este formată din: macropori în serie, micropori în serie și micro-macropori în serie. Ca urmare, 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  $\varepsilon_M$  iar microporilor porozitatea  $\varepsilon_m$ . Secțiunile corespunzătoare celor trei căi de transfer intern sunt:

$$\text{- pentru macropori} \quad (\varepsilon_M)^2$$

$$\text{- pentru micropori} \quad (1 - \varepsilon_M)^2$$

$$\text{- pentru macro-micropori înseriați}$$

$$\left[ 1 - (\varepsilon_M)^2 - (1 - \varepsilon_M)^2 \right] = 2 \cdot \varepsilon_M (1 - \varepsilon_M).$$

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 dreupți cu raza egală cu raza medie a microporilor, respectiv a macroporilor.

**c) Modelul cu pori semilegați** (*figura 2.18.c*) 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 pori: pori cilindrici drepecți separați și pori cilindrici perfect interconectați. Ca urmare, modelul apelează la trei funcții pentru a caracteriza mediul poros: funcția de distribuție a volumului porilor cu raza  $[f(r)]$ , funcția de turtuozitate a structurii poroase  $[\tau(r)]$  și funcția de distribuție a porilor în cele două grupe de pori – pori cilindrici separați și pori cilindrici interconectați,  $[\Delta(r)]$ . Pentru simplificare, funcțiile  $[\tau(r)]$  și  $[\Delta(r)]$  pot fi considerate independente de raza porilor sau constante pe intervale de raze ale porilor.

Folosind funcțiile  $[f(r)]$ ,  $[\tau(r)]$  și  $[\Delta(r)]$ , se pot determina numărul de pori izolați  $[dn_{iz}(r)]$  și legați  $[dn_{leg}(r)]$ , cu raza cuprinsă între  $r$  și  $(r + dr)$ , care se deschid pe unitatea de suprafață exterioară a granulei poroase. Dacă volumul total al porilor din unitatea de volum de granulă este  $\varepsilon_g$  iar volumul unui por este  $V_p = \pi \cdot r^2 \cdot \tau(r)$ , se pot scrie relațiile:

$$dn_{iz}(r) = \frac{\varepsilon_g \cdot \Delta(r) \cdot f(r) \cdot dr}{\pi \cdot r^2 \cdot \tau(r)} \quad (2.43)$$

$$dn_{leg}(r) = \frac{\varepsilon_g \cdot [1 - \Delta(r)] \cdot f(r) \cdot dr}{\pi \cdot r^2 \cdot \tau(r)} \quad (2.44)$$

**d) Modelul globular.** În condițiile acestui model, granulele poroase sunt formate din globule (microgranule sferice), tangente unele la altele, porii reprezentând golurile dintre acestea și având formă și dimensiuni variabile, (*figura 2.18.d*). Ca urmare, porii pot fi priviți ca niște canale sinuoase cu secțiune variabilă, ceea ce corespunde ca geometrie porilor cu constricții. În modelul globular, varietatea caracteristicilor structurii poroase  $[r_p, S_p(r), V_p(r), \tau(r)]$  se obține prin modificarea a doi parametri principali: dimensiunea globulei ( $d_g$ ) și caracterul împachetării.

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.

Densitatea împachetării se apreciază prin porozitatea granulei sau prin indicele de contact ( $n$ ) a fiecărei globule cu globulele vecine. Dacă se cunoaște diametrul globulelor ( $d_g$ ) și numărul de contacte dintre globule ( $n$ ), se poate calcula diametrul cercului înscris în zona de contact a globulelor și care reprezintă diametrul gâtului porului:

$$d_{pg} = k \cdot d_g \quad (2.45)$$

unde constanta  $k$  ia valori în funcție de numărul de contacte dintre globule:

| $n$ | 3   | 4     | 6     | 8     | 12    |
|-----|-----|-------|-------|-------|-------|
| $k$ | 1,9 | 0,915 | 0,414 | 0,225 | 0,155 |

De asemenea, valoarea diametrului gâtului porilor se poate calcula din măsurători de suprafață specifică, porozitate și volum specific al porilor, cu relația:

$$d_{pg} = k_1 \frac{\varepsilon_g}{S_p \cdot \rho_a} = k_1 \frac{V_p}{S_p} \quad (2.46)$$

unde  $k_1$  păstrează aproximativ valoarea constantă de 2,8 pentru orice tip de împachetare, ceea ce este în concordanță cu teoria, facilitând posibilitatea de a utiliza relația pentru evaluarea modelelor globulare reale.

## **2.4. Difuzia și conductibilitatea termică ale catalizatorilor eterogeni**

Catalizatorii solizi poroși sunt caracterizați prin proprietăți de transport de masă și de energie cuantificate prin **coeficientul de difuzie** ( $D$ ,  $\text{m}^2/\text{s}$ ) și, respectiv prin **coeficientul de conductivitate termică** ( $\lambda$ ,  $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ). Cunoașterea celor doi coeficienți specifici granulelor poroase de catalizator este necesară în etapa de modelare cinetică a proceselor catalitice eterogene și în etapa de proiectare a reactoarelor catalitice.

### **2.4.1. Difuzia la nivelul granulei poroase de catalizator**

#### **2.4.1.1. Definirea fenomenului**

Difuzia este fenomenul de transport de masă prin care are loc o egalare a concentrațiilor în spațiu pentru un component dat dintr-un amestec. Ca urmare, forța motoare a difuziei este diferența de concentrații (gradient de concentrație).

În timpul unui proces catalitic, la nivelul unei granule poroase de catalizator se manifestă două etape distincte de difuzie:

I. **difuzia externă** (extragranulară) – reprezintă difuzia componentilor din amestec prin filmul de fluid aflat în imediata vecinătate a granulelor de catalizator (așa-numitul strat-limită de la suprafața particulei solide care opune rezistență la transferul de masă). Această etapă nu depinde de morfologia granulei de catalizator (forma și dimensiunile porilor etc.). Fluxul de particule dintr-un amestec fluid care traversează stratul limită este proporțional cu gradientul de concentrație și suprafața de transfer, exprimat în conformitate cu legea Fick:

$$q_D = \frac{D}{\delta} \cdot S \cdot (C_{A_i}^0 - C_{A_i}^{S*}) \quad (2.47)$$

în care:  $D$  este coeficientul de difuzie;  $\delta$  - grosimea stratului limită;  $S$  – suprafața stratului limită;  $C_{A_i}^0$  – concentrația reactantului  $A_i$  în faza fluidă;  $C_{A_i}^{S*}$  – concentrația reactantului  $A_i$  la suprafața externă  $S^*$  a granulei de catalizator.

În cazul difuziei externe, transferul de masă a reactantului  $A_i$  din curentul de fluid către suprafața externă a granulei de catalizator este un fenomen complex influențat atât de difuzia moleculară, cât și de difuzia convectivă. Difuzia prin stratul limită va afecta atât reacții care trebuie să învingă rezistența acestuia pentru a intra în contact direct cu granula de catalizator, cât și producții de reacție care pot înregistra aceleași rezistențe la ieșirea din pori spre masa de fluid care înconjoară granula de catalizator.

II. **difuzia internă** (intragranulară) – reprezintă difuzia componentilor din amestec prin porii granulei. Această etapă depinde de morfologia granulei de catalizator;

#### 2.4.1.2. Mecanisme de difuzie

În cazul unei granule poroase de catalizator transferul de masă al

moleculelor de reactant către centrii activi este cunoscut sub numele de *difuzie internă* (sau *intragranulară*).

Difuzia internă a reactanților este determinată de gradientul de concentrație care se formează între suprafața externă a granulelor de catalizator și suprafața internă a porilor (figura 2.19).

În timpul procesului catalitic reactanții trebuie să difuzeze prin pori spre centrii activi, iar produșii de reacție trebuie să părăsească spațiul din interiorul porilor unde s-au format. Difuzia produșilor întâmpină aceleași rezidențe ca și difuzia reactanților.

În general, *difuzia internă a unei molecule de gaz prin porii granulei de catalizator* depinde de următorii factori:

- dimensiunile porilor;
- interacțiunile cu pereții porilor;
- interacțiunile dintre diferitele molecule de reactanți, produse sau inerte;
- condițiile termodinamice (presiune, temperatură).

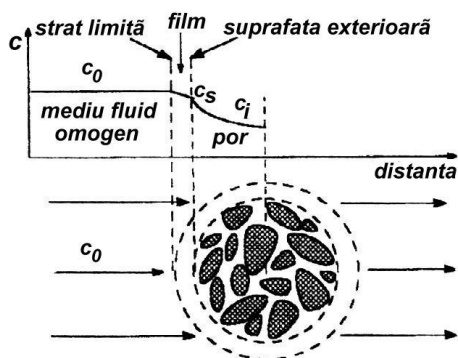
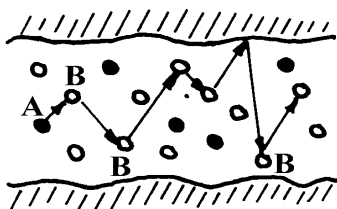


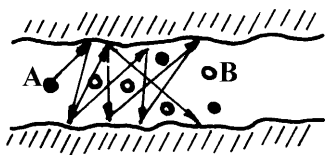
Figura 2.19. Gradientul de concentrație în filmul laminar și în porii catalizatorului.

În funcție de dimensiunea porilor difuzia internă a moleculelor se poate realiza după următoarele mecanisme:

**1. difuzie moleculară** – se manifestă când diametrul porilor este mai mare decât drumul liber mediu al moleculelor de gaz. În acest caz, moleculele de gaz se vor ciocni mult mai frecvent între ele decât cu pereții porului, ceea ce face ca valoarea coeficientului de difuzie să fie egală cu cea a coeficientului de difuzie normală a gazului. Se întâlnește în cazul porilor largi (10.000 Å).



**2. difuzie Knudsen** – este întâlnită când diametrul porilor este mai mic decât drumul liber mediu al moleculelor, ceea ce face ca pereții porului au un rol activ în transferul de masă. În acest caz, moleculele se vor ciocni mai des cu pereții porului înainte de a atinge o altă moleculă. Se întâlnește în cazul porilor de max. 1.000 Å.



**3. difuzie superficială (configurațională)** – se datorează transferului de substanță pe suprafața solidului, în condiții de adsorbție puternică. În acest caz, moleculele difuzează prin pori cu diametre foarte mici

comparabile cu propriile lor diametre. Se întâlnește în cazul sitelor moleculare microporoase (zeoliți).



**Drumul liber mediu** reprezintă traiectoria moleculei gazoase prin porii granulei de catalizator. Această traiectorie este formată din segmentele rectilinii cauzate de schimbările de direcție ale moleculei ca urmare a ciocnirilor cu alte molecule din amestec sau cu pereții porului. Lungimea segmentelor rectilinii se schimbă după fiecare ciocnire. Ținând seama de frecvența foarte mare a ciocnirilor se poate vorbi despre o valoare medie a drumului liber.

În cazul unui por închis prezintă importanță: *difuziunea moleculară* și *difuziunea Knudsen*. La temperaturi coborâte (foarte rar întâlnite în cataliza eterogenă) are loc și *difuziunea superficială pe suprafață*. Competiția între cele două mecanisme de difuziune (moleculară și Knudsen) este dată de valoarea **numărului Knudsen** ( $N_{Kn}$ ), definit ca fiind raportul dintre raza porului ( $r_p$ ) și lungimea drumului liber mediu a moleculei de gaz ( $\lambda$ ). Astfel, se deosebesc următoarele cazuri:

- pentru  $N_{Kn} > 10$  ( $r_p \gg \lambda$ ), difuziunea are loc dominant după mecanism molecular;
- pentru  $N_{Kn} < 10^{-2}$  ( $r_p \ll \lambda$ ), difuziunea are loc dominant după mecanism Knudsen;
- pentru  $10^{-2} < N_{Kn} < 10$ , difuziunea are loc cu bandă de mecanisme.

#### 2.4.1.3. Coeficienți de difuzie

Coeficientul de difuziune (difuzivitate) este o măsură a vitezei cu

care moleculele se răspândesc sub acțiunea gradientului de concentrație.

Valoarea acestui coeficient depinde de drumul liber mediu al moleculei ( $\lambda$ ) și de viteza medie a moleculelor ( $\bar{c}$ ), conform relației:

$$D = \frac{1}{3} \cdot \lambda \cdot \bar{c} \quad (2.48)$$

Viteza medie a moleculelor crește cu temperatura și, implicit, crește și valoarea coeficientului de difuzie. Pentru un gradient de concentrație dat, moleculele cu temperatură mai ridicată vor difuza mai rapid decât moleculele cu temperatură mai scăzută. Drumul liber mediu scade cu presiunea astfel că,  $D$  scade cu creșterea presiunii și, drept consecință, moleculele de gaz difuzează mai lent. Deoarece drumul liber mediu scade cu diametrul de ciocnire al moleculelor, coeficientul de difuziune este mai mare la moleculele mici decât la moleculele cu dimensiuni mai mari.

#### a) Coeficientul de difuzie efectivă

Întrucât difuzia în granula poroasă nu se produce după un singur mecanism, pentru descrierea acestuia se folosește noțiunea de **difuzie efectivă** ( $D_{ef}$ ), ecuația de definiție fiind dată de legea lui Fick:

$$(N_A)_g = \frac{dn_A}{S \cdot d\tau} = -D_{ef} \left( \frac{dC_A}{dz} \right)_g, \text{ (kmol/m}^2\text{s)} \quad (2.49)$$

unde  $z$  este *distanța axială prin granulă*.

Difuzia efectivă corespunde difuziei unei faze omogene prin care transferul de masă se realizează după aceleași mecanisme ca în granula industrială poroasă.

**Coeficientul de difuzie efectivă** depinde de structura poroasă –  $D_{ef} = f(\text{structura poroasă})$  – și se poate estima prin calcul luând în



considerare:

- coeficientul de difuzie moleculară,
- coeficientul de difuzie Knudsen,
- distribuția porilor cu raza,
- modelul de structură poroasă.

sau se poate determina experimental folosind:

- metode de difuzie,
- metode cinetice,
- metode de măsurare a temperaturii în granule.

### **b) Coeficientul de difuzie moleculară**

Mecanismul de difuzie moleculară prezintă următoarele caracteristici:

- este specific difuziei în volumul unei faze;
- apare în granulă dacă porii au diametre relativ mari (10.000 Å), iar gazul este relativ dens;
- apare atunci când drumul liber mediu al moleculelor este mai mic decât diametrul porilor, iar moleculele speciilor reactante se ciocnesc între ele mai frecvent decât cu pereții porilor, principalul obstacol al deplasării moleculelor fiind mediul gazos de difuzie.

*Coeficientul de difuzie moleculară (difuzivitatea)* se calculează cu aceleași relații ca la difuzia în volumul unei fazei după mecanism molecular. În literatura sunt mai multe relații empirice pentru calculul coeficientului de difuziune. Cele mai folosite relații sunt următoarele:

- relația semiempirică a lui Maxwell corectată de Gilliland (în m<sup>2</sup>/s);

$$D_{AB} = 4,3 \cdot 10^{-7} \frac{T^{3/2}}{P \left( V_{fA}^{1/3} + V_{fB}^{1/3} \right)^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (2.50)$$

- relația semiempirică a lui Andrusov (în m<sup>2</sup>/s)

$$D_{AB} = 7,92 \cdot 10^{-8} \frac{T^{1,78}}{P \left( V_{fA}^{1/3} + V_{fB}^{1/3} \right)^2} \left[ \frac{1}{\sqrt{M_A \cdot M_B}} + \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \right], \quad (2.51)$$

unde:  $D_{AB}$  reprezintă difuzivitatea moleculară a lui A în raport cu B în faza gazoasă;  $M_A$  și  $M_B$  – masele moleculare ale celor doi componenți (g/mol);  $T$  – temperatura (K);  $P$  – presiunea absolută (at);  $V_f$  – volumul molar la punctul de fierbere (cm<sup>3</sup>/mol).

*Difuzia moleculară a componentului A în amestecul de gaze ( $D_{m_A}$ )* se calculează pe baza difuzivității în raport cu fiecare component al amestecului, aplicând regula lui Wilke:

$$D_{m_A} = \frac{(1 - x_A)}{\sum_{\substack{j=1 \\ B_j \neq A}}^n \frac{x_{Bj}}{D_{ABj}}} \quad (2.52)$$

Conform legii Fick, fluxul molar pentru difuziunea moleculară a componentului A printr-un amestecul binar [A + B]<sub>g</sub>, este dat de relația:

$$(N_A)_p = -D_{m_A} \left( \frac{dC_A}{dz^*} \right)_p, \quad (\text{kmol/m}^2\text{s}) \quad (2.53)$$

unde  $z^*$  este *distanța axială prin por*. Se constată că, în acest caz nu apare și termenul datorat curgerii.

Difuzivitatea moleculară este o proprietate a amestecului de gaze și a speciilor care difuzează, fiind proporțională cu temperatura și invers proporțională cu presiunea și independentă de raza porilor ( $D_{m_A}$ ) =  $f(T, P, \text{natura gazului})$ .

### c) Coeficientul de difuzie Knudsen

Mecanismul de difuziune Knudsen prezintă următoarele caracteristici:

- este specific porilor înguști, influențând transferul prin pori pentru raze sub 1.000 Å;
- apare atunci când drumul liber mediu al moleculelor este mai mare decât diametrul porilor, moleculele lovindu-se mai frecvent de pereții porului decât între ele;
- transferul moleculelor în pori nu este influențat de moleculele mediului gazos, ci este limitat de ciocnirile moleculelor cu pereții porului.

**Coeficientul de difuzie Knudsen** ( $D_{K_A}$ ), nu depinde de proprietățile celorlalte molecule ale masei de reacție și se poate estima cu relația:

$$D_{K_A} = C_1 \cdot r_p \cdot \sqrt{\frac{T}{M_A}}, \text{ (m}^2\text{/s)} \quad (2.54)$$

Conform legii Fick, fluxul molar pentru difuziunea Knudsen este dat de relația:

$$(N_A)_p = -D_{K_A} \left( \frac{dC_A}{dz^*} \right)_p \quad (2.55)$$

unde:  $C_1$  este o constantă,  $r_p$  – raza porului,  $T$  – temperatura,  $M_A$  – masa moleculară a componentului gazos A;  $z^*$  este *distanța axială prin por*.

Difuzivitatea Knudsen nu este o proprietate a amestecului de gaze, ci o proprietate a componentului gazos, fiind proporțională cu raza porului și cu temperatura și independentă de presiune :

$$(D_{K_A}) = f(r_p, T, \text{componentul A}) \quad (2.56)$$

Valoarea coeficientului de difuzie Knudsen este mai mică decât cea

a coeficientului de difuzie moleculară:  $D_{K_A} = 0,1 \cdot D_{m_A}$ . Acest lucru arată că, pentru procesele catalitice este indicat să se aleagă structuri poroase și regimul tehnologic ( $P$  și  $T$ ) așa încât difuzia să se desfășoare în domeniul în care difuzia moleculară este cea care domină transferul prin pori.

### Comparație:

Caracteristicile difuzivității moleculare și a difuzivității Knudsen sunt sistematizate astfel:

| Parametru       | Difuzivitatea moleculară                | Difuzivitatea Knudsen                                |
|-----------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 1. Temperatura  | $D_{AB} \sim T^{3/2}$                   | $D_{K_A} \sim T^{1/2}$                               |
| 2. Presiunea    | $D_{AB} \sim P^{-1}$                    | independentă                                         |
| 3. Raza porului | independentă                            | $D_{K_A} \sim r_p$                                   |
| 4. Faza gazoasă | proprietate specifică amestecului gazos | proprietate specifică speciei chimice care difuzează |

### d) Coeficientul de difuziune superficială

Moleculele adsorbite pe suprafața catalizatorilor și adsorbanților prezintă o mobilitate considerabilă. Acest tip de transfer prin pori este admis și prezintă importanță pentru procesele de adsorbție și pentru procesele catalitice care se desfășoară la temperaturi joase. La aceste temperaturi adsorbția fizică este prezentă, iar moleculele în această stare constituie o rezervă pentru centrele active.

Difuzivitatea superficială poate fi calculată cu relația:

$$D_{S_A} = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_S}{RT}\right), \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (2.57)$$

unde:  $E_S$  este energia de activare a difuziei superficiale, iar coeficientul  $D_0$

se estimează pe baza proprietăților rețelei ideale a solidului, conform relației:

$$D_0 = \frac{a^2}{2 \cdot \tau_0} \quad (2.58)$$

în care:  $a$  – distanța dintre centrele de adsorbție ale suprafeței;  $\tau_0$  – frecvența de vibrație a rețelei (în general  $\tau_0 = 10^{-14}$  s);

*Coeficientul de difuzie superficială are valori de ordinul  $1 \cdot 10^{-9}$  –  $4 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s, mult inferioare celei moleculare sau celei Knudsen.*

#### **2.4.1.4. Estimarea coeficientului de difuzie efectivă**

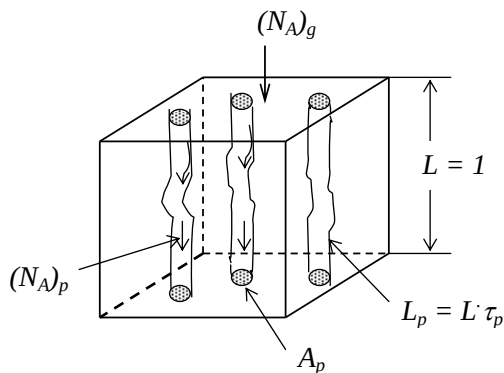
Calculul difuzivității efective în granulă se face pe baza difuzivității în pori. În general, se iau în considerație numai difuziunea moleculară și difuziunea Knudsen, difuziunea superficială influențând nesemnificativ transferul prin structura poroasă.

În cazul proceselor catalitice corelarea difuziei interne, în vederea estimării coeficientului de difuzie efective în granulă, trebuie să țină seama de următoarele:

- porii nu sunt liniari și prezintă constricții, ceea ce necesită corecția coeficientului de difuzie cu factorul de tortuozitate ( $\tau_p$ );
- raportul între difuzia moleculară și difuzia Knudsen depinde de raza porilor și este introdus de distribuția porilor cu raza;
- relația de calcul a coeficientului de difuzie efective în granulă, pe baza difuziei moleculare și a celei Knudsen în pori, depinde de modelul de structură poroasă luat în considerație.

În continuare, se va exemplifica estimarea coeficientului de difuzie efectivă în catalizator considerând modelul de structură poroasă cu pori cilindrici paraleli (figura 2.20). Acest model de structură poroasă are cea

mai mare utilizare în practica inginerescă a proceselor de contact.



$$n_p = \frac{\text{volumul porilor}}{\text{volumul unui por}} = \frac{\varepsilon_g \cdot V_g}{L_p \cdot A_p} \quad \text{cu : } V_g = L^3 = 1$$

*Figura 2.20. Modelul de structură poroasă cu pori cilindrici și paraleli.*

Structura poroasă cu pori paraleli este formată din pori cilindrici, paraleli, de rază constantă și egală cu raza medie a distribuției experimentale a porilor cu raza. Modelul este unidimensional și folosește un factor de tortuozitate ( $\tau_p$ ), care include toate deviațiile morfologiei porilor de la modelul cu pori cilindrici paraleli. În aceste condiții, fluxul de component **A** în granulă  $(N_A)_g$  este dat de ecuația:

$$(N_A)_g = n_p \cdot A_p \cdot (N_A)_p \quad (2.59)$$

unde:  $n_p$  – numărul de pori;  $A_p$  – aria unui por,  $(N_A)_p$  – fluxul molar de component **A** într-un por.

Considerând un element de volum cu latură unitară ( $L = 1$ ), numărul de pori este dat de relația:

$$n_p = \frac{\varepsilon_g \cdot V_g}{L \cdot \tau_p \cdot A_p} = \frac{\varepsilon_g}{\tau_p \cdot A_p} \quad (2.60)$$

Înlocuind ecuația (2.60) în (2.59), se obține următoarea expresie de calcul a fluxul molar în granulă:

$$(N_A)_g = \frac{\varepsilon_g}{\tau_p} (N_A)_p \quad (2.70)$$

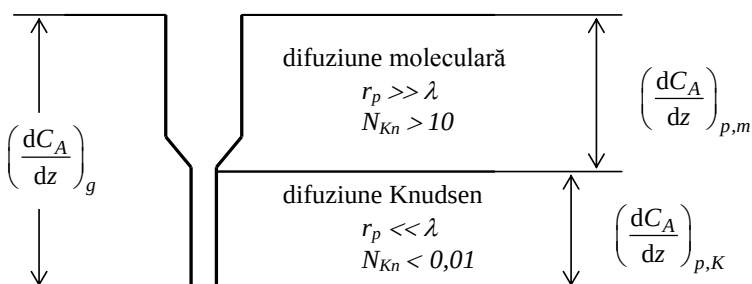


Figura 2.21. Gradientul de concentrație la nivel de granulă.

În condițiile modelului cu pori cilindrici și paraleli, cele două mecanisme de difuzie moleculară și Knudsen apar înseriate (figura 2.21), condiții în care *gradientul de concentrație prin granulă va fi suma gradientelor după difuzia moleculară și după difuzia Knudsen*:

$$\left(\frac{dC_A}{dz}\right)_g = \left(\frac{dC_A}{dz}\right)_{p,m} + \left(\frac{dC_A}{dz}\right)_{p,K} \quad (2.71)$$

Măsurătorile pe un număr mare de catalizatori comerciali recomandă pentru factorul de tortuozitate valori cuprinse între  $\tau_p = 3 - 4$ .

În baza ecuațiilor (3.2), (3.6) și (3.8) se obține următoarea relație:

$$-\frac{(N_A)_g}{D_{ef}} = -\frac{\varepsilon_g}{\tau_p} \cdot \frac{(N_A)_p}{D_{ef}} = -\frac{(N_A)_p}{D_{m_A}} - \frac{(N_A)_p}{D_{K_A}} \quad (2.72)$$

care permite scrierea relației de calcul a coeficientului difuzie efectivă:

$$D_{ef} = \frac{\varepsilon_g}{\tau_p} \cdot \frac{1}{\frac{1}{D_{m_A}} + \frac{1}{D_{K_A}}} \quad (2.73)$$

#### **2.4.1.5. Determinarea experimentală a coeficientului de difuzie efectivă**

Metodele de determinare experimentală a coeficientului de difuzie efectivă într-o granulă poroasă de catalizator poros au la bază: măsurători privind transportul de masă în granulă, măsurători de diferență de temperatură în granulă, măsurători cinetice privind procesul catalitic sau de adsorbție.

În continuare se prezintă prezentată determinarea coeficientului de difuzie efectivă prin *metoda bazată pe măsurători privind transportul de masă prin granula poroasă* (metoda diafragmei).

Principiul metodei constă din introducerea catalizatorului sub formă de placă plană într-un tub. Placa are rolul unei diafragme care împarte tubul în două părți. Diafragmele pot fi confecționate prin secționarea granulei sau prin presarea pulberii. Fiecare din cele două părți ale tubului constituie câte o cameră independentă în care poate circula un gaz cu o anumită compoziție. Presiunea în ambele camere se menține întotdeauna identică și, prin urmare, schimbul de componenți între camere se poate produce numai datorită difuziei acestora prin diafragmă.

În figura 2.22 este prezentată schema de principiu a instalației experimentale. Cei doi componenți **A** și **B** sunt alimentați separat în cele două camere, permițând determinarea celor doi coeficienți efectivi de difuzie  $D_{ef_A}$  și  $D_{ef_B}$ .



Viteza de difuzie raportată la unitatea de suprafață a diafragmei este dată de relația:

$$N_{AB} = \frac{n_{AB}}{S_D} = D_{ef} \left( \frac{dC_A}{dh} \right) = D_{ef} \frac{\Delta C_A}{\Delta h} = D_{ef} \frac{C_A^0 - C_A}{\Delta h} \quad (2.74)$$

de unde se obține relația de calcul a coeficientului de difuzie efectivă a componentului **A**:

$$D_{efA} = \frac{\Delta h}{S_D} \cdot \frac{n_{AB}}{C_A^0 - C_A} = \frac{\Delta h}{S_D} \cdot \frac{C_{AB} \cdot V_\tau^{(2)}}{C_A^0 - C_A} \quad (2.75)$$

Pentru difuzia componentului **B** se scrie în mod similar următoarea relație:

$$D_{efB} = \frac{\Delta h}{S_D} \cdot \frac{n_{BA}}{C_B^0 - C_B} = \frac{\Delta h}{S_D} \cdot \frac{C_{BA} \cdot V_\tau^{(1)}}{C_B^0 - C_B} \quad (2.76)$$

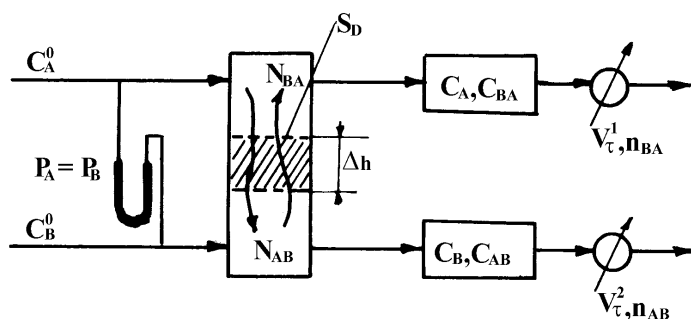


Figura 2.22. Schema instalației experimentale pentru determinarea difuzivității în granule folosind metoda diafragmei.

În cazul catalizatorilor caracterizați prin pori fini, când difuziunea are loc după mecanismul Knudsen, determinarea experimentală a coeficientului de difuzie efectivă este recomandabil să se facă folosind numai măsurători ale vitezei de difuzie a unui singur component.

Determinarea coeficientului de difuzie efectivă prin măsurători de

difuzie ia în considerație numai porii deschiși, în timp ce, în procesele catalitice joacă un rol important și porii închiși.

Spre exemplificare se prezintă tabelul 2.4 cu valori experimentale ale coeficientului de difuzie efectivă a  $H_2$  în raport cu  $N_2$ , la presiunea atmosferică și temperatura camerei, pentru câțiva catalizatori industriali. Se observă că,  $D_{ef}$  ia valori în limitele  $12 \cdot 10^{-3} - 87 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ , în funcție de mărimea razei porilor. Valorile mari caracterizează macroporozitatea, iar valorile mici, microporozitatea.

*Tabelul 2.4. Coeficienții de difuzie efectivă specifici unor materiale catalitice*

| Catalizator                                                                         | Dimensiuni<br>, mm | Sp,<br>$\text{m}^2/\text{g}$ | $\varepsilon_g$ | $D_{ef} \cdot 10^3$ ,<br>$\text{cm}^2/\text{s}$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------|
| Alumină activă ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )                                   | $4,8 \times 3,2$   | 197                          | 0,384           | 29,3                                            |
|                                                                                     | $4,8 \times 3,2$   | 302                          | 0,478           | 33,1                                            |
| Catalizator Co-Mo pentru<br>hidrodesulfurare                                        | $4,8 \times 4,8$   | 190                          | 0,354           | 17,5                                            |
| Catalizator $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hidrogenare<br>$\text{C}_2\text{H}_2$ | $4,8 \times 4,8$   | 6,4                          | 0,389           | 87,0                                            |
| Catalizator sinteză alcool metilic                                                  | $5,0 \times 5,0$   | 87,3                         | 0,500           | 11,8                                            |
|                                                                                     | $6,3 \times 6,3$   | 44                           | 0,489           | 13,3                                            |
|                                                                                     | $6,6 \times 6,3$   | 143                          | 0,433           | 15,8                                            |
| Catalizator 10-12% Ni pe alumină<br>activă                                          | $4,8 \times 3,2$   | 154                          | 0,410           | 16,6                                            |
| Catalizator 8-10% $\text{NiO}$ și $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br>pe alumină activă      | $4,8 \times 3,2$   | 142                          | 0,488           | 20,0                                            |

## 2.4.2. Conductivitatea termică în granula poroasă

### 2.4.2.1. Definire. Mecanisme de conducție termică

Conductibilitatea termică definește procesul de transfer de căldură dintr-o regiune cu temperatură mai ridicată către o regiune cu temperatură mai coborâtă, în interiorul unui mediu (solid, lichid sau gazos) sau între medii diferite în contact fizic direct, sub influența unei diferențe de temperatură, fără existența unei deplasări a particulelor care alcătuiesc mediile respective.

Transferul de căldură prin granula poroasă (figura 2.23) implică:

- transferul de căldură prin conductibilitate prin solid ( $\lambda_s$ );
- transferul de căldură prin conductibilitate prin gaz ( $\lambda_g$ );
- transferul de căldură prin conductibilitate în punctele de contact;
- transferul de căldură prin convecție particulă – gaz ( $\alpha_{g-s}$ ).

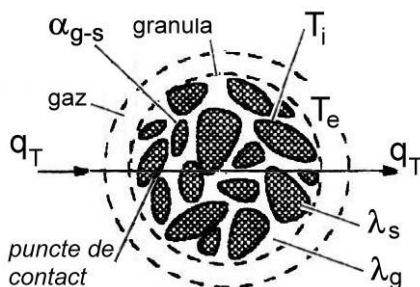


Figura 2.23. Transferul de căldură prin granula poroasă

### 2.4.2.2. Coeficientul de conductivitate termică

Coeficientul de conductivitate termică reprezintă viteza de transport a energiei datorită unui gradient de temperatură. Valoarea acestuia depinde de următorii factori:

- natura substanței prin care se propagă căldura;
- temperatură;
- direcția de propagare, în cazul corpurile anizotropice.

Pentru descrierea conducției termice printr-o granulă poroasă, datorită discontinuităților în compunere și prezenței fazei gazoase în pori, este necesar să se introducă **coeficientul de conductibilitate termică efectivă** ( $\lambda_{ef}$ ). Conceptul de conductibilitate termică efectivă consideră granula poroasă de catalizator ca o fază continuă și se definește prin ecuația lui Fourier pentru regim staționar:

$$q_T = \frac{dQ}{S \cdot d\tau} = -\lambda_{ef} \left( \frac{dT}{dz} \right)_g \quad (2.77)$$

Conform ecuației (2.77), conductibilitatea termică efectivă corespunde conductibilității termice pe care o posedă o fază omogenă care conduce căldura în același mod cu granula poroasă ai cărei pori conțin un anumit gaz.

**Factorii care influențează conductibilitatea termică efectivă a granulei poroase** sunt:

- *porozitatea și cantitatea de gaz din structura poroasă* – este un factor major care contribuie la valorile mici ale conductibilității termice efective. Creșterea presiunii de formare a granulelor, determină o creștere a conductibilității efective ca urmare a scăderii porozității și a îmbunătățirii contactului dintre particulele solide constituate.

- *punctele de contact dintre microgranule și particule* – transferul prin faza solidă întâmpină o rezistență termică considerabilă, aceste puncte de contact fiind regiuni de înaltă rezistență termică.

- *natura și presiunea gazului*
  - la presiuni coborâte, când drumul liber mijlociu este mai mare

decât raza porilor (domeniul difuziunii Knudsen), conducția moleculelor libere controlează transferul de energie și  $\lambda_{ef}$  depinde de raza porilor, crescând cu creșterea presiunii;

- la presiuni ridicate (domeniul difuziunii moleculare),  $\lambda_{ef}$  este aproape independent de presiune;
- în domeniul presiunilor intermediare,  $\lambda_{ef}$  depinde atât de natura gazului din pori cât și de raza porilor.

- *temperatura* – nu are o influență semnificativă asupra conductibilității termice efective a granulelor poroase.

Porozitatea ridicată a granulelor de catalizator, gradul ridicat de dispersare a fazei solide în structura poroasă în particule mici, conduce la o influență nesemnificativă asupra conductivității termice efective a conductivității termice a fazei solide ( $\lambda_s$ ) din care sunt formate particulele. Astfel, s-a găsit că  $\lambda_{ef}$  pentru granule poroase de argint este de numai 2 – 4 ori mai mare decât  $\lambda_{ef}$  pentru granule de alumina la aceeași porozitate, presiune și temperatură. În contrast, conductibilitatea termică a argintului solid este de aproape 200 de ori mai mare decât a aluminei solide.

