

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VOIA" TIMIȘOARA

Facultatea de Tehnologie Chimică

Ing. Valentin Medeleanu

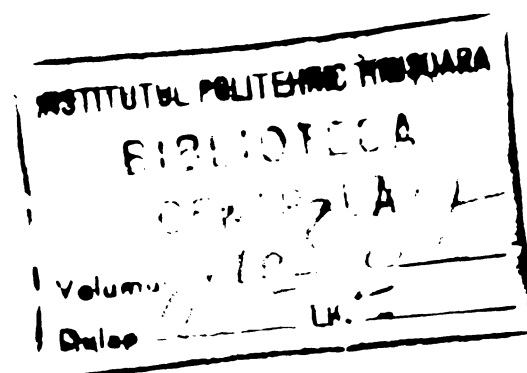
CONTRIBUTII PRIVIND DEPOLUAREA
ATMOSFEREI DE OXIZI DE AZOT REZIDUALI

Teză de doctorat

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

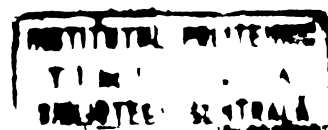
Conducător științific :

Prof. Dr. ing. Vasile Cochea



- 1983 -

Un respectuos omagiu memoriei
Academicianului CORIOLAN DRAGULESCU,
sub indrumarea cărui a fost inițiată
prezenta cercetare.



I N T R O D U C E R E

Tehnica a sporit și sporește cu mult bogăția produsă de munca omului, asigurându-i o creștere continuă a bunăstării. Acest fapt a întărit convingerea fermă că tehnica nu are decât însușiri bune.

Există însă acum un motiv serios pentru a pune la îndoială această afirmație, și anume fenomenul, care a început să capteze din ce în ce mai mult, o tot mai mare atenție a opiniei publice: poluarea mediului înconjurător. Începe să devină tot mai clar că poluarea, ca etapă împotriva integrității mediului ambiant, este prețul care se plătește pentru multe din beneficiile aduse de tehnica modernă. Țările lumii, și în special cele puternic dezvoltate, nu sînt numai beneficiarele directe ale efectelor pozitive ale tehnicii, ci sînt și primele victime de pe urma degradării mediului înconjurător, produsă de tehnică. În trecut, efectele asupra mediului înconjurător, care însoțeau progresele tehnicii, erau limitate la o mică suprafață și la un timp relativ scurt. Noile degradări nu sînt nici locale și nici scurte, constituind astfel o problemă de mare importanță socială, economică și tehnică.

Experiența ultimelor 2-3 decenii demonstrează că principala cauză a poluării mediului o reprezintă specificul și, mai ales, amploarea tehnologiilor. A proteja mediul nu înseamnă însă, oprirea dezvoltării tehnice. Aceasta ar fi în totală contradicție cu dorința de progres a omenirii. Protejarea mediului înseamnă a conduce desfășurarea proceselor tehnologice astfel ca ele, prin efectele lor finale, să nu dăuneze mediului ambiant.

În ultimii 25 de ani, în țara noastră au apărut și s-au dezvoltat importante ramuri industriale. În special industria chimică și energetică au înregistrat creșteri considerabile. Aceste creșteri, care au adus însemnate bogății țării, nu s-au realizat însă totdeauna cu considerarea atentă a corelațiilor dintre tehnologiile folosite și mediul ambiant. Părerea unor tehnologi că, în țara noastră, poluarea mediului nu ar fi încă o problemă de lungă în atenție, este tot mai mult infirmată de rezultatele unor studii realizate pînă în prezent. Astfel marile combinate și întreprinderi chimice evacuează în atmosferă cantități însemnate de dioxid de sulf, oxizi de azot, amoniac,

elor și compuși ai acestuia, diferite pulberi toxice și agresive. Toate aceste emanații de noxe poluează puternic mediul ambiant și în special atmosfera, și prin aceasta degradează instalațiile electrice de înaltă tensiune, instalațiile electromagnetice și de automatizare, influențează nefast asupra florei și faunei din jur, asupra organismului uman și în general sînt răspunzătoare de toate implicațiile ecologice asupra colectivităților umane /1-4/. O simplă evidențiere a unor astfel de stări de fapt nu este suficientă. De mare importanță este desfășurarea unor acțiuni concrete, în vederea reducerii și eliminării poluării, acolo unde ea s-a produs și prevenirea ei acolo unde încă nu se manifestă. Intrarea în vigoare a legii nr.9/1973, privind protecția mediului ambiant constituie cadrul juridic pentru desfășurarea unor astfel de acțiuni în țara noastră.

Unul din cei mai agresivi și periculoși poluanți atmosferici pentru ecologia naturală sînt oxizii de azot. Sursele acestor poluanți sînt numeroase, de unde și multitudinea de procedee pentru eliminarea lor /5/. Se consideră că, peste 98% din oxizii de azot poluanți ai aerului, provin din arderea carburanților în motoare cu combustie internă și a combustibililor în uzine termoelectrice. Mai puțin de 2% din oxizii de azot poluanți provin de la fabricarea acidului azotic /6/. Totuși, în cazul acestora din urmă, concentrațiile locale de oxizi de azot în atmosferă, pot deveni foarte ridicate și extrem de dăunătoare în zona fabricilor de acid azotic. Această zonă este destul de vastă, ea extinzîndu-se la distanțe de 10-15 km de sursă.

În ultimii 15-20 de ani, depoluării atmosferei de oxizii de azot i se acordă o atenție tot mai mare în multe țări ale lumii. Și la noi în țară, începînd cu anii 1970-72 au demarat astfel de cercetări, marea lor majoritate efectuîndu-se la Centrul de Chimie din Timișoara. În cadrul colaborării tehnico-stiințifice dintre țările membre CAER, funcționează o subcomisie, din care face parte și țara noastră prin delegații de la Centrul de Chimie din Timișoara, și care își consacră eforturile în vederea elaborării și perfecționării metodelor de reducere a emisiilor oxizilor de azot în gazele industriale reziduale.

În lucrarea de față sînt prezentate principalele rezultate experimentale ale unor astfel de cercetări, menite să constituie

contribuții la elaborarea unor tehnologii privind depoluarea atmosferei de oxizii de azot reziduali. Experimentările au fost efectuate pe baza unor contracte de cercetare științifică, beneficiarii lor fiind combinatele de îngrășăminte chimice din Tîrgu-Mureș și Piatra-Neamț, precum și Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie.

Obiectivul principal al cercetărilor a fost eliminarea oxizilor de azot din gazele reziduale de la fabricarea acidului azotic pe de o parte, iar pe de altă parte, eliminarea sau valorificarea oxizilor de azot din gazele de ardere, provenite de la o centrală experimental-industrială cu generator magneto-hidrodinamic (M.H.D.), ce urmează a fi construită la noi în țară.

În funcție de surse de emisie a oxizilor de azot, cât și de condițiile locale și cerințele beneficiarilor cercetărilor, în experimentările efectuate am abordat mai multe căi posibile de eliminare a oxizilor de azot din gazele reziduale și anume: reducerea catalitică, reducerea termică, precum și recuperarea și valorificarea oxizilor de azot. În elaborarea unui procedeu tehnologic s-a acordat o atenție deosebită, atât eficienței procesului, cât și economicității sale. Lucrările experimentale au fost realizate, atât în instalații de laborator, cât și, pentru unele tehnologii, într-o instalație pilot, amplasată pe platforma combinatului de îngrășăminte chimice de la Tîrgu-Mureș. Pe această instalație s-a putut opera cu un debit de $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de gaze nitroase, în condiții specifice industriale.

Paralel cu realizarea scopului practic, cel al elaborării unui procedeu tehnologic, s-a urmărit, pe baza datelor experimentale, să aducem unele contribuții privind cinetica și mecanismul unor reacții studiate. Reacțiile desfășurându-se în faza gazoasă, am urmărit, în special, influența gazului de diluție asupra desfășurării reacțiilor.

La elaborarea procedeeilor tehnologice pentru eliminarea oxizilor de azot din gazele reziduale, s-a acordat o mare atenție și controlului depoluării acestor gaze. În acest scop s-a realizat o instalație simplă, pentru preluarea și prelucrarea gazelor nitroase în vederea dozării, ulterioare, a NO și NO_2 printr-o metodă spectrofotometrică. Această instalație s-a dovedit de mare utilitate, atât pentru cercetările de laborator, cât și cele în instalația pilot.

P A R T E A I

Capitolul 1.

OXIZII DE AZOT - POLUANTII AI ATMOSFEREI

1.1. Crizii de azot din atmosfera - surse de emisie.

Cantitatea totală de oxizi de azot emiși în atmosferă, ca urmare a circuitului natural al azotului, se apreciază /7/ la aproximativ $500 \cdot 10^6$ tone/an. De asemenea s-a apreciat /8/ că în anul 1970, acestei cantități i s-au adăugat $50 \cdot 10^6$ tone oxizi de azot, ca rezultat al activității umane, în special industriale. Această cantitate, de zece ori mai mică decât cantitatea globală de oxizi de azot emiși anual în atmosferă, ar putea fi neglijată în bilanțul general al oxizilor de azot. Totuși, anumiți factori, în special neuniformitatea surselor de emisie a oxizilor de azot pe suprafața globului, schimbă radical datele unui astfel de calcul. Astfel, H.C.Perkins, în lucrarea sa citată mai sus /7/, arată că 95% din oxizii de azot din atmosferă, ca urmare a diferitelor activități, se regăsesc în emisfera nordică a pământului, în special în preajma marilor aglomerații urbane și industriale, unde aceste cantități sînt de zece și chiar de sute de ori mai mari, decât cantitățile medii.

Mai alarmant este, însă, faptul că astfel de emisii cresc într-un mod accelerat, în fiecare an. Din datele publicate /9/ de Environmental Protection Agency, cu referire numai la teritoriul SUA, dinamica creșterii cantității oxizilor de azot emiși în atmosferă se prezintă în felul următor (Tabela I) :

Tabela I

Anii	1940	1950	1960	1970	1980	2000
Emisie NO_x (mil.t/an)	7,0	10,0	14,0	23,0	28,0	40,0

Conform aceluiași surse, se apreciază că la nivelul anului 2000, cantitatea de oxizi de azot emiși pe întregul glob pămînt-

tese, poate atinge 90 mil.tone/an, ceea ce poate perturba, în mare măsură, echilibrul ecologic în sistemul circuitului natural al azotului.

Ca surse de bază pentru producerea oxizilor de azot poluanți, sînt, în primul rînd, procesele ce au loc la temperaturi înalte, iar apoi, tehnologiile în care se produc oxizii de azot ca rezultat al unor reacții chimice.

La prima categorie aparțin : industria energetică, în special centralele cu generator MHD, industria siderurgică, transporturile. Din cea de a doua categorie de surse face parte procesele din industria chimică, pe primul loc situîndu-se fabricarea acidului azotic, precum și producerea sărurilor acestuia prin dizolvarea în acid azotic a diferitelor metale. Alte surse importante de oxizi de azot poluanți sînt unele tehnologii de sinteză chimică organică, sau de prelucrarea finală a unor piese metalice în vederea pasivării lor.

W.Bartok și colaboratorii, în lucrarea /10/ arată că 85-90% din totalul oxizilor de azot emiși în atmosferă revin industriei energetice, 8-10% transporturilor precum și altor surse mai puțin importante, și numai aproximativ 2% industriei chimice. Totuși, în acest din urmă caz, oxizii de azot emiși în atmosferă ating concentrații relativ mari și, în general, la un grad de oxidare superior, ceea ce le conferă o toxicitate sporită. Aceste explică, de altfel, și faptul că primele cercetări privind eliminarea oxizilor de azot din gazele reziduale s-au făcut asupra gazelor nitroase, provenite din industria chimică, respectiv de la fabricarea acidului azotic.

Și la noi în țară cercetările, în acest domeniu, au urmat același curs /5/.

1.2. Acțiunea toxică și corozivă a oxizilor de azot.

Oxizii de azot, prezenți în aerul atmosferic, peste o anumită concentrație, datorită toxicității lor ridicate, constituie un real pericol, atât pentru om și animale, cât și pentru vegetație. Ca urmare a unor reacții fotochimice ce pot avea loc în atmosferă, între oxizii de azot și unele impurități din aer, în special organice, apar noi substanțe cu o toxicitate și mai mare.

În anumite condiții meteorologice, oxizii de azot în prezența și a altor impurități din aer, pot provoca schimbări climatice nedorite, care, deși locale, sînt extrem de periculoase, în special, pentru regnul animal /11/.

Toxicitatea oxizilor de azot crește foarte mult prin sinergism cu alte substanțe toxice. Astfel /12/, expunînd frunze de diferite plante într-o atmosferă de NO_2 (în concentrație de 2,0 ppm) și separat într-o atmosferă cu SO_2 (în concentrație de 0,7 ppm), după patru ore nu s-a observat nici o schimbare morfologică în structura frunzelor. Expunînd însă, aceleași frunze într-o atmosferă cu ambele noxe, și într-o concentrație mult mai mică (de numai 0,1 ppm fiecare) s-a observat o continuă modificare a țesutului frunzelor.

Prin agresivitatea și toxicitatea lor, oxizii de azot sînt extrem de periculoși pentru organismul uman. Ei atacă căile respiratorii, mucoasele, transformă oxihemoglobina în metahemoglobină care poate duce la paralizii. O expunere mai îndelungată la acțiunea oxizilor de azot, chiar la concentrații foarte mici de numai 0,5 ppm, slăbește organismul uman, sensibilizîndu-l foarte mult față de infecțiile bacteriene /13/. Această influență este mai evidentă, în special, asupra sănătății copiilor.

Le noi în țară, un colectiv de medici și chimiști de la Pietra-Neamț, timp de 2 ani a ținut sub observare un număr de 500 copii sub vîrsta de 6 ani, din zona platformei industriale de la Roznov. Concluziile la care a ajuns acest colectiv /3/, relevă faptul că influența negativă asupra sănătății copiilor și în special asupra compoziției sîngelui acestora, s-a resimțit chiar la o depărtare de 30 km de sursă.

Oxizii de azot, în prezența vaporilor de apă din atmosferă, formează acid azotic, care cauzează apariția a tot felul de procese de coroziune. Acidul azotic atacă construcțiile metalice, provocînd distrugerea lor. Cu diferiți cationi, prezenți în atmosferă, acidul azotic formează azotați care au o acțiune corozivă asupra cuprului, alamei, aluminiului, nichelului,, distrugînd rețelele electrice, telefonice, etc. Astfel de procese pot avea loc chiar la concentrații foarte mici de oxizi de azot în atmosferă (0,08 ppm). Caracterul puternic oxidant și nitrurant al oxizilor de azot și acidului azotic este principala cauză a

distrugerii, de către aceștia, a maselor plastice, lacurilor, vopselelor, utilizate ca materiale de protecție la instalații și construcții industriale /14/.

Este dovedită acțiunea agresivă a oxizilor de azot asupra unor materiale de construcție, în special din grupa carbonaților (marmoră). Oxizii de azot pătrund prin microfisurile din aceste materiale, formează nitrați care prin cristalizare măresc fisurile, provocând distrugerea construcțiilor /15/.

Proprietățile toxice și corozive ale oxizilor de azot, emiși în atmosferă, constituie cauze ale înrăutățirii condițiilor sanitare ale colectivităților umane, degradării mediului ambiant, provoacă imense pierderi materiale, reprezintă un permanent pericol pentru integritatea construcțiilor și monumentelor istorice, buzuri inestimabile pentru cultura națională.

Iată de ce, în foarte multe țări ale lumii, și în special în cele puternic industrializate în ultimii 20 de ani, se duce o activitate intensă pentru protejarea mediului ambiant împotriva acțiunii oxizilor de azot. Se elaborează legislații restrictive privind limitele concentrațiilor oxizilor de azot evacuați în atmosferă, legislații care an de an se îmbunătățesc, coborând continuu aceste limite. Așa de exemplu /16/, în țări ca SUA, RFG, Japonia, în anul 1971 normele sanitare permiteau evacuarea în atmosferă a unor gaze reziduale cu un conținut maxim de 500 ppm oxizi de azot. În 1980 limitele concentrațiilor de oxizi de azot au coborât la 200 ppm, și se preconizează ca pînă în anul 2000 ele să coboare la 100 ppm.

Astfel de tendințe legislative au obligat pe cei interesați să pornească o campanie asiduă în a găsi cele mai eficiente metode tehnologice în vederea micsorării gradului de poluare a atmosferei cu oxizii de azot.

Normele sanitare din țara noastră /17/ prevăd o concentrație maximă admisă de oxizi de azot (exprimați în NO_2), în atmosferă ambiantă, de $0,1 \text{ mg/m}^3$. Această concentrație reprezintă media de 24 ore, cea momentană neputînd depăși $0,3 \text{ mg/m}^3$.

Pentru respectarea unor astfel de norme, valorile concentrațiilor maxime de oxizi de azot din gazele reziduale de la fabricarea acidului azotic, în funcție de capacitatea fabricii

și înălțimea coșului de evacuare a acestor gaze, nu trebuie să depășească pe cele arătate în tabela II.

Tabela II.

Capacitatea fabricii, exprimată în mii tone HNO_3 monohidrat/an	100	300	500
NO_2 în % vol., pentru un coș de 100 m înălțime.	0,023	0,010	0,007
Idem, pentru un coș de 180 m înălțime.	0,063	0,024	0,016

Valorile din tabelă corespund unei viteze a curentului de aer de 1 m/sec, la o înălțime de 10 m deasupra solului /18/.

În realitate aceste valori, pentru instalațiile în funcțiune, sînt cu mult mai mari. Astfel, în cazul unor instalații de acid azotic care funcționează sub presiune în sistemul de absorbție și au un coș de evacuare a gazelor reziduale de 100 m înălțime, conținutul de NO_2 în gaze, este de 0,12 - 0,30% vol., iar pentru instalații care funcționează la presiunea atmosferică, concentrația crește la 0,30 - 0,50% vol. de NO_2 . Înălțimea coșului de evacuare a gazelor nu influențează sensibil concentrația poluantă. Utilizarea unor ejectoare pe coșul de evacuare al gazelor, în vederea diluării lor cu aerul, nu s-a dovedit a fi eficientă. În consecință rezultă necesitatea aplicării unor măsuri de funcționare intensivă a instalației pentru absorbția oxizilor de azot, sau a utilizării unor metode speciale de purificare a gazelor reziduale.

În ceea ce privește celelalte surse de oxizi de azot poluanți (în afara fabricilor de acid azotic), și în special instalațiile care lucrează la temperaturi înalte (termo și electrocentralele, motoarele cu combustie internă, etc.), depoluarea gazelor reziduale evacuate de aceste instalații se poate face numai prin aplicarea unor procedee de depoluare direct asupra gazelor reziduale. Modificarea tehnologiilor sau chiar a unor componente ale instalațiilor respective, în vederea micșorării

emisie de oxizi de azot, duce la scderea randamentelor de funcționare ale acestor instalații, ceea ce, din punct de vedere economic, este total dezavantajos.

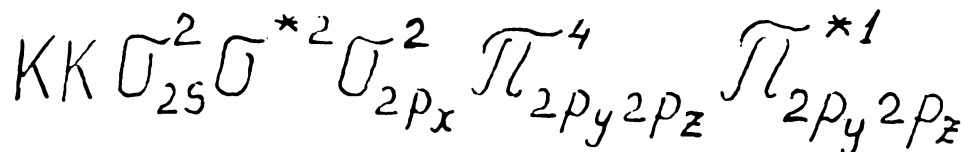
În elaborarea unui procedeu de depoluare a gazelor reziduale, eficient și economic, trebuie ținut cont, pe de o parte, de proprietățile oxidului și dioxidului de azot întorâte în primul rând structurii lor, cât și de cinetica de formare a acestor oxizi, iar pe de altă parte, de condițiile și posibilitățile tehnologice existente pe platformele surselor de emisie a oxizilor de azot. Acestea din urmă determină, în primul rând, economicitatea procedurii.

1.3. Structura oxizilor de azot (NO și NO₂) și cinetica formării lor.

1.3.1. Oxidul de azot.

În molecula de oxid de azot, distanța N-O este de 1,14 Å. Ținând cont că legătura N-O simplă are 1,36 Å, cea dublă 1,15 Å, iar cea triplă 1,05 Å, se vede că molecula liniară de oxid de azot este puternic contractată, aproape nepolară. L. Pauling /19/ admite că în molecula oxidului de azot apare o legătură trielectronică, cu următoarea distribuție a electronilor: $:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}\equiv\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}:$ ceea ce explică paramagnetismul oxidului de azot.

Teoria orbitalilor moleculari admite, pentru oxidul de azot formularea :



Molecula de NO conținând un număr impar de electroni (11 electroni de valență, ar fi de așteptat tendința ei spre dimerizare. Utilizând calculele aproximative cu orbitali atomici Slater, s-a găsit că geometrie optimă a dimerului oxidului de azot o reprezintă configurația plană trans, cu distanțele N-O de 1,23 Å, N-N de 1,55 Å și unghiul $\widehat{\text{NNO}}$ de 104,6°. Energia de di-

sociere a dimerului a fost calculată /20/, găsindu-se valoarea de 15,1 KJ/mol. Această valoare mică a energiei de disociere a dimerului (NO)₂, reduce, foarte mult, contrar așteptărilor, tendința spre dimerizare a moleculei NO, în stare gazoasă, și-i conferă o stabilitate deosebită /21/.

Reacția de formare a oxidului din elemente :



este puternic influențată de temperatură (tabela III) /22,23/.

La temperatură obișnuită, NO ar trebui să fie total descompus în N₂ și O₂. În realitate NO, la această temperatură, este metastabil față de N₂ și O₂; adevărata stare de echilibru se instalează abia la temperaturi înalte. Aceste observații sînt esențiale pentru realizarea practică a reacției : amestecul de reacție, cu o temperatură depășind 3000°C, trebuie răcit cît mai repede sub 1000°C, pentru a ajunge la echilibrul metastabil, evitînd descompunerea oxidului de azot.

Tabela III

Temperatura °C	Concentrația NO % val.
1227	0,10
1427	0,23
1627	0,46
1827	0,79
2027	1,23
2227	1,79
2427	2,44
2627	3,18
2827	4,39

Industrial este preferată reacția de formare a oxidului de azot prin oxidarea amoniacului cu aer, reacție avantajoasă energetic :



Pentru a obține randamente ridicate în oxid de azot, trebuie să se lucreze cu un timp de contact foarte mic (de ordinul 10^{-4} sec.). Aceasta presupune realizarea unei viteze de reacție mari, numai în acest fel putându-se ajunge la randamente finale de 96-98% față de amoniac. În practică reacția de oxidare se realizează la 800-900°C.

Conform reacției (2), formarea NO nu este favorizată de presiune. Lucrând la 850°C și o suprapresiune de 4 at., gradul de transformare se micșorează cu aproximativ 5% (fig.1) /22/.

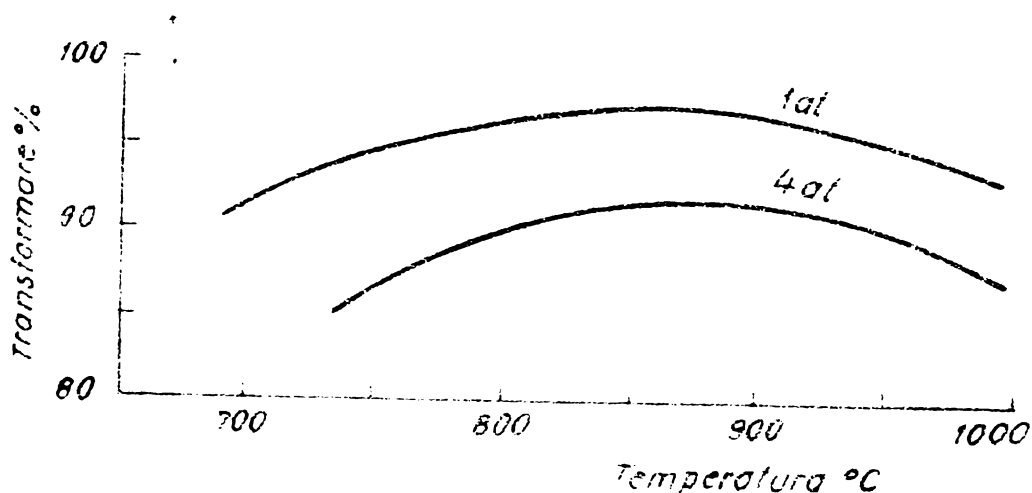
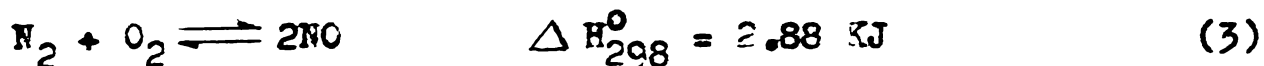


Fig.1. Influența presiunii asupra oxidării amoniacului.

Industrial, extinderea oxidării sub presiune se distorește avantajelor care apar în etapele ulterioare ale procesului de fabricație a HNO_3 .

Drept catalizator pentru oxidarea amoniacului se folosesc aliaje ale platinei, sub formă de site cu ochiuri fine (1024 ochiuri/cm²), obținându-se randamente de 93-98%. Prin adăugarea de 3-10% rodii, randamentul în oxid de azot este de 97-98%. Acest catalizator este folosit actualmente cu precădere.

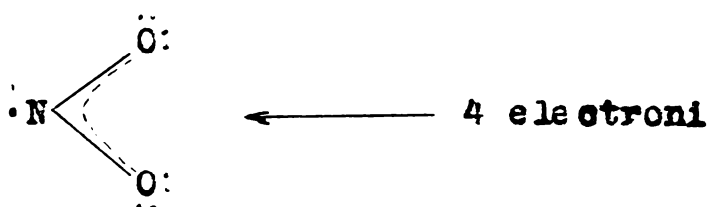
Reacția termică /23/ dintre azot și oxigen cunoaște la un echilibru independent de presiune :



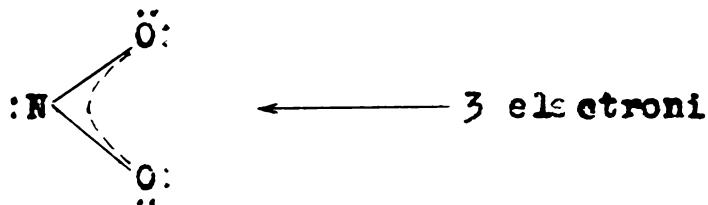
Reacția fiind endotermă este favorizată de ridicarea temperaturii. Presiunea nu influențează reacția, deoarece are loc fără variație de volum.

1.3.2. Dioxidul de azot.

În molecule de NO_2 , distanța E-O este de 1,13 Å și unghiul $\widehat{\text{ONO}}$ de 130° , iar hibridizarea atomilor de azot și oxigen este sp^2 asimetrică. Sistemul de orbitali π , constituit din orbitalii p nehibridizați ai azotului și oxigenului, poate să conțină patru electroni (și un electron necuplat să rămână pe un orbital hibrid al azotului) :

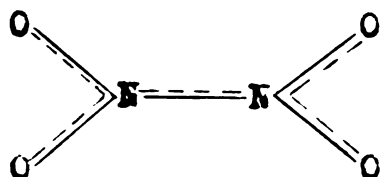


sau doar trei electroni (hibridul azotului fiind ocupat de un dublet) :



În ambele cazuri molecula de NO_2 este paramagnetică, având un electron cu spinul necompensat. Pe baza structurii dimerului N_2O_4 , se poate presupune că a doua structură este cea reală /24/.

Dimerul N_2O_4 are o structură planară, cu distanța N-N de 1,75 Å. Sistemul conține opt electroni



De remarcat că NO_2 , intens colorat și paramagnetic, și N_2O_4 , incolor și diamagnetic, constituie un sistem în echilibru:



ce depinde foarte mult de temperatură. Astfel gradele de disociere, în procente NO_2 , la o presiune de 1 at. și la diferite temperaturi se pot urmări în tabelul IV /21/ :

Tabela IV

Temperatura °C	-11,2° (p.t.).	+21,1° (p.f.).	27°	64°	100°	140°
% NO_2	0,01	0,1	20	50	89	100

Oxidarea oxidului de azot cu oxigen are loc conform reacției :



Reacția este reversibilă. la 25°C, echilibrul este, practic, complet deplasat spre dreapta. la 150°C începe disocierea în NO și O₂; la 620°C, disocierea este completă. Reacția (5) este de ordinul III și experimental s-a constatat că are un coeficient de temperatură negativ (fig.2) /25/.

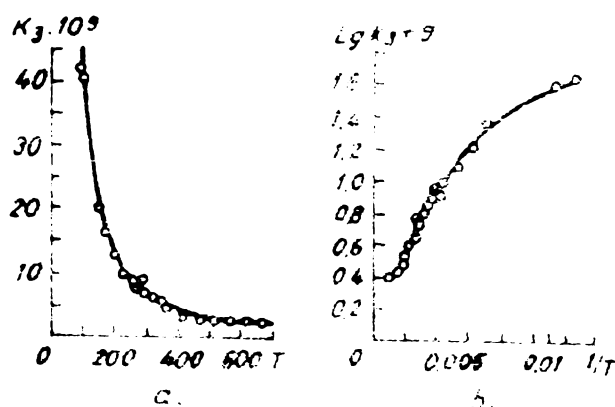


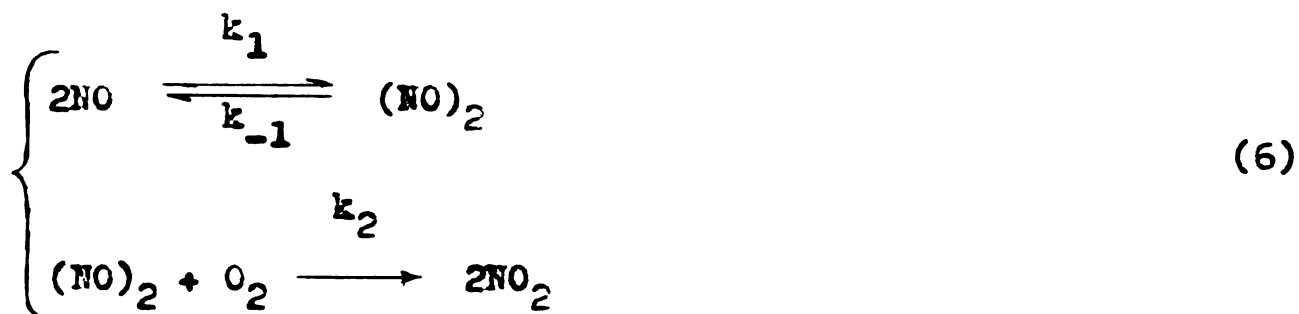
Fig.2. Dependența de temperatură a vitezei reacției de oxidare a NO
 a.- $k = f(T)$
 b.- $\lg k = f(1/T)$

Această reacție a fost studiată, din punct de vedere cantitativ de Lunge și Berl și de alții /22/. Din studiile lor a rezultat mai întâi un fapt surprinzător că, pe măsură ce temperatura crește, nu numai că echilibrul reacției se deplasează spre stînga, dar și că viteza de transformare scade.