***Coefficientul de conductivitate termică efectivă*** este foarte mic, depinde de structura poroasă și de proprietățile de conductibilitate termică ale granulei:  $\lambda_{ef} = f(\varepsilon_g, \lambda_g, \lambda_s)$ .

#### ***2.4.2.3. Estimarea coeficientului de conductivitate termică efectivă***

Teoria transferului de căldură în solide poroase nu a fost dezvoltată la același nivel ca pentru transferul de masă. Aceasta face să nu fie încă posibilă estimarea cu acuratețe a conductibilității termice efective din proprietățile fazei fluide și ale fazei solide. Contribuția fazei solide ridică problemele cele mai complexe.

Coeficientul de conductivitate termică efectivă se poate estima din proprietățile de structură poroasă și de conductibilitate ale compoziției granulei. Încercările de corelare, au condus la ecuații care iau în considerație conductibilitatea termică a fazei gazoase, a fazei solide și porozitatea granulei.

Una dintre cele mai folosite relații a fost propusă de Woodside și Nesmer și are forma:

$$\lambda_{ef} = \lambda_s^{\varepsilon_g} \cdot \lambda_f^{1-\varepsilon_g} = \lambda_s \left( \frac{\lambda_f}{\lambda_s} \right)^{1-\varepsilon_g} \quad (2.78)$$

În ciuda dificultăților de estimare a conductibilității termice efective, este totuși posibil să alegem o valoare care să fie corectă, deoarece  $\lambda_{ef}$  pentru majoritatea catalizatorilor și adsorbanților, exceptând condițiile de vacuum, ia valori în limitele 0,168 – 0,692 W/m.K.

Limita inferioară este dată de media geometrică:

$$\lambda_{ef}^{\min} = \frac{\lambda_s \cdot \lambda_f}{\varepsilon_g \cdot \lambda_f + (1 - \varepsilon_g) \cdot \lambda_s} \quad (2.79)$$

iar limita superioară este dată de media aritmetică:

$$\lambda_{ef}^{\max} = \varepsilon_g \cdot \lambda_s + (1 - \varepsilon_g) \lambda_f = \lambda_f + \varepsilon_g (\lambda_s - \lambda_f) \quad (2.80)$$

#### **2.4.2.4. Determinarea experimentală a coeficientului de conductivitate termică efectivă**

Determinarea experimentală a coeficientului de conductivitate termică efectivă conduce la valori exacte, însă prezintă anumite dificultăți, cum ar fi:

- necesitatea unor probe mici;
- proba nu trebuie alterată în timpul determinărilor experimentale

deoarece  $\lambda_{ef}$  depinde semnificativ de textura granulei;

- este necesară prezenței masei de reacție în porii granulei.

Dintre metodele și tehnicile experimentale pentru determinarea conductivității termice a solidelor se disting:

- *metoda staționară* – caz în care, peste catalizator nu circulă faza gazoasă și nu intervine încălzirea, încălzirea granulei realizându-se cu ajutorul unui rezistor;
- *metoda dinamică* – caz în care, faza gazoasă circulă peste granula de catalizator asigurând încălzirea acesteia.

Schema instalației pentru determinarea coeficientului de conductivitate termică a catalizatorilor ( $\lambda_{ef}$ ) după metoda staționară este redată în figura 2.24.

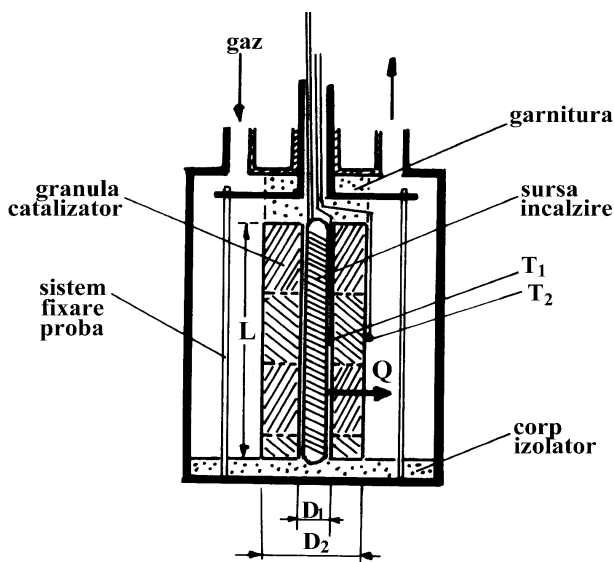


Figura 2.24. Schema dispozitivului pentru măsurarea conductibilității termice efective în regim staționar.

Principiul metodei staționare se bazează pe aplicarea legii lui Fourier,

după atingerea regimului staționar urmărindu-se asigurarea constanței fluxului termic transmis prin probă și a temperaturilor la care se găsesc suprafețele acestuia, prin care are loc schimbul de căldură. Drept sursă de căldură se folosesc, în general rezistențe electrice iar temperaturile pe suprafețele exterioare ale probelor se măsoară cu ajutorul unor termocupluri de dimensiuni mici.

În cazul instalației expuse, *proba de catalizator* se obține prin suprapunerea mai multor granule găurite astfel încât raportul  $L/D_2 > 4$ . Pentru a se asigura o temperatură constantă a suprafeței de încălzire, sursa de căldură se introduce într-o țevă de cupru. Pentru umplerea structurii poroase cu gazul dorit, se lasă vasul în atmosfera respectivă 12 ore, după care instalația se aduce într-un vas cu mercur pentru asigurarea uniformității temperaturii pe suprafața exterioară a cilindrului.

Din expresia fluxului termic furnizat de sursa de căldură și transmis prin peretele cilindric se calculează conductibilitatea termică efectivă. Pentru instalația experimentală considerată, ecuația (3.20) devine:

$$\frac{dQ}{S \cdot d\tau} = -\lambda_{ef} \left( \frac{dT}{dr} \right)_g \quad (2.81)$$

unde:  $S = 2\pi \cdot L \cdot r$

Separând variabilele și integrând, se obține:

$$\frac{dQ}{d\tau} \cdot \frac{1}{2\pi \cdot L} \int_{r_2}^{r_1} \frac{dr}{r} = -\lambda_{ef} \int_{T_1}^{T_2} dT \quad (2.82)$$

în care:  $r_1 = \frac{D_1}{2}$  și  $r_2 = \frac{D_2}{2}$

$$\frac{dQ}{d\tau} \cdot \frac{1}{2\pi \cdot L} \ln \left( \frac{D_2}{D_1} \right) = -\lambda_{ef} (T_2 - T_1) \quad (2.83)$$



Tabelul 2.5. Conductibilități termice efective pentru catalizatori industriali.

| Catalizator                                                              | T, °C | $\rho_a$ ,<br>g/cm <sup>3</sup> | $\varepsilon_g$ | $\lambda_{ef}$ ,<br>W/m·K |
|--------------------------------------------------------------------------|-------|---------------------------------|-----------------|---------------------------|
| Catalizator reformare Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 90    | 1,40                            | -               | 0,29                      |
| Catalizator reformare Pd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 90    | 1,15                            | -               | 0,22                      |
| Cărbune activ                                                            | 90    | 0,65                            | -               | 0,27                      |
| Granule alumină                                                          | 50    | 1,12                            | 0,543           | 0,22                      |
| Catalizator 0,05 % Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | -     | 1,34                            | 0,50            | 0,15                      |
| Silice pură ( $\phi = 2 - 3 \mu\text{m}$ )                               | -     | -                               | 0,16 –<br>0,50  | 0,17 –<br>0,13            |
| Silice – 25 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\phi = 70 \mu\text{m}$ ) | -     | -                               | 0,12 –<br>0,45  | 0,20 –<br>0,13            |
| Catalizator coprecipitat 62 % Ni-silice                                  | -     | -                               | 0,35 –<br>0,43  | 0,21 –<br>0,16            |
| Catalizator impregnat 62 % Ni /silice                                    | -     | -                               | 0,20 –<br>0,40  | 0,21 –<br>0,13            |
| Catalizator impregnat 5 % Ni /silice                                     | -     | -                               | 0,16 –<br>0,32  | 0,18 –<br>0,16            |

respectiv:

$$\frac{1}{2\pi \cdot L} \ln \left( \frac{D_2}{D_1} \right) \int_0^Q dQ = \lambda_{ef} (T_1 - T_2) \int_0^\tau d\tau \quad (2.84)$$

$$\frac{1}{2\pi \cdot L} \ln\left(\frac{D_2}{D_1}\right) \cdot Q = \lambda_{ef} (T_1 - T_2) \cdot \tau \quad (2.85)$$

de unde rezultă:

$$\lambda_{ef} = \frac{Q \cdot \ln\left(\frac{D_2}{D_1}\right)}{2\pi \cdot L \cdot \tau \cdot (T_1 - T_2)} \quad (2.86)$$

Fluxul termic este dat de puterea electrică consumată de sursa de căldură și se citește la un wattmetru intercalat în circuitul de alimentare al sursei termice.

În tabelul 2.5 sunt date valorile experimentale ale conductibilității termice efective pentru câțiva catalizatori industriali, la presiunea atmosferică și cu aer în pori. Coeficientul de conductivitate termică efectivă ( $\lambda_{ef}$ ) ia valori între: 0,13 – 0,30 W/m.K.

## Capitolul 3

**MODELAREA MATEMATICĂ A  
PROCESELOR CATALITICE ETEROGENE****Studiu de caz: Sinteza catalitică a amoniacului****TEMATICA**

- 3.1. Modelarea matematică pe bază de bilanțuri
  - 3.1.1. Modelul de bilanț de masă
  - 3.1.2. Modelul de bilanț termic
  - 3.1.3. Prezentarea rezultatelor bilanțurilor reale
- 3.3. Analiza și modelarea procesului de sinteză la echilibru
- 3.3. Calculul regimului adiabatic optim

**3.1. Modelarea matematică pe bază de bilanțuri*****3.1.1. Modelul matematic de bilanț de masă***

Amoniacul este unul dintre cele mai importante produse anorganice ale industriei chimice de bază, care este sintetizat industrial din precursorii săi, azot molecular și hidrogen. Materia primă cea mai folosită este gazul natural – sursa de hidrogen. Procesul tehnologic se bazează pe procedeul de sinteză catalitică în prezența unui catalizator pe bază de fier ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) – figura 3.1 – care conține promotori  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{SiO}_2$  operat la temperaturi ridicate ( $450^\circ\text{C}$ ) și presiune mare (300 bari).

Amoniacul se obține la scară industrială într-un procent de 90 % prin reacția directă dintre azot și hidrogen (în raport de 1:3) după procedeul

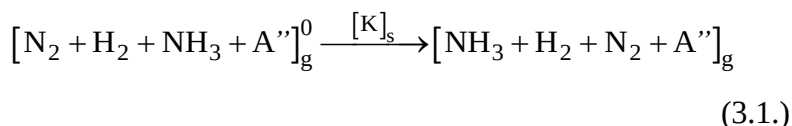
Haber-Bosch, procedeu descoperit de chimiștii germani Fritz Haber (1868–1934 ) și Carl Bosch (1874–1940).



Figura 3.1. Catalizator pentru sinteza amoniacului

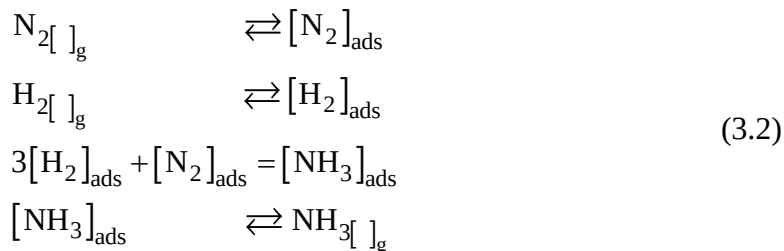
Acest procedeu permite obținerea amoniacului dintr-un amestec gazos de hidrogen și azot, în prezența unui catalizator de oxid de fier  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{SiO}_2$  supus la o presiune de 300 bari și o temperatură de  $450^\circ\text{C}$ .

Procesul de sinteză a amoniacului este un proces catalitic eterogen (proces de contact), definit prin următoarea ecuație caracteristică:

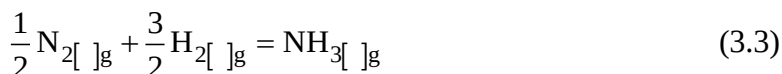


în care  $[\text{K}]_{\text{s}}$  - reprezintă catalizatorul pe bază de fier redus.

Procesele elementare de transformare sunt:



Modelele matematice de bilanț de masă pe componente și faze poate fi elaborat pe baza ecuației caracteristice și a ecuației stoechiometrice independente:



Gradul de transformare a azotului  $\eta_{\text{N}_2}$  se definește cu relația

$$\eta_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}^0 - n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2}^0} = \frac{n_{\text{H}_2}^0 - n_{\text{H}_2}}{3n_{\text{N}_2}^0} = \frac{n_{\text{NH}_3}^0 - n_{\text{NH}_3}}{2n_{\text{N}_2}^0} \quad (3.4)$$

Bilanțul primar de bilanț de masă este format din ecuațiile:

$$\begin{aligned} n_{\text{N}_2} &= n_{\text{N}_2}^0 (1 - \eta_{\text{N}_2}) \\ n_{\text{H}_2} &= n_{\text{H}_2}^0 - 3n_{\text{N}_2}^0 \eta_{\text{N}_2} \\ n_{\text{NH}_3} &= n_{\text{NH}_3}^0 + 2n_{\text{N}_2}^0 \eta_{\text{N}_2} \\ n_{\text{A}''} &= n_{\text{A}''}^0 = n_{\text{CH}_4}^0 \\ \hline n[\text{g}] &= \sum n_{\text{A}_i} = n[\text{g}]^0 (1 - 2x_{\text{N}_2}^0 \eta_{\text{N}_2}) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Ecuațiile secundare de bilanț de masă se stabilesc pe baza următoarei relații de transformare stabilită pornind de la bilanțul amoniacului :

$$\begin{aligned} 2n_{\text{N}_2}^0 \eta_{\text{N}_2} &= n_{\text{NH}_3} - n_{\text{NH}_3}^0 = n[\text{g}] x_{\text{NH}_3} - n[\text{g}]^0 x_{\text{NH}_3} = \\ &= n[\text{g}]^0 (1 - 2x_{\text{N}_2}^0 \eta_{\text{N}_2}) x_{\text{NH}_3} - n[\text{g}]^0 x_{\text{N}_2}^0 \end{aligned} \quad (3.6)$$

de unde se obține:

$$2n_{\text{N}_2}^0 \eta_{\text{N}_2} = n[\text{g}]^0 x_{\text{NH}_3} - 2x_{\text{NH}_3}^0 n[\text{g}]^0 x_{\text{N}_2}^0 \eta_{\text{N}_2} - n[\text{g}]^0 x_{\text{NH}_3}^0 \quad (3.7)$$

adică putem scrie relația:

$$2n_{N_2}^0 \eta_{N_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{n_{[g]}^0 (x_{NH_3} - x_{NH_3}^0)}{1 + x_{NH_3}} \quad (3.8)$$

Această relație de transformare o înlocuim în ecuațiile de bilanț de masă primare și obținem ecuațiile secundare de bilanț de masă, care servesc la calculul compoziției de masă de reacție fină. Ecuațiile de bilanț de masă necesită cunoașterea fracției molare a amoniacului la intrarea și la ieșirea din reactor putându-se calcula debitele componentelor și debitul total al masei de reacție. Ecuațiile secundare de bilanț de masă sunt următoarele:

$$\begin{aligned} n_{N_2} &= n_{[g]}^0 \left( x_{N_2}^0 - \frac{1}{2} \cdot \frac{x_{NH_3} - x_{NH_3}^0}{1 + x_{NH_3}} \right) \\ n_{H_2} &= n_{[g]}^0 \left( x_{H_2}^0 - \frac{3}{2} \cdot \frac{x_{NH_3} - x_{NH_3}^0}{1 + x_{NH_3}} \right) \\ n_{NH_3} &= n_{[g]}^0 \cdot \frac{(1 + x_{NH_3}^0) x_{NH_3}}{1 + x_{NH_3}} \\ n_{A''} &= n_{[g]}^0 x_{CH_4}^0 \\ n_{[g]} &= \sum n_{A''} = n_{[g]}^0 \cdot \frac{1 + x_{NH_3}^0}{1 + x_{NH_3}} \end{aligned} \quad (3.9)$$

De obicei efectuarea calculelor se realizează folosind ecuațiile de bilanț de masă exprimate în mase (kg/h). Astfel pornind de la ecuațiile de bilanț de masă exprimate în (kmoli/h) se pot stabili ecuații de bilanț de masă exprimate în (kg/h).

Gradul de transformare a azotului se poate calcula funcție de fracția molară a amoniacului obținându-se o relație de tipul  $\eta_{N_2} = f(x_{NH_3})$ .

Pornind de la relația de definiție a gradului de transformare a azotului și înlocuind numărul de moli de amoniac, respectiv de azot, funcții de

numarul de moli de fază gazoasă inițială și de fracțiile molare corespunzătoare obținem:

$$\begin{aligned}\eta_{N_2} &= \frac{n_{NH_3} - n_{NH_3}^0}{2n_{N_2}^0} = \frac{n_{[g]} x_{NH_3} - n_{[g]}^0 x_{NH_3}^0}{2n_{[g]}^0 x_{N_2}^0} = \\ &= \frac{n_{[g]}^0 \left[ (1 - 2x_{N_2}^0 \eta_{N_2}) x_{NH_3} - x_{NH_3}^0 \right]}{2n_{[g]}^0 x_{N_2}^0}\end{aligned}\quad (3.10)$$

de unde:

$$\begin{aligned}2x_{N_2}^0 \eta_{N_2} &= (1 - 2x_{N_2}^0 \eta_{N_2}) x_{NH_3} - x_{NH_3}^0 \\ 2x_{N_2}^0 \eta_{N_2} &= x_{NH_3} - 2x_{N_2}^0 \eta_{N_2} x_{NH_3} - x_{NH_3}^0\end{aligned}\quad (3.11)$$

Ca urmare gradul de transformare va fi calculat cu relația :

$$\eta_{N_2} = \frac{x_{NH_3} - x_{NH_3}^0}{2(x_{NH_3} + 1)x_{NH_3}^0}\quad (3.12)$$

Conform relației de mai sus pentru calculul gradului real de transformare este necesară cunoașterea compoziției masei de reacție la intrarea în reactor și la iesirea din acesta. Aceste marimi se determină experimental, pe reactoeul industrial.

În tabelele următoare sunt prezentate ecuațiile de bilanț de masă pentru procesul de sinteză a amoniacului exprimate în numar de moli și fracții molare (tabelul 3.1), respectiv, în unități mase și fracții masice (tabelul 3.2).

Tabelul 3.1. Ecuațiile de bilanț de masă, primare (în unități molare)  
pentru procesul chimic de sinteză a amoniacului

| <b>INTRARE</b>  |                                                 |                                                                                   |
|-----------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Comp.</b>    | <b>Moli (kmol/h)</b>                            | <b>Fracții molare</b>                                                             |
| N <sub>2</sub>  | $n_{N_2}^0$                                     | $x_{N_2}^0$                                                                       |
| H <sub>2</sub>  | $n_{H_2}^0$                                     | $x_{H_2}^0$                                                                       |
| NH <sub>3</sub> | $n_{NH_3}^0$                                    | $x_{NH_3}^0$                                                                      |
| CH <sub>4</sub> | $n_{CH_4}^0$                                    | $x_{CH_4}^0$                                                                      |
| Total           | $n_T^0$                                         | 1,00                                                                              |
| <b>IEȘIRE</b>   |                                                 |                                                                                   |
| <b>Comp.</b>    | <b>Moli (kmol/h)</b>                            | <b>Fracții molare</b>                                                             |
| N <sub>2</sub>  | $n_{N_2} = n_{N_2}^0 (1 - \eta_{N_2})$          | $x_{N_2} = \frac{x_{N_2}^0 (1 - \eta_{N_2})}{1 - 2x_{N_2}^0 \eta_{N_2}}$          |
| H <sub>2</sub>  | $n_{H_2} = n_{H_2}^0 - 3n_{N_2}^0 \eta_{N_2}$   | $x_{H_2} = \frac{x_{H_2}^0 - 3x_{N_2}^0 \eta_{N_2}}{1 - 2x_{N_2}^0 \eta_{N_2}}$   |
| NH <sub>3</sub> | $n_{NH_3} = n_{NH_3}^0 + 2n_{N_2}^0 \eta_{N_2}$ | $x_{NH_3} = \frac{x_{NH_3}^0 + 2x_{N_2}^0 \eta_{N_2}}{1 - 2x_{N_2}^0 \eta_{N_2}}$ |
| CH <sub>4</sub> | $n_{CH_4} = n_{CH_4}^0$                         | $x_{CH_4} = \frac{x_{CH_4}^0}{1 - 2x_{N_2}^0 \eta_{N_2}}$                         |
| Total           | $n_T = n_T^0 (1 - 2x_{N_2}^0 \eta_{N_2})$       | 1,00                                                                              |



Tabelul 3.2. Ecuațiile de bilanț de masă, primare (în unități masice)  
pentru procesul chimic de sinteză a amoniacului

| <b>INTRARE</b>  |                                                                          |                                                                                            |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Comp.</b>    | <b>Mase (kg/h)</b>                                                       | <b>Fracții masice</b>                                                                      |
| N <sub>2</sub>  | $m_{N_2}^0$                                                              | $\bar{x}_{N_2}^0$                                                                          |
| H <sub>2</sub>  | $m_{H_2}^0$                                                              | $\bar{x}_{H_2}^0$                                                                          |
| NH <sub>3</sub> | $m_{NH_3}^0$                                                             | $\bar{x}_{NH_3}^0$                                                                         |
| CH <sub>4</sub> | $m_{CH_4}^0$                                                             | $\bar{x}_{CH_4}^0$                                                                         |
| Total           | $m_T^0$                                                                  | 1,00                                                                                       |
| <b>IEȘIRE</b>   |                                                                          |                                                                                            |
| <b>Comp.</b>    | <b>Mase (kg/h)</b>                                                       | <b>Fracții masice</b>                                                                      |
| N <sub>2</sub>  | $m_{N_2} = m_{N_2}^0 (1 - \eta_{N_2})$                                   | $\bar{x}_{N_2} = \bar{x}_{N_2}^0 (1 - \eta_{N_2})$                                         |
| H <sub>2</sub>  | $m_{H_2} = m_{H_2}^0 - \frac{3M_{H_2}}{M_{N_2}} m_{N_2}^0 \eta_{N_2}$    | $\bar{x}_{H_2} = \bar{x}_{H_2}^0 - \frac{3M_{H_2}}{M_{N_2}} \bar{x}_{N_2}^0 \eta_{N_2}$    |
| NH <sub>3</sub> | $m_{NH_3} = m_{NH_3}^0 + \frac{2M_{NH_3}}{M_{N_2}} m_{N_2}^0 \eta_{N_2}$ | $\bar{x}_{NH_3} = \bar{x}_{NH_3}^0 + \frac{2M_{NH_3}}{M_{N_2}} \bar{x}_{N_2}^0 \eta_{N_2}$ |
| CH <sub>4</sub> | $m_{CH_4} = m_{CH_4}^0$                                                  | $\bar{x}_{CH_4} = \bar{x}_{CH_4}^0$                                                        |
| Total           | $m_T = \sum m_{Ai} = m_T^0$                                              | 1,00                                                                                       |

### 3.1.2. Modelul matematic de bilanț termic

Modelul de bilanț termic al fazei gazoase pentru întreg reactorul sau pentru o porțiune finită de reactor (un strat de catalizator), conform ecuației caracteristice se poate scrie astfel:

$$Q_{[g]}^0 + Q_{pr} = Q_{[g]} + Q_p \quad (3.13)$$

în care:

$Q_{[g]}^0$  - căldura intrată cu masa de reacție inițială

$$Q_{[g]}^0 = n_{[g]}^0 \cdot H_{[g]}^0 = n_{[g]}^0 \cdot C_{p[ g]}^0 \cdot T_g^0, [kJ] \quad (3.14)$$

$Q_{[g]}$  - căldura ieșită cuprodușii de reacție

$$Q_{[g]} = n_{[g]} \cdot H_{[g]} = n_{[g]} \cdot C_{p[ g]} \cdot T_g, [kJ] \quad (3.15)$$

$Q_p$  - căldura schimbată de masa de reacție

$Q_{pr}$  - căldura de proces.

$$Q_{pr} = n_{NH_3} \cdot (-\Delta_R H_{T,p}^0), [kJ] \quad (3.16)$$

În ecuațiile de obținere a căldurilor ce intră în modelul matematic de bilanț termic intervine:

$n_{NH_3}$  debitul molar de amoniac format în proces (kmol/h),

$n_{[g]}^0, n_{[g]}$  debitul molar al masei de reacție la intrare, respectiv la ieșirea din reactor (kmol/h),

$\Delta H_{[g]}^0, \Delta H_{[g]}$  entalpia masei de reacție la intrarea, respectiv la ieșirea din reactor, (kJ/kmol·K),

$T_{[g]}^0, T_{[g]}$  temperatura masei de reacție la intrarea, respectiv ieșirea din reactor (K),

$C_{p[ ]g}^0, C_{p[ ]g}$  capacitatea calorică molară a masei de reacție la  
 intrarea, respectiv, ieșirea din reactor (kJ/kmol·K),  
 $\Delta_R H_{T,P}^0$  efectul termic al reacției, în condițiile standard de  
 temperatură și presiune (kJ/kmol).

Pentru concretizarea ecuației generale de bilanț termic sunt necesare date precise asupra entalpiei masei de reacție la intrarea și ieșirea din reactor și asupra efectului termic al procesului, precum și precizarea regimului termic al reactorului. Industrial, procesul de sinteză a amoniacului se desfășoară în regim adiabatic, astfel că ecuația generală de bilanț termic pentru  $Q_p = 0$  devine:

$$Q_{[ ]g}^0 + Q_{pr} = Q_{[ ]g} \quad (3.17)$$

în care făcând înlocuirile stabilite mai sus, obținem:

$$n_{[ ]g}^0 \cdot C_{p[ ]g}^0 T_{[ ]g}^0 + (-\Delta_R H_T^0) = n_{[ ]g} \cdot C_{p[ ]g} T_{[ ]g} \quad (3.18)$$

Înlocuind mai departe  $n_{[ ]g}$ ,  $n_{NH_4}$  din ecuațiile de bilanț de masă primar, obținem:

$$\begin{aligned} n_{[ ]g}^0 \cdot C_{p[ ]g}^0 \cdot T_{[ ]g}^0 + 2n_{[ ]g}^0 \cdot x_{N_2} \eta_{N_2} (-\Delta_R H_T^0) = \\ = n_{[ ]g}^0 (1 - 2x_{N_2}^0 \cdot \eta_{N_2}) C_{p[ ]g} \cdot T_{[ ]g} \end{aligned} \quad (3.19)$$

de unde se obține:

$$\eta_{N_2} = \frac{C_{p[ ]g} T_{[ ]g} - C_{p[ ]g}^0 T_{[ ]g}^0}{2x_{N_2}^0 \left[ (-\Delta_R H_T^0) + C_{p[ ]g} \cdot T_{[ ]g} \right]} \quad (3.20)$$

Relația de mai sus reprezintă ecuația adiabatei pentru procesul chimic de sinteză a amoniacului. Ecuația adiabatei pentru un strat de catalizator poate fi stabilită într-o formă simplificată dacă se consideră:

$$n_{[ ]g} = n_{[ ]g}^0 \quad (3.21)$$

Înlocuind egalitatea de mai sus în expresia gradului de transformare ecuația devine:

$$C_{p[ ]g}^0 \cdot T_{[ ]g}^0 + 2x_{N_2}^0 \cdot (-\Delta_R H_T^0) = C_{p[ ]g} \cdot T_{[ ]g} \quad (3.22)$$

de unde:

$$\eta_{N_2} = \frac{C_{p[ ]g} - C_{p[ ]g}^0}{2x_{N_2}^0 (-\Delta_R H_T^0)} = (T_{[ ]g} - T_{[ ]g}^0) \quad (3.23)$$

Dacă se consideră că procesul se desfășoară la o temperatură medie, egală cu:

$$T_{med} = \frac{T_{[ ]g}^0 + T_{[ ]g}}{2} \quad (3.24)$$

Putem calcula capacitatea calorică medie  $\bar{C}_{p[ ]g}$  și efectul termic mediu de reacție  $(-\overline{\Delta_R H_{T,p}}^0)$  pentru faza gazoasă, astfel ecuația devine:

$$\eta_{N_2} = \frac{\bar{C}_{p[ ]g}^0}{2x_{N_2}^0 (-\Delta_R H_T^0)} = (T_{[ ]g} - T_{[ ]g}^0) \quad (3.25)$$

sau sub altă formă:

$$(T_{[ ]g} - T_{[ ]g}^0) = \frac{2x_{N_2}^0 (\pm \overline{\Delta_R H_T}^0)}{\bar{C}_{p[ ]g}} (\eta_{N_2} - \eta_{N_2}^0) \quad (3.26)$$

considerând pentru primul strat de catalizator,  $\eta_{N_2}^0 = 0$ .

Notând termenul:

$$\lambda = \frac{2x_{N_2}^0 (\pm \overline{\Delta_R H_T}^0)}{\bar{C}_{p[ ]g}} \quad (3.27)$$

putem rescrie ecuația sub forma:

$$(T - T^0) = \lambda (\eta_{N_2} - \eta_{N_2}^0) \quad (3.28)$$

Ecuația reprezintă forma simplificată a ecuației adiabatei, în condițiile stabilite anterior. Mărimile necesare calculului bilanțului termic sunt capacitatea calorică a masei de reacție ( $\bar{C}_{p_l} \text{ ]}_g$ ) și efectul termic de reacție ( $-\Delta_R H_{T,P}^0$ ) stabilite de temperatura medie de lucru  $T_{\text{med}}$ .

Efectul termic al reacției chimice a fost determinat experimental de către Haber, la presiune normală ( $p = 1 \text{ atm}$ ) și de la diferite temperaturi, astfel:

$$\text{- pentru } T = 273 \text{ K} \quad \Delta_R H_T^0 = -11000 \text{ cal / mol}$$

$$\text{- pentru } T = 873 \text{ K} \quad \Delta_R H_T^0 = -13000 \text{ cal / mol}$$

În literatura de specialitate există ecuații empirice stabilite pentru diverse presiuni și temperaturi, ecuații care permit calculul efectului termic de reacție. Astfel pentru intervalul de presiune cuprins între  $p = 1 - 100 \text{ atm}$  se poate utiliza relația de calcul a efectului termic este de forma:

$$\begin{aligned} \Delta_R H_{T,P}^0 = & - \left( 0,54526 + \frac{840,609}{T} + \frac{459,735 \cdot 10^6}{T^3} \right) P - \\ & - 5,24685 \cdot T - 0,2525 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + \\ & + 1,691617 \cdot 10^{-6} T^3 - 9157,09 \end{aligned} \quad (3.29)$$

în care:  $T$  – temperatura, în K,  $P$  – presiunea de lucru, în atm.

În tabelul 3.3 sunt prezentate căldurile de formare și valorile coeficienților  $a$ ,  $b$ ,  $c$  pentru calculul căldurilor specifice molare cu ajutorul unei relații de tipul:

$$C_{p_{Ai}} = a_i + b_i T + c_i T^2 \quad (3.30)$$

Capacitatea calorică a masei de reacție se poate calcula cu ajutorul relației:

$$C_{pg} = \sum C_{pAi} x_{Ai} \quad (3.31)$$

uinde:  $C_{pAi}$  - căldura specifică molară a componentilor  $A_i$  din faza gazoasă (kJ/kmol·K),  $x_{Ai}$  - fracția molară a componentilor  $A_i$  din faza gazoasă.

*Tabelul 3.3. Căldurile de formare și ecuația pentru calculul căldurii specifice molare a compoziției fazei gazoase*

| Component       | $\Delta_R H_{f298}^0$<br>cal / mol | $C_{pAi} = a_i + b_i T + c_i T^2$<br>kcal / mol · K |                |                |
|-----------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------|----------------|
|                 |                                    | a                                                   | $b \cdot 10^3$ | $c \cdot 10^6$ |
| N <sub>2</sub>  | 0                                  | 6,300                                               | 1,891          | – 0,345        |
| H <sub>2</sub>  | 0                                  | 6,880                                               | 0,066          | 0,279          |
| NH <sub>3</sub> | – 11000                            | 8,040                                               | 0,700          | 5,100          |
| CH <sub>4</sub> | – 17889                            | 3,422                                               | 17,845         | – 4,165        |

În calculele de bilanț termic pentru procesul de sinteză a amoniacului se neglijează variația căldurilor specifice ale componentilor cu presiune și temperatură, aceste variații fiind mici, însă nu poate fi neglijată influența presiunii asupra amoniacului. Ca urmare pentru calculul capacitaților calorice ale componentilor în intervalul 500 – 900 K și 20 – 1000 atm se pot utiliza ecuații de tipul:

$$C_{pH_2} = 6,952 - 0,04576 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0,09563 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0,2079 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \quad (3.32)$$

$$C_{pN_2} = 6,903 - 0,03753 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0,1930 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,6861 \cdot 10^{-9} T^3 \quad (3.33)$$

$$C_{pAr} = 4,9675 \quad (3.34)$$

$$C_{pNH_3} = 6,5846 - 0,61256 \cdot 10^{-2} T + 0,09563 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,2079 \cdot 10^{-9} T^3 + [96,1678 - 0,067571 \cdot P + (-0,2225 + 1,6847 \cdot 10^{-4} \cdot P) T + (1,289 \cdot 10^{-4} - 1,0095 \cdot 10^{-7} \cdot P) T^2] \quad (3.36)$$

Pentru calculul capacității calorice în funcție de presiune, temperatură și compoziția masei de reacție se poate utiliza relația empirică cu o eroare mai mică de 4 % deoarece relațiile anterioare nu țin cont de acești parametri în totalitate și, deci, nu sunt exacte:

$$C_{pI} = \left( 6,52 + 2,4 \cdot 10^{-3} P \right) (x_{N_2} + x_{H_2}) + 11,1 \cdot x_{NH_3} + 5,68 \cdot x_{Ar} + 5,68 \cdot x_{Ar} + \left( 2,96 - 8 \cdot 10^{-4} \cdot P + \frac{365 + 1,05 \cdot P}{T} + 1,791 \cdot 10^{-2} T - 0,4188 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \right) \cdot x_{CH_4} \quad (3.37)$$

### 3.1.3. Prezentarea rezultatelor pentru bilanțurile reale

Datele calculate se vor prezenta tabelat (tabelul 3.4., tabelul 3.5), pentru fiecare strat de catalizator și pe o schemă a reactorului catalitic (figura 3.2) figura din care să rezulte parametrii tehnologici ai procesului.

În final se vor trage concluzii privind gradul de transformare pe fiecare strat de catalizator și valorile corespunzătoare variației de temperatură în regim adiabatic.