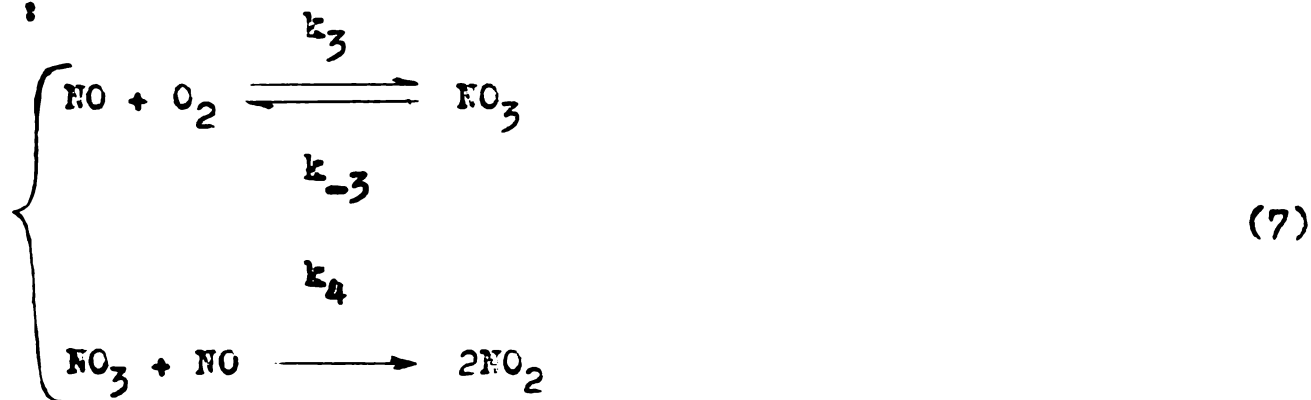
Conceptia inițială că reacția de oxidare a oxidului de azot ar fi o reacție trimoleculară este astăzi părăsită. Se admite că reacția decurge printr-un mecanism în două etape, ambele fiind inițiate de ciocniri bimoleculare.

Molecula de NO, avînd un electron necuplat, poate fi considerată ca un radical. Prezența valenței libere duce la mărirea duratei de existență a intermediarului format în urma unei ciocniri bimoleculare. Timpul de viață mărit al acestui intermediar determină creșterea numărului de ciocniri dintre acesta și o a treia moleculă; mărinau-se posibilitatea formării unui complex activat, care în final să se descompună în NO₂.

Mecanismul în două etape presupune formarea intermediarului (NO)₂ sau NO₃ :



sau :



Aplicînd principiul stării staționare pentru intermediarul (NO)₂, respectiv NO₃, se obțin ecuațiile de viteză :

$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]} \quad (8)$$

respectiv :

$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{k_3 k_4 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{-3} + k_4 [\text{NO}]} \quad (9)$$

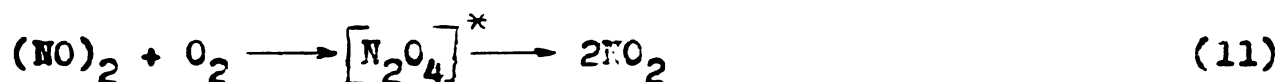
Dacă stabilirea echilibrului inițial are loc destul de în-
oet, adică $k_{-1} \gg k_2 [\text{O}_2]$, respectiv $k_{-3} \gg k_4 [\text{NO}]$, se ajunge, în
ambele cazuri, la o ecuație de ordinul III :

$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_{\text{exp}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \quad (10)$$

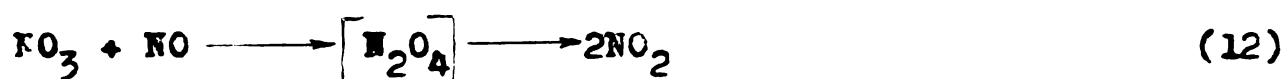
O comportare corespunzând ecuației de ordinul III s-a ob-
servat pe un domeniu larg, însă dovezi în sprijinul unuia sau
altuia din mecanisme, sînt dificil de obținut /26/.

Existența dimerului $(\text{NO})_2$ în soluție, nu este convingă-
toare pentru admiterea mecanismului conform ecuației (6). Unele
lucrări, sprijină ipoteza formării NO_3 (cu structura peroxo
O-O-N-O), însă argumentele nu sînt nici ele convingătoare. Deci,
pînă în prezent nu a fost posibil să se stabilească cu certitu-
dine, care din cele două mecanisme este cel real.

Indiferent de mecanismul admis, ultima etapă a reacției
este descompunerea intermediarului trimolecular format în urma
reacțiilor :



sau



Teoria complexului activat a permis să se obțină valori
destul de concordante cu datele experimentale, privind constanta
de viteză a reacției de oxidare (tabela V), cu toate că nu există
date directe despre structura complexului activat trimolecular
/29/.

Tabela V

T, K	$k \times 10^9 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$	
	calculat (Gherșinovici și Eyring)	experimental (Bodenstein)
80	86,0	41,8
143	16,2	20,2
228	5,3	10,1
300	3,3	7,1
413	2,2	4,0
564	2,0	2,8
613	2,1	2,9

Reacția (5) de oxidare a NO este favorizată de creșterea presiunii, ea desfășurându-se cu contracție de volum ($V = -1$). Timpul de contact al reacțiilor de ordinul III, (cum este cazul reacției de oxidare a NO la NO_2), este invers proporțional cu patratul presiunii /30/.

Ecuația diferențiată a vitezei de oxidare a oxidului de azot cu oxigen, exprimată în funcție de presiunile parțiale ale componentilor la un moment dat, este de formă :

$$\frac{dp_{\text{NO}_2}}{dt} = k_1 \cdot p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2} \quad (13)$$

Notînd cu a - concentrația inițială a NO în fracțiuni de unitate, cu b - concentrația inițială a oxigenului în fracțiuni de unitate, cu P - presiunea totală în atmosferă și cu α - gradul de oxidare a NO, după transformare și integrare ecuația (13) devine :

$$k_1 \alpha P = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{(b-a)\alpha}{(1-\alpha)a} + 2,3 \lg \frac{1-\alpha}{1-\frac{a\alpha}{b}} \right] \quad (14)$$

Această ecuație servește pentru calculul timpului de oxidare a NO și a stat la baza construirii unei nomograme în același scop /22/, prin înlocuirea lui b cu a δ , unde $\delta = \frac{b}{a}$ obținându-se ecuația :

$$k_p a^2 \delta P^2 = \frac{\alpha}{(\delta-1)(1-\alpha)} + \frac{1}{(\delta-1)^2} 2,3 \lg \frac{\delta(1-\alpha)}{\delta-\alpha} \quad (15)$$

Cu referire la influența presiunii asupra oxidării NO la NO₂ trebuie menționat faptul că procesele de fabricație ale acidului azotic, care lucrează la presiune, sînt avantajoase nu numai în ceea ce privește randamentul de absorbție, dar și în ceea ce privește viteza de formare a NO₂.

Prin urmare, pentru accelerarea procesului de oxidare a NO la NO₂, acesta trebuie să decurgă la concentrații mari de NO și oxigen în gaze, la temperaturi joase și la presiuni înalte. Considerentele economice limitează întrebuintarea presiunilor mari și a temperaturilor prea joase, întrucît comprimarea gazelor sau obținerea frigului artificial, necesită un consum mare de energie. Industrial se lucrează la presiuni de 3-9 ata și temperaturi de 20-35°C.

Pentru a menține în tot timpul absorbției un raport NO/NO₂ favorabil (~ 1/1), se introduce un exces de aer în etapa de oxidare. Acest exces influențează compoziția gazelor reziduale, care conțin 3-5% O₂.

De prezența oxigenului trebuie să se țină seama la elaborarea procedeelor de purificare a gazelor reziduale.

1.4. Oxizii de azot din gazele reziduale de la fabricarea acidului azotic.

Absorbția oxizilor de azot în apă (respectiv în acid azotic), reprezintă ultima fază în producția acidului azotic. În funcție de condițiile tehnologice de lucru, gazele reziduale,

174

oare părăsesse instalația de absorpție, cu o compoziție chimică în limitele arătate în tabela VI, (sînt date culese pe o perioadă de 10 luni, la o instalație tip GIAP, la C.I.C. Tîrgu-Mureș).

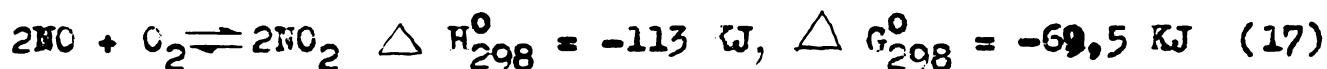
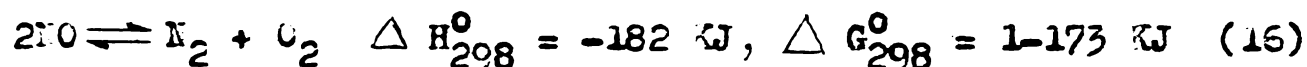
Tabela VI .

$N_2\%$	95 - 98
$O_2\%$	2 - 5
NO_x exprimați în NO_2 -ppm	500 - 5000

De asemenea gazele sînt saturate în vapori de apă, în funcție de presiunea și temperatura existentă. Se consideră /6/, că din totalul oxizilor de azot, 50-75% este NO_2 , iar restul NO .

La ieșirea din coșul de evacuare a gazelor reziduale NO , în contact cu oxigenul atmosferic se transformă în NO_2 , care în continuare dimerizează în N_2O_4 .

Dacă se consideră reacțiile :



se observă că ambele reacții sînt exoterme și termodinamic posibile. Deși din punct de vedere termodinamic, reacția (16) este mult mai favorabilă, cinetic este foarte lentă. Dacă această reacție ar fi predominantă, nu ar mai exista nici poluarea intensă a aerului. Viteza mare a reacției (17) se datorește existenței de electroni impari și a paramagnetismului, atât în NO cît și în O_2 . Diferența de viteză între aceste două reacții a fost explicată calitativ prin simetria orbitalilor moleculari /31,32/.

Din cele arătate în 1.3.1 și 1.3.2 rezultă că existența oxizilor N_2O_4 , NO_2 și NO este în primul rînd, determinată de temperatură. Acest lucru poate fi ilustrat foarte sugestiv prin graficul [24] din fig.3, care redă variația cu temperatură a echilibrelor :



Descompunerea termică, în continuare, a NO este mult mai dificilă; ea necesită un aport caloric mult mai mare, și deci, condiții de lucru mult mai grele.

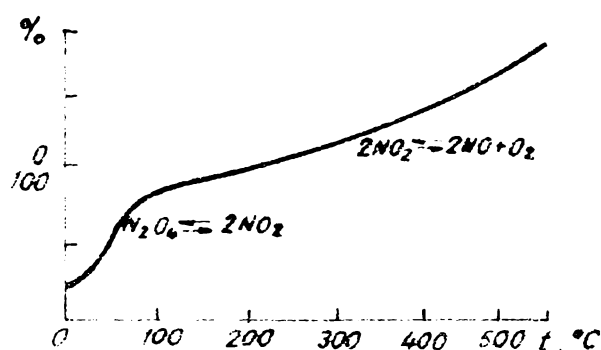
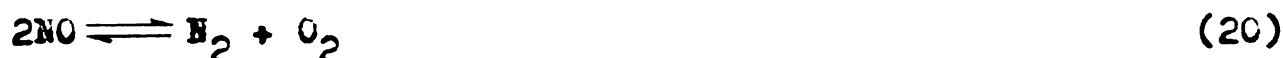


Fig.3. Variația cu temperatură a echilibrelor (18) și (19).

Echilibrul :



unde

$$K = \frac{[\text{N}_2][\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \quad \text{iar} \quad \lg K = a - C/T \quad (21)$$

este caracterizat prin valorile /33/ $a = -1,63$ și $C = -9,452$, indicând că acest echilibru este deplasat spre dreapta doar la temperaturi înalte. În plus reacția de descompunere a NO este și foarte lentă. Astfel, la 1000°C , echilibrul, în absența catalizatorilor, se stabilește abia în câteva zile /34/.

Pe de altă parte, așa cum s-a arătat în 1.3.1., recombinarea N_2 cu O_2 are loc peste o anumită temperatură, stabilindu-se echilibrul real. Din figura 4, se poate observa dependența echilibrului (20) de temperatură /35/.

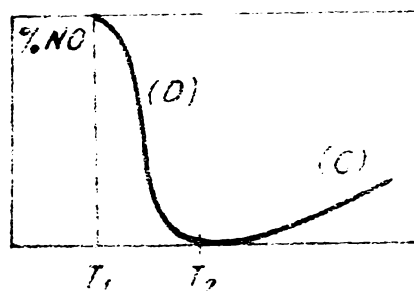


Fig.4. Dependența echilibrului (20)
de temperatură.

Astfel, sub temperatura T_1 , NO este stabil. Incălzirea peste temperatura T_1 , produce descompunerea limitată și nereversibilă a NO. La temperatura T_2 această descompunere este completă. La temperaturi mai ridicate se observă o recombinație a N_2 și O_2 , limitată și reversibilă, cu stabilirea echilibrului real.

Ca o consecință a celor arătate pînă acum, rezultă că în alegerea unui procedeu de purificare a gazelor reziduale de oxizii de azot, pe lîngă posibilitățile și condițiile tehnologice existente pe platforma industrială, trebuie luate în considerare, în primul rînd, structura, cinetica de formare, comportarea și proprietățile acestor oxizi. În special pentru elaborarea unui procedeu catalitic, aceste are o importanță deosebită.

1.5. Oxizii de azot din gazele de ardere de la centrale cu generator magneto-hidrodinamic (MHD).

Industria electro și termoelectrică constituie, în prezent una din cele mai mari surse de poluare a atmosferei, prin emisiile sale de SO_2 , NO_x și particule solide de diferite compoziții. Această poluare este cu atât mai puternică, dacă în respectivele centrale se utilizează combustibil lichid sau cărbuni.

În ultimii 20 de ani, în unele țări puternic industrializate, se fac experimentări serioase în vederea obținerii energiei electrice în centrale cu generator magneto-hidro-dinamic (M.H.D.). Se apreciază /36/ că în astfel de centrale se poate obține energie electrică la un randament de 50-60% în raport cu combustibilul utilizat, față de maximum 37,3% cît se obține în centralele clasice, în funcțiune.

Începînd cu anii 1977-1978, în cadrul unei colaborări internaționale, și în țara noastră se fac studii și cercetări în acest domeniu, urmînd să se realizeze o instalație MHD experimental-industrială, cu o putere de 50 MW.

Specific pentru astfel de instalații este temperatura ridicată din focarele de ardere a combustibilului, care poate ajunge la 3000°K . Gazele de ardere de la astfel de instalații conțin noxe puternic poluante ca SO_2 , NO_x , cenuși cu conținut ridicat de săruri de potasiu, provenite din carbonat de potasiu care se adaugă în combustibil, drept material de ionizare. Dacă concentrația de SO_2 , cenuși și săruri de potasiu depinde de compoziția combustibilului și a materialelor adăugate la combustibil, cea de NO_x depinde atât de conținutul în azot din combustibil, cît și de regimul de ardere /37,38/. La temperaturi înalte oxizii de azot se pot forma și prin oxidarea azotului atmosferic. Așa cum în focarele de ardere ale instalațiilor MHD se obțin temperaturi de ordinul 2700-3000 K, cantitatea de oxizi de azot formați poate fi apropiată de concentrația echilibrului termodinamic.

Concentrația de oxizi de azot depinde și de coeficientul α , care reprezintă raportul dintre aerul necesar arderii și cantitatea de combustibil /38/. La un exces de aer ($\alpha > 1$) și concentrația NO_x din gaze va fi ridicată. Cu scăderea coeficientului α , scade și concentrația oxizilor de azot din gaze. Graficul din fig.5 reprezintă dependența concentrației de NO de temperatură și coeficientul α .

La o ardere incompletă a combustibilului ($\alpha < 1$), în gazele de ardere se află, în anumite cantități CO și H_2 , care, pe traseul de evacuare a acestor gaze, de la temperatura ridicată din focar și pînă la 900°C , reacționează cu NO, micșorînd într-o măsură și mai mare, concentrația finală a oxizilor de azot /39/.

În această situație însă ($\alpha < 1$), și temperatura din focar este mai mică, influențând negativ asupra randementului în curent electric, fapt cu totul nedorit. /40/ Ca urmare, pentru depoluarea de oxizi de azot a gazelor provenite de la centrale cu generator MHD, se pune problema utilizării unor procedee specifice pentru astfel de instalații. Aceasta cu atât mai mult, cu cât, în gazele de ardere, alături de oxizi de azot se află și alte noxe (ex. : SO_2), precum și particule solide, care condiționează, în mare măsură, alegerea unui proces de depoluare.

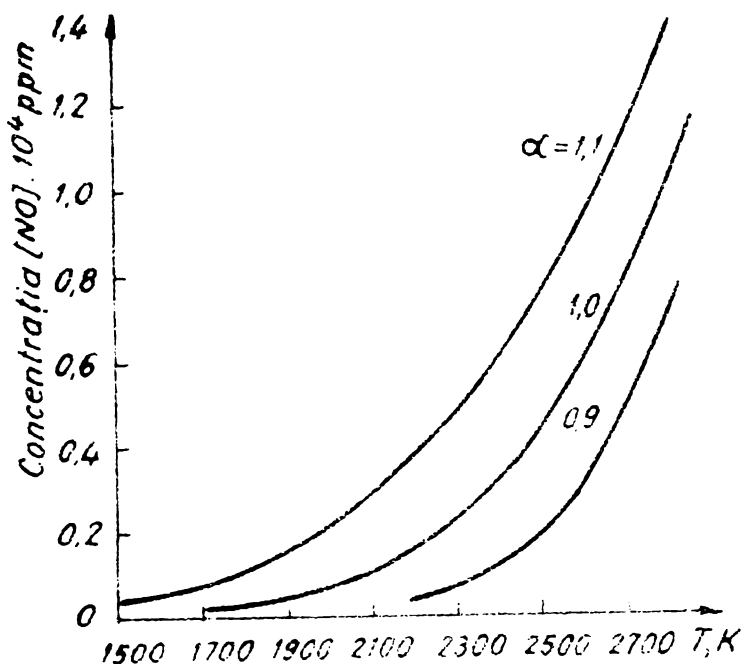


Fig.5. Variația concentrației de NO, funcție de temperatura și exoesul de aer.

Un alt fapt de care trebuie ținut cont la alegerea unui procedeu, eficient și economic, de depoluarea de oxizi de azot a unor astfel de gaze, este debitul orar înens al lor. Astfel, pentru o centrală cu generator MHD de 50 MW, debitul gazelor

de ardere ajunge la 390.000 - 400.000 Nm³/h, având următoarea
compoziție aproximativă : CO₂ = 25%; H₂O = 20%; SO₂ = 1-4%;
O₂ = max. 0,5%; NO_x = 5000 - 12.000 ppm; restul fiind azotul.
Se menționează că în aceste gaze se mai găsesc oca 18 g/Nm³ după
electrofiltru, săruri de potasiu (KHCO₃, K₂SO₄, K₂CO₃, K₂O, etc.)
și cenuși, sub formă de particule submicronice /41/.

Capitolul 2.

PROCEDEE DE ELIMINARE A
OXIZILOR DE AZOT DIN GAZE
REZIDUALE.

Poluarea atmosferei cu oxizi de azot constituind un real pericol pentru menținerea echilibrului ecologic, cât și pentru integritatea instalațiilor și construcțiilor industriale și civile, în foarte multe țări, și în special în cele puternic industrializate, se efectuează cercetări într-un ritm de competiție, în vederea găsirii celor mai eficiente procedee de eliminare, sau cel puțin de reducere, a cantităților de oxizi de azot, proveniți de la diferite surse de emisie. În ultimul timp se acordă o atenție tot mai mare protecției atmosferei prin efectuarea unui control permanent asupra concentrațiilor diferitelor noxe din aer. Astfel, în țări ca SUA, Anglia, Japonia, RFG, Cehoslovacia, în preajma surselor de emisie a oxizilor de azot, se instalează zeci de stații care detectează continuu prezența lor în aer, permițând celor interesați să ia măsuri adecuate /42-44/.

Metodele și tehnica eliminării oxizilor de azot depind foarte mult de proveniența gazelor reziduale. Eliminarea oxizilor de azot din gazele de eșapament constituie o problemă, în cadrul preocupărilor de denocivizare a acestor gaze și formează obiectul a numeroase studii și brevete /45-51/. Au existat și există, de asemenea preocupări pentru eliminarea simultană a oxizilor de azot și dioxidului de sulf din gazele de ardere de la centralele termice /38, 52-56/.

Gazele reziduale din industria acidului azotic conțin ca agenți poluanți, practic, doar NO și NO₂. Metodele de eliminare a acestor poluanți pot fi clasificate în două categorii: unele necesitând un amestec echimolecular de NO și NO₂, altele neimpunând o astfel de condiție /57,58/. Din prima categorie se remarcă în special metoda de absorbție în alcalii cu formare de nitriți și nitrați. A doua categorie de metode a primit o dezvoltare mult mai mare, atât datorită variatelor posibilități tehnice și operative de realizare, cât și flexibilității mărite în exploatare.

În ceea ce privește depoluarea gazelor de ardere, provenite

de la centrale cu generator MHD, s-a propus o metoiă /38/, fără a fi aplicată încă, de absorbție a NO_x în acid sulfuric, urmată de desorbția și captarea lor în vederea obținerii acidului azotic diluat. Autorii propunerii pretind că, o astfel de valorificare a oxizilor de azot ar reduce costurile de exploatare a unei centrale cu generator MHD cu 10-15%.

Din punct de vedere tehnologic, procedeele de eliminare a oxizilor de azot din gazele reziduale, provenite de la fabricarea acidului azotic se împart în : procese necatalitice și procese catalitice. La rândul lor procesele necatalitice pot fi de absorbție și procese de adsorbție, iar cele catalitice, procese de descompunere, respectiv de reducere a oxizilor de azot.

Referitor la oxizii de azot din gazele de ardere, provenite de la centrale cu generator MHD, eliminarea lor din aceste gaze nu se poate face prin procese catalitice, deoarece sărurile de potasiu prezente în gaze, sub formă de particole de dimensiuni submicronice, ar acoperi rapid suprafața catalizatorului, dezactivându-l. Singurele procedee explicabile în acest caz, sînt cele de absorbție, adsorbție sau reducerea termică a oxizilor de azot.

De la bun început trebuie remarcat faptul că proceselor necatalitice, exceptînd pe cele de reducere termică, le sînt proprii o serie de neajunsuri, care limitează utilizarea lor industrială pe scară largă. Astfel /59/, procesele necatalitice sînt, în mare parte, discontinue, eficiența eliminării noxelor scade în timp, ceea ce duce la scăderea randamentului purificării gazelor. Pentru a asigura o continuitate a procesului sînt necesare cel puțin două linii tehnologice, care să funcționeze alternativ. Dimensiunile instalațiilor pentru un proces necatalitic sînt foarte mari. Materialul absorbant, dar în special, cel adsorbant trebuie periodic înlocuit complet sau regenerat. Toate acestea duc la costuri mari de investiții și exploatare, ceea ce face ca procesul necatalitic de eliminare a oxizilor de azot să fie scump, în special în cazul unor fabrici de acid azotic de mare capacitate.

Spre deosebire de procesele necatalitice, procesele catalitice de eliminare a oxizilor de azot din gazele reziduale prezintă o serie de avantaje. În primul rînd procesele catalitice

sînt, practic, continue; au loc la viteze volumare mari, fără schimbarea catalizatorului timp îndelungat, asigurîndu-se în același timp un grad mare și constant de purificare. Instalațiile sînt de dimensiuni mult mai mici, constructiv simple și ușor de exploatat. Catalizatorii pot fi ușor reactivați, direct în instalații, și reutilizați în 3-4 cicluri. Asemenea avantaje au făcut ca, în special în ultimul deceniu, procesele catalitice de eliminare a oxizilor de azot din gazele reziduale să fie aplicate cu preponderență /18/.

Procedeul de reducere termică a oxizilor de azot, așa cum se va vedea în capitolele următoare, este economic și aplicat numai pentru gazele provenite de la centrale cu generator MHD /60/.

Specific pentru procesele catalitice de purificare a gazelor reziduale, este faptul că ele, spre deosebire de alte procese catalitice eterogene, se desfășoară în condițiile unor concentrații mici de noxe în aceste gaze, deci la diluții mari, iar gradul lor de transformare trebuie să fie foarte înaintat, pentru a asigura o depoluare eficientă /61/.

S-au făcut cercetări /62-67/, fără însă a avea rezultate remarcabile, deși unele au fost și brevetate /68/, de descompunere a NO_x într-un câmp electric dat de o tensiune de 6-50 KV.

Au fost și sînt preocupări, privind reducerea emisiilor de NO_x , prin intervenția directă asupra tehnologiei de fabricație sau a instalațiilor de producere a acidului azotic. Astfel, unii autori /15,69/ remarcă că se poate intensifica procesul de absorbție, plasînd coloana de absorbție într-un câmp magnetic. Deși rezultatele par a fi promițătoare, procedeul este, încă, foarte costisitor.

La noi în țară, la Combinatul Chimic din Făgăraș, se experimentează în condiții industriale /70/, o coloană de absorbție cu tolere de o anumită construcție, și care lucrează în regim "spumant". La ieșire din această coloană gazele conțin numai 100 ppm NO_x .

O trecere în revistă a principalelor preocupări din țara noastră, privind depoluarea atmosferei de oxizi de azot, se face în lucrarea /71/.

Astfel, pe lângă cercetările care constituie obiectul prezentei lucrări, la Combinatul Chimic Craiova, s-au făcut experi-

mentări de absorbție a NO_x în soluții azotice de uree, respectiv de reducerea lor catalitică cu amoniac, utilizând un catalizator pe bază de V_2O_5 .

La Combinatul de Fire și Fibre Sintetice Săvinești este în funcțiune o instalație de recuperare a NO_x proveniți de la fabricarea caprolactamei. Recuperarea NO_x se face printr-o absorbție a NO_2 în apă, (cu formarea acidului azotic diluat), după care gazele nitroase, bogate în NO , trec la o a doua absorbție într-o soluție apoasă de FeCl_2 (la -15°C). Urmează o desorbție (la $20-25^\circ\text{C}$) a NO și utilizarea lui în diverse procese tehnologice din combinat. Soluția de absorbție se trece într-o celulă de electroliză pentru reducerea la FeCl_2 ce s-a format datorită NO_2 neabsorbit, în prima etapă, în apă. Instalația este de dimensiuni reduse, ea prelucrând doar un debit de $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de gaze nitroase.

2.1. Procedee necatalitice.

2.1.1. Procedee bazate pe absorbție.

Utilizarea, la fabricarea acidului azotic, a unei trepte finale de absorbție alcalină nu a reușit să rezolve problema purificării gazelor reziduale, concentrația finală în oxizi de azot era cu mult peste normele admise și, în plus, fluidenele de lucru ridicau probleme grele de coroziune. În special după extinderea absorbției sub presiune, interesul pentru trepte finale de absorbție alcalină a scăzut simțitor. Mai trebuie amintit că pentru o eficiență ridicată a absorbției alcaline este necesar un raport echimolecular de NO și NO_2 .

Performanțe deosebite (concentrații sub 100 ppm) s-au obținut prin absorbția gazelor nitroase în soluție, apoasă de NaOH și NaOCl , în raport de 1/1 (la un $\text{pH} = 13$) /72,73/.

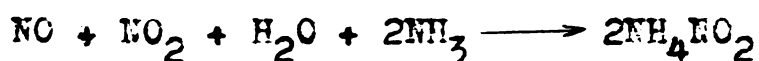
Dezavantajele absorbției alcaline în soluții clasice, pot fi parțial evitate, utilizând soluții alcaline de mercaptani /74/. Folosind Na - dimetiltiourea sau 2-mercaptobenzotiazol se mărește viteza de oxidare a NO la NO_2^- , realizându-se un randament de transformare la FeNO_2 de peste 90%, pornind de la concentrații inițiale de 0,15% NO_x .

Încercări de eliminare a oxizilor de azot din gazele rezid-

luate au fost făcute și cu soluții conținând grupe amido reactive. Se amintește astfel utilizarea soluției de 5-15% H_2NSO_3H în acid sulfuric /75/, în apă sau în acid azotic diluat /76-78/, lucrându-se la 60-80°C și obținându-se randamente de purificare de 90-95%.

Încercările de a absorbi oxizii de azot într-o suspensie de V_2O_5 în HNO_3 diluat, nu au dat rezultatele scontate, obținându-se, la ieșire, concentrații peste 0,1% NO_x /79/.

Un proces de absorbție economic și convenabil pentru fabricile de amoniac - acid azotic, pare să fie amestecarea gazelor reziduale cu exces de amoniac, având loc reacția :



urmată de absorbția și oxidarea azotitului la azotat de amoniu /80/.

Pentru obținerea unor concentrații finale de NO_x cât mai reduse, s-a încercat absorbția lor în soluții neconvenționale, ca de exemplu : în soluție de adăpat de soțiu (produs rezidual la fabricarea caprolectamei) /81/, sau de sare feroasă /82/, fără să se ajungă la rezultate optimiste cu privire la utilitatea practică a acestor procedee. De asemenea se specifică, că ar fi buni absorbanți, soluțiile apoase de săruri complexe cu amine ale unor metale tranzitionale /83/, sau soluțiile apoase de bromură de potasiu (4-7,5%) și acid percloric (2-6%) /84/, sau uree (1%) /85/.

Rezultate promițătoare, în ceea ce privește gradul de purificare, s-au obținut prin reacții gaz-solid: patul de reacție putînd fi clorura de var /86/, sau carbonatul de sodiu, carbonatul de calciu sau oxidul de calciu /87/. Concentrațiile reziduale de NO_x pot fi coborîte pînă la 250 ppm.

2.1.2. Procedee bazate pe adsorbție.

Printre adsorbantii cei mai studiați, în încercările de purificare a gazelor reziduale ce conțin oxizi de azot, se numără cărbunele activ /6, 88-91/. Adsorbția pe silicagel e format obiectul unor cercetări mai reduse. În ultimii ani însă, a crescut interesul pentru folosirea ca adsorbanti a sitelor moleculare.

Deși pînă în prezent nici o instalație industrială nu funcționează, pe baza adsorbției pe site moleculare, aplicabilitatea, funcționalitatea și economicitatea procedurii este luată serios în discuție, pornindu-se de la rezultatele experimentărilor în faza pilot /6, 92/.

Pentru recuperarea oxizilor de azot din gazele reziduale și retrimiterea lor în circuitul de adsorbție, se poate folosi un mordenit sintetic (aluminosilicat cristalin) cu dublul rol de adsorbant și catalizator de oxidare /93/.

Sub aspect teoretic prezintă interes adsorbția, aproape completă, a unor gaze paramagnetice (deci și NO și NO₂), pe cupru fin divizat depus pe δ -alumină. Capacitatea de adsorbție crește prin activarea cuprului cu alte metale tranziționale ca : Ag, Pt, Mn, Ni, Co, Cr sau Mo /94/.

Dintre materialele neconvenționale, se pot aminti încercările de laborator asupra adsorbției oxizilor de azot pe lignină /95/, sau pe fibre poliamidice /96/.

Un alt procedeu /97, 98/, utilizează ca adsorbant turba îmbibată cu alcalii. Prin acest procedeu se poate micșora concentrația oxizilor de azot, din gazele reziduale, pînă la 0,06-0,02% vol.NO₂. Odată cu aceasta se obține și un îngrășămint chimic ce conține Ca(NO₃)₂, NH₄NO₂, NH₄NO₃ ș.a. Conținutul total de azot legat, într-un astfel de îngrășămint, poate ajunge la 6-8%.

Intr-un alt procedeu /99/ se utilizează ca adsorbant oxidul de vanadiu granulat, impregnat cu uree, hidrazină, nitrili, amide sau derivații lor. Adsorbția are loc în strat fluidizat.

Un interes, mai mult teoretic, prezintă cercetările /100-103/, privind adsorbția NO pe SnO₂. Experimentările s-au făcut la 0-85°C și la presiuni de 0,4 - 3,5 atmosfere. S-a stabilit că prezența CO în gaze nitroase duce la scăderea vitezei de adsorbție și micșorarea cantității maxime de NO adsorbit.

Rezultate bune s-au obținut utilizînd ca adsorbant Na₂CO₃ sau K₂CO₃ în amestec cu Fe₂O₃ sau MnO₂ /104/. De asemenea s-au făcut încercări de adsorbție a NO_x pe nămoluri conținînd serpentine, dolomită, săruri de fier și calciu /105/, rezultatele nefiind însă satisfăcătoare

2.1.3. Procedee de reducere termică.

Reducerea termică a oxizilor de azot, ca procedeu de deno-
civizare, s-a extins în special în ultimii zece ani și se aplică,
în exclusivitate, la eliminarea NO din gazele de ardere de la
centrale termoelectrice. Desfășurându-se la temperaturi ridicate,
reducerea termică, sub aspect energetic, este neeconomic să fie
aplicată în cazul gazelor provenite de la alte surse, având în
vedere că aceste gaze ar trebui să fie preîncălzite, la cel puțin
750°C, ceea ce ar mări foarte mult costurile de exploatare a u-
nor astfel de procedee.