Tabelul 3.4. Bilanțul real de masă pentru procesul de sinteză a amoniacului

| Stratul de catalizator | Comp.           | Debite la ieșire din stratul $i$ =<br>debitul la intrare în stratul $i+1$ |                    |      | Fracții<br>molare | Fracții<br>masice |
|------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------|------|-------------------|-------------------|
|                        |                 | kmol/h                                                                    | Nm <sup>3</sup> /h | kg/h |                   |                   |
| Stratul<br>1           | N <sub>2</sub>  |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | H <sub>2</sub>  |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | NH <sub>3</sub> |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | CH <sub>4</sub> |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | Total           |                                                                           |                    |      |                   |                   |
| Stratul<br>2           | N <sub>2</sub>  |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | H <sub>2</sub>  |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | NH <sub>3</sub> |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | CH <sub>4</sub> |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | Total           |                                                                           |                    |      |                   |                   |
| Stratul<br>3           | N <sub>2</sub>  |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | H <sub>2</sub>  |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | NH <sub>3</sub> |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | CH <sub>4</sub> |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | Total           |                                                                           |                    |      |                   |                   |
| Stratul<br>4           | N <sub>2</sub>  |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | H <sub>2</sub>  |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | NH <sub>3</sub> |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | CH <sub>4</sub> |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | Total           |                                                                           |                    |      |                   |                   |
| Total<br>general       | N <sub>2</sub>  |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | H <sub>2</sub>  |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | NH <sub>3</sub> |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | CH <sub>4</sub> |                                                                           |                    |      |                   |                   |
|                        | Total           |                                                                           |                    |      |                   |                   |



Tabelul 3.5. Bilanșul termic real pentru procesul de sinteză a amoniacului

| Stratul de catalizator          | Stratul 1 | Stratul 2 | Stratul 3 | Stratul 4 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $Q_{[g]}^0$                     |           |           |           |           |
| $Q_{[g]}$                       |           |           |           |           |
| $Q_{pr}$                        |           |           |           |           |
| Variația $\Delta T_{adiabatic}$ |           |           |           |           |

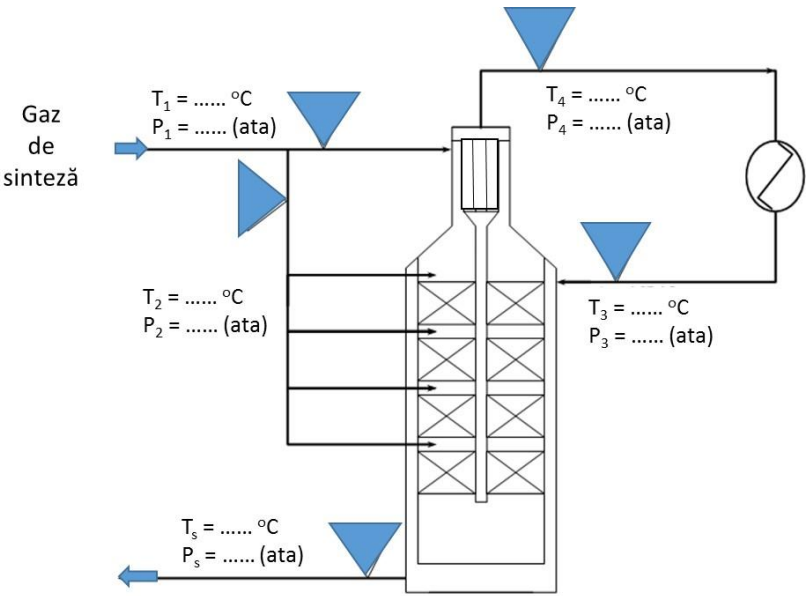


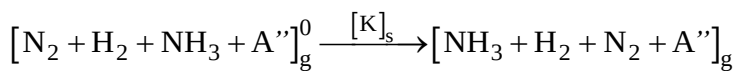
Figura 3.2. Schema de principiu pentru completarea parametrilor tehnologici

### 3.3. Analiza și modelarea procesului de sinteză a amoniacului la echilibru

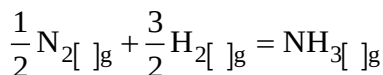
Amoniacul se obține la scară industrială într-un procent de 90 % prin reacția directă dintre azot și hidrogen (în raport de 1:3) după procedeul Haber-Bosch, procedeu descoperit de chimiștii germani Fritz Haber (1868–1934) și Carl Bosch (1874–1940).

Acest procedeu permite obținerea amoniacului dintr-un amestec gazos de hidrogen și azot, în prezența unui catalizator de oxid de fier  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{SiO}_2$  supus la o presiune de 300 bari și o temperatură de 450 °C.

Procesul de sinteză a amoniacului este un proces catalitic eterogen (proces de contact), definit prin următoarea ecuație caracteristică:



Procesul de sinteză a amoniacului este un proces catalitic eterogen în care reactanții și produșii se găsesc în faza gazoasă, care înconjoară catalizatorul, aflat, la rândul său, în fază solidă. Fiind un proces catalitic eterogen (proces de contact), procesului chimic de sinteză a amoniacului se analizează la echilibrului doar pe baza echilibrului reacției chimice independente:



#### 3.3.1. Obiectivele lucrării

Elaborarea unui program de calcul la calculator folosind modelul matematic a procesului catalitic de sinteză a amoniacului pentru stabilirea dependențelor grafice privind influența parametrilor asupra gradului de transformare la echilibru.

### 3.3.2. Elaborarea modelului matematic a procesului de sinteză la echilibru

Pentru elaborarea modelului matematic la echilibru se pornește de la definiția constantei termodinamice de echilibru  $K_f$  definită pentru reacția chimică independentă în termeni de fugacitate, deoarece procesul se realizează la presiuni ridicate:

$$K_p = \frac{K_f}{K_p} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (3.38)$$

$$K_f = \frac{f_{\text{NH}_3}}{f_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot f_{\text{H}_2}^{3/2}} \quad (3.39)$$

Fugacitatea componentelor ( $f_{\text{Ai}}$ ) se poate exprima în funcție de presiunea parțială a componentelor ( $p_{\text{Ai}}$ ) ținându-se cont de coeficienții de fugacitate ( $\gamma_{\text{Ai}}$ ). Astfel relația de mai sus se poate scrie sub forma:

$$f_{\text{Ai}} = \gamma_{\text{Ai}} \cdot P_{\text{Ai}} \quad (3.40)$$

Înlocuind relația anterioară în expresia constantei termodinamice la echilibru se obține:

$$K_f = \frac{\gamma_{\text{NH}_3}}{\gamma_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot \gamma_{\text{H}_2}^{3/2}} \cdot \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}} = K_\gamma \cdot K_p \quad (3.41)$$

de unde:

$$K_p = \frac{K_f}{K_p} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (3.42)$$

Înlocuind presiunile parțiale ale componentelor în funcție de fracțiile molare și de presiunea totală a sistemului obținem:

$$P_{\text{Ai}} = x_{\text{Ai}} \cdot P \quad (3.43)$$

$$K_p = \frac{x_{\text{NH}_3} \cdot P}{x_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P^{1/2} \cdot x_{\text{H}_2}^{3/2}} \quad (3.44)$$

Pentru rezolvarea acestei ecuații se face apel la modelul matematic de bilanț de masă (a se consulta suportul de curs).

Știind că fracțiile molare sunt egale cu  $x_{\text{Ai}} = \frac{n_{\text{Ai}}}{n_{\text{[g]}}}$  și făcând

înlocuirile corespunzătoare în relația anterioară folosind ecuațiile de bilanț de masă primar putem scrie:

$$K_p = \frac{\frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{[g]}}}}{P \cdot \left( \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{[g]}}} \right)^{1/2} \left( \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{[g]}}} \right)^{3/4}} = \frac{1}{P} \cdot \frac{n_{\text{NH}_3} \cdot n_{\text{[g]}}}{\left( n_{\text{N}_2} \right)^{1/2} \cdot \left( n_{\text{H}_2} \right)^{3/2}} \quad (3.45)$$

$$K_p = \frac{1}{P} \cdot \left[ \frac{\left( x_{\text{NH}_3}^0 + 2n_{\text{N}_2}^0 \eta_{\text{N}_2} \right) \left( 1 - 2x_{\text{N}_2}^0 \eta_{\text{N}_2} \right) n_{\text{[g]}}^0}{n_{\text{N}_2}^0 \left( 1 - \eta_{\text{N}_2} \right)^{1/2} \cdot \left( n_{\text{H}_2}^0 - 3n_{\text{N}_2}^0 \eta_{\text{N}_2} \right)} \right] \quad (3.46)$$

$$K_p = \frac{1}{P} \cdot \frac{\left( x_{\text{NH}_3}^0 \right)^2 + 2x_{\text{N}_2}^0 \eta_{\text{N}_2} \left( 1 - 2x_{\text{N}_2}^0 \eta_{\text{N}_2} \right)}{\left( x_{\text{[g]}}^0 \right)^{\frac{1}{2} + \frac{3}{2}} \left( 1 - \eta_{\text{N}_2} \right)^{1/2} \cdot \left( \frac{x_{\text{H}_2}^0}{x_{\text{N}_2}^0} - 3\eta_{\text{N}_2} \right)^{3/2}} \quad (3.47)$$

$$K_p = \frac{1}{P} \cdot \frac{\left( x_{\text{NH}_3}^0 \right)^2 + 2x_{\text{N}_2}^0 \eta_{\text{N}_2} \left( 1 - 2x_{\text{N}_2}^0 \eta_{\text{N}_2} \right)}{\left( x_{\text{N}_2}^0 \right)^2 \left( 1 - \eta_{\text{N}_2} \right)^{1/2} \cdot \left( \dot{x}_{\text{H}_2}^0 - 3\eta_{\text{N}_2} \right)^{3/2}} \quad (3.48)$$

unde:

$$\dot{x}_{\text{H}_2}^0 = \frac{x_{\text{H}_2}^0}{x_{\text{N}_2}^0} - \text{raportul reactanților} \quad (3.49)$$

Deci se obține o relație de forma:

$$K_p = f\left(P, x_{\text{NH}_3}^0, \dot{x}_{\text{H}_2}^0, \eta_{\text{N}_2}^e, x_{\text{N}_2}^0\right) \quad (3.50)$$

ceea ce conduce la funcția scop a modelului la echilibru:

$$\eta_{\text{N}_2}^0 = f\left(T, P, \dot{x}_{\text{H}_2}^0, x_{\text{NH}_3}^0, x_{\text{N}_2}^0\right) \quad (3.51)$$

Pentru a evidenția influența inertelor asupra gradului de transformare la echilibru trebuie avut în vedere faptul că:

$$x_{\text{NH}_3}^0 + x_{\text{N}_2}^0 + x_{\text{H}_2}^0 + x_{\text{CH}_4}^0 = 1 \quad (3.52)$$

adică:

$$x_{\text{N}_2}^0 \left(1 + \dot{x}_{\text{H}_2}^0\right) = 1 - x_{\text{NH}_3}^0 - x_{\text{CH}_4}^0 \quad (3.53)$$

$$x_{\text{N}_2}^0 = \frac{1 - x_{\text{NH}_3}^0 - x_{\text{CH}_4}^0}{1 + \dot{x}_{\text{H}_2}^0} \quad (3.54)$$

Înlocuind în relația constantei la echilibru expresia lui  $x_{\text{N}_2}^0$  obținem:

$$K_p = \frac{\left(x_{\text{NH}_3}^0 + 2 \frac{1 - x_{\text{NH}_3}^0 - x_{\text{CH}_4}^0}{1 + \dot{x}_{\text{H}_2}^0} \eta_{\text{N}_2}^e\right) \left(1 - 2 \frac{1 - x_{\text{NH}_3}^0 - x_{\text{CH}_4}^0}{1 + \dot{x}_{\text{H}_2}^0}\right)}{P \left(\frac{1 - x_{\text{NH}_3}^0 - x_{\text{CH}_4}^0}{1 + \dot{x}_{\text{H}_2}^0}\right)^2 (1 - \eta_{\text{N}_2}^e)^{1/2} (\dot{x}_{\text{H}_2}^0 - 3\eta_{\text{N}_2}^e)^{3/2}} \quad (3.55)$$

adică:

$$K_p = f\left(P, \eta_{\text{N}_2}^e, x_{\text{NH}_3}^0, \dot{x}_{\text{H}_2}^0, x_{\text{CH}_4}^0\right) \quad (3.56)$$

de unde rezultă:

$$\eta_{\text{N}_2}^e = f\left(T, P, x_{\text{NH}_3}^0, \dot{x}_{\text{H}_2}^0, x_{\text{CH}_4}^0\right) \quad (3.57)$$

Modelul matematic la echilibru va fi format din relațiile:

$$\begin{cases} \eta_{N_2}^e = f(T, P, x_{NH_3}^0, \dot{x}_{H_2}^0, x_{CH_4}^0) \\ K_p = f(T, P) \end{cases} \quad (3.58)$$

Constanta termodinamică la echilibru în termeni de presiune se poate determina prin calcul sau pe baza determinărilor experimentale.

Pentru calculul constantei  $K_p$  se folosește metoda entropică, adică:

$$\ln K_f = -\frac{\Delta_R G_T^0}{RT} \quad (3.59)$$

în care:  $R$  - constanta generală a gazelor,  $T$  - temperatura în grade Kelvin,  $\Delta_R G_T^0$  - variația energiei libere, calculată pe baza variației entalpiei reacției  $\Delta_R H_T^0$  și a entropiei  $\Delta_R S_T^0$  a sistemului.

$$\Delta_R G_T^0 = (\Delta_R H_T^0) - T \cdot (\Delta_R S_T^0) \quad (3.60)$$

Ținând cont de relațiile de definiție a entalpiei molare se poate scrie:

$$\Delta_R G_T^0 = \Delta_R H_{298}^0 + \int_{298}^T \sum v_{Ai} C_{pAi} dt - T \cdot \Delta_R S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\sum v_{Ai} C_{pAi}}{t} dt \quad (3.61)$$

$$\text{unde: } \Delta_R H_{298}^0 = \sum v_{Ai} H_{fAi}^0 \text{ și} \quad (3.62)$$

$$\Delta_R S_{298}^0 = \sum v_{Ai} S_{Ai}^0 \quad (3.63)$$

$v_{Ai}$  - coeficienții stoichiometrici ai reacției care determină formarea unei specii chimice caracteristice,

$C_{pAi}$  - capacitatea calorică a componentilor.

Constanta  $K_\gamma$  se calculează în funcție de coeficienții de fugacitate ai componentilor:

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{\text{NH}_3}}{\gamma_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot \gamma_{\text{H}_2}^{3/2}} \quad (3.64)$$

Coeficienții de fugacitate depind de natura speciei chimice de presiune și de temperatură prin intermediul parametrilor critici ( $T_{\text{cr}}$ ,  $P_{\text{cr}}$ ). Pentru determinarea valorilor coeficienților de fugacitate se utilizează frecvent datele prezentate sub formă de tabele sau diagrame reduse de stare, presiunea redusă  $\pi = \frac{P}{P_{\text{cr}}}$ , temperatura redusă  $\tau = \frac{T}{T_{\text{cr}}}$ . De asemenea coeficienții de fugacitate se pot calcula cu ecuații empirice stabilite pe baza datelor experimentale.

$$\gamma_{\text{N}_2} = 0,934317 + 0,310180 \cdot 10^{-3}T + 0,29589 \cdot 10^{-3}P - 0,2707279 \cdot 10^{-6}T + 0,47752207 \cdot 10^{-6}P^2 \quad (3.65)$$

$$\gamma_{\text{NH}_3} = 0,1438996 + 0,102854 \cdot 10^{-2}T - 0,448767 \cdot 10^{-3}P - 0,114294 \cdot 10^{-5}T^2 + 0,2761216 \cdot 10^{-6}P^2 \quad (3.66)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{H}_2} = & \exp \left\{ \exp \left( -3,8402 \cdot T^{0,25} + 0,54 \right) P - \right. \\ & \left. - \exp \left( -0,1263 \cdot T^{0,5} - 15,980 \right) P^2 + \right. \\ & \left. + 300 \left[ \exp \left( -0,011901 \cdot T - 5,5941 \right) \right] \left[ \exp \left( -\frac{P}{300} \right) - 1 \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.67)$$

Constanta de echilibru a reacției de sinteză a amoniacului poate fi determinată și experimental. Rezultatele experimentale au fost prelucrate și generalizate sub formă de ecuații empirice. Astfel pentru dependența constantei  $K_f$  de temperatură s-a ales ecuația de forma:

$$\lg K_f = \frac{200,6}{T} - 2,691122 \lg T - 5,51926 \cdot 10^{-5} T + 1,848863 \cdot 10^{-7} T^2 + 2,6899 \quad (3.68)$$

Pentru calculul lui  $K_\gamma$  se poate utiliza ecuația empirică de forma:

$$K_\gamma = 1,77343 - 8,143 \cdot 10^{-4} P + (5,71410 \cdot 10^{-7} P - 2,6714 \cdot 10^{-3}) T + 2,0 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (3.69)$$

În literatura de specialitate se găsește și ecuația empirică de forma:

$$\lg K_p = \frac{P_{N_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}^{3/2}}{P_{NH_3}} = \frac{2074,8}{T} + 2,4943 \lg T + \beta T - 1,8564 \cdot 10^7 T^2 + \dot{J} \quad (3.70)$$

Această ecuație are valori numerice pentru constantele  $\beta$  (coeficient care depinde de temperatură) și  $\dot{J}$  (constantă de integrare) numai la presiuni de 10, 30, 50, 300, 600 și 1000 atm. În tabelul 3.6 sunt date valorile marimilor  $\beta$  și  $\dot{J}$  la diferite presiuni.

Tabelul 3.6. Valorile mărimilor  $\beta$  și  $\dot{J}$

| P, atm    | 10      | 30                  | 50                    | 100                   | 300...                |
|-----------|---------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\beta$   | 0       | $3,4 \cdot 10^{-5}$ | $1,256 \cdot 10^{-4}$ | $1,256 \cdot 10^{-4}$ | $1,256 \cdot 10^{-5}$ |
| $\dot{J}$ | - 1,993 | - 2,021             | - 2,090               | - 2,113               | - 2,203               |



### 3.3.3. Rezolvarea modelului matematic

Rezolvarea modelului matematic la echilibru pentru care funcția scop este  $\eta_{N_2}^e = f(K_p, P)$  se face pe baza următorului sistem de ecuații:

- relația de calcul pentru  $K_\gamma$
- relația de calcul pentru  $K_f$
- relația de calcul pentru  $K_p$
- relația de calcul pentru  $\eta_{N_2}^e$

Condițiile inițiale pentru care se va rezolva sistemul de ecuații sunt:

- $\dot{x}_{H_2}^0 = 3$ ,  $x_{NH_3}^0 = 0,07$ ,  $x_{CH_4}^0 = 0,05$ ,
- $P = 50 \dots 300$  atm (cu pasul 50)
- $T = 473,15 \dots 873,16$  K (cu pasul 50)

Pornind de la relația lui  $K_p$  și făcând înlocuirile obținem:

$$K_p = \frac{1}{P} \frac{\left(0,07 + 2 \frac{1-0,07-0,05}{1+3} \eta_{N_2}^e \left(1 - 2 \frac{1-0,07-0,05}{1+3} \eta_{N_2}^e\right)\right)}{\left(\frac{1-0,07-0,05}{1+3}\right)^2 (1-\eta_{N_2}^e)^{1/2} (3-3\eta_{N_2}^e)^{3/2}} \quad (3.71)$$

respectiv:

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{1}{P} \cdot \frac{(0,07 + 0,44\eta_{N_2}^e)(1 - 0,44\eta_{N_2}^e)}{0,0484 \cdot 3^{3/2} (1-\eta_{N_2}^e)^2} = \\ &= \frac{1}{P} \cdot \frac{[0,07 + 0,044\eta_{N_2}^e (1 - 0,44\eta_{N_2}^e)]}{0,0484 \cdot 5,1962 [1 - 2\eta_{N_2}^e + (\eta_{N_2}^e)^2]} \end{aligned} \quad (3.72)$$

unde:

$$(0,07 + 0,44\eta_{N_2}^e)(1 - 0,44\eta_{N_2}^e) = 0,2515 \cdot K_p \cdot P \left[ 1 - 2\eta_{N_2}^e + (\eta_{N_2}^e)^2 \right] \quad (3.73)$$

Prin efectuarea calculelor, obținem:

$$(0,2515K_pP + 0,1936)(\eta_{N_2}^e)^2 - (0,503K_pP + 0,409)\eta_{N_2}^e + (0,2515K_pP - 0,07) = 0 \quad (3.74)$$

Notăm:

$$\begin{aligned} A &= 0,2515 \cdot K_p \cdot P + 0,1936 \\ B &= 0,503 \cdot K_p \cdot P + 0,409 \\ C &= 0,2515 \cdot K_p \cdot P - 0,07 \end{aligned} \quad (3.75)$$

Introducând aceste notații ecuația devine:

$$A(\eta_{N_2}^e)^2 - B\eta_{N_2}^e + C = 0 \quad (3.76)$$

Ecuația (III.39) are soluția:

$$(\eta_{N_2}^e)^2 = \frac{B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (3.77)$$

Din care se va alege soluția care indică valoarea subunitară.

### 3.3.4. *Prezentarea datelor calculate*

Fiecare grupă de lucru va elabora la calculator un program de calcul a modelului matematic a procesului catalitic de sinteză a amoniacului la echilibru, pentru intervalele parametrilor de lucru: presiuni cuprinse între 50 ... 300 atm (cu pasul 50) și temperaturi cuprinse între 473,15 ... 873,16 K (cu pasul 50). Inițial se va elabora o schemă logică pentru calculul

modelului matematic la echilibru.

Datele calculate se prezintă în tabele de forma tabelului 3.7. Pe baza acestor rezultate calculate se vor trasa dependențele grafice ale influenței parametrilor asupra gradului de transformare la echilibru (figura 3.3 – exemplificare).

*Tabelul 3.7. rezultatele obținute prin rezolvarea modelului matematic*

| P, atm | T, K   | $K_\gamma$ | $K_f$ | $K_p$ | $\eta_{N_2}^e$ |
|--------|--------|------------|-------|-------|----------------|
| 50     | 473,15 |            |       |       |                |
|        | 523,15 |            |       |       |                |
|        | 573,15 |            |       |       |                |
|        | 623,15 |            |       |       |                |
|        | 673,15 |            |       |       |                |
|        | 723,15 |            |       |       |                |
|        | 773,15 |            |       |       |                |
|        | 823,15 |            |       |       |                |
|        | 873,15 |            |       |       |                |

**Raport de activitate:** Pe baza datelor tabelate și a dependențelor grafice se vor trasa concluziile privind influența parametrilor asupra gradului de transformare la echilibru, pe care fiecare student le va nota în raportul de activitate.

**Temă de casă:** Folosind datele obținute pentru sinteza catalitică a amoniacului în condițiile desfășurării procesului la echilibru, fiecare grupă va calcula bilanțul teoretic de masă.

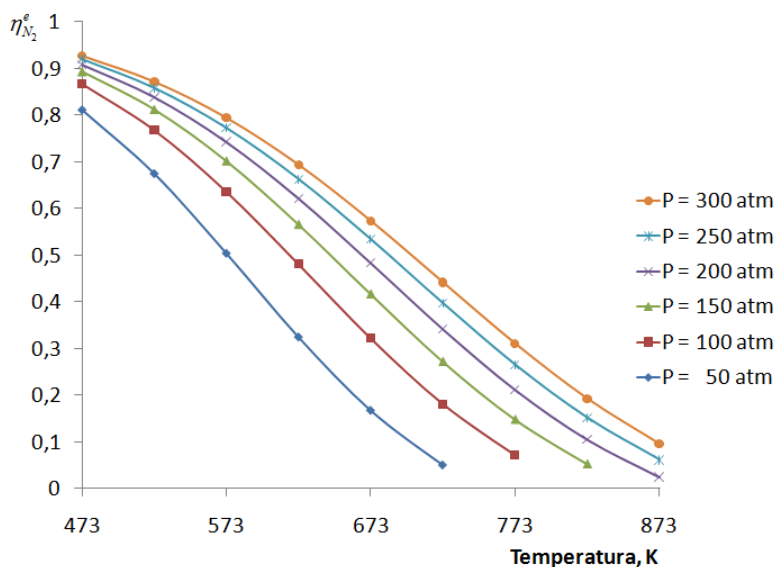


Figura 3.3. Variația gradului de transformare la echilibru funcție de temperatură, la diverse presiuni.

### 3.4. Calculul regimului adiabatic optim pentru sinteza catalitică a amoniacului

#### 3.4.1. Obiectivele lucrării

Elaborarea programului de calcul la calculator pentru calculul regimului adiabatic optim (RAO) al procesului de sinteză catalitică a amoniacului, în vederea stabilirii parametrilor tehnologici funcționali.

#### 3.4.2. Regimul adiabatic optim

Domeniul de desfășurare a procesului de sinteză a amoniacului se trasează în coordonatele  $\eta_{N_2} - T$  (figura 3.4), fiind limitat de:

- curba temperaturilor de echilibru în condiții date de presiune și compoziție inițială
- curba temperaturilor maxime admisă în proces ; valoarea temperaturii maxime ( $T_{\max}$ ) se cunoaște prin caracterizarea catalizatorului, depășirea acestei temperaturi duce la dezactivarea catalizatorului.
- curba gradului de transformare a azotului la intrarea în primul strat de catalizator
- curba temperaturii de aprindere caracteristică catalizatorului specific procesului de sinteză, obținută prin unirea punctelor ( $T_{\min}$  și  $\eta_{N_2} - 1$ ).

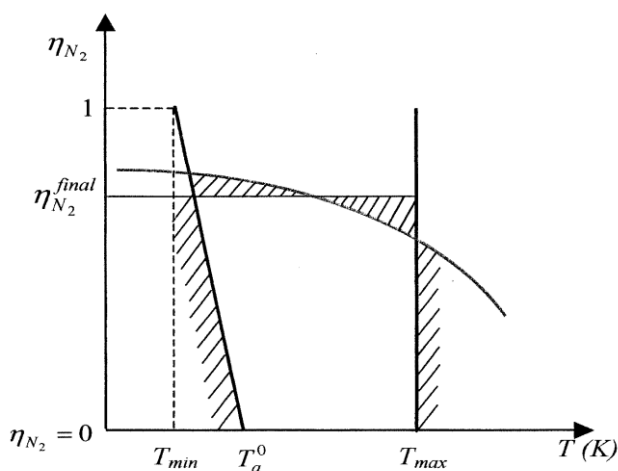


Figura 3.4. Domeniul de realizare a procesului de sinteză a amoniacului

În acest scop, sunt necesare caracteristicile catalizatorului utilizat pentru sinteza amoniacului (temperatura minimă, temperatura maximă și temperatura de aprindere).

### 3.4.3. Elaborarea modelului matematic pentru calculul RAO

Descrierea matematică a procesului de sinteză a amoniacului pentru calculul RAO implică luarea în considerare a: funcției scop; modelului matematic pentru stratul fix adiabatic; modelului matematic al procesului de sinteză a amoniacului.

Funcția scop este determinată de obținerea unui beneficiu maxim, ceea ce în cazul reactorului de sinteză a amoniacului se expicitează prin condiția:

$$\min V_c \text{ sau } \min \tau_c = \min \sum_{i=1}^4 \tau_c^i \quad (3.78)$$

Timpul de contact  $(\tau_c^i)$  în cadrul unui strat fix este determinat de valorile gradelor de transformare ale temperaturilor de intrare și ieșire din stratul fix, între aceste mărimi existând o legătură prin intermediul ecuațiilor de bilanț termic, respectiv ecuația adiabatei care se poate scrie și sub forma:

$$\tau_c^i = f(T_i, \eta_i, \eta_i'') \quad (3.79)$$

În condiții de minim, diferențialele totale pentru fiecare strat trebuie să se anuleze.

În relațiile de mai jos cu (i) se reprezintă intrarea, iar cu (i'') se reprezintă ieșirea din stratul (i)

$$\text{stratul1:} \quad d\tau_c^1 = \frac{\partial \tau_c^1}{\partial \eta_1} d\eta_1 + \frac{\partial \tau_c^1}{\partial \eta_1''} d\eta_1'' + \frac{\partial \tau_c^1}{\partial T_1} dT_1 = 0 \quad (3.80)$$

$$\text{stratul2:} \quad d\tau_c^2 = \frac{\partial \tau_c^2}{\partial \eta_2} d\eta_2 + \frac{\partial \tau_c^2}{\partial \eta_2''} d\eta_2'' + \frac{\partial \tau_c^2}{\partial T_2} dT_2 = 0 \quad (3.81)$$

$$\text{stratul3:} \quad d\tau_c^3 = \frac{\partial \tau_c^3}{\partial \eta_3} d\eta_3 + \frac{\partial \tau_c^3}{\partial \eta_3''} d\eta_3'' + \frac{\partial \tau_c^3}{\partial T_3} dT_3 = 0 \quad (3.82)$$

$$\text{stratul 4:} \quad d\tau_c^4 = \frac{\partial \tau_c^4}{\partial \eta_4} d\eta_3 + \frac{\partial \tau_c^4}{\partial \eta_4} d\eta_3 + \frac{\partial \tau_c^4}{\partial T_4} dT_4 = 0 \quad (3.83)$$

Condiția ca timpul total de contact să fie minim, impune ca derivatele parțiale în raport cu fiecare variabilă să fie nule. În condițiile răcirii între straturi, ecuațiile de mai sus devine:

$$\left( \frac{\partial \tau_c}{\partial T} \right)_{\text{int rarestrat}-i} = 0 \quad (3.84)$$

$$\left( \frac{\partial \tau_c}{\partial \eta} \right)_{\text{int rarestrat}-(i+i)} = \left( \frac{\partial \tau_c}{\partial \mu} \right)_{\text{iesirestrat}-i} \quad (3.85)$$

$$\eta_{\text{int rarestrat}-(i+i)} = (1-\beta) \cdot \eta_{\text{iesirestrat}-i} \quad (3.86)$$

în care  $\beta = 0,1$ .

Modelul matematic se stabilește ținând cont că procesul de sinteză a amoniacului se realizează în straturi patru straturi fixe de catalizator în regim adiabatic. Această ipoteză permite ca pentru rezolvarea problemelor de calcul a RAO să se poată considera deplasarea masei de reacție prin stratul de catalizator corespunzătoare curgerii ideale fără variație de volum (reactor cu deplasare totală). Aceasta implică luarea în considerare numai a ecuației diferențiale a bilanțului de masă și a ecuației adiabatei. Se obțin relațiile:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \frac{(-\bar{\gamma}_{NH_3})}{2x_{N_2}^0} \quad (3.87)$$

$$T_i - T_i = \lambda (\eta_i - \eta_i)$$

în care:  $x_{N_2}^0 = 0,22$ ,  $(-\bar{\gamma}_{NH_3})$  - viteza de reacție pentru calculul careia sunt necesare relațiile de concretizare a modelului matematic stabilit în cazul în care modelul macrocinetic de transformare este determinant de viteză.

Alte notații:

$$\eta_{N_2}^e, x_{NH_3}^e, L^2, (k_2)_{150, T},$$

$$\lambda = \frac{2x_{N_2}^0 \left( \pm \Delta_R H_{T,P}^0 \right)}{\bar{C}_p} - \text{un coeficient stabilit anterior,}$$

$\eta_i$  - gradul de transformare al azotului la ieșirea din stratul  $i$ ,

$\eta_i$  - gradul de transformare al azotului la intrarea în stratul  $i$ ,

$T_i, T_i$  - temperatura de intrare în stratul  $i$  respectiv la ieșirea din stratul  $i$

Modelul matematic al procesului de sinteză a amoniacului se concretizează prin:

- modelul de bilanț de masă
- modelul de bilanț termic
- modelul cinetic al procesului
- modelul matematic la echilibru

#### 3.4.4. Rezolvarea modelului matematic

Regimul termic teoretic se determină grafic utilizând modelul matematic al procesului. În acest scop se calculează mărimea  $\left[ \ln(d\eta_{N_2} / d\tau) \right]$  pentru diferite temperaturi și diferite valori ale gradelor de transformare  $x_{NH_3}^e$  respectiv diferite valori ale fracției molare a amoniacului pentru gradul de transformare  $(\eta_{N_2})$ . Pentru efectuarea calculelor se consideră presiunea constantă ( $P = 150 \text{ atm}$ ), amestec stoichiometric și temperaturi variabile cuprinse între  $573 \div 873 \text{ K}$  dând valori pentru gradul de transformare a azotului cuprinse între  $0,01 \div 0,25$ .

Pentru calculul valorii  $\left[ \ln(d\eta_{N_2} / d\tau) \right]$ , pentru fiecare valoare a gradului de transformare a azotului, respectiv pentru fracția molară a





Tabelul 3.9. Valorile temperaturilor optime pentru sinteza amoniacului  
(la  $P = 150\text{ atm}$ )

|              |  |  |  |  |  |  |  |
|--------------|--|--|--|--|--|--|--|
| $\eta_{N_2}$ |  |  |  |  |  |  |  |
| $T_{op} (K)$ |  |  |  |  |  |  |  |

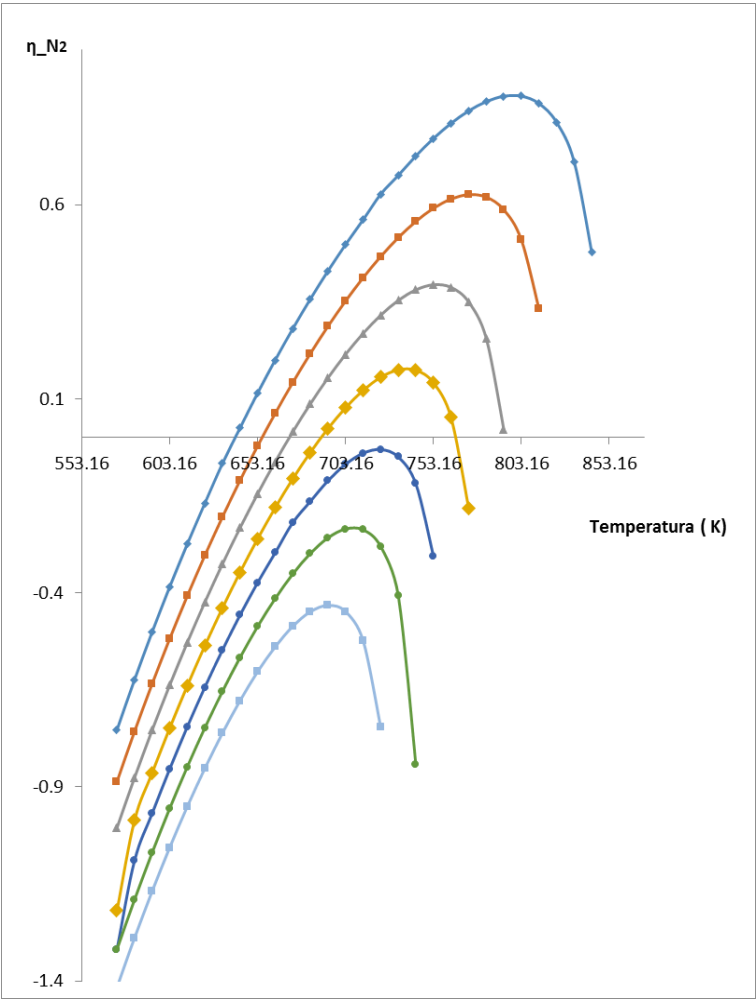


Figura 3.5. Diagrama  $\ln \frac{d\eta}{d\tau} - T$

Pe baza calculelor efectuate anterior se vor stabili datele corespunzătoare RAO, care va fïo reprezentat grafic în diagrama grad de transformare – temperatură (figura 3.6)

Datele calculate pentru fiecare strat în parte se vor tabela ca în tabelul 3.10.

Tabelul 3.10. Valorile funcției  $\varphi_{2i}$  pentru  $\eta_{...} = ....$  și  $x_{NH_3} = ....$

| T (K) | t (°C) | $\eta_{N_2}^e$ | $x_{NH_3}^e$ | $L^2$ | $(k_2)_{150,T}$ | $(-\bar{\gamma}_{NH_3})$ | $\varphi_{2i}$ |
|-------|--------|----------------|--------------|-------|-----------------|--------------------------|----------------|
|       |        |                |              |       |                 |                          |                |

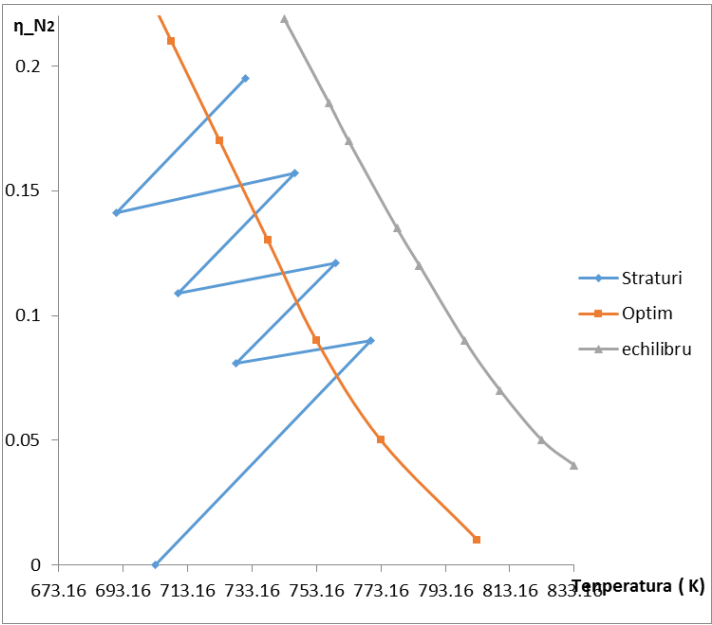


Figura 3.5. Regimul adiabatic optim pentru procesul de sinteză a amoniacului în regim adiabatic

**Raport de activitate:**

Fiecare student va nota în raportul de activitate concluziile pe care le vor trasa în urma analizei datelor tabelate și a dependențelor grafice.