Utilizând drept agent de reducere pulbera de coac, la
temperaturi de 900-1000°C, NO poate fi redus într-o proporție
de 85-90% /106,107/.

Într-un procedeu /108/ care utilizează ca agent de reduce-
re un gaz ce conține compuși ai azotului ca de exemplu N₂H₄, la
temperaturi de 750-850°C, se poate reduce 90-95% din oxidul de
azot prezent în gazele nitroase.

O reducere, practic totală a NO dintr-un gaz de combustie,
poate fi realizată la 880-950°C cu amoniac /109,110/. Rezultate
foarte bune s-au obținut la 750°C având ca agent de reducere un
amestec de oxid de carbon, amoniac și hidrogen /111/. De asemenea,
o reducere, practic completă, a NO se poate obține la 980°C, a-
mestecând gazele nitroase cu hidrocarburi C₁-C₄ /112/.

2.2. Procedee catalitice.

2.2.1. Procedee de descompunere.

S-a arătat (în cap.1) că reacția de descompunere a oxidu-
lui de azot, în absența catalizatorilor, este foarte lentă. De
aceia, dacă se pune problema descompunerii oxidului de azot, se
iau în discuție doar reacțiile catalizate.

S.R.S. inter în lucrarea sa /34/, prezintă un amplu studiu
privind descompunerea oxidului de azot pe o serie de oxizi meta-
lici. În această lucrare se admite că reacția de descompunere a
NO pe oxizi metalici poate fi descrisă de ecuațiile :





Admițînd că etapa determinantă de viteză este reacția (20), E.R.S. Sinter ajunge la o ecuație teoretică, pentru viteza de reacție, de tipul :

$$-\frac{d(\text{r}_{\text{NO}})}{dt} = k \frac{r_{\text{NO}}}{P_{\text{O}_2}} \quad (23)$$

și

$$k = A_0 e^{-E_0/RT} \quad (24)$$

Principal această ecuație a fost verificată experimental, cu precizarea că dependența stabilită teoretic față de $1/P_{\text{O}_2}$ nu s-a observat, datorită reacției rapide între NO și O_2 în părțile reci ale aparaturii experimentale.

Experiențele s-au efectuat pe o serie de paste treizeci de oxizi metalici. În tabela VI sînt prezentați parametrii cinetici ai reacției de descompunere a oxidului de azot pe diferiți oxizi metalici.

Tabela VI

Oxidul metalic	Domeniul de temperatură °C	E_0 KJ/mol	$\log_{10} k_0$ molecula cm ² .S la 200 torr de	Dependen- țe față de pre- siune
0	1	2	3	4
MgO	590-760	155,0	20,66	1,0
NiO	430-600	125,2	20,16	1,0
ZnO	680-770	172,0	21,29	1,0
CaO	580-720	117,2	18,74	-
SrO	620-750	62,8	17,38	-
CuO	370-490	37,8	14,81	1,0
Al ₂ O ₃	650-750	159,0	20,33	-
Fe ₂ O ₃	520-660	67,0	15,00	1,0

0	1	2	3	4
Cr_2O_3	680-780	96,3	16,50	1,0
Ga_2O_3	610-760	121,5	18,09	1,0
Rh_2O_3	400-560	58,6	16,45	-
CeO_2	640-800	75,5	16,56	-
HfO_2	730-830	75,5	15,71	-
ThO_2	580-840	58,6	15,02	1,0
SnO_2	650-790	79,5	16,00	-
TiO_2	670-870	79,5	15,99	-
IrO_2	330-450	67,0	17,91	1,0
SeO_2	540-710	130,0	20,43	-
Y_2O_3	550-700	100,6	18,23	1,0
La_2O_3	630-830	67,0	16,40	-
Nd_2O_3	580-680	104,8	18,71	-
Sm_2O_3	550-760	58,6	15,85	-
Eu_2O_3	550-720	96,3	17,85	-
Gd_2O_3	470-650	79,5	16,59	-
Dy_2O_3	650-760	104,8	18,69	-
Ho_2O_3	590-760	132,0	20,97	1,0
Er_2O_3	570-700	117,2	18,49	-
Tm_2O_3	600-760	117,2	18,89	-
Yb_2O_3	600-720	121,5	18,62	-

Alături de oxizii prezentați în tabelă, s-a stabilit că PbO , WO_3 , BeO și In_2O_3 sînt inactivi, cu excepția unor temperaturi înalte. V_2O_5 și MoO_3 sînt inactivi pînă la oca. 30°C sub temperatura lor de topire. MnO_2 este inactiv cu excepția unor temperaturi peste 350°C , cînd are loc o descompunere apreciabilă a oxidului de azot (dar în vid). Observațiile pentru Mn_2O_3 și CdO nu au fost reproductibile.

Studiul și experimentări de descompunere catalitică a oxidului de azot au făcut și alți cercetători. Astfel, s-a stabilit /113/ că descompunerea catalitică (pe oxizi metalici) a NO în atmosferă de heliu, la $300-600^\circ\text{C}$, este o reacție destul de lentă, încît pornind de la concentrații inițiale de 2000 ppm se obțin viteze în jur de 10^{-12} $\text{moli}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$.

Descompunerea NO atinge viteze apreciabile, fie la temperaturi ridicate ($> 800^{\circ}\text{C}$) /114,115/, fie la presiuni înalte /116/. Descompunerea catalitică a oxidului de azot pe CuO și CeO_2 (pe suportți de alumina), la $300-500^{\circ}\text{C}$ are loc cu o viteză foarte lentă /117/.

Încercări de descompunere catalitică s-au mai făcut pe metale (iridiu) /118/, pe carburi de Ti, Cr, Nb, Mo și U /119/, sau pe sulfuri metalice /120/, stabilindu-se că cele mai bune rezultate au dat: BaS, CaS, SrS și FeS.

Rezultate remarcabile s-au obținut, descompunând oxidul de azot pe catalizatori policompenți. Astfel, un brevet american /121/ prezintă posibilitatea descompunerii NO, pe un amestec de oxizi de Cu, Ni, Fe și Cr, la temperaturi peste 1000°C .

Într-un alt brevet /122/ se descrie descompunerea NO pe catalizatori de formă $\text{Co}_x^{\text{II}}\text{Fe}_{1-x}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ și $\text{Co}_x^{\text{II}}\text{Co}_{x-1}^{\text{III}}\text{Fe}_{3-x}^{\text{III}}\text{O}_4$, unde valoarea lui "x" este: $0 \leq x \leq 1$ pentru primul catalizator și $1 \leq x \leq 3$ pentru al doilea catalizator.

Încercări de descompunere a oxidului de azot s-au făcut și pe catalizatori de formă: $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ /123,124/.

Metodele de descompunere catalitică a oxidului de azot prezintă interes, în primul rând, pentru denoivizarea gazelor de eșapament /125/. În industria acidului azotic aplicabilitatea acestor metode este limitată din cauza ineficienței energetice și a vitezelor de reacție relativ reduse, care ar necesita spații de reacție mari.

Un interes, de ordin teoretic, prezintă lucrările lui G.T. Alhazov și ale colaboratorilor /126,127/, privind descompunerea catalitică a NO_2 pe NiO. La $150-600^{\circ}\text{C}$ are loc reacția:



Viteza de reacție crește foarte mult peste 300°C . Autorii lucrărilor mai sus citate, subliniază faptul că termodinamic este posibilă și reacția:



Totuși, în feza gazoasă această reacție nu a fost remarcată.

S-a stabilit că pe NiO se poate face descompunerea dioxidului de azot astfel: din 12,6 moli de NO_2 rezultă (tabela VII):

Tabela VII

Temperatura °C	200	250	300	350	400	450
N ₂ format în moli	0,6	1,1	1,6	2,1	3,0	4,0

Viteza pînă la 450°C crește, apoi scade foarte mult, datorită faptului că are loc reacția (25) cu viteza mare și scade cantitatea de NO₂.

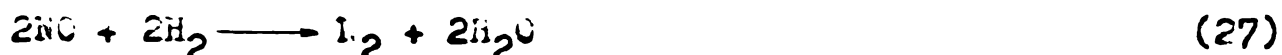
2.2.2. Procedee de reducere.

Reducerea catalitică a oxizilor de azot, cu diferite gaze, a găsit aplicații deosebite la depoluarea gazelor reziduale de la fabricile de acid azotic. Datorită exotermicității reacțiilor de reducere, în multe cazuri procesul propriu-zis de reducere poate fi cuplat cu alte procese (de exemplu: producerea de abur sau expansiunea într-o turbină de gaze), care ridică foarte mult economicitatea procedurii.

Varietatea procedurilor este mare, putîndu-se folosi diferiți catalizatori și diferite gaze de reacție [18, 128, 129].

Din prezentarea, în continuare, a celor mai importante sisteme de reducere a NO_x cu hidrogen, amoniac, oxid de carbon, hidrocarburi sau amestecuri de gaze reducătoare, ne putem da seama de amploarea și importanța ce se acordă studiilor și cercetărilor, pentru elaborarea unor procese catalitice de eliminare a NO_x din gaze reziduale. Imensitatea informațiilor bibliografice existente, și citate numai în parte în prezenta lucrare, evidențiază, în același timp, faptul că procesele catalitice sînt cele mai eficiente, deși în unele cazuri scumpe, și că preocuparea oamenilor de a menține mediul ambiant într-o stare cît mai pură, a devenit o necesitate vitală.

2.2.2.1. Reducerea NO_x cu H₂. În absența catalizatorilor, reacția oxidului de azot cu hidrogenul are loc, cu o viteză măsurabilă, la peste 700°C [18], stoechiometric reacției fiind dată de ecuația :



La 801°C, viteza este proporțională cu $[\text{NO}]^2$ și $[\text{H}_2]$, în-

tr-un domeniu extins de concentrații. Inșă energia de activare de 105,3 KJ/mol și factorul preexponențial de $5 \cdot 10^{12} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ obținuți, admițind o cinetică de ordinul III, sînt mult prea mari pentru ca interpretarea să fie pe deplin satisfăcătoare. Nici ipoteza unui mecanism radicalic nu este satisfăcător, deoarece ar trebui ca în ecuația de viteză, dependența față de hidrogen să fie $[\text{H}_2]^{1/2}$, ceea ce nu s-a observat. Cel mai probabil, reacția decurge după un mecanism în două etape bimoleculare /130/.

Reducerea catalitică a oxizilor de azot cu hidrogen are loc la temperatură mult mai joasă (aproximativ 300°C) și, evident, cu viteze apreciabile.

Catalizatorii pe bază de platină sînt deosebit de activi, reducînd oxidul de azot pînă la amoniac și hidroxilamină, cu randamente de peste 85% /131,132/.

Trecînd gaze reziduale (cu conținut mici de oxizi de azot) și hidrogen peste catalizator de Pd pe suport de Al_2O_3 , reducerea se poate controla astfel ca să se obțină, în majoritate, azot și doar cantități foarte mici de amoniac /133/.

Reducerea pînă la azot a oxizilor de azot din gazele reziduale, se poate efectua și pe alte sisteme metalice, ca de exemplu pe aliaje Ni-Cr. Lucrîndu-se la $300-350^\circ\text{C}$, cu un gaz conținînd 0,1-0,2% O_2 și 0,4-0,7% NO_x și folosind un raport H/O de $\sim 1,7$ s-a realizat o eliminare înaintată a oxizilor de azot /134/.

O deosebită atenție s-a acordat sistemelor oxidice, capabile să catalizeze reacția de reducere a oxizilor de azot cu hidrogen.

Reacția hidrogenului cu oxidul de azot, în prezența catalizatorului de oxid de nichel-oxid de crom (III) /135/, are loc la temperaturi între 100°C și 400°C , conform ecuației :



Randamentul maxim se obține la $250-300^\circ\text{C}$; peste această temperatură devine importantă reacția inversă, iar sub 100°C spa de reacție acoperă suprafața catalizatorului prin condensare capilară. S-a stabilit că reacția este de ordinul 1/2.

În reacția hidrogenului cu NO_x este activ și catalizatorul RNTK-11 (CuO 30%, ZnO 30%, Cr_2O_3 38% și 2% liant) /136/.

Oxizii de azot din gazele de coaserie pot fi hidrogenați pînă la N_2 sau NH_3 , trecînd gazul la $160-380^\circ\text{C}$, peste un catali-

zator de Co-Mo depus pe silicagel. Catalizatorul s-a dovedit mai eficient și totodată mai rezistent la otrăvirea cu sulf, decât catalizatorul de Pd sau Ru-Pd /137/.

Reducerea oxidului de azot pe manganite ale pământurilor rare (ca de exemplu la $1-x$ Fm MnO_3 , unde $0,3 < x < 0,6$) duce la formarea de azot, iar la temperaturi joase produsul secundar este N_2O /138/. Există dovezi /139/, că reducerea catalitică a NO la N_2O , la temperaturi joase, are loc prin formarea compusului intermediar RNO .

Dioxidul de azot a fost redus cu hidrogen pe catalizatorul de cromit de cupru activat cu oxid de bariu. Reacția are loc la $160-270^\circ C$ și la concentrații foarte mici (sub 0,1%) de NO_2 , produsele de reacție fiind N_2 , H_2O și NH_3 . Creșterea vitezei volumare a reactanților determină creșterea procentului de azot și scăderea cantității de amoniac formate /140/.

Rezultate apreciabile, privind reducerea NO_x cu hidrogen, s-au obținut pe catalizatorul Ni-Cr /141/, respectiv Rh/ SiO_2 /142/.

S-au făcut încercări de a reduce NO_x cu hidrogen pe catalizatori pe bază de Co/ Al_2O_3 cu adăsurii de oxizi ai metalelor alcaline /143-147/, însă rezultatele nu au fost satisfăcătoare.

Rezultate mai bune s-au obținut, reducând NO_x cu hidrogen pe catalizatori de Fe_2O_3 sau MoO_3 depuși pe diferiți suportți ca: SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , $PtO_2 - ZrO_2$, MgO , cărbune activ. Cele mai bune activități au avut Fe_2O_3/SiO_2 , respectiv MoO_3/ZrO_2 /148-151/.

2.2.2.2. Reducerea NO_x cu NH_3 . Folosirea amoniacului ca agent reducător, prezintă avantajul reacției selective doar cu oxizii de azot (nu reacționează cu oxigenul prezent în gazele reziduale) și la temperaturi relativ scăzute ($200-280^\circ C$). Prezintă însă dezavantajul unui preț ridicat și a inconvenientelor ridicate de formarea azotiților și azotaților de amoniu, care acoperă suprafața catalizatorului deactivându-l și în același timp prezentând pericolul de explozie /18/.

Un catalizator de paladiu (sub 1% Pd) pe Al_2O_3 /129/, a prezentat o eficiență de 96% la reducerea cu amoniac a unui gaz cu 0,15% vol. NO_x ; raportul NH_3/NO_x a fost de 1-1,4, temperatura de $260^\circ C$, iar viteza volumară de 20.000^{-1} . În aceste con-

diții s-au format doar cantități mici de NH_4NO_2 și NH_4NO_3 .

Rezultate similare s-au obținut și cu catalizator Pt/ Al_2O_3 (0,2% Pt). Lucrându-se la presiuni mai mari (până la 2,5 ata) s-au putut realiza viteze volumare de până la 60.000 h^{-1} /152/.

De asemenea rezultate foarte bune s-au obținut pe catalizatorii de Pt, Pd, Ru și Rh (sub 1% metal) depuși pe TiO_2 /153/, sau pe un catalizator metalic Pt-Rh, raportul Pt/Rh fiind de 2/1 /154/.

În general cercetările cu catalizatori platinici au urmărit reducerea cantității de metal prețios, micșorarea excesului de amoniac și mărirea randamentului și selectivității /155,156/.