**Bibliografie obligatorie**

1. Calistru C., Leonte C., Hagi C., Siminiceanu I, **(1984)**, *Tehnologia îngrășămintelor minerale, vol. I: Îngrășăminte azotoase*, Editura Tehnică, București.
2. Maxwell G., **(2004)**, *Synthetic Nitrogen Products: A Practical Guide to the Products and Processes*, 1<sup>st</sup> Edition, Springer Publishing.
3. Siminiceanu I., **(1987)**, *Bazele tehnologie chimice anorganice*, Litografia I.P., Iasi.
4. Tiru G., Isaila I., Pany V., **(1981)**, *Cartea operatorului din industria amoniacului*, Editura Tehnica, București.
5. x x x - *Manualul inginerului Chimist*, **(1952)**, Editura Tehnică, București.

## Capitolul 4

**PROCEDEE CATALITICE ETEROGENE  
APPLICATE PENTRU CONVERSIA DIOXIDULUI DE SULF****TEMATICA**

- 4.1. Noțiuni introductive
  - 4.1.1. Surse de poluare cu dioxid de sulf
  - 4.1.2. Impactul dioxidului de sulf asupra mediului
- 4.2. Procedee catalitice de desulfurare a efluenților
  - 4.2.1. Procedeeul de desulfurare prin oxidare catalitică
  - 4.2.2. Procedeeul de desulfurare prin reducere catalitică
- 4.3. Modelarea reactorului de oxidare a dioxidului de sulf
  - 4.3.1. Modelul ideal – modelul reactorului cu deplasare totală
  - 4.3.2. Modelul real – modelul de dispersie bidimensional

**4.1. Noțiuni introductive****4.1.1. Surse de poluare cu dioxid de sulf**

Sursele de poluare cu dioxid de sulf ( $\text{SO}_2$ ) pot fi clasificate după proveniență în două grupe:

- **surse naturale** (exp. erupții vulcanice),
- **surse artificiale**, cunoscute și sub denumirea de **surse tehnologice**, care se împart în două categorii:
  - surse mobile – reprezentate de mijloacele de transport care utilizează combustibili specifici motoarelor diesel;
  - sursele staționare – reprezentate de unitățile industriale:

combustia combustibililor, combustia și rafinarea petrolului, procese de rafinare, prelucrarea minereurilor, diferite procese (producerea cocsului, producerea acidului sulfuric, procesele de incinerare etc.).

Dioxidul de sulf este un poluant emis majoritar prin intermediul gazelor de ardere rezultate în urma arderii combustibililor energetici în instalațiile de producere a energiei termice și/sau electrice, precum și prin intermediul gazelor rezultate din activitățile specifice industriei chimice și a industriei siderurgice și metalurgice.

Intrând în circulația atmosferică zonală, dioxidul de sulf exercita efectul poluant nu numai în regiunea sau țara în care este generat, ci și în alte regiuni sau țări aflate pe direcția vânturilor dominante. Acest proces este favorizat de construirea unor coșuri înalte (peste 200 – 250 m) prin intermediul cărora gazele arse, având o temperatură ridicată (160 – 175 °C) și o viteză de evacuare mare, sunt conduse la o înălțime egală în medie, cu dublul înălțimii coșului (cca. 500 m de la nivelul solului).

#### **4.1.2. Impactul dioxidului de sulf asupra mediului**

Dioxidul de sulf este o substanță toxică, care își face simțită prezența prin miros, începând de la 2 – 5 mg/m<sup>3</sup> și acțiunea iritantă asupra mucoaselor căilor respiratorii, începând de la 6 – 13 mg/m<sup>3</sup>. La concentrații ridicate, de 50 mg/m<sup>3</sup> încep să se producă intoxicații, iar la concentrația de 1 g/m<sup>3</sup> efectele sunt mortale. Timpul de staționare în atmosferă al SO<sub>2</sub> este scurt, de 2 – 4 zile.

Acțiunea dăunătoare asupra atmosferei se manifestă prin *ploile acide* (cu pH = 4,2) și *smogul reducător* (cunoscut sub numele de smog londonez).

În prezența razelor ultraviolete, dioxidul de sulf reacționează cu

**oxigenul** din atmosferă și se transformă în trioxid de sulf ( $\text{SO}_3$ ), care mai apoi reacționează cu vaporii de apă, formând acidul sulfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):



sau împreună cu **vaporii de apă** din atmosferă formează acidul sulfuros ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ), care se transformă ulterior în acid sulfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):



Acidul sulfuric format ca urmare a acestor reacții declanșează fenomenul ploilor acide, care au efecte toxice asupra plantelor, mai ales la conifere și la plop, castan, tei etc. Ploile acide sunt cunoscute ca principalul factor generator al „morții pădurilor” în țările industrializate.

Pe de altă parte dioxidul de sulf are un puternic caracter reducător, de aceea reprezintă una din cauzele de bază ale „smogului reducător”. Smogul se prezintă ca o ceață albăstruie, toxică, rezultată în urma reacțiilor chimice dintre razele solare catalizatoare, ozon și poluanții din atmosferă, în condiții de căldură excesivă, umiditate staționară și praf provenite în urma arderii petrolului și a altor combustibili fosili. Smogul provoacă la om și la animale iritația mucoaselor, leziuni și arsuri ale frunzelor plantelor și stagnarea formării clorofilei.

Oxizii de sulf au acțiune dăunătoare atât asupra organismului uman și a regnului vegetal, cât și asupra construcțiilor din metal și piatră. Astfel:

- dioxidul de sulf provoacă oamenilor iritații ale mucoaselor căilor respiratorii, care apar la concentrații de 5 ppm. În contact cu sângele,  $\text{SO}_2$  formează sulf-hemoglobina, care împiedică circuitul normal al oxigenului în organism, dând o colorație roșu-brun sângelui. În tabelul 4.1 sunt prezentate

efectele nocive ale dioxidului de sulf asupra organismului uman la diferite concentrații în aer.

- dioxidul de sulf are efecte distructive asupra vegetației, căreia îi provoacă cloroze, manifestate prin căderea prematură a frunzelor, acoperirea cu pete brune și întârzieri în ritmul de creștere. Pagubele cele mai importante provocate de  $\text{SO}_2$  plantelor se petrec ziua, când activitatea fotosintetică este maximă, distrugând clorofila din plante.

- oxizii de sulf împreună cu acizii sulfuros și sulfuric, conduc la apariția unor fenomene de decolorare a materialelor colorate și de slăbire a rezistenței și elasticității unor materiale anorganice, precum și a unor materiale care intra în componența cablurilor electrice și de telefonie.

*Tabelul 4.1. Efectele nocive asupra organismului uman la diferite concentrații ale dioxidului de sulf în aer*

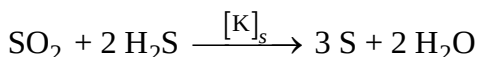
| <i>Concentrația <math>\text{SO}_2</math> [ppm]</i> | <i>Efectul fiziologic</i>                 |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 200                                                | Suportabil o ora                          |
| 5 – 15                                             | Concentrație pentru 8 ore                 |
| 2 – 5                                              | Prag sesizabil prin miros                 |
| 0,1 – 0,3                                          | Concentrație admisă la șederea permanentă |

#### **4.3. Procedee catalitice de desulfurare a efluenților**

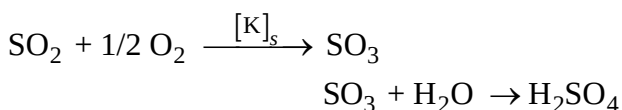
***Desulfurarea catalitică a gazelor care conțin  $\text{SO}_2$***  se aplică la o temperatură ridicată a gazelor reziduale, care se bazează pe următoarele două procedee:

- *oxidarea catalitică* cu formare de  $\text{SO}_3$  ca produs intermediar și a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sau a  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ca produși finali.
- *reducerea catalitică*, cu formare de sulf, conform reacției:





**4.3.1. Procedul de desulfurare prin oxidare catalitică** este asemănător cu oxidarea catalitică a  $\text{SO}_2$  prin procedeul de contact de la fabricarea acidului sulfuric. Reacțiile care au loc în acest caz sunt:



Aplicarea industrială a procedului de oxidare catalitică impune respectarea a două particularități:

- necesitatea îndepărtării avansate a particulelor solide din gazele reziduale, prin utilizarea filtrelor electrostatice sau a filtrelor mecanice cu saci;
- concentrația scăzută a  $\text{SO}_2$  în gazele reziduale.

Schema de principiu a instalației de oxidare catalitică a  $\text{SO}_2$  este prezentată în figura 4.1.

Gazele reziduale cu conținut de  $\text{SO}_2$  sunt introduse într-un electrofiltru umed unde se rețin 99,5 % din impuritățile solide care ar putea dezactiva catalizatorul prin colmatare (depunere pe catalizator). Oxidarea catalitică se realizează în reactoare fixe multistrat, utilizând catalizatorii pe bază de  $\text{V}_2\text{O}_5$  la temperaturi cuprinse între 430 – 480 °C (450 – 500 °C). Gradul de conversie a  $\text{SO}_2$  la  $\text{SO}_3$  atinge valori maxime de 80 – 90 %. După conversia catalitică, gazele se răcesc până la cel mult 250 °C (temperatură situată deasupra punctului de rouă al acidului sulfuric) și trec în coloana de absorbție, unde prin absorbția  $\text{SO}_3$  se obține o soluție de acid de concentrație 78 %. Gazele rezultate din coloana de absorbție au o temperatură de 105 – 110 °C și conțin aerosoli de acid sulfuric ce se rețin până la 10 ppm în electrofiltrul umed.

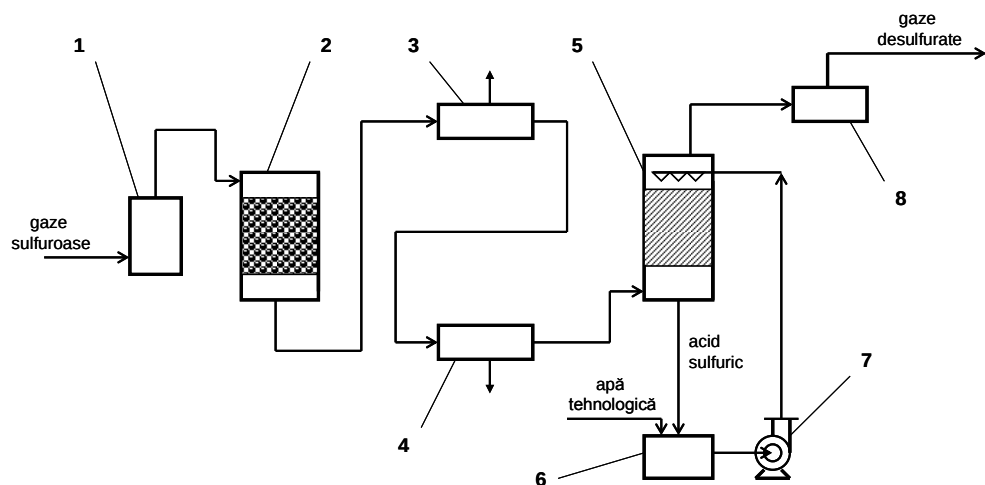


Figura 4.1. Schema tehnologică a unei instalații de desulfurare a gazelor prin oxidare catalitică:

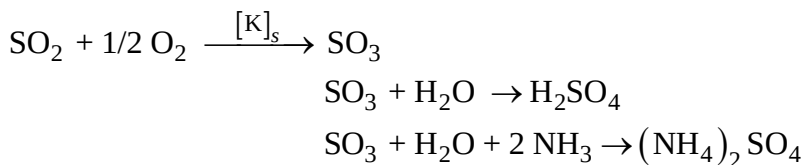
- 1 – electrofiltru uscat; 2 – reactor de oxidare catalitică; 3 – economizor;  
 4 – preîncălzitor de aer; 5 – coloană de absorbție; 6 – rezervor acid sulfuric;  
 7 – pompă transport; 9 – electrofiltru umed.

Acest sistem relativ simplu are multe avantaje: lipsa nevoii de materiale brute, echipamente cu puține părți mobile, necesar scăzut de muncă depusă, lipsa nevoii de reîncălzire. Ca dezavantaje, se pot aminti:

- costul ridicat deoarece volumul mare de gaz la o temperatură ridicată de operare necesită un echipament mare;
- necesitatea unui precipitator cu încălzire, care trebuie să fie folosit deoarece catalizatorul nu poate tolera mult praf;
- obținerea unui acid care nu este atât de concentrat în comparație cu cerințele comerciale.

O altă variantă înlocuiește faza de absorbție a  $\text{SO}_3$  cu reacția în fază

gazoasă cu  $\text{NH}_3$ , când se formează sulfat de amoniu, produs cu puritate ridicată și cu preț de cost mai scăzut decât cel obținut prin reacția dintre acid sulfuric și amoniac gazos. Reacțiile care au loc în acest caz sunt:

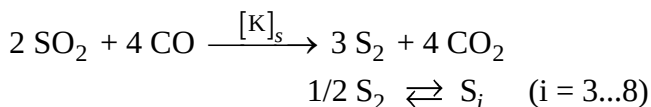


**4.3.2. Procedul de desulfurare prin reducerea catalitică** se bazează pe reducerea  $\text{SO}_2$  folosind ca agenți de reducere CO, gaz de sinteză ( $\text{CO}$  și  $\text{H}_2$ ),  $\text{H}_2\text{S}$  sau  $\text{CH}_4$  la temperaturi de aproximativ 500 °C, în prezența unor catalizatori pe bază de: Fe depus pe  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la temperaturi de 400 – 500 °C; Cu depus pe  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la temperaturi de 450 – 500 °C; oxizi micști Cu-Co, Cr-Co, Ti-La;  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  dopați cu Ni, Cu, Co, Fe, Mn etc.

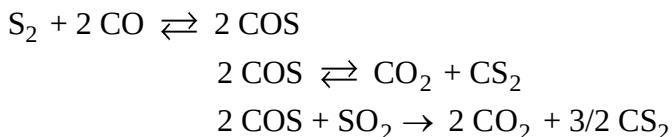
Cel mai eficient agent reducător fiind CO care, în situațiile gazelor de ardere se poate obține concomitent cu agentul poluant prin arderea în deficit de aer. În cadrul acestui tip de procedee poate fi introdus și procedeul Claus, cu agent reducător  $\text{H}_2\text{S}$ .

Utilizând ca agent reducător oxidul de carbon și drept catalizator Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , reacțiile de reducere a  $\text{SO}_2$  sunt:

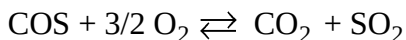
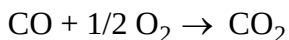
- reacții principale



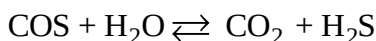
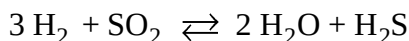
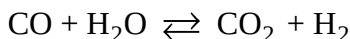
- reacții secundare (nedorite)



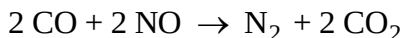
Prezența oxigenului în exces conduce la următoarele reacții:



Dacă în sistem există vapori de apă se formează  $\text{H}_2\text{S}$ , care are un caracter mult mai toxic decât  $\text{SO}_2$  inițial.



Dacă în sistem există monoxid de azot, are loc reacția:



În cadrul acestui tip de procedee poate fi încadrat și procedeul Claus, cu agent reducător  $\text{H}_2\text{S}$ .

Pentru aprecierea posibilităților și limitelor diverselor procedee de desulfurare bazate pe reducerea  $\text{SO}_2$  din gazele reziduale cu concentrații mici este necesară cunoașterea modului în care diferiți factori care intervin în proces influențează compoziția la echilibru a sistemului de reactanți.

Pentru a se putea utiliza procesele catalitice este nevoie de:

- concentrații mici ale agenților poluanți;
- respectarea raportului stoichiometric agent reducător / agent poluant;
- amestecarea omogenă a fazelor;
- reținerea prealabilă a celorlalți agenți poluanți (pentru a se evita formarea co-poluantilor);
- temperaturi ridicate ( $400 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), ceea ce scade gradul de recuperare a căldurii.

Toate acestea, precum și investițiile mari și cheltuielile ridicate de întreținere, constituie dezavantaje importante, care trebuie luate în considerare în adoptarea deciziei pentru utilizarea procedeelor catalitice.

### 4.3. Modelarea matematică a reactorului de oxidare catalitică a dioxidului de sulf

#### 4.3.1. Modelul ideal pentru reactorul în strat fix

##### MODELUL REACTORULUI CU DEPLASARE TOTALĂ

Ipoteze simplificatoare:

- se consideră deplasarea totală a masei de reacție prin reactor (4.curgere tip piston);
- se presupune un profil plan al vitezelor, temperaturilor și concentrațiilor în orice secțiune a reactorului;
- se admite un gradient de temperatură pe direcția radială numai în vecinătatea peretelui reactorului.

**Modelul matematic al reactorului cu deplasare totală** pentru un element infinit mic de strat de lungime  $dz$  se compune din următoarele ecuații:

#### 1. Ecuația diferențială de bilanț de masă:

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{\left(r_{\text{CSO}_3} \cdot \xi\right) \cdot \rho_c \cdot (1-\varepsilon)}{\dot{N}_{\text{SO}_2}^0} = F_1(\eta, T) \quad (4.1)$$

#### 2. Ecuația diferențială de bilanț termic:

a) regim termic adiabatic:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\left(r_{\text{CSO}_3} \cdot \xi\right) \cdot \rho_c \cdot (1-\varepsilon) \cdot (-\Delta_R H_T^0)}{\frac{\dot{G}_g \cdot C_{p_g}}{M_g}} = F_2(\eta, T) \quad (4.2)$$

b) regim termic neizoterm și neadiabatic:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\left(r_{\text{CSO}_3} \cdot \xi\right) \cdot \rho_c \cdot (1-\varepsilon) \cdot (-\Delta_R H_T^0) - 4 \cdot K_T \cdot \frac{(T_R - T_a)}{D_R}}{\frac{\dot{G}_g \cdot C_{p_g}}{M_g}} = F_3(\eta, T) \quad (4.3)$$

#### 3. Ecuația cinetică a procesului:

a) modelul macrocinetic transfer prin pori:

$$\left(r_{\text{CSO}_3}\right)_{\text{real}} = \xi \cdot \left(r_{\text{CSO}_3}\right)_{\text{transformare}} \quad (4.4)$$

b) modelul macrocinetic transformare:

$$\left(r_{\text{CSO}_3}\right) = k_1 \cdot \frac{x_{\text{O}_2}^0 - 0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta}{1 - 0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta} \cdot \frac{1-\eta}{1-\eta+k_2\eta} \left[ 1 - \left(\frac{\eta}{1-\eta}\right)^2 \frac{1-0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta}{x_{\text{O}_2}^0 - 0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta} \cdot \frac{1}{K_p^2} \right] \quad (4.5)$$

4. **Relații pentru calculul constantelor  $k_1$  și  $k_2$  (4.constantele de viteză):**

$$k_1 = 10^{15} \cdot \exp\left(-\frac{31415,8}{T}\right), \quad \text{pentru } T \leq 719 \text{ K} \quad (4.6)$$

$$k_1 = 3,4 \cdot \exp\left(-\frac{7390}{T}\right), \quad \text{pentru } T > 719 \text{ K} \quad (4.7)$$

$$k_2 = 1 - A, \quad A = 0,2 \quad (4.8)$$

5. **Relații pentru calculul constantei termodinamice de echilibru ( $4.K_p$ ):**

$$K_p = \exp\left[2,303\left(\frac{4812,2}{T} - 1,2283 \cdot \ln T + 2,284 \cdot 10^{-3}T - 7,012 \cdot 10^{-7}T^2 + 1,197 \cdot 10^{-10}T^3 + 2,23\right)\right], \quad \text{pentru } T \leq 803 \text{ K} \quad (4.9)$$

$$K_p = \exp\left[2,303\left(\frac{4812}{T} - 2,825 \cdot \ln T + 2,284 \cdot 10^{-3}T - 7,012 \cdot 10^{-7}T^2 + 1,197 \cdot 10^{-10}T^3 + 2,23\right)\right], \quad \text{pentru } T > 803 \text{ K} \quad (4.10)$$

6. **Ecuatii algebrice de bilanț de masă:**

$$\begin{aligned} x_{\text{SO}_2} &= \frac{x_{\text{SO}_2}^0 (1-\eta)}{1 - 0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta} & x_{\text{O}_2} &= \frac{x_{\text{O}_2}^0 - 0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta}{1 - 0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta} \\ x_{\text{SO}_3} &= \frac{x_{\text{SO}_2}^0\eta}{1 - 0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta} & x_{\text{N}_2} &= \frac{x_{\text{N}_2}^0}{1 - 0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta} \end{aligned} \quad (4.11)$$

7. **Relația pentru calculul densității masei de reacție ( $\rho_g$ ):**

$$\rho_g = \left(\rho_{\text{SO}_2}^0 \cdot x_{\text{SO}_2} + \rho_{\text{O}_2}^0 \cdot x_{\text{O}_2} + \rho_{\text{SO}_3}^0 \cdot x_{\text{SO}_3} + \rho_{\text{N}_2}^0 \cdot x_{\text{N}_2}\right) \cdot \frac{T_0}{T} \quad (4.12)$$

8. **Relații pentru calculul căldurii specifice molare a fazei gazoase ( $C_{p_g}$ ):**

$$C_{p_g} = C_{p_{\text{SO}_2}} \cdot x_{\text{SO}_2} + C_{p_{\text{O}_2}} \cdot x_{\text{O}_2} + C_{p_{\text{N}_2}} \cdot x_{\text{N}_2} + C_{p_{\text{SO}_3}} \cdot x_{\text{SO}_3} \quad (4.13)$$

$$\left. \begin{aligned} C_{p_{SO_2}} &= 33,9968 + 0,028575 \cdot T - 8,8048 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \\ C_{p_{O_2}} &= 25,665 + 0,01251 \cdot T - 33,7456 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \\ C_{p_{SO_3}} &= 34,3317 + 0,04285 \cdot T - 13,2135 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \\ C_{p_{N_2}} &= 26,3768 + 0,007615 \cdot T - 14,444 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \end{aligned} \right\}, \text{ kJ/kmol} \cdot \text{grad}$$

**9. Relația pentru calculul efectului termic de reacție  $(-\Delta_R H_T^0)$ :**

$$\begin{aligned} (-\Delta_R H_T^0) &= 92253,21 + 23,5214 \cdot T - 43,7834 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ &+ 2,6884 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 6,8998 \cdot 10^{-9} \cdot T^4, \text{ în kJ/kmol} \end{aligned} \quad (4.14)$$

Notații:

|                                        |                                                                                                     |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $(r_{C_{SO_3}})$                       | - viteza de reacției catalitice, în kmoli $SO_3$ /kg <sub>cat</sub> ·s                              |
| $\dot{N}_{SO_2}^0$                     | - fluxul molar unitar de $SO_2$ la intrare în stratul catalitic, în kmoli $SO_2$ /m <sup>2</sup> ·s |
| $\dot{G}_g$                            | - fluxul masic unitar de gaze sulfuroase, în kg/m <sup>2</sup> ·s                                   |
| $D_R$                                  | - diametrul reactorului catalitic, în m                                                             |
| $\eta$                                 | - gradul de transformare a $SO_2$                                                                   |
| $x_{SO_2}^0, x_{O_2}^0, x_{N_2}^0$     | - fracțiile molare ale componentelor inițiali ai masei de reacție                                   |
| $x_{SO_2}, x_{SO_3}, x_{O_2}, x_{N_2}$ | - fracțiile molare ale componentelor masei de reacție                                               |
| $M_g$                                  | - masa moleculară a masei de reacție, în kg/kmol                                                    |
| $\rho_g$                               | - densitatea masei de reacție, în kg/m <sup>3</sup>                                                 |
| $\rho_{A_i}$                           | - densitatea componentelor masei de reacție în condiții standard, în kg/m <sup>3</sup>              |
| $C_{p_g}$                              | - căldura specifică molară a gazelor sulfuroase, în kJ/kmol·grad                                    |
| $C_{p_{A_i}}$                          | - căldura specifică molară a componentelor masei de reacție, kJ/kmol·grad                           |
| $(-\Delta_R H_T^0)$                    | - efectul termic de reacție, în kJ/kmol                                                             |
| $k_1$                                  | - constanta vitezei de reacție, în kmoli/kg <sub>cat</sub> ·s                                       |
| $k_2$                                  | - constanta adimensională în ecuația cinetică                                                       |
| $K_p$                                  | - constanta de echilibru, at <sup>-0,5</sup>                                                        |
| $\rho_C$                               | - densitatea catalizatorului, în kg/m <sup>3</sup>                                                  |
| $\varepsilon$                          | - porozitatea catalizatorului                                                                       |
| $\xi$                                  | - factorul de eficacitate al catalizatorului;                                                       |

$\xi = 0,5$  pentru primul strat de catalizator

|       |                                                              |
|-------|--------------------------------------------------------------|
| $K_T$ | - coeficientul de transfer de căldură, $W/m^2 \cdot K$       |
| $T_R$ | - temperatura medie într-o secțiune dată a reactorului, în K |
| $T_a$ | - temperatura agentului termic într-o secțiune dată, în K    |

### Date cunoscute:

|                                                            |                                                    |
|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Diametrul reactorului                                      | $D_R = 7 \text{ m}$                                |
| Factorul de eficacitate pentru primul strat de catalizator | $\xi = 0,5$                                        |
| Densitatea catalizatorului                                 | $\rho_C = 1100 - 1300 \text{ kg/m}^3$              |
| Porozitatea catalizatorului                                | $\varepsilon = 0,43$                               |
| Temperatura gazelor inițiale                               | $t = 440^\circ \text{C}$ ( $4.T = 713 \text{ K}$ ) |

Debitul molar și compoziția gazelor inițiale:

| Compoziții<br>gazelor inițiale | Debitul molar |        | Compoziția gazelor inițiale |                  |       |
|--------------------------------|---------------|--------|-----------------------------|------------------|-------|
|                                | kmol/h        | kmol/s |                             |                  |       |
| SO <sub>2</sub>                | $n_{SO_2}^0$  | 205    | 0,0569                      | $x_{SO_2}^0$     | 0,073 |
| O <sub>2</sub>                 | $n_{O_2}^0$   | 300    | 0,0833                      | $x_{O_2}^0$      | 0,107 |
| N <sub>2</sub>                 | $n_{N_2}^0$   | 2300   | 0,6389                      | $x_{N_2}^0$      | 0,820 |
| Total                          | $n_g^0$       | 2805   | 0,7792                      | $\sum x_{A_i}^0$ | 1,000 |

Fluxul molar unitar al SO<sub>2</sub> în masa de reacție inițială:

$$\dot{N}_{SO_2}^0 = \frac{n_{SO_2}^0}{\frac{\pi \cdot D_R^2}{4}} = \frac{0,0569}{\frac{\pi \cdot 7^2}{4}} = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ , [kmol/m}^2\text{s]}$$

Fluxul molar unitar al masei de reacție inițială:

$$\dot{N}_g^0 = \frac{n_g^0}{\frac{\pi \cdot D_R^2}{4}} = \frac{0,7792}{\frac{\pi \cdot 7^2}{4}} = 0,0203 \text{ , [kmol/m}^2\text{s]}$$

Masa moleculară a gazelor sulfuroase inițiale:

$$M_g^0 = \sum (M_{A_i}^0 \cdot x_{A_i}^0) = M_{SO_2} \cdot x_{SO_2}^0 + M_{O_2} \cdot x_{O_2}^0 + M_{N_2} \cdot x_{N_2}^0 \text{ , kg/kmol}$$

$$M_g^0 = 64 \cdot 0,073 + 32 \cdot 0,107 + 28 \cdot 0,820 = 31,056 \text{ , kg/kmol}$$



Densitatea gazelor sulfuroase inițiale:

$$\begin{aligned}\rho_g^0 &= \sum (\rho_{A_i}^0 \cdot x_{A_i}^0) = (\rho_{SO_2}^0 \cdot x_{SO_2}^0 + \rho_{O_2}^0 \cdot x_{O_2}^0 + \rho_{N_2}^0 \cdot x_{N_2}^0) \cdot \frac{T_0}{T} = \\ &= \frac{1}{V_m} (M_{SO_2} \cdot x_{SO_2}^0 + M_{O_2} \cdot x_{O_2}^0 + M_{N_2} \cdot x_{N_2}^0) \cdot \frac{T_0}{T} = \frac{M_g^0}{V_m} \cdot \frac{T_0}{T} \\ \rho_g^0 &= \frac{31,056}{22,42} \cdot \frac{273,15}{440 + 273,15} = 0,5306 \text{ , kg/m}^3\end{aligned}$$

Viteza gazului inițial:

$$u_0 = \frac{V_g^0}{S_T} = \frac{n_g^0 \cdot V_m \cdot \frac{T}{T_0}}{\frac{\pi \cdot D_R^2}{4}} = \frac{0,7792 \cdot 22,42 \cdot \frac{440 + 273,15}{273,15}}{\frac{\pi \cdot 7^2}{4}} = 1,186 \text{ , m/s}$$

Fluxul masic unitar al masei de reacție inițiale:

$$\dot{G}_g^0 = u_g \cdot \rho_g^0 = 1,186 \cdot 0,5306 = 0,629 \text{ , kg/m}^2\text{s} \quad \dot{G}_g^0 = 0,63 \text{ kg/m}^2\text{s}$$

sau

$$\dot{G}_g^0 = \dot{N}_g^0 \cdot M_g^0 = 0,0203 \cdot 31,056 = 0,6304 \text{ , kg/m}^2\text{s} \quad \dot{G}_g^0 = 0,63 \text{ kg/m}^2\text{s}$$

Pentru rezolvarea modelului matematic al reactorului catalitic în strat fix se folosesc metodele numerice de tip iterativ.

**Metoda Runge – Kutta cu patru pași** (4.pasul pentru z este h = 0,1 m)

**Stratul 1:**

- a.  $k_{01} = h \cdot F_1(\eta_0 = 0, T_0)$
- b.  $k_{02} = h \cdot F_2(\eta_0, T_0)$
- c.  $k_{11} = h \cdot F_1\left(\eta_0 + \frac{k_{01}}{2}, T_0 + \frac{k_{02}}{2}\right)$
- d.  $k_{12} = h \cdot F_2\left(\eta_0 + \frac{k_{01}}{2}, T_0 + \frac{k_{02}}{2}\right)$
- e.  $k_{21} = h \cdot F_1\left(\eta_0 + \frac{k_{11}}{2}, T_0 + \frac{k_{12}}{2}\right)$
- f.  $k_{22} = h \cdot F_2\left(\eta_0 + \frac{k_{11}}{2}, T_0 + \frac{k_{12}}{2}\right)$
- g.  $k_{31} = h \cdot F_1(\eta_0 + k_{21}, T_0 + k_{22})$
- h.  $k_{32} = h \cdot F_2(\eta_0 + k_{21}, T_0 + k_{22})$

$$i. \quad \eta_1 = \eta_0 + \frac{1}{6}(k_{01} + 2 \cdot k_{11} + 2 \cdot k_{21} + k_{31})$$

$$j. \quad T_1 = T_0 + \frac{1}{6}(k_{02} + 2 \cdot k_{12} + 2 \cdot k_{22} + k_{32})$$

**Stratul 2:**

$$a. \quad k_{01} = h \cdot F_1(\eta_1, T_1)$$

$$b. \quad k_{02} = h \cdot F_2(\eta_1, T_1)$$

$$c. \quad k_{11} = h \cdot F_1\left(\eta_1 + \frac{k_{01}}{2}, T_1 + \frac{k_{02}}{2}\right)$$

$$d. \quad k_{12} = h \cdot F_2\left(\eta_1 + \frac{k_{01}}{2}, T_1 + \frac{k_{02}}{2}\right)$$

$$e. \quad k_{21} = h \cdot F_1\left(\eta_1 + \frac{k_{11}}{2}, T_1 + \frac{k_{12}}{2}\right)$$

$$f. \quad k_{22} = h \cdot F_2\left(\eta_1 + \frac{k_{11}}{2}, T_1 + \frac{k_{12}}{2}\right)$$

$$g. \quad k_{31} = h \cdot F_1(\eta_1 + k_{21}, T_1 + k_{22})$$

$$h. \quad k_{32} = h \cdot F_2(\eta_1 + k_{21}, T_1 + k_{22})$$

$$i. \quad \eta_2 = \eta_1 + \frac{1}{6}(k_{01} + 2 \cdot k_{11} + 2 \cdot k_{21} + k_{31})$$

$$j. \quad T_2 = T_1 + \frac{1}{6}(k_{02} + 2 \cdot k_{12} + 2 \cdot k_{22} + k_{32})$$

**s.a.m.d.**

**Rezolvarea modelului matematic al reactorului catalitic în strat fix prin metoda Runge – Kutta cu patru pași (4.pasul pentru z este h = 0,1 m)**

**I.**

$$a. \quad k_{01} = h \cdot F_1(\eta_0 = 0, T_0 = 713,15 \text{ K})$$

$$b. \quad k_{02} = h \cdot F_2(\eta_0, T_0)$$

$$k_{01} = h \cdot F_1(\eta_0 = 0, T_0) = 0,1 \cdot \frac{\left(r_{C_{SO_3}} \cdot \xi\right) \cdot \rho_c \cdot (1-\varepsilon)}{\dot{N}_{SO_2}^0} = 0,1 \cdot \frac{\left(k_1 \cdot x_{O_2}^0 \cdot \xi\right) \cdot \rho_c \cdot (1-\varepsilon)}{\dot{N}_{SO_2}^0}$$

$$k_{01} = 0,1 \cdot \frac{\left[10^{15} \cdot \exp\left(-\frac{31415,8}{713,15}\right) \cdot 0,107 \cdot 0,5\right] \cdot 1300 \cdot (1-0,43)}{1,48 \cdot 10^{-3}} = 0,19783$$

$$k_{02} = h \cdot F_2(\eta_0, T_0) = 0,1 \cdot \frac{(k_1 \cdot x_{O_2}^0 \cdot \xi) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot (-\Delta_R H_T^0)}{\dot{N}_g^0 \cdot C_{p_g}}$$

$$k_{02} = 0,1 \cdot \frac{\left[ 10^{15} \cdot \exp\left(-\frac{31415,8}{713,15}\right) \cdot 0,107 \cdot 0,5 \right] \cdot 1300 \cdot (1 - 0,43) \cdot 94726,045}{0,0203 \cdot 32,64} = 41,8585$$

unde:

Căldura specifică molară a gazelor sulfuroase inițiale, pentru  $T_0 = 440 + 273,15 = 713,15$  K:

$$\left. \begin{aligned} C_{p_{SO_2}} &= 33,9968 + 0,028575 \cdot 713,15 - 8,8048 \cdot 10^{-6} \cdot 713,15^2 = 49,881 \\ C_{p_{O_2}} &= 25,665 + 0,01251 \cdot 713,15 - 33,7456 \cdot 10^{-7} \cdot 713,15^2 = 32,872 \\ C_{p_{N_2}} &= 26,3768 + 0,007615 \cdot 713,15 - 14,444 \cdot 10^{-7} \cdot 713,15^2 = 31,073 \end{aligned} \right\}, \text{ kJ/kmol} \cdot \text{grad}$$

$$C_{p_g} = C_{p_{SO_2}} \cdot x_{SO_2}^0 + C_{p_{O_2}} \cdot x_{O_2}^0 + C_{p_{N_2}} \cdot x_{N_2}^0 =$$

$$= 49,897 \cdot 0,073 + 32,872 \cdot 0,107 + 31,073 \cdot 0,820 = 32,64, \text{ kJ/kmol} \cdot \text{grad}$$

Efectul termic al reacției, la  $T_0 = 440 + 273,15 = 713,15$  K:

$$\begin{aligned} (-\Delta_R H_T^0) &= 92253,21 + 23,5214 \cdot 713,15 - 43,7834 \cdot 10^{-3} \cdot 713,15^2 + \\ &+ 2,6884 \cdot 10^{-5} \cdot 713,15^3 - 6,8998 \cdot 10^{-9} \cdot 713,15^4 = 94726,045, \text{ în kJ/kmol} \end{aligned}$$

II.

$$\begin{aligned} c. \quad k_{11} &= h \cdot F_1\left(\eta_0 + \frac{k_{01}}{2}, T_0 + \frac{k_{02}}{2}\right) & \eta_0 + \frac{k_{01}}{2} &= 0 + \frac{0,19783}{2} = 0,09892 = 0,1 \\ d. \quad k_{12} &= h \cdot F_2\left(\eta_0 + \frac{k_{01}}{2}, T_0 + \frac{k_{02}}{2}\right) & T_0 + \frac{k_{02}}{2} &= 713,15 + \frac{41,8585}{2} = 734,08, \text{ K} \end{aligned}$$

$$k_{11} = h \cdot F_1\left(\eta_0 + \frac{k_{01}}{2}, T_0 + \frac{k_{02}}{2}\right) = 0,1 \cdot \frac{(r_{CSO_3} \cdot \xi) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon)}{\dot{N}_{SO_2}^0}$$

$$k_{11} = 0,1 \cdot \frac{(1,3755 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5) \cdot 1300 \cdot (1 - 0,43)}{1,48 \cdot 10^{-3}} = 0,34434$$

unde:

$$\left(r_{CSO_3}\right) = k_1 \cdot \frac{x_{O_2}^0 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta}{1 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta} \cdot \frac{1 - \eta}{1 - \eta + k_2 \eta} \left[ 1 - \left(\frac{\eta}{1 - \eta}\right)^2 \frac{1 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta}{x_{O_2}^0 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta} \cdot \frac{1}{K_p^2} \right]$$

$$\left(r_{\text{CSO}_3}\right) = 1,444 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,107 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,1}{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,1} \cdot \frac{1 - 0,1}{1 - 0,1 + 0,8 \cdot 0,1} \cdot \left[1 - \left(\frac{0,1}{1 - 0,1}\right)^2 \cdot \frac{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,1}{0,107 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,1} \cdot \frac{1}{106,3727^2}\right] = 1,3755 \cdot 10^{-5}, \text{ kmol}_{\text{SO}_3}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$$

în care:

$$k_1 = 3,4 \cdot \exp\left(-\frac{7390}{T}\right) = 3,4 \cdot \exp\left(-\frac{7390}{734,08}\right) = 1,444 \cdot 10^{-4}, \text{ kmol}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$$

$$k_2 = 1 - A = 1 - 0,2 = 0,8$$

$$K_p = \exp\left[2,303\left(\frac{4812,2}{734,08} - 1,2283 \cdot \ln 734,08 + 2,284 \cdot 10^{-3} \cdot 734,08 - 7,012 \cdot 10^{-7} \cdot 734,08^2 + 1,197 \cdot 10^{-10} \cdot 734,08^3 + 2,23\right)\right] = 106,3727, \text{ at}^{-0,5}$$

$$x_{\text{SO}_2} = \frac{x_{\text{SO}_2}^0 (1 - \eta)}{1 - 0,5 x_{\text{SO}_2}^0 \eta} = \frac{0,073 \cdot (1 - 0,1)}{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,1} = 0,0635$$

$$x_{\text{SO}_3} = \frac{x_{\text{SO}_2}^0 \eta}{1 - 0,5 x_{\text{SO}_2}^0 \eta} = \frac{0,073 \cdot 0,1}{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,1} = 0,0073$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{x_{\text{O}_2}^0 - 0,5 x_{\text{SO}_2}^0 \eta}{1 - 0,5 x_{\text{SO}_2}^0 \eta} = \frac{0,107 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,1}{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,1} = 0,1037$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{x_{\text{N}_2}^0}{1 - 0,5 x_{\text{SO}_2}^0 \eta} = \frac{0,820}{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,1} = 0,8230$$

$$k_{12} = h \cdot F_2 \left( \eta_0 + \frac{k_{01}}{2}, T_0 + \frac{k_{02}}{2} \right) = 0,1 \cdot \frac{\left(r_{\text{CSO}_3} \cdot \xi\right) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot (-\Delta_R H_T^0)}{\dot{N}_g^0 \cdot C_{p_g}}$$

$$k_{12} = 0,1 \cdot \frac{(1,3755 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5) \cdot 1300 \cdot (1 - 0,43) \cdot 94557,163}{0,0203 \cdot 32,88} = 72,19638$$

unde:

Căldura specifică molară a gazelor sulfuroase, la  $T = 734,09 \text{ K}$ :

$$\left. \begin{aligned} C_{p_{\text{SO}_2}} &= 33,9968 + 0,028575 \cdot 734,08 - 8,8048 \cdot 10^{-6} \cdot 734,08^2 = 50,2285 \\ C_{p_{\text{SO}_3}} &= 34,3317 + 0,04285 \cdot 734,08 - 13,2135 \cdot 10^{-6} \cdot 734,08^2 = 58,6667 \\ C_{p_{\text{O}_2}} &= 25,665 + 0,01251 \cdot 734,08 - 3,7456 \cdot 10^{-7} \cdot 734,08^2 = 34,6465 \\ C_{p_{\text{N}_2}} &= 26,3768 + 0,007615 \cdot 734,08 - 14,444 \cdot 10^{-7} \cdot 734,08^2 = 31,1885 \end{aligned} \right\}, \text{ kJ}/\text{kmol} \cdot \text{grad}$$

$$\begin{aligned}
 C_{p_g} &= C_{p_{SO_2}} \cdot x_{SO_2} + C_{p_{SO_3}} \cdot x_{SO_3} + C_{p_{O_2}} \cdot x_{O_2} + C_{p_{N_2}} \cdot x_{N_2} = \\
 &= 50,2285 \cdot 0,0635 + 58,6667 \cdot 0,0073 + 34,6465 \cdot 0,1037 + 31,1885 \cdot 0,8230 = \\
 &= 32,88 \text{ , kJ/kmol} \cdot \text{grad}
 \end{aligned}$$

Efectul termic al reacției, la  $T = 734,09 \text{ K}$ :

$$\begin{aligned}
 (-\Delta_R H_T^0) &= 92253,21 + 23,5214 \cdot 734,08 - 43,7834 \cdot 10^{-3} \cdot 734,08^2 + \\
 &+ 2,6884 \cdot 10^{-5} \cdot 734,08^3 - 6,8998 \cdot 10^{-9} \cdot 734,08^4 = 94557,163 \text{ , în kJ/kmol}
 \end{aligned}$$

III.

$$\begin{aligned}
 e. \quad k_{21} &= h \cdot F_1 \left( \eta_0 + \frac{k_{11}}{2}, T_0 + \frac{k_{12}}{2} \right) & \eta_0 + \frac{k_{11}}{2} &= 0 + \frac{0,34434}{2} = 0,172 \\
 f. \quad k_{22} &= h \cdot F_2 \left( \eta_0 + \frac{k_{11}}{2}, T_0 + \frac{k_{12}}{2} \right) & T_0 + \frac{k_{12}}{2} &= 713,15 + \frac{72,19638}{2} = 749,25 \text{ , K}
 \end{aligned}$$

$$k_{21} = h \cdot F_1 \left( \eta_0 + \frac{k_{11}}{2}, T_0 + \frac{k_{12}}{2} \right) = 0,1 \cdot \frac{(r_{c_{SO_3}} \cdot \xi) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon)}{\dot{N}_{SO_2}^0}$$

$$k_{21} = 0,1 \cdot \frac{(1,5381 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5) \cdot 1300 \cdot (1 - 0,43)}{1,48 \cdot 10^{-3}} = 0,38507$$

unde:

$$\begin{aligned}
 (r_{c_{SO_3}}) &= k_1 \cdot \frac{x_{O_2}^0 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta}{1 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta} \cdot \frac{1 - \eta}{1 - \eta + k_2 \eta} \left[ 1 - \left( \frac{\eta}{1 - \eta} \right)^2 \frac{1 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta}{x_{O_2}^0 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta} \cdot \frac{1}{K_p^2} \right] \\
 (r_{c_{SO_3}}) &= 1,76989 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,107 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,172}{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,172} \cdot \frac{1 - 0,172}{1 - 0,172 + 0,8 \cdot 0,172} \cdot \left[ 1 - \left( \frac{0,172}{1 - 0,172} \right)^2 \cdot \right. \\
 &\quad \left. \cdot \frac{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,172}{0,107 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,172} \cdot \frac{1}{77,7715^2} \right] = 1,5381 \cdot 10^{-5} \text{ , kmol}_{SO_3}/\text{kg}_{cat} \cdot \text{s}
 \end{aligned}$$

în care:

$$k_1 = 3,4 \cdot \exp \left( -\frac{7390}{T} \right) = 3,4 \cdot \exp \left( -\frac{7390}{749,25} \right) = 1,76989 \cdot 10^{-4} \text{ , kmol/kg}_{cat} \cdot \text{s}$$

$$k_2 = 1 - A = 1 - 0,2 = 0,8$$

$$\begin{aligned}
 K_p &= \exp \left[ 2,303 \left( \frac{4812,2}{749,25} - 1,2283 \cdot \ln 749,25 + 2,284 \cdot 10^{-3} \cdot 749,25 - \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - 7,012 \cdot 10^{-7} \cdot 749,25^2 + 1,197 \cdot 10^{-10} \cdot 749,25^3 + 2,23 \right) \right] = 77,7715 \text{ , at}^{-0,5}
 \end{aligned}$$

$$x_{SO_2} = \frac{x_{SO_2}^0 (1-\eta)}{1-0,5x_{SO_2}^0 \eta} = \frac{0,073 \cdot (1-0,172)}{1-0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,172} = 0,06083$$

$$x_{SO_3} = \frac{x_{SO_2}^0 \eta}{1-0,5x_{SO_2}^0 \eta} = \frac{0,073 \cdot 0,172}{1-0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,172} = 0,01264$$

$$x_{O_2} = \frac{x_{O_2}^0 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta}{1-0,5x_{SO_2}^0 \eta} = \frac{0,107 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,172}{1-0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,172} = 0,1014$$

$$x_{N_2} = \frac{x_{N_2}^0}{1-0,5x_{SO_2}^0 \eta} = \frac{0,820}{1-0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,172} = 0,8252$$

$$k_{22} = h \cdot F_2 \left( \eta_0 + \frac{k_{11}}{2}, T_0 + \frac{k_{12}}{2} \right) = 0,1 \cdot \frac{(r_{cSO_3} \cdot \xi) \cdot \rho_c \cdot (1-\varepsilon) \cdot (-\Delta_R H_T^0)}{\dot{N}_g^0 \cdot C_{pg}}$$

$$k_{22} = 0,1 \cdot \frac{(1,5381 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5) \cdot 1300 \cdot (1-0,43) \cdot 94430,964}{0,0203 \cdot 33,15} = 79,96642$$

unde:

Căldura specifică molară a gazelor sulfuroase, la  $T = 749,25$  K:

$$\left. \begin{aligned} C_{pSO_2} &= 33,9968 + 0,028575 \cdot 749,25 - 8,8048 \cdot 10^{-6} \cdot 749,25^2 = 50,4638 \\ C_{pSO_3} &= 34,3317 + 0,04285 \cdot 749,25 - 13,2135 \cdot 10^{-6} \cdot 749,25^2 = 59,0193 \\ C_{pO_2} &= 25,665 + 0,01251 \cdot 749,25 - 3,7456 \cdot 10^{-7} \cdot 749,25^2 = 34,8278 \\ C_{pN_2} &= 26,3768 + 0,007615 \cdot 749,25 - 14,444 \cdot 10^{-7} \cdot 749,25^2 = 31,2715 \end{aligned} \right\}, \text{ kJ/kmol} \cdot \text{grad}$$

$$\begin{aligned} C_{pg} &= C_{pSO_2} \cdot x_{SO_2} + C_{pSO_3} \cdot x_{SO_3} + C_{pO_2} \cdot x_{O_2} + C_{pN_2} \cdot x_{N_2} = \\ &= 50,4638 \cdot 0,06083 + 59,0193 \cdot 0,01264 + 34,8278 \cdot 0,1014 + 31,2715 \cdot 0,8252 = \\ &= 33,15 \text{ , kJ/kmol} \cdot \text{grad} \end{aligned}$$

Efectul termic al reacției, la  $T = 749,25$  K:

$$\begin{aligned} (-\Delta_R H_T^0) &= 92253,21 + 23,5214 \cdot 749,25 - 43,7834 \cdot 10^{-3} \cdot 749,25^2 + \\ &+ 2,6884 \cdot 10^{-5} \cdot 749,25^3 - 6,8998 \cdot 10^{-9} \cdot 749,25^4 = 94430,964 \text{ , în kJ/kmol} \end{aligned}$$

|            |                                                          |                                                         |
|------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <b>IV.</b> | g. $k_{31} = h \cdot F_1(\eta_0 + k_{21}, T_0 + k_{22})$ | $\eta_0 + k_{21} = 0 + 0,38507 = 0,385$                 |
|            | h. $k_{31} = h \cdot F_2(\eta_0 + k_{21}, T_0 + k_{22})$ | $T_0 + k_{22} = 713,15 + 79,96642 = 793,12 \text{ , K}$ |

$$k_{31} = h \cdot F_1(\eta_0 + k_{12}, T_0 + k_{22}) = 0,1 \cdot \frac{\left(r_{\text{CSO}_3} \cdot \xi\right) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon)}{\dot{N}_{\text{SO}_2}^0}$$

$$k_{31} = 0,1 \cdot \frac{(1,9113 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5) \cdot 1300 \cdot (1 - 0,43)}{1,48 \cdot 10^{-3}} = 0,47849$$

unde:

$$\left(r_{\text{CSO}_3}\right) = k_1 \cdot \frac{x_{\text{O}_2}^0 - 0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta}{1 - 0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta} \cdot \frac{1 - \eta}{1 - \eta + k_2\eta} \left[1 - \left(\frac{\eta}{1 - \eta}\right)^2 \frac{1 - 0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta}{x_{\text{O}_2}^0 - 0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta} \cdot \frac{1}{K_p^2}\right]$$

$$\left(r_{\text{CSO}_3}\right) = 3,0541 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,107 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,385}{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,385} \cdot \frac{1 - 0,385}{1 - 0,385 + 0,8 \cdot 0,385} \cdot \left[1 - \left(\frac{0,385}{1 - 0,385}\right)^2 \cdot \frac{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,385}{0,107 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,385} \cdot \frac{1}{33,7076^2}\right] = 1,9113 \cdot 10^{-5} \text{ , kmol}_{\text{SO}_3}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$$

în care:

$$k_1 = 3,4 \cdot \exp\left(-\frac{7390}{T}\right) = 3,4 \cdot \exp\left(-\frac{7390}{793,12}\right) = 3,0541 \cdot 10^{-4} \text{ , kmol}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$$

$$k_2 = 1 - A = 1 - 0,2 = 0,8$$

$$K_p = \exp\left[2,303\left(\frac{4812,2}{793,12} - 1,2283 \cdot \ln 793,12 + 2,284 \cdot 10^{-3} \cdot 793,12 - 7,012 \cdot 10^{-7} \cdot 793,12^2 + 1,197 \cdot 10^{-10} \cdot 793,12^3 + 2,23\right)\right] = 33,7076 \text{ , at}^{-0,5}$$

$$x_{\text{SO}_2} = \frac{x_{\text{SO}_2}^0 (1 - \eta)}{1 - 0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta} = \frac{0,073 \cdot (1 - 0,385)}{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,385} = 0,0455$$

$$x_{\text{SO}_3} = \frac{x_{\text{SO}_2}^0\eta}{1 - 0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta} = \frac{0,073 \cdot 0,385}{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,385} = 0,0285$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{x_{\text{O}_2}^0 - 0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta}{1 - 0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta} = \frac{0,107 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,385}{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,385} = 0,0943$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{x_{\text{N}_2}^0}{1 - 0,5x_{\text{SO}_2}^0\eta} = \frac{0,820}{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,385} = 0,8317$$

$$k_{32} = h \cdot F_2(\eta_0 + k_{21}, T_0 + k_{22}) = 0,1 \cdot \frac{(r_{\text{CSO}_3} \cdot \xi) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot (-\Delta_R H_T^0)}{\dot{N}_g^0 \cdot C_{p_g}}$$

$$k_{32} = 0,1 \cdot \frac{(1,9113 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5) \cdot 1300 \cdot (1 - 0,43) \cdot 94049,3632}{0,0203 \cdot 33,574} = 97,71783$$

unde:

Căldura specifică molară a gazelor sulfuroase, la  $T = 749,25 \text{ K}$ :

$$\left. \begin{aligned} C_{p_{\text{SO}_2}} &= 33,9968 + 0,028575 \cdot 793,12 - 8,8048 \cdot 10^{-6} \cdot 793,12^2 = 51,1216 \\ C_{p_{\text{SO}_3}} &= 34,3317 + 0,04285 \cdot 793,12 - 13,2135 \cdot 10^{-6} \cdot 793,12^2 = 60,0051 \\ C_{p_{\text{O}_2}} &= 25,665 + 0,01251 \cdot 793,12 - 3,7456 \cdot 10^{-7} \cdot 793,12^2 = 35,3413 \\ C_{p_{\text{N}_2}} &= 26,3768 + 0,007615 \cdot 793,12 - 14,444 \cdot 10^{-7} \cdot 793,12^2 = 31,5078 \end{aligned} \right\}, \text{ kJ/kmol} \cdot \text{grad}$$

$$\begin{aligned} C_{p_g} &= C_{p_{\text{SO}_2}} \cdot x_{\text{SO}_2} + C_{p_{\text{SO}_3}} \cdot x_{\text{SO}_3} + C_{p_{\text{O}_2}} \cdot x_{\text{O}_2} + C_{p_{\text{N}_2}} \cdot x_{\text{N}_2} = \\ &= 51,1216 \cdot 0,0455 + 60,0051 \cdot 0,0285 + 35,3413 \cdot 0,0943 + 31,5078 \cdot 0,8317 = \\ &= 33,574 \text{ , kJ/kmol} \cdot \text{grad} \end{aligned}$$

Efectul termic al reacției, la  $T = 749,25 \text{ K}$ :

$$\begin{aligned} (-\Delta_R H_T^0) &= 92253,21 + 23,5214 \cdot 793,12 - 43,7834 \cdot 10^{-3} \cdot 793,12^2 + \\ &+ 2,6884 \cdot 10^{-5} \cdot 793,12^3 - 6,8998 \cdot 10^{-9} \cdot 793,12^4 = 94049,3632 \text{ , în kJ/kmol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \eta_0 + \frac{1}{6}(k_{01} + 2 \cdot k_{11} + 2 \cdot k_{21} + k_{31}) = 0 + \frac{1}{6}(0,19783 + 2 \cdot 0,34436 + 2 \cdot 0,38507 + 0,47849) = \\ &= 0,35586 \\ T_1 &= T_0 + \frac{1}{6}(k_{02} + 2 \cdot k_{12} + 2 \cdot k_{22} + k_{32}) = \\ &= 713,15 + \frac{1}{6}(41,8585 + 2 \cdot 72,19638 + 2 \cdot 79,96642 + 97,71783) = 787,13 \text{ K} \end{aligned}$$

**s.a.m.d pentru stratul al 2-lea de catalizator.**

OBS:

Modelul ideal – modelul reactorului cu deplasare totală a masei de reacție se verifică pentru reactoare cu diametre mici.



#### 4.3.2. Modelul real

##### MODELUL DE DISPERSIE BIDIMENSIONAL (cu 2 pași)

În cazul reactoarelor catalitice cu diametru mare, în care au loc reacții cu efecte termice importante, în vederea modelării matematice se impune stabilirea unor modele de dispersie (reale), ca urmare a sensibilității mari a reacției față de temperatură și concentrații, care poate conduce la erori importante atunci când gradientii radiali sunt neglijați (cum este cazul modelului ideal al reactorului cu deplasare totală a masei de reacție, care admite profiluri plane pentru viteze, temperaturi și concentrații, neglijând gradientii radiali).

Cunoașterea temperaturilor și a concentrațiilor în orice punct al stratului (pe direcție axială și radială), permite proiectarea și operarea corectă, pe baze științifice, a reactoarelor catalitice în strat fix. Aceasta se realizează folosind:

- modelele de dispersie bidimensionale cu doi parametri  $[\lambda_{efL}, \lambda_{efR}, D_{efL}, D_{efR}]$ , sau
- modelele de dispersie bidimensionale cu un parametru  $[\lambda_{efR}, D_{efR}]$ .

*Notații:*

$\lambda_{efL}$  - coeficientul efectiv de conductivitate termică axială a stratului fix,  $W/m.K$ ;

$\lambda_{efR}$  - coeficientul efectiv de conductivitate termică radială a stratului fix,  $W/m.K$ ;

$D_{efL}$  - coeficientul efectiv de dispersie axială a masei de reacție,  $kJ/kmol.K$ ;

$D_{efR}$  - coeficientul efectiv de dispersie radială a masei de reacție,  $kJ/kmol.K$ .

Deoarece dispersia axială a masei de reacție și a căldurii poate fi neglijată comparativ cu fluxul convectiv, se stabilește **modelul de dispersie bidimensional cu un parametru**.

Ipotezele simplificatoare pentru elaborarea modelului de dispersie bidimensional cu un parametru sunt:

- regimul de lucru este staționar;
- proprietățile fizice ale masei de reacție sunt constante în tot volumul stratului fix;
- viteza fluidului este constantă și egală cu viteza medie;
- se consideră statul fix ca un mediu continuu cvasiomogen cu parametrii efectivi pe direcție radială  $[\lambda_{efR}, D_{efR}]$ ;
- coeficienții de difuzivitate radială de masă și căldură sunt constanți;
- se neglijează convecția radială;

- se neglijează dispersia axială a masei de reacție și a căldurii  $[\lambda_{efL} = 0, D_{efL} = 0]$ .

## MODELUL DE DISPERSIE BIDIMENSIONAL CU UN PARAMETRU

*Pentru regim adiabatic, modelul matematic bidimensional cu un parametru este format din următoarele ecuații:*

### 1. Ecuația diferențială a bilanțului de masă:

$$-\frac{\partial \eta}{\partial z} + \frac{D_{efR} \cdot \rho_g}{\dot{G}_g} \cdot \left( \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial r^2} \right) - \frac{\xi \cdot (r_{cSO_3}) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_g}{\dot{G}_g \cdot c_{SO_2}^0} = 0 \quad (1)$$

### 2. Ecuația diferențială a bilanțului termic:

$$-\frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\lambda_{efR} \cdot M_g}{\dot{G}_g \cdot C_{pg}} \cdot \left( \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) - \frac{\xi \cdot (r_{cSO_3}) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot M_g \cdot (-\Delta_R H_T^0)}{\dot{G}_g \cdot C_{pg}} = 0 \quad (2)$$

pentru care **condițiile la limită** sunt:

$$a). \text{ La } z = 0 \text{ și } 0 < r < R : c_{SO_2} = c_{SO_2}^0, T = T_0 \quad (3)$$

$$b). \text{ La } z > 0 \text{ și } r = 0 : \frac{\partial \eta}{\partial r} = 0, \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (4)$$

$$c). \text{ La } z > 0 \text{ și } r = R : \frac{\partial \eta}{\partial r} = 0, \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (5)$$

Soluțiile numerice ale ecuațiilor diferențiale (1) și (2), în condițiile de limită (3)...(5), folosind **METODA EXPLICITĂ PAS CU PAS** sunt:

**- Pentru  $z = 0$  și  $0 < r < R$**

$$\eta_{n,m+1} = \eta_{n,m} + \frac{D_{efR} \cdot \rho_g \cdot \Delta z}{\dot{G}_g \cdot (\Delta r)^2} \cdot \left[ \frac{1}{n} \cdot (\eta_{n+1,m} - \eta_{n,m}) + \eta_{n+1,m} - 2 \cdot \eta_{n,m} + \eta_{n-1,m} \right] + \frac{\xi \cdot (r_{cSO_3}) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_g \cdot \Delta z}{\dot{G}_g \cdot c_{SO_2}^0} \quad (6)$$

$$T_{n,m+1} = T_{n,m} + \frac{\lambda_{efR} \cdot M_g \cdot \Delta z}{\dot{G}_g \cdot C_{pg} \cdot (\Delta r)^2} \cdot \left[ \frac{1}{n} \cdot (T_{n+1,m} - T_{n,m}) + T_{n+1,m} - 2 \cdot T_{n,m} + T_{n-1,m} \right] + \frac{\xi \cdot (r_{cSO_3}) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot M_g \cdot (-\Delta_R H_T^0) \cdot \Delta z}{\dot{G}_g \cdot C_{pg}} \quad (7)$$

**- Pentru  $z > 0$  și  $r = 0$**

$$\eta_{0,m+1} = \eta_{0,m} + \frac{4 \cdot D_{efR} \cdot \rho_g \cdot \Delta z}{\dot{G}_g \cdot (\Delta r)^2} \cdot (\eta_{1,m} - \eta_{0,m}) + \frac{\xi \cdot (r_{cSO_3}) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_g \cdot \Delta z}{\dot{G}_g \cdot c_{SO_2}^0} \quad (8)$$

$$T_{0,m+1} = T_{0,m} + \frac{4 \cdot \lambda_{efR} \cdot M_g \cdot \Delta z}{\dot{G}_g \cdot C_{p_g} \cdot (\Delta r)^2} \cdot (T_{1,m} - T_{0,m}) + \frac{\xi \cdot (r_{cSO_3}) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot M_g \cdot (-\Delta_R H_T^0) \cdot \Delta z}{\dot{G}_g \cdot C_{p_g}} \quad (9)$$

- Pentru  $z > 0$  și  $r = R$

$$\eta_{n,m+1} = \eta_{n,m} + \frac{D_{efR} \cdot \rho_g \cdot \Delta z}{\dot{G}_g \cdot (\Delta r)^2} \cdot (\eta_{n-1,m} - \eta_{n,m}) + \frac{\xi \cdot (r_{cSO_3}) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_g \cdot \Delta z}{\dot{G}_g \cdot c_{SO_2}^0} \quad (10)$$

$$T_{n,m+1} = T_{n,m} + \frac{\lambda_{efR} \cdot M_g \cdot \Delta z}{\dot{G}_g \cdot C_{p_g} \cdot (\Delta r)^2} \cdot (T_{n-1,m} - T_{n,m}) + \frac{\xi \cdot (r_{cSO_3}) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot M_g \cdot (-\Delta_R H_T^0) \cdot \Delta z}{\dot{G}_g \cdot C_{p_g}} \quad (11)$$

### 3. Ecuația cinetică a procesului:

c) modelul macrocinetic transfer prin pori:

$$(r_{cSO_3})_{real} = \xi \cdot (r_{cSO_3})_{transformare} \quad (12)$$

d) modelul macrocinetic transformare:

$$(r_{cSO_3}) = k_1 \cdot \frac{x_{O_2}^0 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta}{1 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta} \cdot \frac{1 - \eta}{1 - \eta + k_2 \eta} \left[ 1 - \left( \frac{\eta}{1 - \eta} \right)^2 \frac{1 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta}{x_{O_2}^0 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta} \cdot \frac{1}{K_p^2} \right] \quad (13)$$

### 4. Relații pentru calculul constantelor de viteză $k_1$ și $k_2$ :

$$k_1 = 10^{15} \cdot \exp\left(-\frac{31415,8}{T}\right), \quad \text{pentru } T \leq 719 \text{ K} \quad (14)$$

$$k_1 = 3,4 \cdot \exp\left(-\frac{7390}{T}\right), \quad \text{pentru } T > 719 \text{ K} \quad (15)$$

$$k_2 = 1 - A, \quad A = 0,2 \quad (16)$$

**5. Relații pentru calculul constantei termodinamice de echilibru ( $K_p$ ):**

$$K_p = \exp \left[ 2,303 \left( \frac{4812,2}{T} - 1,2283 \cdot \ln T + 2,284 \cdot 10^{-3} T - 7,012 \cdot 10^{-7} T^2 + 1,197 \cdot 10^{-10} T^3 + 2,23 \right) \right], \text{ pentru } T \leq 803 \text{ K} \quad (17)$$

$$K_p = \exp \left[ 2,303 \left( \frac{4812}{T} - 2,825 \cdot \ln T + 2,284 \cdot 10^{-3} T - 7,012 \cdot 10^{-7} T^2 + 1,197 \cdot 10^{-10} T^3 + 2,23 \right) \right], \text{ pentru } T > 803 \text{ K} \quad (18)$$

**6. Ecuații algebrice de bilanț de masă:**

$$\begin{aligned} x_{SO_2} &= \frac{x_{SO_2}^0 (1-\eta)}{1-0,5x_{SO_2}^0 \eta} & x_{O_2} &= \frac{x_{O_2}^0 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta}{1-0,5x_{SO_2}^0 \eta} \\ x_{SO_3} &= \frac{x_{SO_2}^0 \eta}{1-0,5x_{SO_2}^0 \eta} & x_{N_2} &= \frac{x_{N_2}^0}{1-0,5x_{SO_2}^0 \eta} \end{aligned} \quad (19)$$

**7. Relația pentru calculul densității masei de reacție ( $\rho_g$ ):**

$$\rho_g = \left( \rho_{SO_2}^0 \cdot x_{SO_2} + \rho_{O_2}^0 \cdot x_{O_2} + \rho_{SO_3}^0 \cdot x_{SO_3} + \rho_{N_2}^0 \cdot x_{N_2} \right) \cdot \frac{T_0}{T} \quad (20)$$

**8. Relații pentru calculul căldurii specifice molare a fazei gazoase ( $C_{p_g}$ ):**

$$\begin{aligned} C_{p_g} &= C_{p_{SO_2}} \cdot x_{SO_2} + C_{p_{O_2}} \cdot x_{O_2} + C_{p_{SO_3}} \cdot x_{SO_3} + C_{p_{N_2}} \cdot x_{N_2} \\ \left. \begin{aligned} C_{p_{SO_2}} &= 33,9968 + 0,028575 \cdot T - 8,8048 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \\ C_{p_{O_2}} &= 25,665 + 0,01251 \cdot T - 33,7456 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \\ C_{p_{SO_3}} &= 34,3317 + 0,04285 \cdot T - 13,2135 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \\ C_{p_{N_2}} &= 26,3768 + 0,007615 \cdot T - 14,444 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \end{aligned} \right\} \text{ kJ/kmol} \cdot \text{grad} \end{aligned} \quad (21)$$

**9. Relația pentru calculul efectului termic de reacție ( $-\Delta_R H_T^0$ ):**

$$\begin{aligned} (-\Delta_R H_T^0) &= 92253,21 + 23,5214 \cdot T - 43,7834 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ &+ 2,6884 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 6,8998 \cdot 10^{-9} \cdot T^4, \text{ în kJ/kmol} \end{aligned} \quad (22)$$

**10. Relații pentru calculul viscozității componentelor și a masei de reacție:**

$$\mu_{A_i} = \mu_{A_i}^0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^n, \quad A_i = \text{SO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2 \quad (23)$$

$$\mu_{\text{SO}_3} = \mu_{\text{SO}_3}^0 \frac{T_0 + C}{T + C} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad (24)$$

$$\frac{M_g}{\mu_g} = \frac{x_{\text{SO}_2} \cdot M_{\text{SO}_2}}{\mu_{\text{SO}_2}} + \frac{x_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{O}_2}}{\mu_{\text{O}_2}} + \frac{x_{\text{SO}_3} \cdot M_{\text{SO}_3}}{\mu_{\text{SO}_3}} + \frac{x_{\text{N}_2} \cdot M_{\text{N}_2}}{\mu_{\text{N}_2}} \quad (25)$$

**11. Relații pentru calculul conductivității termice a componentelor și a masei de reacție:**

$$\lambda_{A_i} = \lambda_{A_i}^0 \cdot \frac{T_0 + C_1}{T + C_1} \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, \quad A_i = \text{SO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2 \quad (26)$$

$$\lambda_{\text{SO}_3} = \lambda_{\text{SO}_3}^0 \cdot \frac{C_{p\text{SO}_3}}{C_{p\text{SO}_3}^0} \cdot \frac{T_0 + C_2}{T + C_2} \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad (27)$$

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{\text{SO}_2} \cdot x_{\text{SO}_2} \cdot M_{\text{SO}_2}^{1/3} + \lambda_{\text{O}_2} \cdot x_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{O}_2}^{1/3} + \lambda_{\text{SO}_3} \cdot x_{\text{SO}_3} \cdot M_{\text{SO}_3}^{1/3} + \lambda_{\text{N}_2} \cdot x_{\text{N}_2} \cdot M_{\text{N}_2}^{1/3}}{x_{\text{SO}_2} \cdot M_{\text{SO}_2}^{1/3} + x_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{O}_2}^{1/3} + x_{\text{SO}_3} \cdot M_{\text{SO}_3}^{1/3} + x_{\text{N}_2} \cdot M_{\text{N}_2}^{1/3}} \quad (28)$$

**12. Relații pentru calculul conductivității termice efective radiale (rel. Yagi-Kunii):**

$$\frac{\lambda_{efR}}{\lambda_g} = \frac{\lambda_{efR}^0}{\lambda_g} + \frac{0,137}{1 + 46 \left( \frac{d_p}{D_R} \right)^2} \cdot \frac{C_{pg} \cdot \mu_g}{\lambda_g} \cdot \frac{\dot{G}_g \cdot d_p}{\mu_g} \quad (29)$$

**13. Relații pentru calculul difuzivității efective radiale (rel. Fahien și Smith):**

$$\frac{Pe_R}{1 + 19,4 \left( \frac{d_p}{D_R} \right)^2} = 11 \quad (30)$$

$$Pe_R = \frac{u_g \cdot d_p}{D_{efR}} \quad - \text{criteriul Pecle radial}$$

Notații:

- $D_R$  - diametrul reactorului catalitic, în m  
 $r, R$  - raza reactorului, în m

|                                                                    |                                                                                                                      |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $z$                                                                | - lungimea, în m                                                                                                     |
| $T$                                                                | - temperatura, în K                                                                                                  |
| $D_{efR}$                                                          | - coeficientul efectiv de dispersie radială a masei de reacție, $\text{kJ/kmol.K}$ .                                 |
| $\lambda_{efR}$                                                    | - conductivitatea termică efectivă radială a stratului fix, $\text{W/m.K}$ ;                                         |
| $\dot{G}_g$                                                        | - fluxul masic unitar de gaze sulfuroase, în $\text{kg/m}^2\text{s}$                                                 |
| $c_{\text{SO}_2}^0$                                                | - concentrația inițială a dioxidului de sulf, în $\text{kmoli SO}_2/\text{m}^3$                                      |
| $x_{\text{SO}_2}^0, x_{\text{O}_2}^0, x_{\text{N}_2}^0$            | - fracțiile molare al componentilor inițiali ai masei de reacție                                                     |
| $x_{\text{SO}_2}, x_{\text{SO}_3}, x_{\text{O}_2}, x_{\text{N}_2}$ | - fracțiile molare al componentilor masei de reacție                                                                 |
| $\eta$                                                             | - gradul de transformare a $\text{SO}_2$                                                                             |
| $M_{A_i}, M_g$                                                     | - masa moleculară a componentului $A_i$ , respectiv a masei de reacție, în $\text{kg/kmol}$                          |
| $C_{pA_i}, C_{pg}$                                                 | - căldura specifică molară a componentului $A_i$ , respectiv a masei de reacție, în $\text{kJ/kmol}\cdot\text{grad}$ |
| $\rho_{A_i}, \rho_g$                                               | - densitatea componentului $A_i$ , respectiv a masei de reacție, în $\text{kg/m}^3$                                  |
| $\lambda_{A_i}, \lambda_g$                                         | - conductibilitatea termică a componentului $A_i$ , respectiv a masei de reacție, în $\text{W/mK}$                   |
| $\mu_{A_i}, \mu_g$                                                 | - viscozitatea componentului $A_i$ , respectiv a masei de reacție, în $\text{Pa.s}$                                  |
| $\left(r_{\text{SO}_3}\right)$                                     | - viteza de reacției catalitice, în $\text{kmoli SO}_3/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$                          |
| $k_1$                                                              | - constanta vitezei de reacție, în $\text{kmoli/kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$                                       |
| $k_2$                                                              | - constanta adimensională în ecuația cinetică                                                                        |
| $K_p$                                                              | - constanta de echilibru, $\text{at}^{-0,5}$                                                                         |
| $\left(-\Delta_R H_T^0\right)$                                     | - efectul termic de reacție, în $\text{kJ/kmol}$                                                                     |
| $d_p$                                                              | - diametrul echivalent al granulelor de catalizator, m                                                               |
| $\rho_C$                                                           | - densitatea catalizatorului, în $\text{kg/m}^3$                                                                     |
| $\varepsilon$                                                      | - porozitatea catalizatorului                                                                                        |
| $\xi$                                                              | - factorul de eficacitate al catalizatorului;                                                                        |

**ORGANIGRAMA pentru rezolvarea modelului matematic:**

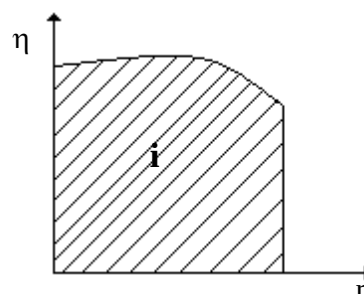
1. Se admite o valoare pentru  $\left(r_{\text{CSO}_3}\right)$ , de exemplu  $\left(r_{\text{CSO}_3}\right)=0,2 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$
2. Se calculează  $\eta_{11}$  și  $T_{11}$
3. Pentru  $T_{11}$  și  $\eta_{11}$  se calculează  $\left(r_{\text{CSO}_3}\right)_{11}$
4. Pentru  $T_{10}$  și  $\eta_{10}$  se calculează  $\left(r_{\text{CSO}_3}\right)_{10}$
5. Se face media  $\left(\bar{r}_{\text{CSO}_3}\right)=\frac{\left(r_{\text{CSO}_3}\right)_{11}+\left(r_{\text{CSO}_3}\right)_{10}}{2}$  și se compară cu  $\left(r_{\text{CSO}_3}\right)$  admis la pct. 1
6. Dacă  $\left(\bar{r}_{\text{CSO}_3}\right)=\left(r_{\text{CSO}_3}\right)_{\text{admis}}$ , se trece la efectuarea calculelor de la punctul următor.
7. Dacă  $\left(\bar{r}_{\text{CSO}_3}\right) \neq \left(r_{\text{CSO}_3}\right)_{\text{admis}}$ , se admite o altă valoare pentru alt  $\left(r_{\text{CSO}_3}\right)$  și se reia calculul până când valoarea calculată este egală cu cea admisă.