În scopul realizării unor catalizatori mai ieftini s-a încercat înlocuirea metalelor platinice prin alte metale tranziționale. Astfel, fierul s-a dovedit foarte selectiv sub 275°C , pentru reacțiile :



Ambele reacții sînt de ordinul I în raport cu amoniacul, iar constanta de viteză variază de la $6,48 \text{ sec}^{-1}$ la 200°C , până la $50,16 \text{ sec}^{-1}$ la 325°C /157/.

Conversii însemnate au fost observate pe catalizatori de metale tranziționale pe suport de alumină, silicagel, diatomită, etc. De exemplu /158/, cu 5,5% Ni pe alumină s-a obținut o conversie de 88% la 215°C , cu 5% Fe pe alumină, 70% la 375°C , iar cu 5% Co pe alumină, 96,2% la 270°C , vitezele volumare optime fiind în jur de 30.000 h^{-1} . Cu un catalizator din fier poros, sub formă de inele Raschig s-au obținut conversii de 90% la 350°C /159/.

În ultimii 4-5 ani se dă o importanță tot mai mare cercetărilor privind reducerea oxizilor de azot cu amoniac pe catalizatori oxidici. Catalizatorii oxidici, față de cei metalici, au o serie de avantaje și anume : activitate și selectivitate ridicată, ceea ce permite lucrul la viteze volumare mari (deci spații de reacție mici); tehnologie de preparare relativ simplă și ieftină. Avînd o mare activitate și selectivitate și lucrându-se la viteze volumare mari, cantitățile de azotiți și azo-

tați ce se formează sînt *infime*. Marele dezavantaj al catalizatorilor oxidici constă în faptul că aceștia, din cauza agresivității amoniacului (combinată și cu cea a oxizilor de azot), nu rezistă în timp. Datorită formării diferitelor combinații dintre reactanți și oxizii metalici ai catalizatorilor (prezentă fiind și o mare cantitate de apă formată în reacția de reducere), catalizatorul în scurt timp se dezactivează și se degradează mecanic (devine sfărâmițos) /157/.

Totuși, datorită avantajelor pe care le prezintă catalizatorii oxidici, și în primul rînd selectivitatea și posibilitatea lucrului la viteze volumare foarte mari, cercetările, pe plan mondial, pentru a găsi un catalizator care să prezinte și o durată de funcționare convenabilă, sînt de mare amploare. Prioritate, în aceste cercetări, o dețin cercetătorii japonezi.

Dintre catalizatorii de tip oxidici se remarcă, în primul rînd: oxidul de titan (IV), oxidul de vanadiu (V), oxidul de molibden (VI) și oxidul de wolfram (VI), individual sau în amestec, în multe cazuri și cu alți oxizi, depuși sau nu, pe diferiți suporturi /160-163/.

Astfel, catalizatorul de V_2O_5 depus pe suport de Al_2O_3 a dat rezultate bune atît în ceea ce privește selectivitatea și conversia (peste 95%), în schimb durata sa de lucru este mică (cca. 1500 h) /164-166/. Un catalizator pe bază de WO_3 a dat rezultate bune în ceea ce privește durata de funcționare, randamentele de conversie însă, au fost relativ mici (sub 90%), iar temperatura de lucru a trebui să fie ridicată la $400^\circ C$ /167/. Rezultate mai bune s-au obținut pe catalizatori de $TiO_2 - V_2O_5$ fără suport /168-173/ sau pe suport de SiO_2 /174/. Un interes aparte au prezentat catalizatorii pe bază de V_2O_5 în amestec cu oxizii de fier, cobalt, nichel, mangan, cupru, zirconiu, fără suport /175-176/, sau pe suport de Al_2O_3 sau $Al_2O_3 - SiO_2$ /177-181/. Pe acești catalizatori se poate lucra cu viteze volumare foarte mari (pînă la $100.000 h^{-1}$), în schimb se dezactivează foarte repede.

Au mai fost experimentați catalizatorii pe bază de $V_2O_5 - TiO_2 - WO_3$ /182-184/, sau $V_2O_5 - TiO_2 - U_3O_8 - MoO_3$ /185, 186/, la care s-au adăugat, în unele cazuri, oxizi de crom, mangan, fier, cupru, fără suport /187, 188/, sau pe suport de SiO_2

/189/, rezultatele obținute nu au fost însă, pe măsura așteptărilor.

Performanțe mai bune s-au obținut pe catalizatori oxidici pe bază de Ti-V, activați cu oxizi de lantan sau ytriu /190/, sau cu oxizi de gadolinu și ytriu /191/. De asemenea rezultate notabile au dat catalizatorii de ZrO_2 sau WO_3 activați cu CeO_2 ($\leq 5\%$), pe suportați de Al_2O_3 /192, 193/.

Din categoria altor catalizatori oxidici au mai fost studiate sistemele : $TiO_2 - WO_3$ /194, 195/, $TiO_2 - WO_3/ZrO_2$ /196/, $TiO_2 - ZrO_2 - SnO_2$ /197/, $TiO_2 - Fe_2O_3$ /198/, $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$ /199/, $Mn_2O_3/SiO_2 - Al_2O_3$ /200/, MnO_2/SiO_2 /201/, Fe/Fe_2O_3 /202/, $Fe_2O_3/CaSO_4$ /203/.

Necesitatea practică de a găsi catalizatori cu performanțe ridicate a condus pe cercetători să experimenteze catalizatori multicompenți de forma : $(aCaO.bSiO_2)_x \cdot (H_2O)_y$ or $Fe_2(SO_4)_3 \cdot dFe_2O_3 \cdot z$, unde : $y/x < 1$, $z/x = 1/80 \div 1/4$, $a/b = 5/6 \div 2$, $c/d = 1 \div 5$ /204/, sau $(xCaO.ySiO_2)_a \cdot (H_2O)_b \cdot (TiO_2)_c \cdot (MeO)_d$, unde : MeO este un oxid al metalelor tranzitionale, iar : $b/a \leq 1$, $c/a = 1 \div 10$, $d/a = 0,005 \div 1$, $d \geq 1$ și $x/y = 5/6 \div 2$, /205/.

Cercetări de reducere catalitică a oxizilor de azot cu amoniac s-au făcut și pe catalizatori de altă natură, ca de exemplu: mordenite sintetice (alumino-silicați cristalini) /206/, pulberi, pastilate cu un liant, din limonită naturală /207, 208/, cenușă calcinată, rezultată din arderea hidrocarburilor grele /209/, cărbune activ impregnat cu hidrocarburi aromatice /210/, sau în amestec cu săruri ale unor metale tranzitionale /211, 212/, sau, în fine, zeoliți naturali tip Y /213-215/. Pe astfel de catalizatori însă, consumul de amoniac s-a dovedit exagerat de mare.

În vederea obținerii unor rezultate cât mai eficiente și economice, în afara studierii naturii catalizatorilor, s-au studiat și formele sub care să se utilizeze catalizatorii. Astfel, s-au propus forme de site (pentru catalizatori metalici) /216/, feșure /217-220/, sau granule de diferite forme și profile /221-225/.

Pentru a proteja cât mai bine rezultatele cercetărilor s-au brevetat tehnologii de preparare /226, 227/ sau regenerarea /228/ a catalizatorilor. De asemenea s-au brevetat modele de reactoare catalitice /229, 230/.

Paralel cu cercetări cu caracter practic, în vederea gă-
sirii celui mai bun catalizator pentru reducerea oxizilor de azot cu amoniac, au fost efectuate și cercetări de ordin teoretic privind : chemosorbția celor doi reactanți pe diferiți catalizatori /231-234/, relația dintre structura și selectivitatea unor catalizatori /235/, sau mecanismul reacției de reducere /236/. Din aceste lucrări, precum de altfel și din cele ale lui K.Otto, M.Shelef și J.P.Kummer, citate anterior /160,161/, rezultă că reacția amoniacului cu oxidul de azot ^{este} de ordinul zero, iar etapa determinantă de viteză este disocierea superficială a amoniacului :

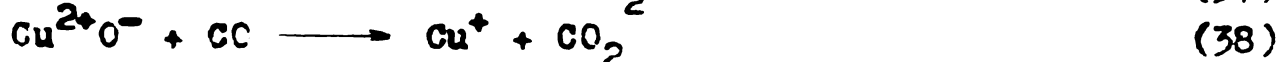
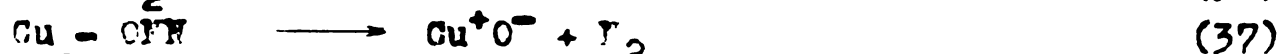


Hydrogenul chemosorbit participă, în continuare, la reacția de reducere a oxidului de azot.

2.2.2.3. Reducerea NO_x cu CO. Studiul reducerii catalitice a oxizilor de azot cu oxid de carbon a fost impulsionat de posibilitatea folosirii directe a gazului de sinteză din industria amoniacului, cât și de posibilitatea reducerii NO din gazele de eșapament, cu oxidul de carbon, de asemenea prezent în aceste gaze.

Printre cei mai activi catalizatori se numără oxidul de cupru, oxidul de crom și cromitul de cupru /237-240/, produsele de reacție fiind doar CO_2 și H_2 pentru temperaturi mari și viteze volumare mici sau medii. La temperaturi joase și viteze volumare mari se formează și H_2O /241, 242/.

În lucrarea /243/, se propune următorul mecanism de reacție, pe oxid de cupru :



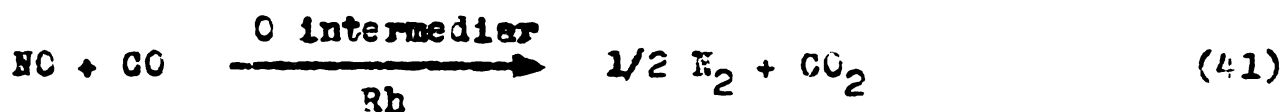
Acest mecanism este capabil să explice apariția protoxidului de azot în produșii de reacție. El a fost confirmat de analiza cinematică a reacției și de studii spectroscopice în infraroșu.

Pe un catalizator de cromit de cupru /244/ s-a reușit o reducere de la 5.000 ppm la 50 ppm a NO-ului.

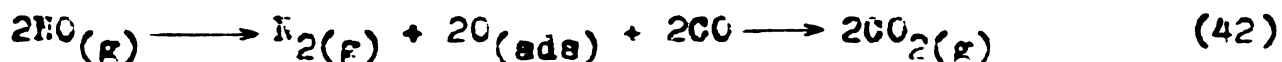
Deși reducerea oxizilor de azot cu oxid de carbon decurge aproape complet sub 320°C, pe catalizatori de oxid de cupru sau cromit de cupru, în prezența oxigenului însă, această reducere este mult diminuată /245/. De aici a apărut preocuparea pentru elaborarea unor catalizatori selectivi, care să permită desfășurarea reacției și în prezența oxigenului. În acest scop s-au încercat catalizatori metalici (metale platinice sau alte metale și aliaje) pe suportți de Al₂O₃ sau SiO₂ /246/, sau catalizatori oxidici (inclusiv oxidul de cupru, dar în amestec cu oxizi de alte metale), depuși sau na pe Al₂O₃ sau SiO₂ /247,248/.

Astfel, s-au făcut, cu rezultate bune, încercări de reducere a NO_x cu CO pe catalizatori de platină depusă pe suport de fier Raney /249/ sau alumină /250/, respectiv de paladiu depus pe silicagel /251/. De asemenea s-au experimentat catalizatori, simpli sau multicompenți, din metale nobile (Pt, Pd, Ru, Ir, Rh), depuse pe un suport ceramic /252/, pe TiO₂ /253/ sau Al₂O₃ /254/.

Prezintă interes, mai ales din punct de vedere teoretic, cercetările /255,256/ privind reducerea NO_x cu CO pe rhodiu metalic. La temperatura de 300 K, NO și CO se adsorb pe feța cristalină /331/ a rhodiului, reacția de reducere desfășurându-se conform schemei :



Se admite că mecanismul reacției este :



Deși rezultatele obținute pe catalizatori pe bază de metale nobile sînt din cele mai bune, utilizarea lor practică este limitată din cauza costurilor foarte ridicate. De aceea cercetările au fost orientate spre găsirea unor catalizatori pe bază de metale sau aliaje neplatinice, utilizînd, eventual, și metale nobile, dar în cantități foarte mici, ca promotori. S-au încercat

catalizatori ca : Ni - Raney /257/, aliaje Ni-Cu-Fe /258/, sau aliajul Cu-Ni (în raport 1/1) activat cu Ir, Rh sau Ru /259/. Pe acești catalizatori, la temperaturi de 375-400°C s-au obținut, în general, conversii acceptabile (90-95%).

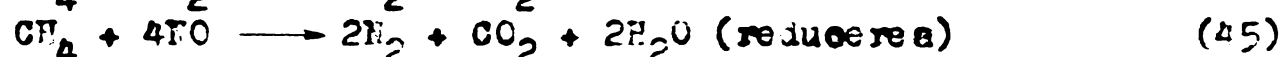
Dintre sistemele oxidice s-au experimentat: NiO, fără suport sau pe suport de Al₂O₃ /260-262/, Fe₂O₃/Al₂O₃ /263-264/, Fe₂O₃ în amestec cu oxizi ai altor metale tranzitionale /265/, sau alcalino-pămîntoase /266/. Acești catalizatori prezintă o importanță practică pentru temperaturi de lucru de 350-400°C și viteze volumare mici sau medii (5000-20.000 h⁻¹).

Un catalizator foarte bun, din punct de vedere al rezistenței la variații termice, este Cr₂O₃. Față de alți catalizatori oxidici, și în mod deosebit față de cei pe bază de CuO, Co₃O₄ și MnO₂, își păstrează rezistența mecanică și o activitate constantă chiar la temperaturi de 600-650°C. În schimb permite lucrul numai la viteze volumare mici de 5000-7500 h⁻¹ /248, 268-270/.

Experimentări, dar fără rezultate deosebite, s-au efectuat pe un catalizator format din granule de semicoac, într-un reactor cu pat fluidizat /271/.

Interes, cel puțin teoretic, prezintă încercările de reducere a NO cu CO pe un catalizator lichid, pe baza unui complex acetic de Co(II). Deși catalizatorul are o bună activitate, reducerea NO nu se face pînă la N₂ ci doar pînă la N₂O /277/.

2.2.2.4. Reducerea NO_x cu hidrocarburi. Procedul de tratare catalitică a gazelor nitroase cu hidrocarburi, peste catalizatori platinici a fost descrisă pentru prima dată de Andersen și colaboratorii /273/. Pentru reducerea NO_x cu CH₄, etapele procesului au fost formulate astfel :



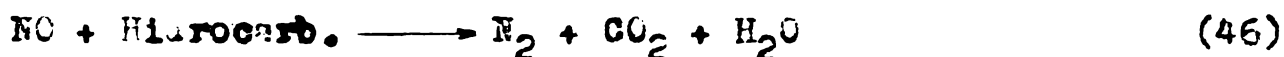
Reacția (43) de reducere a dioxidului de azot la monoxid, are loc foarte ușor prin adăugarea unui exces de hidrocarbură față de cantitatea stoechiometrică. Eliminarea completă a oxizilor de azot din gazele reziduale, conform reacției (45), este mult mai dificilă, decât simpla decolorare, fiind necesară, mai

întîi, consumarea completă a oxigenului (reacția 44); și în cazul eliminării totale a oxizilor de azot este necesară folosirea unui exces de hidrocarbură, față de oxigenul total din gaze. Condițiile de lucru pentru catalizatori sînt mult diferite. Astfel o serie de catalizatori adecvați pentru reacția de decolorare, sînt nesatisfăcători în reacția de reducere.

Pentru început s-a acordat o atenție mare catalizatorilor platinei, pe suport sau fără suport /274-279/. În lucrări mai recente se încearcă, tot mai mult, reducerea oxizilor de azot cu hidrocarburi, folosind catalizatori neplatinici, ca de exemplu: cromit de cupru activat cu zinc sau bariu /280/, $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /281/, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, sau oxizi ai altor metale tranziționale depuși pe Al_2O_3 /282,283/. Ca agenți de reducere se utilizează CH_4 (cel mai frecvent) sau amestecuri de hidrocarburi $\text{C}_1 - \text{C}_4$ (saturate și nesaturate), temperaturile de lucru fiind de $400-650^\circ\text{C}$.