8. Se continuă calculul până la  $n = m$ .

9. La  $m = n$ , se face media pentru  $\bar{\eta}$  și  $\bar{T}$ , cu relațiile:

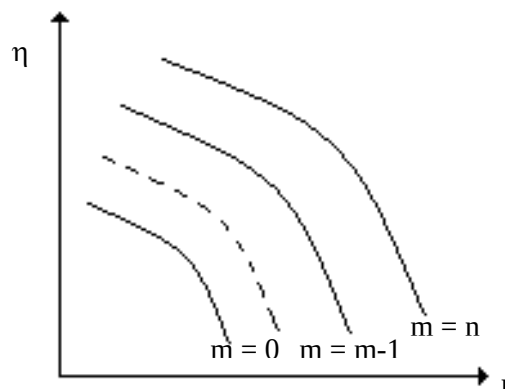
$$\bar{\eta} = \frac{2}{R^2} \int_0^R \eta \cdot r \cdot dr$$

$$\bar{T} = \frac{2}{R^2} \int_0^T T \cdot r \cdot dr$$



10. Se compară  $\bar{\eta}_{\text{calculat}}$  cu  $\eta$  rezultat din optimizare:

- Dacă  $\bar{\eta}_{\text{calculat}} = \eta_{\text{rezultat}}$  din optimizare  
atunci  $H = m \cdot \Delta z$
- Dacă  $\bar{\eta}_{\text{calculat}} \neq \eta_{\text{rezultat}}$  din optimizare  
atunci se trece la următorul pas.



**REZOLVAREA MODELULUI DE DISPERSIE BIDIMENSIONAL**

Concentrația inițială a dioxidului de sulf în masa de reacție, kmol SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>

$$c_{SO_2}^0 = \frac{n_{SO_2}^0}{V_\tau^0} = \frac{n_{SO_2}^0}{n_g^0 \cdot V_m \left( \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P} \right)} = \frac{205}{2805 \cdot 22,42 \left( \frac{440 + 273,15}{273,15} \right)} = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

Masa moleculară a gazelor sulfuroase inițiale

$$M_g^0 = \sum (M_{A_i}^0 \cdot x_{A_i}^0) = M_{SO_2}^0 \cdot x_{SO_2}^0 + M_{O_2}^0 \cdot x_{O_2}^0 + M_{N_2}^0 \cdot x_{N_2}^0, \text{ kg/kmol}$$

$$M_g^0 = 64 \cdot 0,073 + 32 \cdot 0,107 + 28 \cdot 0,820 = 31,056, \text{ kg/kmol}$$

Densitatea gazelor sulfuroase inițiale

$$\begin{aligned} \rho_g^0 &= \sum (\rho_{A_i}^0 \cdot x_{A_i}^0) = (\rho_{SO_2}^0 \cdot x_{SO_2}^0 + \rho_{O_2}^0 \cdot x_{O_2}^0 + \rho_{N_2}^0 \cdot x_{N_2}^0) \cdot \frac{T_0}{T} = \\ &= \frac{1}{V_m} (M_{SO_2}^0 \cdot x_{SO_2}^0 + M_{O_2}^0 \cdot x_{O_2}^0 + M_{N_2}^0 \cdot x_{N_2}^0) \cdot \frac{T_0}{T} = \frac{M_g^0}{V_m} \cdot \frac{T_0}{T} \\ \rho_g^0 &= \frac{31,056}{22,42} \cdot \frac{273,15}{440 + 273,15} = 0,5306, \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$

Fluxul masic unitar al masei de reacție inițiale

$$\dot{G}_g = \frac{m_g^0}{A_T} = \frac{n_g^0 \cdot M_g^0}{\frac{\pi \cdot D_R^2}{4}} = \frac{0,7792 \cdot 31,056}{\frac{\pi \cdot 7^2}{4}} = 0,63, \text{ kg/m}^2\text{s}$$

$$\text{Admitem } \left( r_{c_{SO_3}} \right) = 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/kg}_{\text{cat}}\text{s}$$

$$\eta_{11} = \eta_{10} + \frac{D_{efR} \cdot \rho_g \cdot \Delta z}{\dot{G}_g \cdot (\Delta r)^2} \cdot (2\eta_{20} - 3\eta_{10} + \eta_{00}) + \frac{\xi \cdot \left( r_{c_{SO_3}} \right) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_g \cdot \Delta z}{\dot{G}_g \cdot c_{SO_2}^0}$$



$$\eta_{11} = \frac{\xi \cdot (r_{cSO_3}) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_g \cdot \Delta z}{\dot{G}_g \cdot c_{SO_2}^0}$$

$$\eta_{11} = \frac{0,5 \cdot 0,2 \cdot 10^{-5} \cdot 1300 \cdot (1 - 0,43) \cdot 0,5306 \cdot 0,1}{0,63 \cdot 1,25 \cdot 10^{-3}} = 0,04993$$

$$T_{11} = T_{10} + \frac{\lambda_{efR} \cdot M_g \cdot \Delta z}{\dot{G}_g \cdot C_{Pg} \cdot (\Delta r)^2} \cdot (2 \cdot T_{20} - 3 \cdot T_{10} + T_{00}) + \frac{\xi \cdot (r_{cSO_3}) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot M_g \cdot (-\Delta_R H_T^0) \cdot \Delta z}{\dot{G}_g \cdot C_{Pg}}$$

$$T_{00} = 440 + 273,15 \text{ , K}$$

$$T_{10} = 435 + 273,15 \text{ , K}$$

$$T_{20} = 430 + 273,15 \text{ , K}$$

pentru  $T_{10} = 435 + 273,15 = 708,15 \text{ , K}$  și

$$\eta_{11} = 0,05$$

*Compoziția masei de reacție (bilanțul de masă)*

$$x_{SO_2} = \frac{x_{SO_2}^0 (1 - \eta)}{1 - 0,5 x_{SO_2}^0 \eta} = \frac{0,073 \cdot (1 - 0,05)}{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,05} = 0,0695$$

$$x_{SO_3} = \frac{x_{SO_2}^0 \eta}{1 - 0,5 x_{SO_2}^0 \eta} = \frac{0,073 \cdot 0,05}{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,05} = 0,0036$$

$$x_{O_2} = \frac{x_{O_2}^0 - 0,5 x_{SO_2}^0 \eta}{1 - 0,5 x_{SO_2}^0 \eta} = \frac{0,107 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,05}{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,05} = 0,1054$$

$$x_{N_2} = \frac{x_{N_2}^0}{1 - 0,5 x_{SO_2}^0 \eta} = \frac{0,820}{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,05} = 0,8215$$

*Căldura specifică molară a gazelor sulfuroase inițiale*

$$\left. \begin{aligned} C_{pSO_2} &= 33,9968 + 0,028575 \cdot 708,15 - 8,8048 \cdot 10^{-6} \cdot 708,15^2 = 49,817 \\ C_{pSO_3} &= 34,3317 + 0,04285 \cdot 708,15 - 13,2135 \cdot 10^{-6} \cdot 708,15^2 = 58,050 \\ C_{pO_2} &= 25,665 + 0,01251 \cdot 708,15 - 33,7456 \cdot 10^{-7} \cdot 708,15^2 = 32,832 \\ C_{pN_2} &= 26,3768 + 0,007615 \cdot 708,15 - 14,444 \cdot 10^{-7} \cdot 708,15^2 = 31,045 \end{aligned} \right\} \text{ , kJ/kmol} \cdot \text{grad}$$

$$C_{pg} = C_{pSO_2} \cdot x_{SO_2} + C_{pSO_3} \cdot x_{SO_3} + C_{pO_2} \cdot x_{O_2} + C_{pN_2} \cdot x_{N_2} =$$

$$= 49,817 \cdot 0,0695 + 58,050 \cdot 0,0036 + 32,832 \cdot 0,1054 + 31,045 \cdot 0,8215 = 32,635 \text{ , kJ/kmol} \cdot \text{gr}$$

Efectul termic al reacției, la  $T_0 = 440 + 273,15 = 713,15 \text{ K}$ :

$$\left(-\Delta_R H_T^0\right) = 92253,21 + 23,5214 \cdot 708,15 - 43,7834 \cdot 10^{-3} \cdot 708,15^2 +$$

$$+ 2,6884 \cdot 10^{-5} \cdot 708,15^3 - 6,8998 \cdot 10^{-9} \cdot 708,15^4 = 94765,455 \text{ , kJ/kmol}$$

$$k_1 = 10^{15} \cdot \exp\left(-\frac{31415,8}{708,15}\right) = 5,41 \cdot 10^{-5}$$

$$k_2 = 1 - A = 1 - 0,2 = 0,8$$

$$K_p = \exp\left[2,303\left(\frac{4812,2}{708,15} - 1,2283 \cdot \ln 708,15 + 2,284 \cdot 10^{-3} \cdot 708,15 -\right.\right.$$

$$\left.\left.- 7,012 \cdot 10^{-7} \cdot 708,15^2 + 1,197 \cdot 10^{-10} \cdot 708,15^3 + 2,23\right)\right] = 187,603 \text{ , at}^{-0,5}$$

$$\left(r_{CSO_3}\right) = k_1 \cdot \frac{x_{O_2}^0 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta}{1 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta} \cdot \frac{1 - \eta}{1 - \eta + k_2 \eta} \left[1 - \left(\frac{\eta}{1 - \eta}\right)^2 \frac{1 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta}{x_{O_2}^0 - 0,5x_{SO_2}^0 \eta} \cdot \frac{1}{K_p^2}\right]$$

$$\left(r_{CSO_3}\right) = 5,41 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,107 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,05}{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,05} \cdot \frac{1 - 0,05}{1 - 0,05 + 0,8 \cdot 0,05} \cdot \left[1 - \left(\frac{0,05}{1 - 0,05}\right)^2 \cdot\right.$$

$$\left.\cdot \frac{1 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,05}{0,107 - 0,5 \cdot 0,073 \cdot 0,05} \cdot \frac{1}{187,603^2}\right] = 5,47 \cdot 10^{-6} \text{ , kmol}_{SO_3}/\text{kg}_{cat} \cdot \text{s}$$

$$\frac{\lambda_{efR}}{\lambda_g} = \frac{\lambda_{efR}^0}{\lambda_g} + \frac{0,137}{1 + 46\left(\frac{d_p}{D_R}\right)^2} \cdot \frac{C_{pg} \cdot \mu_g}{\lambda_g} \cdot \frac{\dot{G}_g \cdot d_p}{\mu_g}$$

$$\lambda_{eR} = 0,709 \text{ [W/m} \cdot \text{grad]} = 0,709 \cdot 10^{-3} \text{ [kJ/m} \cdot \text{s} \cdot \text{grad]}$$

$$\dot{G} = 0,02123 \text{ [kmol/m}^2 \cdot \text{s]}$$

$$T_{11} = 693,16 + \frac{0,709 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}{0,02123 \cdot 32,5768 \cdot (0,5)^2} \cdot (2 \cdot 415 - 3 \cdot 420 + 425) +$$

$$+ \frac{0,2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5 \cdot 0,50578 \cdot 0,57 \cdot 94843,265 \cdot 1400}{0,02123 \cdot 32,5768} = 748,508 \text{ [K]}$$

$$\eta_{11} = 0,05001$$

$$(r_c)_{11} = k_1 \cdot \frac{x_{O_2}^0 - 0,5 \cdot x_{SO_2}^0 \cdot \eta}{1 - 0,5 \cdot x_{SO_2}^0 \cdot \eta} \cdot \frac{1 - \eta}{1 - \eta + k_2 \cdot \eta} \cdot \left[ 1 - \left( \frac{\eta}{1 - \eta} \right)^2 \cdot \frac{1 - 0,5 \cdot x_{SO_2}^0 \cdot \eta}{x_{O_2}^0 - 0,5 \cdot x_{SO_2}^0 \cdot \eta} \cdot \frac{1}{K_p^2} \right]$$

$$(r_c)_{11} = 1,8052 \cdot 10^{-5}$$

Valorile care au fost înlocuite în relația lui  $(r_c)_{11}$  sunt prezentate mai jos:

$$K_p = 80,736$$

$$k_1 = 1,7256 \cdot 10^{-4}$$

$$x_{SO_2}^0 = 0,0697$$

$$x_{O_2}^0 = 0,1089$$

$$(r_c)_{10} = 2,2577 \cdot 10^{-6} ,$$

în relația căruia au fost înlocuite următoarele mărimi:

$$T = 693,16$$

$$k_1 = 10^{15} \exp\left(-\frac{31415,8}{693,16}\right) = 2,0732 \cdot 10^{-5}$$

Se calculează  $\bar{r}_c$  :

$$\bar{r}_c = \frac{(r_c)_{11} + (r_c)_{10}}{2}$$

$$\bar{r}_c = \frac{1,8052 \cdot 10^{-5} + 0,22577 \cdot 10^{-5}}{2}$$

$$\bar{r}_c = 1,015 \cdot 10^{-5} \text{ [kmol/kg catalizator} \cdot \text{s]}$$

Capitolul 5

**PROCEDEE CATALITICE ETEROGENE**

**APPLICATE PENTRU CONVERSIA**

**HIDROGENULUI SULFURAT**

**TEMATICA**

- 5.1. Noțiuni introductive
  - 5.1.1. Proprietățile hidrogenului sulfurat
  - 5.1.2. Surse de poluare cu hidrogen sulfurat
- 5.2. Procedee disponibile pentru depoluare
- 5.3. Depoluare catalitică prin valorificarea hidrogenului sulfurat
- 5.4. Conversia catalitică a hidrogenului sulfurat prin procedeul Claus
- 5.5. Catalizatori pentru procedeul Claus

**5.1. Noțiuni introductive**

**5.1.1. Proprietățile hidrogenului sulfurat**

Hidrogenul sulfurat sau acidul sulfhidric ( $\text{H}_2\text{S}$ ) este *un gaz cu miros caracteristic neplăcut, perceptibil în cantități și concentrații mici*. Prezența în aer se poate identifica cu ușurință, după mirosul puternic de ouă stricate, la o concentrație de 0,0047 ppm. Este considerat ca fiind *un gaz toxic, solubil în apă, cu potențial letal*. În concentrații crescute, poate afecta sistemul nervos, aparatul respirator, sângele organismelor vii. La 500 ppm

afectează capacitatea pulmonară și produce sufocarea, iar expunerea timp de cinci minute la o concentrație de 800 ppm conduce la deces (valoarea limită de expunere este de 10 ppm, iar valoarea limită admisibilă este de 712 ppm).

La temperatura obișnuită hidrogenului sulfurat are o densitate  $1,1895 \text{ g/cm}^3$  în raport cu aerul. La temperatura de  $0^\circ\text{C}$  și o presiune de 10 atm se poate lichefia.

În stare lichidă, hidrogenul sulfurat este transparent și incolor cu densitatea de  $0,789 \text{ g/cm}^3$  la temperatura de  $20^\circ\text{C}$ . Punctul său de fierbere este de  $-60,46^\circ\text{C}$ , iar punctul de topire al hidrogenului sulfurat solid este  $-85,56^\circ\text{C}$ . Un litru de apă dizolva 4,6 L de gaz la  $0^\circ\text{C}$  și 2,6 L la  $20^\circ\text{C}$ . Soluțiile de hidrogen sulfurat sunt descompuse de căldură, ultrasunete, raze ultraviolete și raze X. Hidrogenul sulfurat lichid dizolvă iodul și multe combinații organice fără reacție.

Hidrogenul sulfurat se disociază termic. La  $1200^\circ\text{C}$  gradul de disociere este 44 %.

Hidrogenul sulfurat arde în oxigen cu o flacără albastră, formând sulf și apă. La temperatură mai ridicată și cu o concentrație mai mare de oxigen, se formează dioxid de sulf și apă. Punctul de inflamabilitate este cuprins între  $220$  și  $235^\circ\text{C}$  la presiunea atmosferică.

Poate fi oxidat și fotochimic. Reacționează violent în stare gazoasă cu acidul azotic fumant, dioxidul de clor și dioxidul de plumb. Hidrogenul sulfurat reacționează cu metalele formând sulfuri, transformă oxizii și o serie de săruri mai ales în prezenta umidității în sulfuri.

Este absorbit de soluții slab alcaline și cedat la încălzire. Soluția de hidrogen sulfurat este oxidată de un număr mare de oxidanți. Reacționează ușor cu sărurile, formând în multe cazuri sulfuri insolubile.

### 5.1.2. Surse de poluare cu hidrogen sulfurat

Hidrogenul sulfurat face parte din categoria poluanților gazoși, care poate fi produs pe cale naturală sau pe cale artificială. Astfel, materiile proteice (vegetale și animale) sunt descompuse în urma fermentațiilor anaerobe ale sulfo-bacteriilor, formându-se hidrogen sulfurat; acest proces este intens mai ales în apa neaerată a bălților sau a apelor poluate. De asemenea, hidrogenul sulfurat se găsește în gazele naturale, țiței (ca atare sau ca sulfuri organice), depozite de sulf, în gazele vulcanice și în izvoarele sulfuroase.

Hidrogenul sulfurat reprezintă cca. 90 % din compușii cu sulf generați în urma diverselor procese industriale, mai ales din industria petrochimică, industria chimică, farmaceutică, a coloranților, a cauciucului. Cele mai importante emisii gazoase cu conținut de  $H_2S$  sunt: gazele naturale, gazele de proveniență petrochimică, gazele rezultate de la prelucrarea cărbunilor (gaze de generator, gaze de cocserie); gazul de sinteză de diferite proveniențe și alte gaze provenite din procese tehnologice de obținere a celulozei-sulfat, mătăsii viscoză, atiofenului, pesticidelor etc.

În timpul tratării țițeiului, compușii cu sulf sunt convertiți în hidrogen sulfurat sau mercaptani. Din circa 2,38 milioane litri de țiței se obțin circa 50 tone de hidrogen sulfurat. Datorită faptului că otrăvește catalizatorii utilizați la tratarea produselor petroliere, sulfurul trebuie eliminat. Hidrogenul sulfurat se degajă în unitățile de cracare, de rafinare catalitică și de recuperare a sulfurului. În rafinării au loc scăpări de gaze, țițeiul emite vapori, lichidele distilate brute și cele condensate din canale degajă hidrogen sulfurat.

În procesul tehnologic de obținere a celulozei-sulfat, bucățile de lemn se fierb cu o soluție de sulfură de sodiu, hidroxid de sodiu, carbonat de sodiu și cantități mici de sulfat și sulfit de sodiu într-un reactor, la temperatură și presiune ridicată, aproximativ 3 ore. Grupele metoxi din lemn se scindează la fierbere și se transformă în metil-mercaptan  $\text{CH}_3\text{SH}$ , dimetil-sulfură  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  și alți compuși sulfuroși cu miros neplăcut.

Hidrogenul sulfurat se produce în timpul operațiilor de cocsificare cu o viteză de circa 3 kg pe tona de cărbune ars. Gazele degajate din cuptoarele de cocs conțin circa 6000 – 13000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  hidrogen sulfurat. În timpul răcirii și spălării aproximativ 50 % din hidrogenul sulfurat se degajă.

Peste tot unde au loc procese, cum sunt cele din cuptoarele de cocs, apare hidrogen sulfurat. În aceste condiții apare hidrogen sulfurat și la alte procese decât cele de încărcare și descărcare. Hidrogenul sulfurat scapă la condensare, la scruberele cu amoniac, cu benzen, în procesul de desulfurare a gazului din instalațiile de pe lângă cocserii.

## 5.2. Procedee disponibile pentru depoluare

Procedeele de depoluare a gazelor cu conținut de hidrogen sulfurat au la bază *metodele umede* sau *metodele uscate*. Alegerea procedei de depoluare se face în funcție de utilizările ulterioare ale produselor rezultate prin desulfurare gazului.

**Procedeele uscate** sunt bazate atât pe procesele fizice (*adsorbție fizică*), cât și pe procesele chimice (*chemosorbție* sau *reacții de tip solid-gaz*). Astfel:

- *adsorbția fizică* se realizează în prezența cărbunelui activ sau a zeoliților urmată de desorbția în curent de aer, urmărindu-se

valorificarea hidrogenului sulfurat sub formă de sulf elementar și regenerarea adsorbantului;

- *chemosorbția* se realizează în prezența oxizilor metalici activi la temperaturi înalte cu formare de sulfuri, urmărindu-se valorificarea hidrogenului sulfurat sub formă de sulf elementar sau dioxid de sulf prin regenerarea oxizilor în curent de aer cald, abur sau gaze cu conținut de SO<sub>2</sub>;
- *oxidarea controlată în două trepte* (necatalitică și catalitică), urmărindu-se valorificarea hidrogenului sulfurat sub formă de sulf elementar (**procedeul Claus**).

Avantajul major al procedeelor uscate constă în aceea că permit obținerea unor randamente foarte mari de purificare, *în special în cazul gazelor cu conținut scăzut de hidrogen sulfurat*. O importanță deosebită prezintă procedeele uscate de desulfurare la temperatură înaltă prin procese de adsorbție pe oxizi metalici, caz în care nu mai este necesară răcirea gazelor înaintea treptei de desulfurare.

**Procedeele umede** se bazează pe punerea în contact a gazelor cu conținut de hidrogen sulfurat cu o fază lichidă, având loc procese de *absorbție fizică* sau chimică (*chemoabsorbție*). Caracterul acid al hidrogenului sulfurat determină eliminarea acestuia cu relativă ușurință prin contactul gazelor poluate cu soluții cu caracter bazic. Din acest motiv, procedeele umede se diferențiază în funcție de *natura agentului de desulfurare*, care poate fi din categoria: amine (monoetanolamină – MEA, dietanolamină – DEA, trietanolamină – TEA, metil-dietanolamină – MDEA, diglicolamină – DGA etc.), soluții alcaline (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), soluții arseno-alcaline, soluție apoasă a sărurilor de sodiu ale



acidului antrachinondisulfonic; solvenți organici (dimetileterul polietilenglicolului, tributilfosfat).

În general, procedeele umede se bazează pe:

- *neutralizarea fără oxidarea hidrogenului sulfurat* – care constă în absorbția hidrogenului sulfurat în soluții alcaline sau neutre urmată de desorbția acestuia și regenerarea absorbantului. Hidrogenul sulfurat rezultat se prelucrează apoi pentru a fi transformat în sulf elementar sau în acid sulfuric printr-o metodă uscată;
- *oxidarea hidrogenului sulfurat* – care permite recuperarea directă a hidrogenului sulfurat sub formă de sulf elementar, folosind o soluție arseno-alcalină sau o soluție de tiosulfat de amoniac;
- *metode combinate de neutralizare și oxidare* – care permit recuperarea hidrogenului sulfurat sub formă de sulfat de amoniu.

Reversibilitatea procesului de adsorbție face ca procedeele umede să se realizeze cu regenerarea sau recuperarea hidrogenului sulfurat, motiv pentru care acestea sunt cele mai utilizate la scară industrială. Procedeele umede prezintă o serie de avantaje și dezavantaje, cum ar fi:

### **Avantaje**

- Prezintă capacitate mare de prelucrare a gazelor;
- Necesită aparatură relativ simplă;
- Funcționează în regim continuu, cu posibilitatea controlului automat al procesului;
- Se pot prelucra gaze cu conținut ridicat de  $H_2S$ ;
- Permit recuperarea sub forma unor gaze cu concentrații mari de  $H_2S$  din care se poate obține sulf de puritate mare prin procedeul Claus.

**Dezavantaje**

- Necesită răcirea prealabilă a gazelor;
- Apar probleme de coroziune a gazelor;
- Necesită absorbânți selectivi, cu preț de cost ridicat;
- Necesită un consum mare de absorbant în cazul pierderilor prin antrenare cu gaze sau prin degradare termică.

**5.3. Desulfurarea catalitică prin valorificarea hidrogenului sulfurat**

Gazele reziduale care conțin hidrogen sulfurat în concentrație redusă, precum și gazele rezultate în urma aplicării procedeelor regenerative și recuperative pe cale umedă sunt supuse valorificării hidrogenului sulfurat prin aplicarea unui procedeelor catalitice care urmăresc:

a) **oxidarea completă a  $H_2S$**  cu aer, rezultând dioxidul de sulf utilizat apoi pentru obținerea acidului sulfuric prin procedeul de contact. Procedeul de depoluare se desfășoară similar etapelor tehnologice din cadrul tehnologiei de fabricare a acidului sulfuric folosind ca materie primă hidrogenul sulfurat:

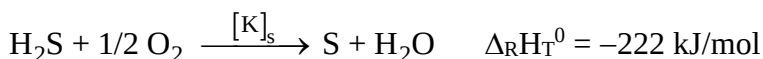
- oxidarea completă a  $H_2S$  
$$H_2S + 3/2 O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$$
- uscarea gazelor
- oxidarea catalitică a  $SO_2$  
$$SO_2 + O_2 \xrightarrow{[K]_s} SO_3$$
- absorbția  $SO_3$  
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

b) **oxidarea parțială a  $H_2S$**  cu obținere de sulf, variantă cunoscută sub numele de procedeul Claus.

#### **5.4. Conversia catalitică a hidrogenului sulfurat în sulf folosind procedeul Claus**

Procedeul Claus este cea mai răspândită metodă de obținere a sulfului elementar, plecând de la hidrogenul sulfurat, permițând simultan o reducere selectivă a emisiei de oxizi de sulf de la rafinării sau extracții de gaze.

Acest procedeu a fost aplicat pentru prima dată în anul 1833 (1890), ca o consecință a necesității îndepărtării hidrogenului sulfurat generat în recuperarea sulfatului de amoniu din gazul provenit din lichidul amoniacal (procedeul umed de desulfurare a gazelor). Reacția de bază (denumită reacția Claus) s-a realizat într-o singură treaptă, prin oxidarea catalitică controlată:



Reacția Claus este puternic exotermă, motiv pentru care apar probleme cauzate de eliminarea căldurii de reacție, iar controlul termic este dificil.

La temperaturi mari, viteza de reacție are valori ridicate, însă conversia  $\text{H}_2\text{S}$  este mai scăzută, deoarece este un proces favorizat termodinamic de temperaturile joase. La temperaturi mai mici de 400 °C, conversia este mult mai mare dar viteza de reacție este mică, fiind necesară prezența catalizatorilor pe bază de alumină activă sau bauxită (oxid de aluminiu hidratat).

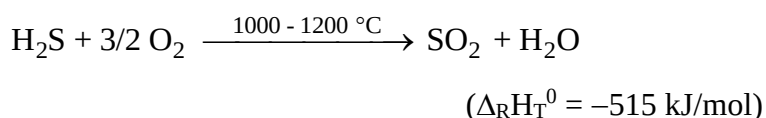
Reactorul catalitic în care se desfășoară procesul Claus este un cuptor căptușit cu cărămidă refractară în care catalizatorul este așezat în strat fix. Deoarece căldura de reacție se disipează numai prin radiație,

temperatura stratului catalitic se stabilizează la 200 – 350 °C. Cu toate că procesul catalitic are loc la temperaturi relativ scăzute (270 – 300 °C), în acest domeniu de temperatură conversia H<sub>2</sub>S nu este totală, fiind posibil termodinamic un randament al procesului de numai 80 – 90 %. Randamentul crește semnificativ fie prin instalarea unei serpentine de răcire în stratul catalitic, fie prin recircularea gazului rezidual răcit prin reactor.

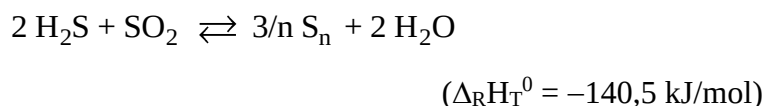
O primă modificare a procedurii Claus s-a realizat în anii 1930 – 1940, în sensul creșterii eficienței procesului și recuperării căldurii de reacție cu producere de abur. Eficiența procesului s-a realizat prin recuperarea sulfurului din gaze prin oxidarea selectivă a hidrogenului sulfurat în două etape:

I. **etapa termică** – care are loc necatalitic și constă în oxidarea completă cu aer după două reacții succesive:

I.a. într-o primă reacție are loc oxidarea completă (în camera de combustie, la 1000 – 1200 °C) a unei treimi (1/3) din totalul de H<sub>2</sub>S cu formare de SO<sub>2</sub>:



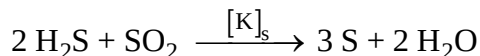
I.b. restul de două treimi (2/3) din totalul de H<sub>2</sub>S reacționează cu SO<sub>2</sub> format în reacția anterioară, conform reacției Claus:



Gazul obținut în etapa termică are o compoziție apropiată de cea stoichiometrică a reacției Claus.

II. **etapa catalitică** – când gazele calde sunt răcite într-un recuperator

de căldură și apoi sunt introduse într-un reactor catalitic la o temperatură de 200 – 300 °C pentru a transforma  $\text{H}_2\text{S}$  și  $\text{SO}_2$  după reacția Claus:



Reacția catalitică are loc la temperatură joasă, în prezența catalizatorilor pe bază de alumină activă sau bauxită (catalizatori tip Claus).

Echilibrul termodinamic pentru reacția globală de oxidare selectivă  $\text{H}_2\text{S} - \text{S}_n - \text{H}_2\text{O}$  arată influența temperaturii asupra conversiei la echilibru calculată pentru un amestec stoechiometric de  $\text{H}_2\text{S}$  pur și aer (figura 5.1).

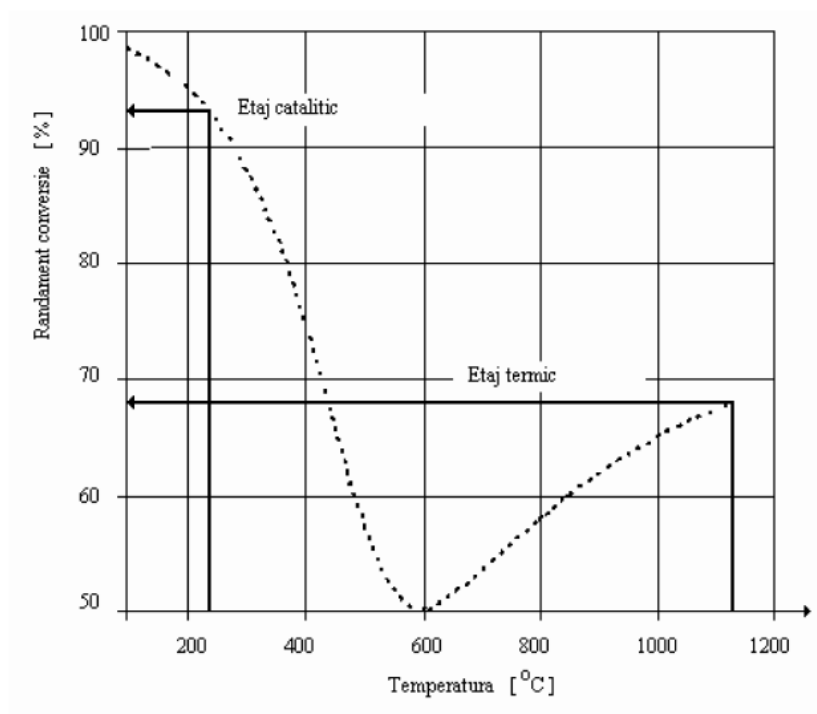


Figura. 5.1. Conversia hidrogenului sulfurat în funcție de temperatură.

În prezența unui catalizator, hidrogenul sulfurat netransformat în

etapa termică este convertit cu conversii mai mari datorită influenței pozitive a diminuării temperaturii de reacție asupra echilibrului termodinamic. Acest proces cu o singură treaptă catalitică conduce la conversii ale hidrogenului sulfurat de 92 – 94 % pentru depoluarea unor fluxuri care conțin peste 15 %  $\text{H}_2\text{S}$  (viteza procesului fiind de 250 – 300  $\text{Nm}^3 \text{H}_2\text{S} / \text{h} \cdot \text{m}^3_{\text{catalizator}}$ ).

Eficiența procesului Claus a fost îmbunătățită prin adăugarea a două sau trei trepte catalitice în care gazele care părăsesc condensatorul de sulf din pasul anterior sunt preîncălzite și trecute printr-un alt reactor, urmat de un alt condensator de sulf. Schema bloc a procesului de recuperare a hidrogenului sulfurat din gazele reziduale prin procedeul Claus în mai multe trepte catalitice este prezentată în figura 5.2.

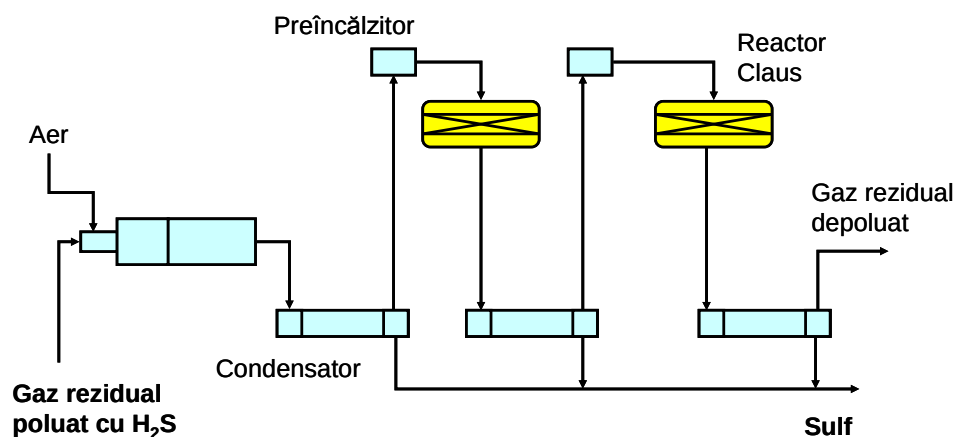


Figura 5.2. Schema bloc a procesului de recuperare a hidrogenului sulfurat din gazele reziduale prin procedeul Claus.