Datele din literatura consultată, asupra reducerii oxizilor de azot cu hidrocarburi, permit desprinderea următoarelor concluzii :

1.- Indiferent de hidrocarbura folosită, reacția este :



Doar la temperaturi sub 300°C s-a observat formarea protoxidului de azot /241,284/. În cazul folosirii unui exces foarte mare de hidrocarbură, se poate forma și oxidul de carbon.

2.- Arderea hidrocarburii, datorită prezenței oxigenului, mărește mult temperatura în patul catalitic. Acest fapt favorizează viteza reacției de reducere și operarea reactorului în condiții adiabatică. În același timp însă, se pune problema stabilității termice a catalizatorului.

Temperatura ridicată a gazelor, la ieșirea lor din reactor, poate fi folosită avantajos, de exemplu, prin recuperarea energiei într-o turbină de expansiune și (sau) recuperarea căldurii într-un cazan de aburi.

3.- Creșterea numărului de atomi de carbon ai hidrocarburii scade temperatura de reacție, necesară pentru atingerea unui anumit grad de conversie. Sub acest aspect, gazul metan este cel mai dezavantajos, însă utilizarea lui industrială în instalațiile de reducere poate fi justificată prin costul său mai redus,

decît al celorlalte hidrocarburi, și prin posibilitatea de a opera instalația independent de celelalte unități de pe o platformă industrială /285, 286/.

4.- Gradul de nesaturare al hidrocarburii determină micșorarea temperaturii de reacție, necesară atingerii randamentului optim. Folosirea gazelor de faclă, cu un procent ridicat de alchene, ar spori eficiența procesului de reducere cu hidrocarburi /280/.

5.- La o serie de catalizatori apar fenomene pronunțate de dezactivare. Astfel, catalizatorul de platină, depus pe material ceramic, prezintă o scădere a activității specifice datorită sintetizării suportului și ocluziei metalului depus /275/.

Catalizatorul de cromit de cupru promolat cu bariu prezintă o dezactivare prin efecte combinate de adsorbție și oxidare /283/.

6.- Deși activitatea catalizatorilor platinici este foarte bună, față de cei neplatinici, utilizarea lor în practică este limitată, atît de prețul lor ridicat, cît, mai cu seamă, de faptul că sînt necesare temperaturi relativ mari (600-650°C) pentru preîncălzirea gazelor, în vederea desfășurării reacției. Or, avînd în vedere că reducerea oxizilor de azot cu hidrocarburi nu este selectivă, iar reacțiile sînt puternic exoterme - în special reacția de combustie /44/ - temperatura din patul catalitic poate atinge valori de 900-1000°C, ceea ce îngreunează, pe de o parte, desfășurarea procesului tehnologic, iar pe de altă parte produce dezactivarea și chiar distrugerea catalizatorului. De aceea, în cele mai multe cazuri, se preferă utilizarea catalizatorilor neplatinici, iar pentru a mări randamentele de conversie, procesul se operează în reactoare cu două trepte de reducere /157,287,288/.

2.2.2.5. Reducerea NO_x cu amestecuri de gaze reducătoare.

Problema reducerii oxizilor de azot cu amestecuri de gaze reducătoare, prezintă interes, în primul rînd, pentru denocivizarea gazelor de eșapament. Folosirea amestecului de gaze reducătoare pentru depoluarea gazelor reziduale de la fabricile de acid azotic, sau centralele termoelectrice a fost mai puțin studiată, în

primul rînd, din cauze lipsei unor surse sigure și suficiente de astfel de gaze. În industria acidului azotic, intră în discuție doar gazul de sinteză, singurul disponibil pe o platformă de fabricare a amoniacului și acidului azotic. Catalizatorii folosiți sînt atît metale platinice pe diferiți suportți, cît și oxizi ai metalelor tranziționale sau alcalino-pămîntoase, pe suport sau fără suport.

Astfel, pentru depoluarea de NO_x a gazelor de eșapament, s-au folosit ca și catalizatori platinici : $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /289-292/, $\text{Pt-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /293/ sau $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /294/. Drept catalizatori oxidici s-au utilizat : $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ /295-297/, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ /298/, $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /299/, $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /300/, sau un catalizator de tip spinelic, MgAl_2O_4 , activat cu V_2O_5 , K_2O_3 sau MoO_3 /301,302/. În toate cazurile, ca agent de reducere s-a utilizat un amestec de hidrogen și diverse hidrocarburi.

Pentru depoluarea gazelor de ardere de la centralele termoelectrice, agentul de reducere utilizat a fost un amestec, în care, componenta principală a fost amoniacul. Pe catalizatori platinici $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /303-305/ agentul de reducere a fost $\text{NH}_3 + \text{H}_2$, par pe $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /306/ reducerea s-a făcut cu un amestec format din amoniac și etanol în proporție de 30% față de amoniac. Utilizînd drept reducător un amestec de $\text{NH}_3 + \text{CO}$, s-au încercat catalizatorii Co/SiO_2 /307/ sau un zeolit tip Y, impregnat cu $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /308/. Înainte de operația de reducere a NO_x , gazele de ardere trebuie supuse unei purificări de particole solide (cenuri) pentru a nu dezactiva catalizatorul.

La reducerea oxizilor de azot din gazele reziduale din industria acidului azotic, ca amestec reducător se utilizează $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4$, în proporții variabile, cercetările ținînd cont, în acest caz, de compoziția amestecului existent pe platforma industrială, beneficiară a cercetării. Se utilizează atît catalizatori platinici, cît și cei neplatinici. Rezultate bune s-au obținut cu următorii catalizatori : $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /309,310/, $\text{MgO-CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /311/, oxizi de cobalt sau nichel pe suport de alumina /312/, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ în raport echimolecular /313/, sau un amestec, în diferite proporții, de oxizi de Fe, Ni și Cu /314/.

În funcție de compoziția și diluția amestecului reducător, precum și în funcție de natura catalizatorului, reducerea oxizi-

lor de azot se poate realiza în următoarele condițiuni : viteze volumare $5.000-20.000 \text{ h}^{-1}$, temperaturi de lucru de $400-600^\circ\text{C}$, obținându-se, în general, randamente de 75-90%, iar reducerea făcându-se în două trepte /313,315/.

2.3. Observații și discuții asupra procedeeilor prezentate.

Analizând procedeele de eliminare a oxizilor de azot din gaze reziduale, prezentate mai sus, se pot face unele aprecieri asupra eficacității, economicității și oportunității aplicării practice a unora din aceste procedee.

Alegerea unuia sau altuia din procedee - ținând cont și de necesitățile și posibilitățile locale ale platformei industriale - trebuie făcută astfel, ca în final, să fie atins scopul principal, acela de depoluare a atmosferei înconjurătoare, prin micșorarea emisiei de noxe, sub limita admisă de normele sanitare.

Procedeele de recuperare și valorificare a oxizilor de azot (prin absorbție sau adsorbție), deși duc la producții suplimentare de diferiți produși, nu rezolvă efectiv purificarea gazelor evacuate. Conținutul minim de oxizi de azot din aceste gaze, chiar în cazul utilizării celor mai eficiente metode de absorbție sau adsorbție, este de 0,04-0,02% vol. de NO_x . În afară de acest fapt, în condițiile actuale, când capacitățile de producție industrială a acizului azotic sînt tot mai mari, procedeele de absorbție sau adsorbție ale oxizilor de azot reziduali devin foarte costisitoare. Ele necesită instalații de mare gabarit, de multe ori în linii tehnologice duble - pentru asigurarea continuității procesului - ceea ce reclamă cheltuieli de investiție și exploatare mari și puțin eficiente.

Reducerea termică a oxizilor de azot se poate aplica numai în cazul gazelor de ardere, injectându-se agentul reducător într-un loc - pe traseul acestor gaze - unde ele mai au o temperatură suficientă pentru a avea loc reacția de reducere. O reîncălzire ulterioară a gazelor este total neeconomică.

Utilizarea metodelor de descompunere catalitică a oxizilor

de azot reziduali, este limitată din cauza condițiilor tehnologice. Pentru obținerea unor randamente bune este nevoie fie de temperaturi ridicate, fie de presiuni înalte. În același timp, din cauza vitezelor de reacție relativ reduse, este nevoie de spații de reacție de mari dimensiuni.

Judecând după amploarea pe care a luat-o, pe plan mondial, aplicarea industrială a procedeelor de reducere catalitică a oxizilor de azot reziduali, se pot trage concluzii favorabile asupra eficienței acestor procedee. Aplicarea lor a început în SUA, în anul 1957, iar din 1963 ele se aplică tot mai intens și în Europa /18/.

Procesele de reducere catalitică a oxizilor de azot, pot fi împărțite în două mari grupe, și anume :

- procese ce au loc, la temperaturi de inițiere a reacției scăzute, 150-300°C (în cazul reducerii cu H₂, CO sau NH₃), și
- procese ce au loc, la temperaturi de inițiere a reacției ridicate, 400-600°C (în cazul reducerii cu metan sau amestecuri de hidrocarburi).

Pentru asigurarea unui înalt grad de reducere, la început s-au utilizat catalizatori pe bază de metale platinice (Pt, Pd, Rh). În ultimul timp, tendința generală este de a înlocui acești catalizatori cu alții mai ieftini, fără a diminua, în mare măsură, randamentul de reducere.

O problemă de mare importanță, în elaborarea tehnologiei de reducere catalitică a oxizilor de azot, o constituie prezența oxigenului în gazele reziduale. Exceptând procesul, de reducere cu NH₃, care decurge selectiv, fără participarea oxigenului în reacția cu gazul reducător, în celelalte procese de reducere oxigenul reacționează cu gazul reducător, ceea ce duce la o creștere a temperaturii în patul catalitic. Astfel, pentru fiecare procent de oxigen, intrat în reacție, temperatura în stratul de catalizator, crește cu 130-160°C. În acest fel, în cazul unor temperaturi inițiale de reacție de 350-400°C, conținutul de oxigen, în amestecul reactant, nu trebuie să depășească 3%, pentru a nu supraîncălzi catalizatorul peste 800°C. La această temperatură, catalizatorii, indiferent de natura lor, încep să se dezactiveze. Acest fapt este foarte important, în special pentru

cazul reducerii oxizilor de azot din gazele reziduale, de la instalațiile ce funcționează la presiunea atmosferică, și în care, concentrația oxigenului ajunge la 5-7%. Într-o astfel de situație reducerea trebuie făcută fie în două trepte, cu răcirea intermediară a gazelor, fie prin reintroducerea, în circuit, a unei părți din gazele purificate, cu scopul micșorării conținutului de oxigen.

Deoarece reducerea oxizilor de azot cu H_2 , CO sau NH_3 se face la temperaturi relativ joase, s-ar putea trage concluzia că aceste procedee sînt și cele mai utilizate. În realitate însă, sînt și alte considerente care limitează aplicarea industrială a acestor procedee.

Utilizarea hidrogenului ca și gaz reducător este neeconomică prin costul său. Se poate aplica, industrial, reducerea oxizilor de azot cu hidrogen, doar în cazul cînd în gazele reziduale conținutul de oxigen este, relativ, mic (pe cît posibil sub 3%) și pe platforma industrială respectivă există suficiente cantități de hidrogen, fără posibilități de a fi folosit în alte scopuri.

Reducerea oxizilor de azot cu CO, deși se poate face prin folosirea directă a gazului de sinteză din industria amoniacului, iar temperatura de inițiere a reacției poate fi coborîtă chiar pînă la $250^{\circ}C$, acest procedeu nu este aplicat pe scară largă în industrie. Aceasta se datorește faptului că prezența oxigenului în gazele reziduale, diminuează gradul de reducere a oxizilor de azot cu oxidul de carbon. De aci au apărut și preocupările de a găsi noi tehnologii sau catalizatori selectivi, care să permită desfășurarea reacției și în prezența oxigenului, dar care încă nu și-au găsit aplicabilitate practică.

Folosirea amoniacului ca agent reducător, prezintă o serie de avantaje remarcabile : temperatura de lucru scăzută ($200-280^{\circ}C$), iar reacția are loc numai cu oxizi de azot, fără a reacționa cu oxigenul din gazele reziduale. Dezavantajul procedeu-ului constă în faptul că amoniacul este un gaz deficitar, iar catalizatorii utilizați (și care asigură randamente bune), sînt foarte scumpi : Pt, Pd sau oxizi de V, Mo, W. Reținerrea aplicării pe scară largă a acestui procedeu nu se datorește însă, atît de mult, dezavantajelor de mai sus, cît în special, inconvenientele-

lor ridicate de formarea, în reaktor, a azotiților și azotaților de amoniu. Aceștia, pe de o parte se depun pe catalizator deactivându-l, iar pe de altă parte, prezintă pericolul exploziei. De asemenea, așa cum s-a mai arătat, un alt inconvenient constă în faptul că nu s-a găsit încă un catalizator, care să poată fi utilizat un timp îndelungat, fără a se deactiva și distruge.

În fine, procesul de reducere a oxizilor de azot cu hidrocarburi, deși are loc la temperaturi ridicate (peste 400°C), se pare că are cea mai largă utilizare industrială. Aceasta se datorește, în primul rând, faptului că agentul de reducere poate fi nu numai metanul, care este mai ieftin decât amoniacul, dar și diferite amestecuri de hidrocarburi, inclusiv gazul de faclă, care nu au o utilizare în alte procese tehnologice. Posibilitatea utilizării unor amestecuri de hidrocarburi, care pot constitui rezidii de fabricație, duce deja la o primă, și foarte importantă, scădere a costurilor de exploatare. De asemenea găsirea modalităților de recuperare a căldurii rezultate din reacție, și în primul rând pentru preîncălzirea gazelor înainte de reaktor, mărește foarte mult economicitatea procesului. În sfârșit, preocupările tot mai intense de înlocuire a catalizatorilor platinici cu catalizatori neplatinici, mult mai ieftini, fac ca procedeul de reducere a oxizilor de azot cu hidrocarburi, să fie tot mai competitiv.

Desigur, este cazul să subliniem aici faptul, că în industria azotului, există preocupări pe plan mondial, precum și la noi în țară, de a optimiza procesele tehnologice prin modificarea regimurilor de lucru, sau a instalațiilor de absorbție, astfel ca, de la bun început, gazele reziduale să conțină cantități minime de oxizi de azot. Există deja multe instalații în funcțiune, la care gazele reziduale conțin doar 300-500 ppm din oxizii de azot. Dar sînt și instalații mai vechi, care poluează, încă, puțin atmosfera (gazele reziduale conținînd 2000-3000 ppm oxizi de azot), și a căror înlocuire imediată ar fi neeconomică.

În ceea ce privește industria termo-energetică, aici nu se poate vorbi de o optimizare a procesului tehnologic cu scopul, expres, al reducerii emisiei de oxizi de azot din gazele de ardere. Această reducere se poate face numai prin coborîrea tem-

peraturilor de lucru din instalațiile respective, dar, implicit, aceasta scade mult și randamentele termice și energetice, ceea ce, din punct de vedere economic, este inacceptabil.

Astfel, problemei de evoluție a atmosferei de oxizi de azot, prin diferite procedee trebuie să i se acorde, și în continuare, o atenție deosebită, cu scopul protejării și păstrării mediului ambiant.

De altfel, pe plan mondial, acestor preocupări li se dă o mare importanță, de unde și numărul ridicat de comunicări și, mai ales, de brevete înregistrate. Orică realizare în acest domeniu, este un bun câștigat pentru apărarea sistemului ecologic natural.

P A R T E A II

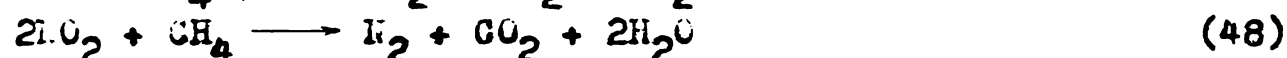
Capitolul 3.