Sulfurul format în prima etapă termică necatalitică (aproximativ 60 %), în stare lichidă este recuperat într-un prim condensator. Gazele sunt apoi reîncălzite și trecute printr-un reactor catalitic, unde reacția Claus poate continua, recuperând încă circa 30 % din sulfur, într-un condensator secundar. După această etapă catalitică, gazul poate fi din nou reîncălzit și trecut printr-un al doilea reactor catalitic, unde se mai poate recupera circa 6 % din sulfur. Un al treilea etaj catalitic poate recupera încă 3 % din sulfur.

Sulfurul obținut are o puritate foarte mare (peste 99 %) și poate fi utilizat în diverse domenii, inclusiv pentru obținerea acidului sulfuric.

**Schema tehnologică a procedurii Claus** este prezentată în figura 5.3, incluzând într-o formă simplificată două elemente principale:

- **cuptorul – *soba Claus*** – în care este convertit  $1/3$  din  $H_2S$  la  $SO_2$  astfel încât să se realizeze raportul  $H_2S/SO_2 = 2$ . În cuptor sunt distruși prin ardere substanțele de tipul  $NH_3$ , amine,  $HCN$ , hidrocarburi, care pot dezactiva catalizatorul. În prezența hidrocarburilor și a  $CO_2$  se formează compuși toxici de tip  $COS$  și  $CS_2$ . Raportul  $H_2S/SO_2 = 2$  este controlat în mare măsură de temperatura și de cantitatea de  $O_2$  introdusă. La temperaturi sub  $925\text{ }^{\circ}C$  apar limitări cinetice, iar peste  $1600\text{ }^{\circ}C$  se formează  $SO_3$  și  $NO_x$ .

- **reactorul catalitic** în care se continuă conversia  $H_2S$  la  $SO_2$ . Pentru a obține conversii ridicate, temperatura în reactorul catalitic se menține la valori puțin peste temperatura punctului de rouă a sulfurului. Se utilizează frecvent 2, 3 reactoare în serie, cu condensarea sulfurului și reîncălzirea gazelor acide între treptele de reacție. Uzual, pentru a asigura conversia maximă a  $H_2S$ , temperatura la intrare în primul reactor este  $230 - 250\text{ }^{\circ}C$ , în al doilea  $200 - 220\text{ }^{\circ}C$ , iar în ultimul  $190 - 210\text{ }^{\circ}C$ .

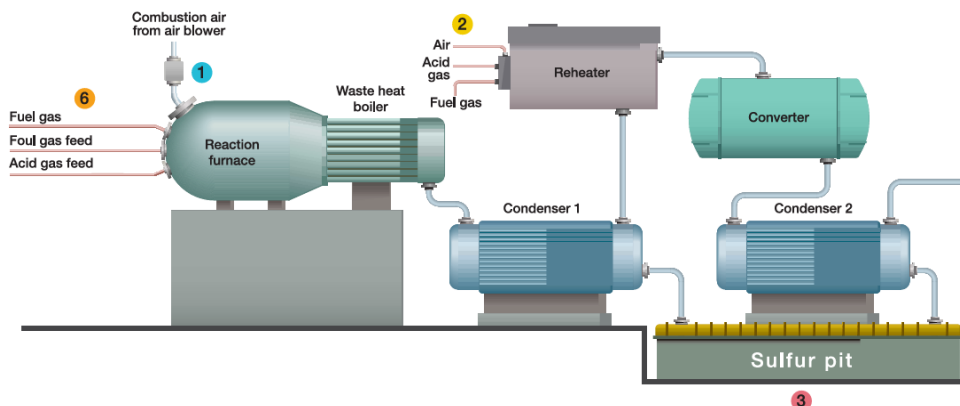


Figura 5.3. Schema tehnologică a procesului de recuperare a hidrogenului sulfurat din gazele reziduale prin procedeul Claus.

În primul reactor catalitic se produce și hidroliza  $\text{CS}_2$  și  $\text{COS}$  la  $\text{H}_2\text{S}$ . Aceste reacții de hidroliză sunt favorizate în domenii de temperatură mai mari decât cele necesare pentru o conversie optimă a  $\text{H}_2\text{S}$  (cum arată figura 1). În consecință, prima treaptă este operată într-un domeniu de temperatură de cca. 250 – 340 °C și utilizează catalizatori cu activitate înaltă (alumină promotată, dioxid de titan) pentru a promova reacțiile de hidroliză ale  $\text{CS}_2$  și  $\text{COS}$ .

Gazul rezidual rezultat după ultima treaptă de conversie catalitică conține o serie de compuși toxici (tabelul 5.1), care trebuie reconvertiți în  $\text{SO}_2$  prin incinerare, înainte de eliminarea lor în atmosferă. Se practică și metode de reducere catalitică a  $\text{SO}_2$ ,  $\text{COS}$  și  $\text{CS}_2$  la  $\text{H}_2\text{S}$  în prezență de  $\text{H}_2$  pe catalizatori bimetalici de tipul Co-Mo, după care  $\text{H}_2\text{S}$  se separă și este reconvertit în sulf elementar prin procedee de oxidare selectivă.

Procedeul Claus modificat prezintă unele inconveniente legate de faptul că gradul de recuperare a sulfului este de doar 95 %, iar gazele

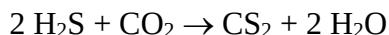
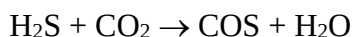


reziduale post-Claus conțin diverși compuși cu sulf ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ) fiind necesară o purificare ulterioară a acestora.

*Tabelul 5.1. Compoziția gazelor reziduale*

| Component            | Concentrație                |
|----------------------|-----------------------------|
| COS                  | 200 – 5000 ppmv             |
| $\text{CS}_2$        | 200 – 5000 ppmv             |
| $\text{H}_2\text{S}$ | 0,3 – 1,5 % vol.            |
| $\text{SO}_2$        | 0,15 – 0,75 %vol.           |
| $S_{\text{vapori}}$  | la temperatura de saturație |

Formarea  $\text{CS}_2$  și a  $\text{COS}$  este cauzată de prezența  $\text{CO}_2$  din gazele reziduale, care, în condițiile de lucru reacționează cu  $\text{H}_2\text{S}$ :



Evitarea formării acestor compuși se poate realiza prin eliminarea selectivă a  $\text{CO}_2$  din gazele de regenerare, înaintea procesului de oxidare tip Claus.

În general, îmbunătățirile ulterioare aduse procedului Claus au vizat următoarele aspecte:

- creșterea productivității și a randamentului apelând la:
  - arderea în flacără (necatalitică) a gazelor reziduale la temperatură înaltă (800 – 1200 °C) cu o cantitate stoichiometrică de aer care să conducă la formarea sulfului (aproximativ 60 % din sulful total). După separarea sulfului format are loc oxidarea catalitică la temperaturi joase a hidrogenului sulfurat nereacționat,  $\text{SO}_2$  necesar

fiind produs secundar la arderea în flacără. Randamentul de recuperare a sulfului crește astfel de la 95 % la valori de 96 96,5 %.

- utilizarea catalizatorilor pe bază de alumină activă cu adaosuri de oxizi de La, Mo, Co, Ni, Ti etc. sau a zeoliților naturali sau sintetici alcalinizați.
- *reducerea emisiilor de compuși cu sulf* de la instalațiile Claus prin procedee catalitice utilizând catalizatori pe bază de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la temperaturi joase (120 – 130 °C) sau catalizatori de hidrogenare pe bază de Co, Mo, Fe, Cr, Ni, W etc. și suport de alumină activă, dioxid de siliciu sau aluminosilicați. În această variantă, compușii cu sulf ( $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ) sunt transformați în  $\text{H}_2\text{S}$  care se recirculă în instalația Claus. Gradul de recuperare al sulfului atinge astfel valori mult mai mari (99 %) iar concentrația reziduală a compușilor cu sulf în gazele finale scade la valori de ordinul 5 – 50 ppm.

Astăzi sunt peste 530 de instalații Claus în întreaga lume, cu capacități individuale de până la 200 t/zi sau mai mari, care prelucrează hidrogenul sulfurat din diverse surse staționare.

Eficiența procesului este influențată de o serie de parametri de operare dintre care cei mai importanți sunt:

- fluctuații în compoziție și debit de alimentare datorate proceselor discontinue de purificare gaze;
- operarea defectuoasă a unui proces anterior care poate conduce la apariția unor impurități în gazul acid;
- fluctuații în proporția de aer și  $\text{H}_2\text{S}$ , care strică echilibrul între  $\text{H}_2\text{S}$  și  $\text{SO}_2$  și scade gradul de recuperare a sulfului;
- creșteri de temperatură în reactoarele catalitice care pot reduce

eficiența;

- dezactivarea catalizatorilor.

Întrucât în reglementările de mediu și siguranță în exploatare au cerințe tot mai mari, este necesară recuperarea sulfurului cu înaltă eficiență din fluxuri de gaze care, în mod formal erau considerate prea sărace sau prea impure pentru proces și erau doar incinerate și evacuate în atmosferă. Întrucât reacțiile chimice desfășurate în procesul Claus nu sunt totale, această rată mare de recuperare a sulfurului este imposibil de atins fără ajutorul unei instalații speciale de prelucrare a gazului rezidual.

### **5.5. Catalizatori pentru procedeul Claus**

Catalizatorii cei mai utilizați în procesul Claus sunt pe bază de alumină. Pentru creșterea activității  $\text{Al}_2\text{O}_3$  în sistemul catalitic se înglobează promotori oxidici de tipul:  $\text{CaO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Experimental s-au testat și alte sisteme catalitice, cum sunt:  $\text{Co}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{S}_3$ , zeoliți  $\text{NaY}$  și  $\text{NaX}$ . Studii recente de cercetare au stabilit următoarea ierarhie a activității sistemelor catalitice:



Pentaoxidul de vanadiu este de 16 ori mai activ decât  $\text{TiO}_2$  și de 72 de ori mai activ decât  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Dacă se ia în considerare și durata de exploatare, catalizatorii folosiți în procesul Claus industrial sunt împărțiți în trei grupe:

- alumină standard și ultramicroporoasă;
- alumină promotată cu  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ;
- $\text{TiO}_2$  standard promotat cu  $\text{CuO}$ .

Prezența oxigenului în gazele reziduale rezultate după conversia

termică determină oxidarea  $\text{SO}_2$  la  $\text{SO}_3$  în reactoarele de conversie catalitică. În contact cu  $\text{SO}_3$ , catalizatorul pe bază de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se dezactivează ca urmare a formării  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  care colmatează porii catalizatorului, limitând difuzia reactanților.

Catalizatorii pe bază de  $\text{TiO}_2$  posedă cea mai bună rezistență la sulfatare și în plus, au o selectivitate ridicată pentru reacția de hidroliză a  $\text{CS}_2$  și  $\text{COS}$ .

Capitolul 6

**PROCEDEE CATALITICE ETEROGENE**

**APPLICATE PENTRU REDUCEREA**

**OXIZILOR DE AZOT**

**TEMATICA**

- 6.1. Noțiuni introductive
  - 6.1.1. Caracteristici generale ale oxizilor de azot. Surse de poluare
  - 6.1.2. Impactul oxizilor de azot asupra mediului
  - 6.1.3. Dispoziții comunitare privind reducerea poluării aerului cu oxizi de azot
  - 6.1.4. Prevenirea și reducerea poluării cu oxizi de azot
  - 6.1.5. Măsuri primare și măsuri secundare pentru depoluare
- 6.2. Procedee tehnologice de denoxare a gazelor
  - 6.2.1. Procedee pre-combustie
  - 6.2.2. Procedee primare întra-combustie
  - 6.2.3. Procedee post-combustie
- 6.3. Reducerea catalitică a oxizilor de azot (SCR-DeNOx)
  - 6.3.1. Mecanismul și descrierea procesului
  - 6.3.2. Catalizatori DeNOx
  - 6.3.3. Sisteme tehnologice SCR-DeNOx
  - 6.3.4. Factorii care influențează reducerea catalitică a NOx

## 6.1. Notiuni introductive

### 6.1.1. 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 – NO<sub>2</sub> (un gaz de culoare brun-roșcat, cu un miros puternic, înecăcios);
- protoxidul de azot – N<sub>2</sub>O (un gaz ilariant).

Compoziția tipică pentru gazul NO<sub>x</sub> este: 95 % NO și 5 % NO<sub>2</sub>. În combinație cu aerul formează un gaz brun-roșcat.

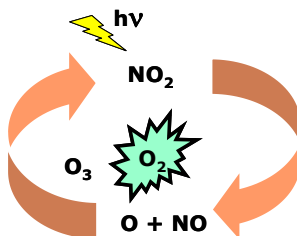
### 6.1.2. Surse de poluare cu oxizi de azot

Emisiile cu conținut de oxizii de azot provin din surse naturale și din surse artificiale. Sursele artificiale sunt reprezentate în mare măsură de activitățile în care se realizează procesele de ardere a combustibililor, cum sunt:

- transporturile (în special traficul rutier);
- producerea energiei termice și electrice (termocentralele);
- activități industriale (în special fabricarea îngrășămintelor).

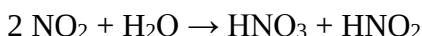
### 6.1.3. Impactul oxizilor de azot asupra mediului

Oxizii de azot participă la **poluarea foto-oxidantă din atmosferă** (figura 6.1) conducând la intensificarea *efectului de seră* și favorizând *formarea smogului*.



**Figura 6.1.** Ciclul atmosferic al oxizilor de azot.

Oxizii de azot **favorizează acidifierea atmosferei** ca urmare a formării *ploilor acide*:



Ploile acide conduc la: acumularea nitraților la nivelul solului, provocând alterarea echilibrului ecologic ambiental; deteriorarea țesăturilor și decolorarea vopselurilor, degradarea materialelor, coroziunea metalelor.

#### **6.14. Impactul oxizilor de azot asupra omului**

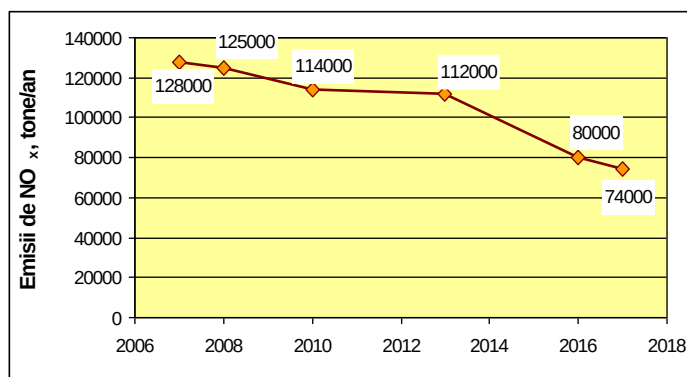
Dioxidul de azot este cunoscut ca fiind un gaz foarte toxic atât pentru oameni cât și pentru animale (gradul de toxicitate al  $\text{NO}_2$  este de 4 ori mai mare decât cel al  $\text{NO}$ ). Expunerea la concentrații ridicate poate fi fatală. Expunerea la concentrații reduse afectează țesutul pulmonar. Populația expusă la acest tip de poluanți poate avea dificultăți respiratorii, iritații ale cailor respiratorii, disfuncții ale plămânilor. Expunerea pe termen lung la o concentrație redusă poate distruge țesuturile pulmonare, ducând la emfizem pulmonar.

#### **6.1.5. Impactul oxizilor de azot asupra plantelor și animalelor**

Expunerea la  $\text{NO}_x$  produce vătămarea serioasă a vegetației prin: albirea sau moartea țesuturilor plantelor; reducerea ritmului de creștere a plantelor. Expunerea la  $\text{NO}_x$  poate provoca boli pulmonare animalelor, care seamănă cu emfizemul pulmonar de la om. Expunerea la  $\text{NO}_x$  poate reduce imunitatea animalelor provocând boli precum pneumonia și gripa.

#### 6.1.6. Dispoziții comunitare asupra poluării aerului cu oxizi de azot

Legislația europeană prevede prin Directiva nr. 2001/81/CE plafoanele naționale de emisie pentru anumiți poluanți atmosferici, dintre care și oxizii de azot. Pentru anul 2010 este prevăzut un plafon de 437 mii tone /an. Referitor la instalațiile mari de ardere, plafoanele naționale trebuie să scadă de la valoarea de 128 mii tone / an în 2007 la 74 mii tone /an în 2018 (figura 6.2).



**Fig. 6.2.** Plafoanele anuale pentru emisiile de  $\text{NO}_x$  provenite de la toate instalațiile mari de ardere.



Poluarea cu oxizi de azot este reglementată prin ORDINUL nr. 592 /25.06.2002 privind indicele specific al poluării cu  $\text{NO}_x$ . Acest indice specific se stabilește prin încadrarea valorii medii orare a concentrațiilor  $\text{NO}_2$  în unul dintre domeniile de concentrații înscrise în tabelul 6.1.

*Tabelul 6.1. Concentrația medie orară pentru  $\text{NO}_2$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) corespunzătoare indicelui specific de poluare cu  $\text{NO}_x$*

| Domeniu de concentrații pentru $\text{NO}_2$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | Indice specific |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 0 – 49,(9)                                                                | 1 – excelent    |
| 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  |

**Valori limită:**

- 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{NO}_2$  - **valoarea limită orară** pentru protecția sănătății umane;
- 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{NO}_2$  - **valoarea limită anuală** pentru protecția sănătății umane;
- 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{NO}_x$  - **valoarea limită anuală** pentru protecția vegetației.

**Pragul 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  $\text{km}^2$  sau pentru o întreagă zonă sau aglomerare.

### 6.1.6. Măsurile de prevenire și reducere a poluării cu oxizi de azot

Prevenirea și reducerea poluării cu oxizi de azot se poate realiza prin aplicarea următoarelor *măsurile primare* - în scopul **reducerii poluării la sursă**, ceea ce înseamnă:

- dezvoltarea unor tehnologii noi, curate;
- micșorarea consumului de energie – care implică o utilizare mai rațională a energiei în întreaga economie.
- *măsurile secundare* – în scopul **controlului poluării**, când se apelează la tehnologiile de purificare a gazelor.

Cantitatea gazelor poluante cu conținut de NO<sub>x</sub> 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 diminuare a poluării cu NO<sub>x</sub> (denumite *măsurile pre-combustie*), care se bazează pe aplicarea procedeele ce vizează prelucrarea combustibilului, adică alegerea combustibililor se face adecvat scopului presupunând prelucrarea combustibilului înainte de procesul de ardere.

Dezavantajele economice ale măsurilor primare (prețul exagerat de mare al „combustibililor curați”) fac inutilizabilă aplicarea industrială a tehnologiilor de reducere a poluării la sursă, prin prelucrarea primară a combustibililor. Ca urmare s-a impus necesitatea utilizării unor măsuri secundare, care se bazează pe aplicarea: procedeele intra-combustie și/sau procedeele post-combustie.

Se poate concluziona că, procedeele de reducere a emisiilor de oxizi

de azot rezultate din instalațiile mari de ardere (cazane de abur) se clasifică în trei grupe în funcție de poziția față de zona de combustie:

- **procedee pre-combustie**, aplicate combustibililor;
- **procedee primare**, aplicate în zona de combustie;
- **procedee secundare**, de tratare a gazelor de ardere. Acestea pot fi aplicate fie în cazan în zona post-combustie, fie sau după cazanul de abur înainte de coș.

Disponerea procedeelor de reducere a emisiilor de oxizi de azot în raport cu cazanul de abur este redată în figura 6.3.

## **6.2. Procedee tehnologice de denoxare a gazelor**

### **6.2.1. Procedee pre-combustie**

Procedeele din această grupă au la bază procese biocatalitice și se aplică combustibililor în scopul separării selective a sulfului, azotului și metalelor. 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.

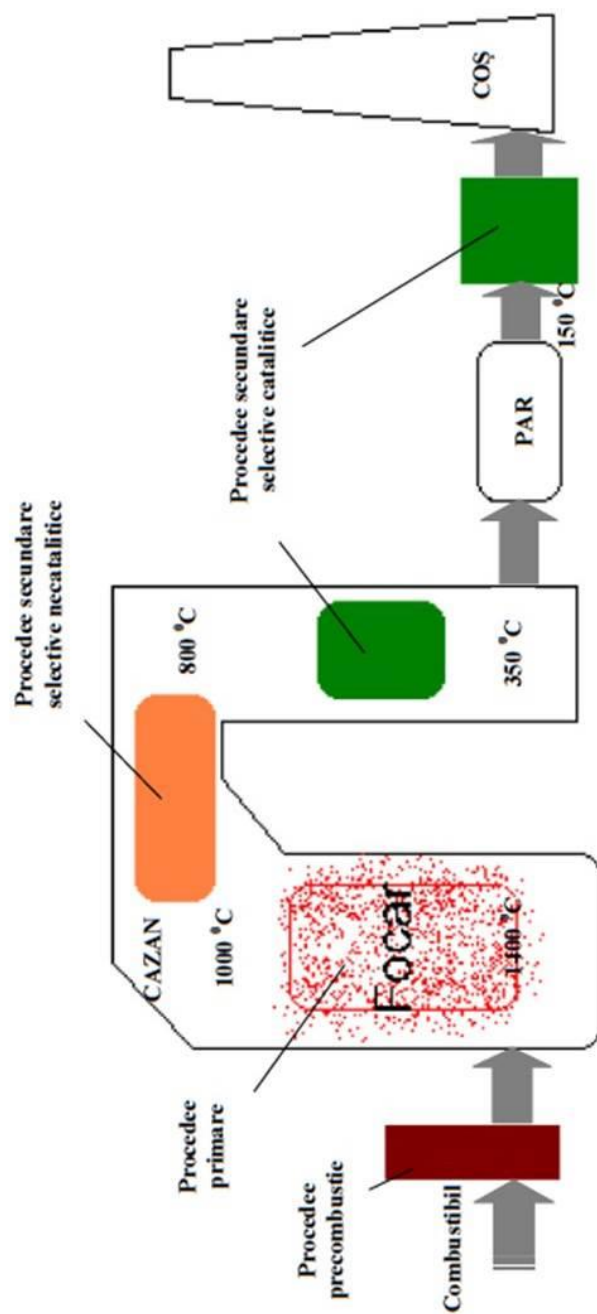


Figura 7.3. Procedee tehnologice disponibile pentru denoxarea gazelor

### 6.2.2. Procedee primare întra-combustie

Din studiul genezei  $\text{NO}_x$  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*.

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 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.

Limitarea formării oxizilor de azot în zona de combustie se bazează în special pe limitarea formării oxizilor de azot termic și combustibil și mai puțin pe limitarea formării oxidului de azot prompt. Măsurile primare pentru limitarea formării oxizilor de azot în timpul arderii în vederea prevenirii și reducerii poluării mediului cu  $\text{NO}_x$ , urmăresc:

- scăderea temperaturii de ardere;
- evitarea vârfulor 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 oxizilor de azot deja formați.

Principalele tehnologii de limitare a formării oxizilor de azot în timpul arderii sunt:

**a) Reducerea excesului de aer** – Măsurile de reducere a excesului de aer urmăresc 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.

**b) Preîncălzirea redusă a aerului** – Această metodă se bazează pe considerentul că prin preîncălzire redusă se reduce rata de formare a  $\text{NO}_x$  termic, concomitent cu reducerea timpului de staționare a gazelor la temperaturi ridicate.

**c) Reducerea sarcinii de funcționare** – Funcționarea la sarcini parțiale are de asemenea ca rezultat reducerea lui  $\text{NO}_x$ , din considerente de eficiență economică acestea nu pot fi luate în considerare decât pe termen scurt, când este necesară limitarea momentană a emisiei de  $\text{NO}_x$  iar celelalte metode nu fac față situației.

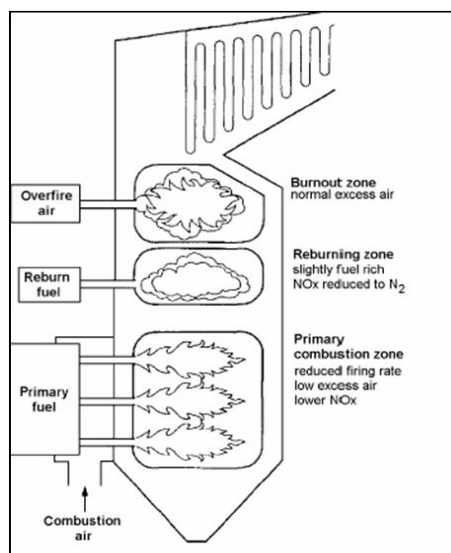


Figura 6.4. Arderea în trepte prin etajarea arderii combustibilului

**d) Etajarea arderii combustibilului** (figura 6.4) – Metoda constă în întârzierea injectării unei părți din combustibil în flacără, astfel ca să avem

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 oxigen este mic. Prin a doua alimentare a combustibilului într-o zonă săracă în oxigen are loc reducerea  $\text{NO}_x$  la  $\text{N}_2$ . 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.

**e) Etajarea injectării aerului** (figura 6.5) – Metoda constă din injectarea etajată a aerului necesar arderii, procedeu folosit mai ales pentru combustibilii solizi dar și pentru alți combustibili și 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 oxizilor de azot.

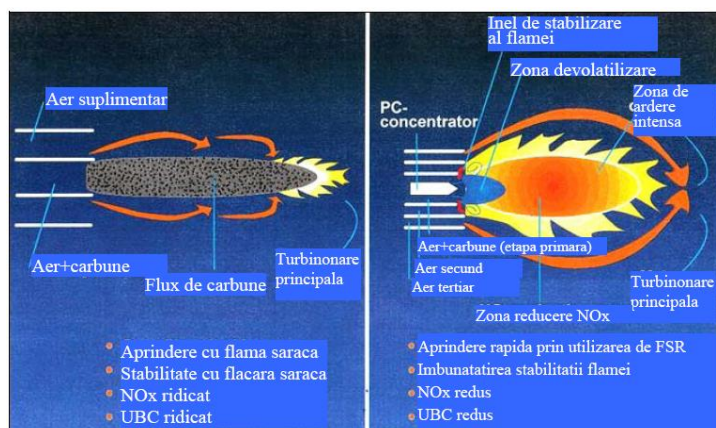


Figura 6.5. Arderea în trepte prin etajarea injectării aerului.

Acest tip de alimentare cu aer de ardere conduce la o reducere a apariției  $\text{NO}_x$  în centrul flămei 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  $\text{NO}_x$ .

**f) Recircularea gazelor de ardere** - Metoda are ca obiectiv scăderea temperaturii arderii prin micșorarea temperaturii flăcării cu gaze arse. Recircularea poate fi:

- **externa** și constă din 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.

**g) Arderea în strat fluidizat** – Procedetul se aplică pentru combustibili 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  $\text{NO}_x$  termic practic nu se formează iar  $\text{NO}_x$  combustibil poate fi controlat prin etajarea introducerii aerului necesar arderii.

Dintre procedeele prezentate, cele mai utilizate sunt:

- arderea etajată prin injectarea corespunzătoare a combustibilului sau a aerului;
- diluarea flăcării prin recircularea gazelor de ardere;



- arderea la temperatură scăzută.

Principalele metodele primare prin care se controlează sau se reduce formarea oxizilor de azot, prin modificarea condițiilor de combustie, precum și efectele acestora sunt prezentate în tabelul 6.2.

*Tabelul 6.2. Metode primare de limitare a formării  $\text{NO}_x$*

| Metoda primară                     | Efectul său este asupra                          |
|------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Reducerea excesului de aer         | $\text{NO}_x$ termic + $\text{NO}_x$ combustibil |
| Preîncălzirea redusă a aerului     | $\text{NO}_x$ termic                             |
| Arderea în trepte:                 |                                                  |
| - etajarea arderii combustibilului | $\text{NO}_x$ termic + $\text{NO}_x$ combustibil |
| - etajarea injectării aerului      |                                                  |
| - arzătoare cu $\text{NO}_x$ redus | $\text{NO}_x$ termic + $\text{NO}_x$ combustibil |
| - aer multiplu                     | $\text{NO}_x$ termic + $\text{NO}_x$ combustibil |
| Proiectarea cazanului:             |                                                  |
| - localizarea arzătoarelor         | $\text{NO}_x$ termic                             |
| - arderea în strat fluidizat       | $\text{NO}_x$ termic                             |
| Recircularea gazelor de ardere     | $\text{NO}_x$ termic                             |

Reducerea formării de oxizi de azot ( $\text{NO}_x$ ) în timpul arderii este însoțită de constrângeri care limitează utilizarea metodelor 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  $\text{NO}_x$  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.

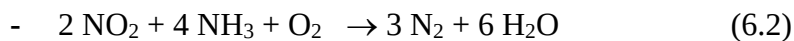
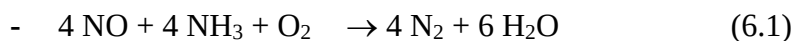
Prin măsurile primare sunt posibile randamente de reducere a oxizilor de azot de până la 30 %. Însă acestea nu sunt mereu suficiente, pentru a îndeplini cerințele tot mai severe pentru menținerea calității aerului.

### **6.3. Procedee secundare post-combustie**

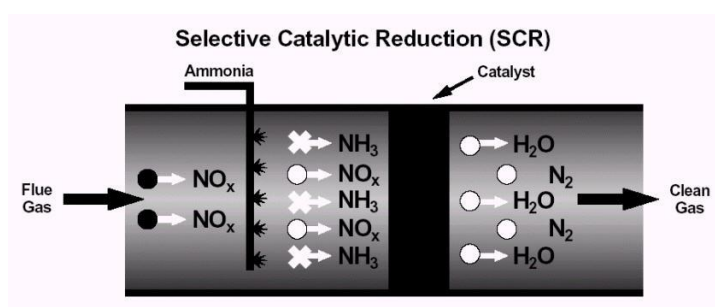
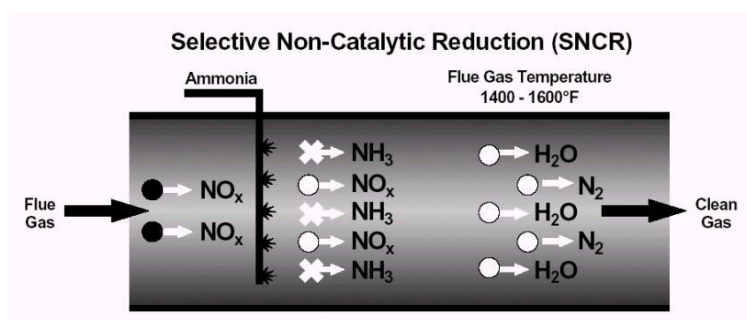
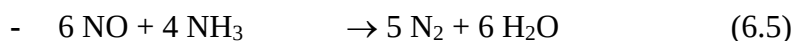
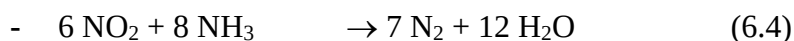
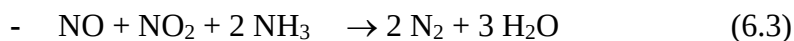
Procedeele secundare, cunoscute sub denumirea și de **procedee de denoxare** ( $\text{DeNO}_x$ ) urmăresc eliminarea oxizilor de azot din gazele de ardere, înainte ca acestea să fie evacuate în mediul înconjurător. Acestea, în general, sunt mult mai costisitoare decât cele primare și se aplica în cazul în care cele primare nu conduc la rezultatele scontate.

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

- **procedee de reducere selectivă necatalitică** (*Selectiv Non Catalytic Reduction - SNCR*) care necesită temperaturi ridicate, de circa 900 – 1000 °C (figura 6.6.a);
- **procedee de reducere selectivă catalitică** (*Selectiv Catalytic Reduction – SCR*) care se realizează la temperaturi de circa 400 °C (figura 6.6.b).
- **Reacțiile de reducere pentru procedeele SNCR și SCR sunt identice,** deosebirea constând doar în regimul de temperatură la care ele decurg (prezența catalizatorului). **Principalele reacții** care au loc în timpul procesului de reducere selectivă a oxizilor de azot în prezența amoniacului sunt:

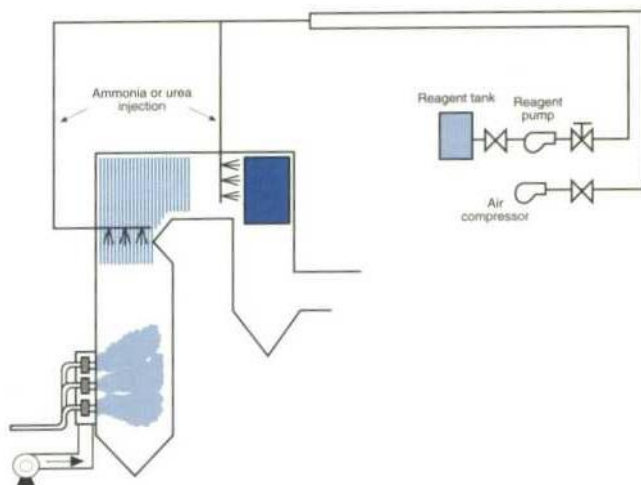


- Oxizii de azot și amoniacul pot participa și la alte reacții care se desfășoară mai lent:



*Figura 6.6. Principiul procedeelelor de reducere selective a oxizilor de azot.*

**Procedeul de reducere selectivă necatalitică (SNCR)** poate fi aplicat utilizând diverși reactivi și sub diferite stări fizice de agregare, precum amoniac gazos ( $\text{NH}_3$ ), soluție amoniacală lichidă, uree ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) sub formă de granule solide. Reducerea selectivă necatalitică a oxizilor de azot se produce într-un interval de temperatură care se situează între 850 – 1000 °C și presupune injectarea agentului reducător în zona superioară a focarului (figura 6.7), după zona de ardere.



**Figura 6.6.** Schema tehnologică a procedeului SNCR.

La nivelul temperaturii la care are loc SNCR, reacțiile sunt extrem de rapide (de ordinul a 0,1 secunde). Durata totală, totuși, este în funcție de starea fizică în care este injectat reactivul. O formă lichidă sau solidă cere o durată suplimentară, necesară pentru vaporizarea sau sublimarea produsului.

Din punct de vedere al procesului de reducere intervalul de

temperatură este relativ îngust. Având în vedere că, într-un echipament termic distribuția temperaturilor în focar se modifică în funcție de sarcina de funcționare, putem trage concluzia că, este destul de dificil să găsim o regiune fixă cu condiții de injectare optimă a reactivului asupra întregii game de funcționare a echipamentului.

Procedeul SNCR impune, așadar, o cunoaștere aprofundată a funcționării echipamentului la care intenționăm să reducem  $\text{NO}_x$ . Pentru poziționarea corectă, reglarea și optimizarea în funcționare se utilizează date măsurate la coș privind concentrația de oxizi de azot și/sau amoniac.

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  $400^\circ\text{C}$ .

În cazul în care se depășește intervalul de temperatură activă, vor rezulta și emisii secundare foarte periculoase pentru mediul ambiant (copoluanți): acid izocianic ( $\text{HNCO}$ ), protoxid de azot ( $\text{N}_2\text{O}$ ), amoniac ( $\text{NH}_3$ ) și monoxid de carbon ( $\text{CO}$ ).

Dacă temperatura gazelor în zona de injecție a ureei este sub valoarea corespunzătoare intervalului de temperatură, sau dacă raportul de moli uree la moli de monoxid de azot 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.

Influența conținutului de oxigen în gazele de ardere asupra gradului de reducere a  $\text{NO}_x$  este foarte mare. Oxigenul în concentrații mari în gazele de ardere reacționează cu amoniacul provenit din descompunerea ureei, respectiv cu radicalul  $\text{NH}_2\bullet$ , determinând astfel o reducere a gradului de denoxare.

Comparativ cu procedeul SNCR cu injecție de amoniac, în acest caz se obține aproape o cantitate dublă de  $\text{N}_2\text{O}$ , explicația fiind legată de prezența a doi radicali activi  $\text{NH}_2\bullet$  în molecula de agent reducător. Emisia de  $\text{N}_2\text{O}$  crește dacă raportul dintre debitul apei oxigenate și debitul de uree are valori mari.

### **6.3. Reducerea catalitică selectivă a oxizilor de azot**

Procedeul reducere selectivă catalitică (**SCR-DeNO<sub>x</sub>**) este cel mai răspândit procedeu secundar de denoxare și are o largă aplicare în Japonia, Germania, S.U.A.

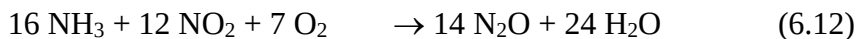
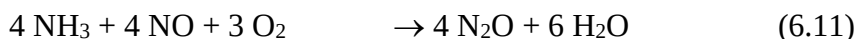
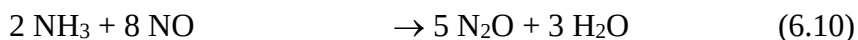
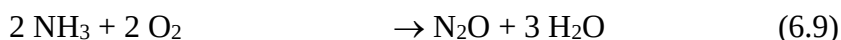
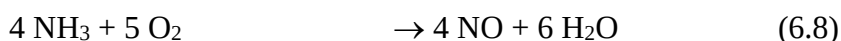
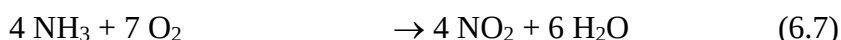
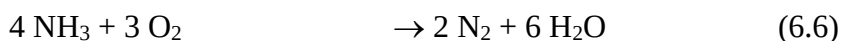
Reducerea catalitică selectivă a  $\text{NO}_x$  are loc în prezența amoniacului injectat în fluxul gazos supus tratării în exces de oxigen și în prezența unui catalizator. De obicei catalizatorul utilizat este cel pe bază de pentaoxid de vanadiu depus pe suport de anatas ( $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ).

#### **6.3.1. Mecanismul și descrierea procesului**

Noțiunea de *selectivitate catalitică* se referă la abilitatea catalizatorului de a favoriza reacția de reducere a  $\text{NO}_x$  cu formare de  $\text{N}_2$  și

H<sub>2</sub>O, în defavoarea reacțiilor de oxidare directă a NH<sub>3</sub> cu formare de N<sub>2</sub> și oxizi de azot (NO<sub>2</sub>, NO și N<sub>2</sub>O).

În funcție de natura catalizatorului, de conținutul în oxigen, de temperatura emisiei gazoase, precum și de prezența impurităților acide, în sistem pot avea loc și *reacții secundare nedorite*, la care participă toți componenții sistemului gazos. Din punct de vedere termodinamic, formarea produșilor secundari nu poate fi total eliminată. Dintre reacțiile secundare posibile la care participă amoniacul se pot aminti următoarele:



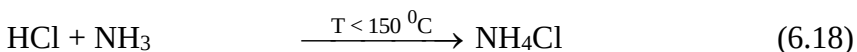
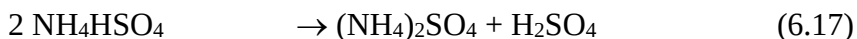
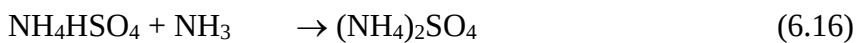
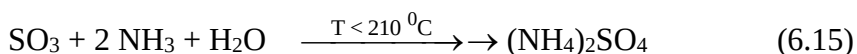
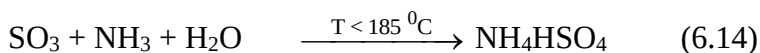
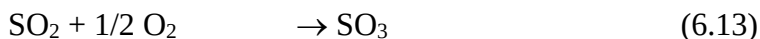
În absența catalizatorilor, reducerea NO<sub>x</sub> decurge cu conversii satisfăcătoare la temperaturi de 800 – 900 °C, în timp ce oxidarea NH<sub>3</sub> la NO<sub>x</sub> are loc la temperaturi mai mari de 950 °C. Temperatura procesului DeNO<sub>x</sub> scade prin utilizarea catalizatorilor pe bază de pentaoxid de vanadiu, ajungând până la 150 – 200 °C în cazul catalizatorilor cu un conținut mai mare de 2,5 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

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, favorizând formarea protoxidului de azot (reacțiile 6.9 – 6.12) 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<sub>2</sub> față de valoarea stoichiometrică conduce la creșterea vitezei reacțiilor principale (6.1) și (6.2) specifice procesului SCR.

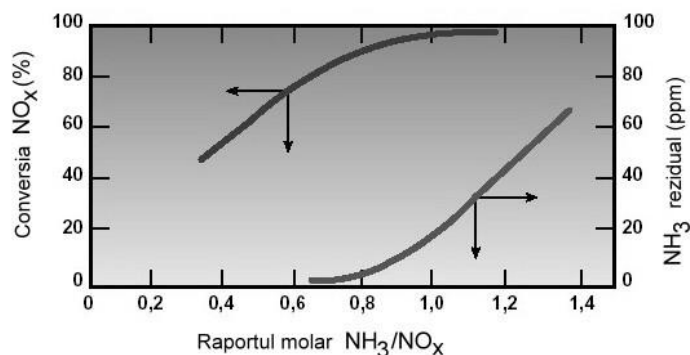
Prezența dioxidului de sulf și a acidului clorhidric determină un consum suplimentar de oxigen și amoniac, conducând la formarea sărurilor de amoniu conform reacțiilor:



Reacția de oxidare a dioxidului de sulf la trioxid de sulf este nedorită, ca urmare a formării trioxidului de sulf care, în prezența vaporilor de apă și a amoniacului, conduce la formarea acidului sulfuric și a sulfatului de amoniu. Acești compuși conduc la probleme hidrodinamice și la apariția coroziunii materialului reactorului catalitic.

Gradul de reducere a NO<sub>x</sub> precum și cantitatea de amoniac rezidual în efluentul gazos după unitatea SCR pot fi controlate printr-un raport optim NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>, a cărui valoare depinde de volumul de catalizator și care trebuie să fie apropiat de raportul stoechiometric pentru reacțiile principale (6.1) și (6.2) specifice procesului SCR.





**Figura 6.8.** Influența raportul molar  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  asupra conversiei  $\text{NO}_x$  și a concentrației în amoniac rezidual.

Rezultate bune ale conversie  $\text{NO}_x$  și un conținut scăzut de  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  rezidual. Influența raportului molar  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  asupra conversiei  $\text{NO}_x$  și a concentrației amoniacului rezidual este prezentată în figura 6.8.

### 6.3.2. Catalizatori SCR-De $\text{NO}_x$

Principalele clase de **catalizatori eterogeni** studiați în reacția de reducere a  $\text{NO}_x$  cu amoniac sunt:

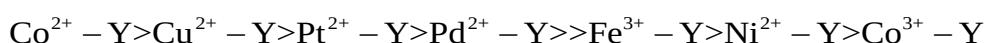
- catalizatori pe bază de oxizi;
- catalizatori metale schimbate ionic pe zeoliți;
- catalizatori metale nobile;
- catalizatori carbon activ;
- catalizatori polisulfomolibdați de Ni, Fe, Mn, Cu, Zr, Cr;

- complecși coordinativi pe bază de Mn, Fe, Ce, Ni și Cu depuși pe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Dintre aceștia importanță pentru aplicarea la scară industrială prezintă catalizatorii pe bază de oxizi și catalizatorii metale schimbate ionic pe zeoliți.

**Catalizatori pe bază de oxizi.** O inventariere a catalizatorilor oxizi testați în reacția de reducere a  $\text{NO}_x$  cu amoniac, indică folosirea a peste 20 de oxizi. Concluzii privind cei mai reprezentativi catalizatori oxizi sunt redate în tabelul 6.3. Testele catalitice indică faptul că materialele catalitice pe bază de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sunt cele mai active și selective în reducerea oxizilor de azot. Ca urmare studiile de mecanism și cinetică pentru acest catalizator sunt mai dezvoltate.

**Catalizatori metale schimbate ionic pe zeoliți.** Au fost testați un număr semnificativ de zeoliți Y schimbați ionic cu un singur metal. Ordinea activității în reacția de reducere selectivă catalitică a NO cu  $\text{NH}_3$  este următoarea:

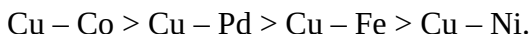


Dintre sistemele catalitice metale schimbate ionic pe zeoliți, cele mai multe cercetări sunt orientate spre  $\text{Cu}^{2+} - \text{Y}$ . Pentru  $\text{Cu}^{2+} - \text{Y}$ , activitatea catalitică a fost pusă în evidență deja la temperatura de  $50^\circ\text{C}$  cu un maxim la  $120^\circ\text{C}$ . La această temperatură, selectivitatea la  $\text{N}_2$  a fost de 70 %. În ceea ce privește zeolitul, activitatea catalitică scade în ordinea:  $\text{Cu} - \text{Y} > \text{Cu} - \text{Y} > \text{Cu} - \text{A}$ , aceasta explicându-se prin diferențele în razele porilor și, ca urmare, prin viteza de difuziune prin pori și influența acesteia asupra vitezei procesului.

*Tabelul 6.3. Caracteristici ai celor mai reprezentativi catalizatori pe bază de oxizi.*

| <b>Component activ</b> | <b>Catalizator</b>                                                                                        | <b>Caracteristici</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $V_2O_5$               | $V_2O_5$ depus pe suport $TiO_2$                                                                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>- prezintă activitate catalitică ridicată, stabilitate și selectivitate pentru reacțiile cu formare de <math>N_2</math>.</li> <li>- rezistent la prezența oxizilor de sulf.</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| $Cr_2O_3$              | $Cr_2O_3$ depus pe suport $TiO_2$                                                                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>- prezintă o bună activitate la conținut mic în <math>Cr_2O_3</math></li> <li>- conversia <math>NO_x</math> este inferioară celei realizate cu <math>V_2O_5</math>;</li> <li>- se formează cantități importante de <math>N_2O</math>;</li> <li>- creștere a selectivității în <math>N_2</math> a fost observată la temperaturi mai mici de <math>200\text{ }^{\circ}C</math>;</li> <li>- la temperaturi ridicate activitatea catalitică scade ca urmare a cristalizării parțiale a Cr;</li> <li>- nu este rezistent la prezența oxizilor de sulf.</li> </ul> |
| $Fe_2O_3$              | $Fe_2O_3$ depus pe suport $Al_2O_3$ , $TiO_2$ sau $TiO_2-ZrO_2$<br>$Fe_2O_3-WO_3$ depus pe suport $TiO_2$ | <ul style="list-style-type: none"> <li>- prezintă o comportare similară cu catalizatorul pe bază de Cr;</li> <li>- este activ la temperaturi de <math>200-500\text{ }^{\circ}C</math>.</li> <li>- nu este rezistent la prezența oxizilor de sulf.</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| $CuO$                  | $CuO$ depus pe suport $TiO_2$ , $Al_2O_3$ , $SiO_2$ sau cărbune activ                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- prezintă o activitate catalitică mai coborâtă decât <math>V_2O_5</math></li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |

Introducerea unui al doilea metal alături de Cu, cu valență mai mare decât acesta, face ca alături de sistemul redox  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  să apară un nou sistem redox  $\text{Cu}^{2+}/\text{Me}^{n+}$ , ceea ce modifică activitatea catalitică. Astfel:



Pentru temperaturi ridicate, circa 300 °C, activitatea catalitică bună prezintă catalizatori Cu – ZSM5 și Cu – mordenit, catalizatori în care zeolitul este bogat în Si.

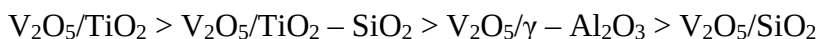
**Dezactivarea catalizatorilor.** Este cunoscut faptul că producții ce conțin sulf, în special  $\text{SO}_2$ , dezactivează catalizatorii utilizați în reducerea oxizilor de azot cu diferiți agenți. Deși în cazul reducerii cu amoniac efectul acestor compuși este mai redus, totuși, în anumite condiții el poate fi important. Studiile efectuate au pus în evidență o serie de aspecte, dintre care cele mai reprezentative sunt următoarele:

- în prezența  $\text{SO}_2$ , activitatea catalizatorilor de tip  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  și  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  este ameliorată de prezența unor ingrediente, cum ar fi  $\text{LiSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  sau  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ;
- impregnarea  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  cu  $\text{LiOH}$  crește considerabil activitatea în reacția de reducere;
- un foarte sever efect de otrăvire a catalizatorilor de tip  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de către  $\text{SO}_2$  s-a observat în absența oxigenului, la 200 °C; prezența oxigenului restabilește însă activitatea catalizatorului;
- un efect favorabil al oxigenului asupra rezistenței la otrăvire s-a observat și în cazul unor catalizatori de tip  $\text{Co-La}_2\text{O}_3/\text{cărbune}$ ;
- conversia  $\text{NO}$  la  $\text{N}_2\text{O}$  crește în prezența  $\text{SO}_2$  pe catalizatori Pt-, Ru-, și  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Pentru zeoliți, efectul dezactivant al dioxidului de sulf se

înregistrează doar până la valori termice de 400 °C.

**Catalizatorul pe bază de oxid de vanadiu** se folosește depus pe suport. De obicei, suportul este anatasul ( $V_2O_5/TiO_2$ ). Natura suportului este un factor deosebit de important pentru activitatea catalizatorului. Ordinea activității catalizatorului în funcție de natura suportului este:



Activitatea mai mare a  $V_2O_5$  depus pe suport  $TiO_2$  este atribuită concordanței cristalografice dintre structurile  $V_2O_5$  și  $TiO_2$ . În același timp, 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.

**Rutilul** reprezintă forma cea mai stabilă atât la temperaturi înalte cât și la cele joase. Acesta cristalizează în sistem tetragonal (figura 6.9) fiecare ion de titan 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  $TiO_2$ , fiecare octaedru de  $TiO_6$  are câte două muchii comune cu octaedrii vecini. Cristalele prezintă un habitatus prismatic, columnar până la acicular.

**Anatasul** cristalizează în sistem tetragonal, structura cristalină fiind 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. Rețeaua cristalină a anatasului este prezentată în figura 6.10. Cristalele prezintă habitatus bipiramidal caracteristic.

Activitatea optimă este atinsă atunci când se asigură aproximativ formarea unui monostrat de  $V_2O_5$  pe suprafața suportului. La concentrații

mici în  $V_2O_5$  pe suprafața anatasului se formează în special specii vanadil (VO). Dacă cantitatea de  $V_2O_5$  crește, speciile monomere, predominante la conținut mic în V, reacționează la forme polimerice vanadați. Când cantitatea de  $V_2O_5$  depășește necesarul corespunzător unei acoperiri complete a suportului, se formează cristalele de  $V_2O_5$ .

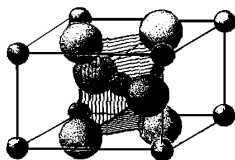


Figura 6.9. Rutil.

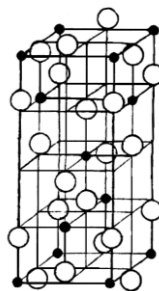


Figura 6.10. Anatas.

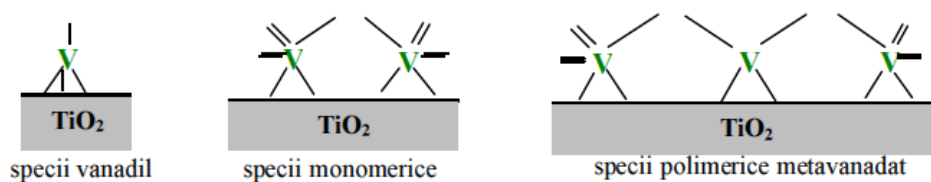
Formele structurale ale  $V_2O_5$  depus pe  $TiO_2$  sunt prezentate în schema din figura 6.11. Cercetările experimentale arată că speciile polimerice prezintă activitate catalitică superioară speciilor monomere și celor vanadil izolați. Aceasta se datorează reactivității mai ridicate a speciilor metavanadat 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  $V_2O_5$ .

Privitor la sinteza suportului  $TiO_2$ , cele multe tehnici experimentale indică fie hidroliza  $TiCl_4$  sau alcooxizilor de Ti, fie precipitarea sulfatului de titan. De asemenea, a fost încercată metoda SOL – GEL. Cercetări recente,

recomandă piroliza alcooxizilor în laser de  $\text{CO}_2$  când se pot obține pudre de monocristale de  $\text{TiO}_2$  cu mărime uniformă.

Pentru depunerea  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 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. Aerosolii V-T obținuți prin metoda SOL - GEL conțin clusteri de V cu grad ridicat de dispersie, ceea ce conferă o activitate ridicată.

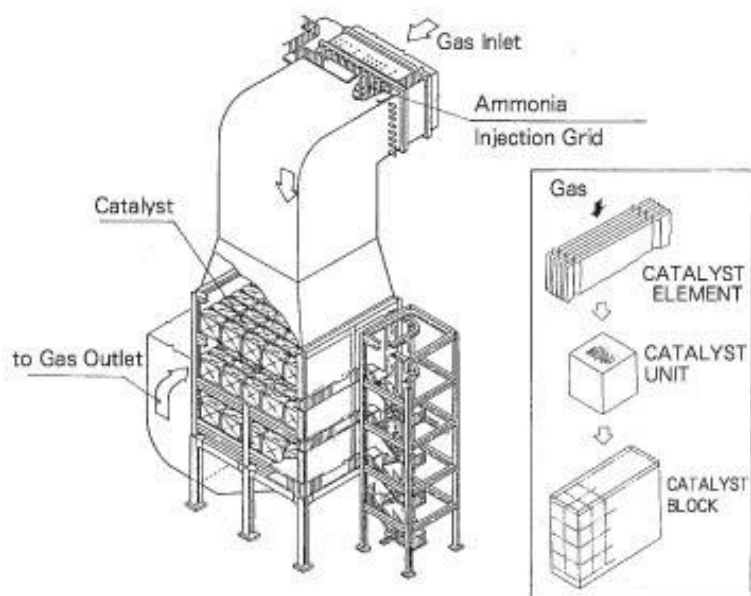


**Figura 6.11.** Formele structurale ale  $\text{V}_2\text{O}_5$  depus pe  $\text{TiO}_2$ .

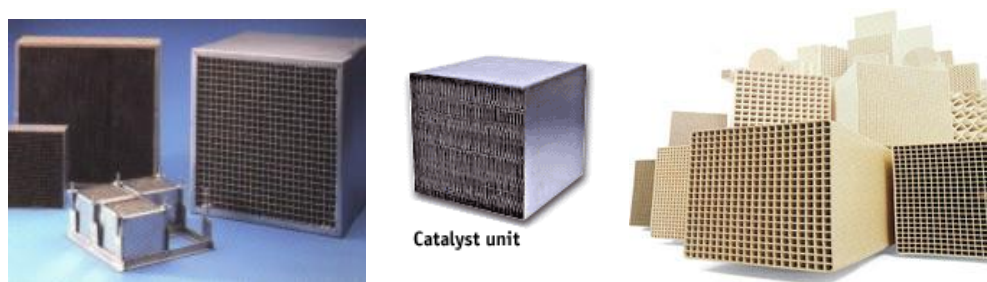
### 6.3.3. Sisteme tehnologice SCR-DeNO<sub>x</sub>

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 reactorului de reducere selectivă catalitică a oxizilor de azot, denumit reactor SCR-DeNO<sub>x</sub> (figura 6.12).

Catalizatorul utilizat este de tip monolitic, cu canale drepte și paralele, cu diferite secțiuni (figura 6.13).



**Fiura 6.12.** Reactorul SCR-DeNOx



**Figura 6.13.** Catalizatorul monolit SCR-DeNOx.



Amplasarea relativă a reactorului de reducere selectivă catalitică a  $\text{NO}_x$  se poate face imediat la ieșirea din cazan, sistem **high dust** (figura 6.14), ceea ce prezintă avantajul de a fi situat la nivelul de temperatură cerut (circa  $350^\circ\text{C}$ ), dar are și neajunsul de a face ca totalitatea pulberilor și a gazelor sulfuroase să treacă prin catalizator;

În cazul variantei **low dust**, când unitatea SCR este amplasată după electrofiltrul 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:  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ , zeoliți sintetici, sau chiar o combinație a acestora. Temperatura de operare este de  $300\text{--}450^\circ\text{C}$ , fiind funcție de conversia totală a  $\text{NO}_x$  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  $\text{SO}_3$ .

În cazul variantei **tail gaz**, după cum îi spune și numele, unitatea SCR este amplasată la capătul traseului străbătut de gaze. 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. La ieșirea din aceste aparate temperatura gazelor este de doar  $70^\circ\text{C}$ . Ajustarea temperaturii la valoarea impusă de conversia catalitică, minim  $350^\circ\text{C}$  se face cu un consum de energie externă (gaze de combustie). Întrucât riscul colmatării este foarte mic, se folosesc catalizatori cu densitate mare ceea ce permite utilizarea unei unități SCR cu volum redus. Speciile catalitice active sunt  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  sau zeoliți sintetici.

Legendă:

VS – vaporizator + schimbător; Ec – economizor (preîncălzitor de apă);  
 SCR – Reducere Selectivă Catalitică; PAR – Preîncălzitor aer pentru ardere;  
 EF – electrofiltru; P – preîncălzitor;  
 P.e – preîncălzitor exterior cu abur sau gaze; C – coș.

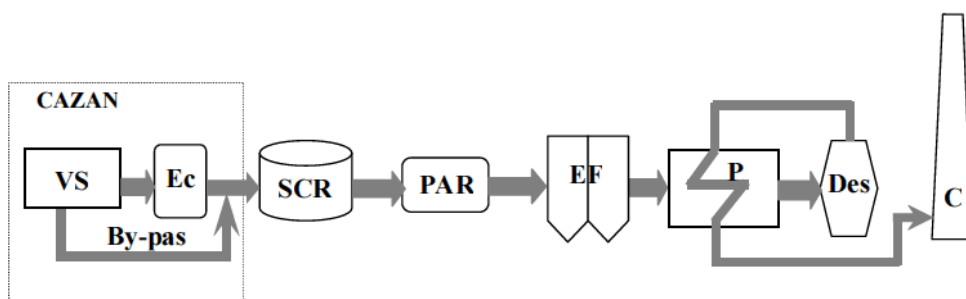


Figura 6.14.a. Sistem SCR high dust.

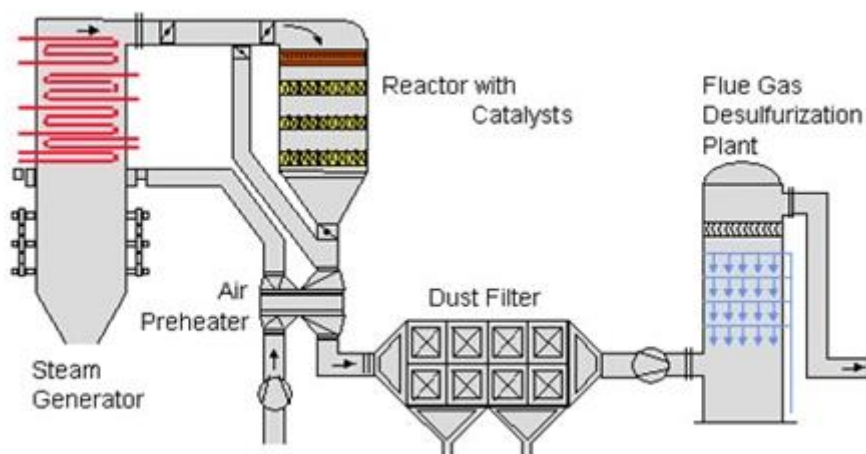


Figura 6.14.b. Sistem SCR high dust.

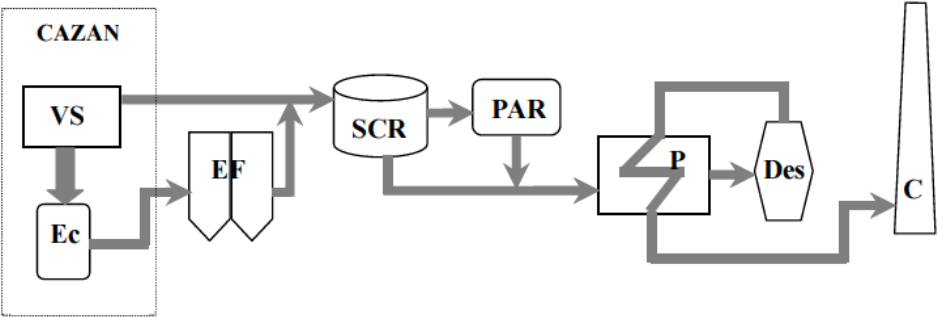


Figura 6.15.a. Sistem SCR low dust.

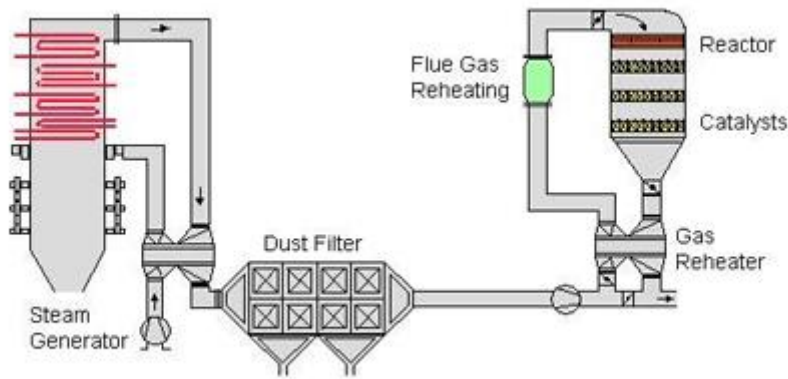


Figura 6.15.b. Sistem SCR low dust.

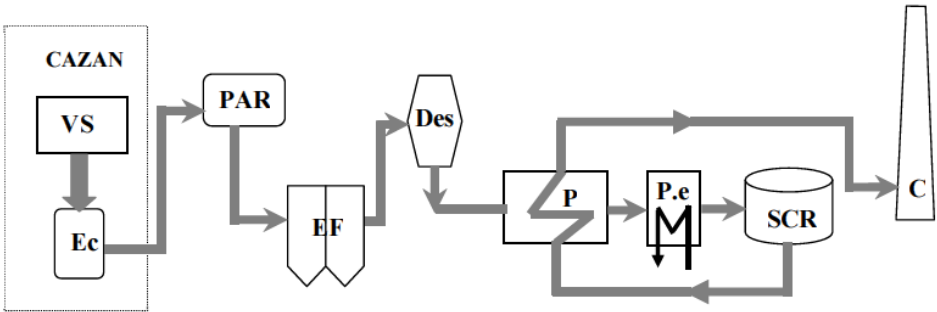


Fig. 6.16.a. Sistem SCR tail gaz.

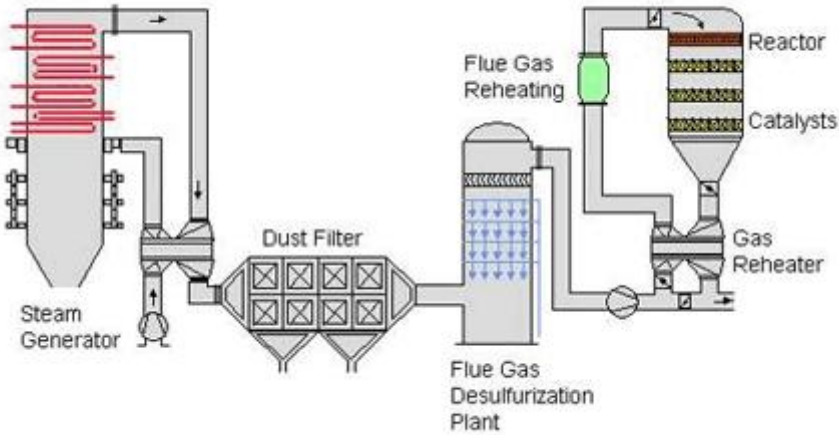
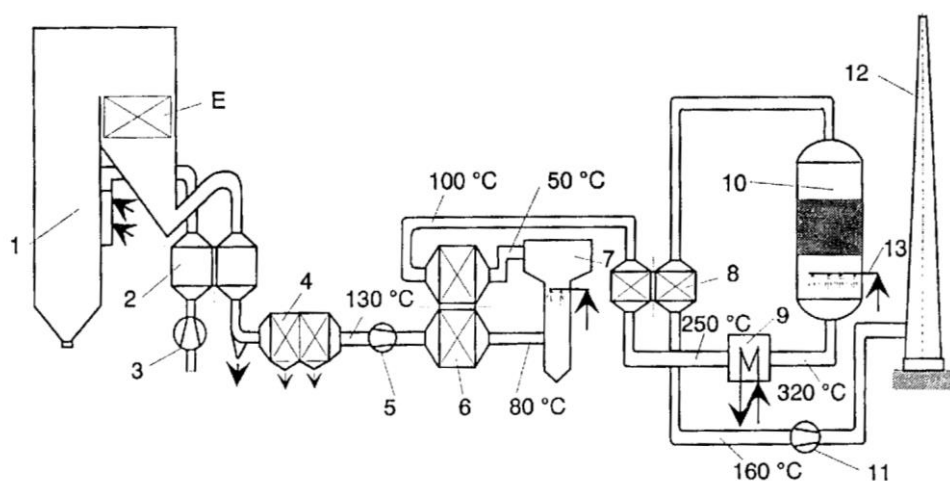


Figura 6.16.b. Sistem SCR tail gaz.

Metodele de tratare tail gaz au unele avantaje cum ar fi:

- 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;
- 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.



**Figura 6.16.** Instalație DENOX amplasată după filtrul de praf și instalație REA.

*E – economizor; 1 - cazan; 2 - PAR; 3 - ventilator de aer; 4 – electrofiltru; 5 – ventilatoare de gaze; 6, 8 – schimbătoare de căldură; 7 – instalație de desulfurare pe cale umedă (REA); 9 – preîncălzitor; 10 – instalație DENOX; 12 – coș de fum; 13 – conductă pentru injecția de amoniac și aer.*

Un asemenea sistem de amplasare a reactorului SCR este prezentat în figura 6.16. În general se lucrează la temperaturi coborâte, 300 – 350 °C, conversia oxizilor de azot depășește 95% iar durata de exploatare medie a unui astfel de catalizator este de 4 – 5 ani. Avantajele unui asemenea sistem constă din aceea că 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.

#### **Factorii care influențează reducerea catalitică a NO<sub>x</sub>**

Factorii care influențează reducerea oxizilor de azot sunt: tipul de catalizatori, condițiile de operare pentru reacția de reducere cu amoniac a oxizilor de azot. Trebuie menționat faptul că este dificil de comparat rezultatele obținute în diverse studii, din cauza condițiilor experimentale diferite folosite în fiecare caz.

**Tipul de catalizator.** Dintre catalizatorii menționați mai sus, performanțe notabile dovedesc metalele nobile, oxizii de vanadiu și zeoliți sintetici. Cea mai importantă remarcă, care se poate face în legătură cu comportarea acestor sisteme catalitice în reducerea oxizilor de azot, este legată de temperatura de reacție. Eficiența lor în conversia NO este maximă pe domenii diferite de temperatură. Principalele clase de catalizatori utilizați pot fi clasificate, în funcție de temperatura de operare astfel:

- catalizatori pentru temperaturi joase (175 – 250 °C): **platină**;
- catalizatori pentru temperaturi medii (300 – 450 °C): **vanadiu**;
- catalizatori pentru temperaturi înalte (350 – 600 °C): **zeoliți**.

Sistemele SCR **operate la temperaturi joase** sunt puțin aplicate deoarece folosesc catalizatori pe bază de platină (metal foarte scump), iar

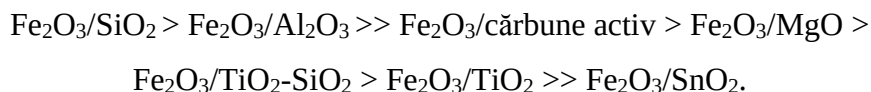
domeniul optim de temperatură este foarte îngust ( $175 - 225\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). prin creșterea temperaturii ponderea reacțiilor secundare, conversia amoniacului la azot sau la oxizi de azot, devine importantă și selectivitatea procesului scade considerabil. Un tip special de SCR la temperaturi joase a fost elaborat pentru echiparea instalațiilor de fabricare a acidului azotic. Se lucrează la temperaturi de  $180 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , cu injecție de amoniac. Convertizorul catalitic este format din patru straturi: două conținând  $\text{CuO-NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  și două  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La o viteză spațială a gazelor de  $15000\text{ h}^{-1}$ , se obțin conversii ale  $\text{NO}_x$  de  $92 - 95\%$ .

Pentru **operarea la temperaturi medii** ( $260 - 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), au fost dezvoltate numeroase tehnologii bazate pe catalizatori de tip  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ . Domeniul relativ larg de temperatură, precum și diferența de preț față de catalizatorii cu platină, sunt elemente ce au impus aceste tehnologii de tratare SCR- $\text{NO}_x$ . utilizarea oxidului de titan ca suport (în loc de alumină) evită formarea sulfatilor în condițiile tratării gazelor reziduale cu un conținut mare de oxizi de sulf. Catalizatorii pe bază de titan sunt însă stabili la temperaturi mai mari de  $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ . În aceste condiții, faza activă a  $\text{TiO}_2$  (anatas), cu o suprafață specifică de  $80 - 120\text{ m}^2/\text{g}$ , trece ireversibil în rutil, a cărui suprafață specifică este mai mică de  $10\text{ m}^2/\text{g}$ .

**Operarea la temperaturi ridicate** se realizează în prezența catalizatorilor pe baza de zeoliți sintetici. Activitatea mordenitului (zeolit cu raport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ ) în reducerea selectivă a  $\text{NO}_x$ , la temperaturi mai mari de  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a fost dovedită încă din anii 1970. Metoda înregistrează din ce în ce mai multe aplicații. Este important de subliniat faptul că, în timp ce Pt și  $\text{V}_2\text{O}_5$  prezintă câte un maxim de activitate în funcție de temperatură, catalizatorii zeolitici realizează o conversie a  $\text{NO}_x$  continuu descrescătoare

cu temperatura. În funcție de acest criteriu au fost elaborați catalizatori adecvați pentru condiții concrete de tratare a efluenților gazoși.

**Natura suportului.** Numeroase studii au stabilit că natura suportului joacă un rol important în stabilirea performanțelor sistemelor catalitice de reducere a oxizilor de azot cu amoniac. Suportul 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. Activitatea acestui din urmă catalizator se manifestă chiar la temperaturi mai mici (100 – 200 °C). Și în cazul catalizatorilor pe bază de niobiu sau fier, activitatea catalitică este dependentă de suport. La 500 °C, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> este mai activ, față de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depus pe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> sau SiO<sub>2</sub>. Catalizatorii de tip Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/suport pot fi ordonați, în funcție de activitatea lor astfel:



Suportul 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 SO<sub>2</sub>. Catalizatorii de tip V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> au o comportare remarcabilă în reducerea selectivă a oxizilor de azot cu amoniac. Însă este necesar de subliniat faptul că forma cristalografică a dioxidului de titan este foarte importantă. Astfel, TiO<sub>2</sub>-anatas asigură catalizatorului performanțe mult mai bune decât TiO<sub>2</sub>-rutil.

**Concentrația fazei active.** 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. De exemplu, catalizatorul  $V_2O_5/TiO_2-SiO_2$  are o activitate optimă pentru un conținut de 12 – 15 %  $V_2O_5$ . Scăderea activității la concentrații mai mari de 15 %  $V_2O_5$  a fost explicata prin blocarea accesului în pori de către faza activă în exces. Rezultate asemănătoare au fost raportate și de alți autori. Este interesant de remarcat faptul că pentru domeniul de temperatură 350 – 500 °C, activitatea catalizatorului  $V_2O_5/TiO_2$  este independentă de conținutul de vanadiu. Pentru un catalizator de tip zeolit Y în care ionii de sodiu au fost schimbați cu ioni de  $Cu^{2+}$ , s-a găsit o dependență liniară între conversia NO și conținutul în cupru.

**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. Studiile numeroase efectuate au arătat că prezența oxigenului nu defavorizează reducerea oxizilor de azot cu amoniac, ci chiar măresc viteza de reacție. S-a constatat că 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.