INSTALAȚII EXPERIMENTALE

3.1. Instalații pentru reducerea catalitică a FO_x .

În funcție de cerințele și condițiile beneficiarilor cercetărilor (C.I. Pîrgu-Mureș și C.I.Ch. Piatra-Neamț), în experimentările privind elaborarea unei tehnologii de reducere catalitică a oxizilor de azot din gazele reziduale de la fabricarea acidului azotic, drept agenți de reducere s-au utilizat : gazul metan, hidrogenul, respectiv un amestec de gaze reducătoare format din CO - în cea mai mare proporție - CH_4 și H_2 (fracția oxicarbonică provenită de la fabricarea amoniacului).

Componentele reductibile din gazele nitroase reziduale sînt: NO, NO_2 și O_2 . Reacțiile ce au loc între acestea și gazele reducătoare (CH_4 , CO și H_2) sînt următoarele :



La reducerea oxizilor de azot cu H_2 , în funcție de natura catalizatorului și condițiile de lucru, mai pot avea loc și următoarele reacții :



De asemenea, la reducerea cu hidrogen, se mai pot forma, în anumite condiții și în cantități foarte mici, N_2O , respectiv NH_2OH , prezența cărora însă nu influențează, într-o măsură sensibilă, rezultatele experimentărilor.

Din reacțiile prezentate mai sus, se poate observa că, exceptând reacțiile (47) și (49) care au loc la volum constant și reacția (48) care are loc cu creșterea volumului, toate celelalte reacții se desfășoară cu micșorarea volumului. Dacă, printr-o metodă oarecare, se elimină apa din sistem, pentru toate reacțiile în care se formează apa, micșorarea volumului este și mai accentuată, inclusiv și reacțiile (47-49) se vor desfășura cu micșorarea volumului total. Pe baza acestor considerente a fost concepută o primă variantă a instalației experimentale de laborator.

3.1.1. Instalație de laborator cu funcționare discontinuă.

3.1.1.1. Descrierea instalației și a principalelor componente. Instalația (fig.6) funcționează în sistem închis, prin recircularea, cu o viteză constantă, a amestecului reactant peste masa catalitică, cu ajutorul unei pompe, legată în circuit.

Instalația se compune din următoarele părți principale :

- 1.- Recipient cilindric pentru prepararea amestecului reactant.
- 2.- Indicator optic pentru observarea circulației gazului.
- 3.- Pompa de recirculație (debitul pompei fiind de $400 \text{ cm}^3/\text{min}$).
- 4.- Manometru cu diocilftalat.
- 5.- Reactor catalitic.
- 6.- Vas cilindric, conținând clorură de calciu pentru reținerea apei formate în reacție.
- 7.- Vas intermediar pentru introducerea azotului.
- 8.- Vas intermediar pentru introducerea gazului reducător.
- 9.- Volumul util al întregii instalații este de aproximativ 1020 cm^3 .

Încălzirea reactorului se face într-un cuptor electric tubular. Reglarea și înregistrarea temperaturii se realizează automat, cu ajutorul unei instalații electrice anexe. Măsurarea temperaturii de reacție se execută directă în patul catalitic, cu un termocuplu fier-constantan.

Prepararea oxizilor de azot se face într-o instalație anexă, prin reacția dintre acid sulfuric și un azotit alcalin.

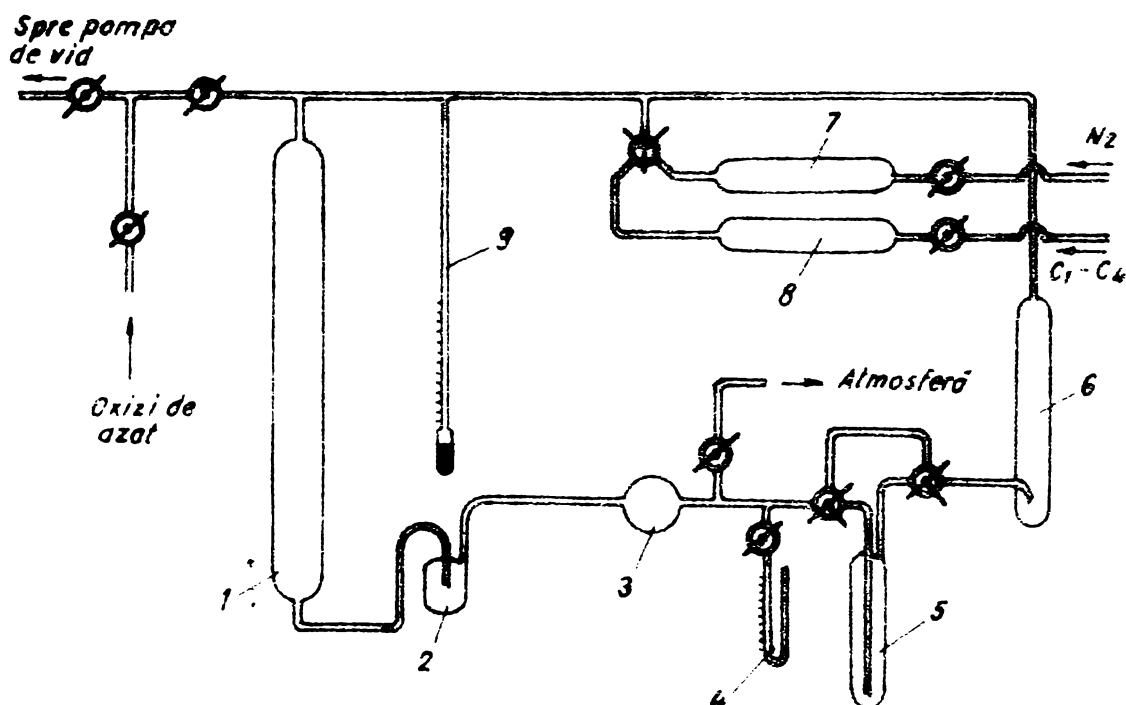


Fig.6.- Schema instalației de laborator.

Instalația (Fig.7) este formată dintr-un ^{VLS}sferio (de 500 cm³), în care se introduce o soluție saturată de azotit alcalin, și o pîlnie picurătoare, în care se introduce acidul sulfuric. Instalația funcționează pe principiul aparatului Kipp. Menținerea presiunii constante în instalație se face prin reglarea înălțimii "h".

Reactorul catalitic (fig.8) este format din două tuburi concentrice. Amestecul reactant intră în reactor prin tubul exterior (1), preîncălzindu-se pînă la temperatura de inițiere a reacției. Apoi, prin partea inferioară, trece în tubul interior (2), traversînd catalizatorul care este așezat pe frita (4). Temperatura în patul catalitic este măsurată prin intermediul unui termocuplu introdus în teaca (3).

Întreaga instalație experimentală, cu excepție pompei de recirculare, este construită din sticlă termo-rezistentă. Legăturile între componentele instalației sînt realizate, în majo-

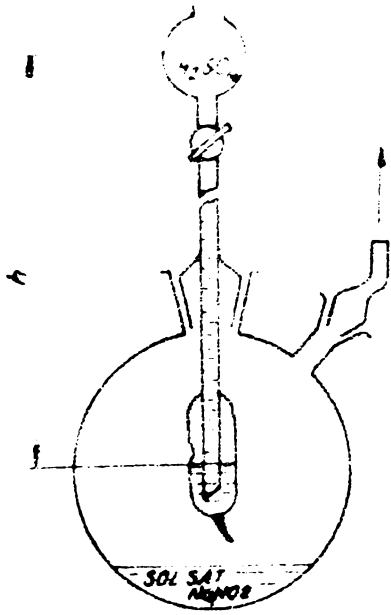


Fig.7. Schema instalației pentru prepararea oxizilor de azot.

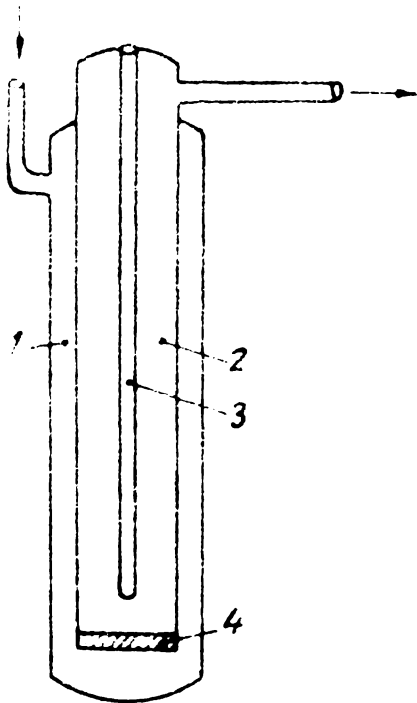


Fig.8. Schema reactorului catalitic.

ritatea lor, director prin sudură. Acolo unde acest lucru nu s-a putut realiza, legerea s-a făcut cu ajutorul tuburilor din PVC.

3.1.1.2. Modul de lucru al instalației experimentale. Înainte de fiecare experimentare, prin întreaga instalație se vehiculează azotul (cca. 10 minute), pentru spălarea instalației, și care rămâne apoi în instalație ca și gaz diluant al amestecului reactant. În experimentări s-a utilizat azot cu un conținut de 3-3,5% oxigen. Acest lucru a permis să se lucreze, întotdeauna, cu un amestec gazos identic, ca și compoziție chimică, cu cel industrial.

După operațiunea de spălare și umplere a instalației cu azot, cu ajutorul unei pompe de vid se crează un vacuum în instalație de 10-15 mm.col.Hg. Se introduce apoi oxizii de azot în recipientul (1), în cantitatea necesară experimentării. Prin intermediul vasului (8) se adaugă gazul reducător, într-un raport, față de oxizii de azot, dinsinte stabilit. Egalarea presiunii cu cea atmosferică se face adăugându-se azot prin intermediul vasului (7). În acest mod se realizează dozarea reactanților, la varierea presiunii în sistem. Presiunea este urmărită cu ajutorul manometrelor (9) și (4).

După introducerea, în instalație, a amestecului reactant, acesta se omogenizează prin recircularea lui cu ajutorul pompei (3). Recircularea se face pe traseul (1) - (2) - (3) - (6) - (1), eliminându-se astfel, din circuit, reactorul (5). După omogenizare, gazele se circulă pe fluxul (1) - (2) - (3) - (5) - (6) - (1), care include și reactorul (5). Oustă introdus reactorul în circuit, începe reacția. Prin adsorbția apei rezultate în reacție, cu ajutorul clorurei de calciu din vasul (6), se produce micșorarea volumului total al gazelor, respectiv scade presiunea în sistem. Citirea, pe manometrul (4), la intervale egale de timp, a scăderii presiunii, permite urmărirea desfășurării și terminării reacției. Astfel, rezultatele experimentărilor pot fi redată sugestiv pe un grafic $\Delta P = f(t)$, trasându-se câte o curbă pentru temperaturi și rapoarte NO_x/gas reducător diferite.

Având în vedere că debitul pompei de recirculare este de $400 \text{ cm}^3/\text{min}$, iar instalația are un volum util de aprox. 1.020 cm^3 , întreaga cantitate de gaze este recirculată, practic total, în

2,5 minute.

Manipularea, ușoară și rapidă a instalației descrise, a permis efectuarea unui număr suficient de determinări într-un timp relativ scurt. Utilizând oclorure de calciu (dar același lucru s-ar fi întâmplat și cu alți adsorbenți), pentru reținerea apei formate în reacție, ea adsorbe și o cantitate infimă de oxizi de azot, mai ales spre sfârșitul ciclului de experimentări, cînd este deja umectată, rezultatele obținute au o valoare relativă, dar suficientă pentru compararea activității diferitelor sisteme și compoziții de catalizatori. Astfel instalația s-a dovedit foarte utilă, în special la începutul experimentărilor, în vederea preselecției unui mare număr de catalizatori și reținerii acelor cu o activitate, potențial, bună.

Pentru obținerea unor rezultate precise și reproductibile, în testarea catalizatorilor, s-au operat, în continuare, unele modificări la instalație, pornind de la alte considerente și fenomene ce au loc în desfășurarea reacțiilor de reducere a oxizilor de azot.

3.1.1.3. Varianta modificată a instalației. Reacțiile chimice ce au loc în timpul reducerii oxizilor de azot (47-57), prezentate anterior, în totalitatea lor - așa cum se va vedea mai departe, în capitolul 4 - sînt exoterme. Ca urmare a acestui fapt, în timpul desfășurării reacțiilor, în stratul de catalizator, are loc o creștere a temperaturii, față de temperatura inițială și care, înainte de începerea experimentărilor este aceeași cu cea din cup-tor (în exteriorul reactorului).

Existența acestui efect termic permite, ca măsurîndu-se diferența dintre temperatura din stratul catalitic și cea din cup-tor și raportîndu-o la timp să se poată urmări desfășurarea reacției, pe parcursul unei experimentări.

Pentru a putea efectua asemenea măsurători, s-au făcut o serie de modificări la prima variantă a instalației. Astfel, cup-torul inițial a fost înlocuit cu altul (fig.9), prevăzut cu o serpentină tubulară metalică, prin care circulă apa de răcire în scopul preluării căldurii degajate din reactor în timpul reacției.

Printr-o reglare a debitului de apă de răcire, cît și a

tensiunii (stabilizate) de alimentare a cuptorului, se poate menține în cuptor, o temperatură în limite foarte restrinse ($\pm 1^{\circ}\text{C}$).

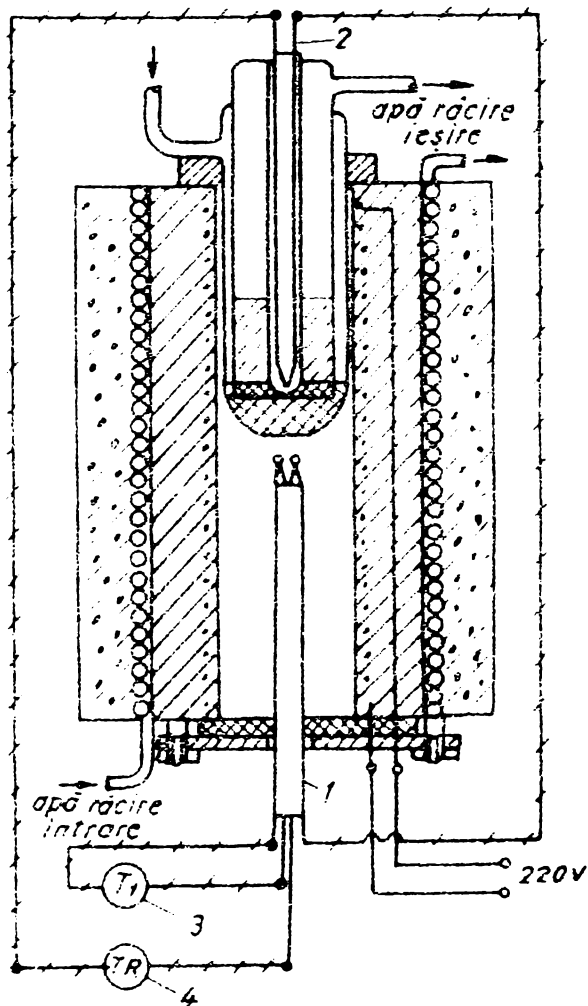


Fig.9. Schema cuptorului.

După cum se vede din figură, în cuptor a fost introdus un termocuplu dublu (1). Unul din termocupluri a fost legat la un indicator de temperatură (3), tip MR 192, și indică temperatura din cuptor, iar celălalt a fost legat cu termocuplul (2) montat în reactor, obținându-se astfel un termocuplu diferențial, care a permis măsurarea diferenței dintre temperatura din reactor și cea din cuptor, fiind înregistrată cu ajutorul unui potenționetru cu compensare (4), tip MKV cu două scale și douăsprezece puncte înregistratoare. Această diferență de temperatură (Δt) raportată la intervalul de timp $\Delta \theta$ în care se obține Δt_{\max} și corelarea acestui raport $\Delta t / \Delta \theta$ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) cu temperatura de preîncălzire a reactivilor, respectiv cu raportul NO_x / reducător și transpunând-

du-se pe grafie această corelare, a permis să se stabilească în ce condiții reacția se desfășoară mai rapid sau mai lent. (Datele concrete vor fi prezentate în capitolul 4).

În figura 10 se prezintă schema instalației modificate, din care se mai observă că vasul cu clorura de calciu a fost eliminat

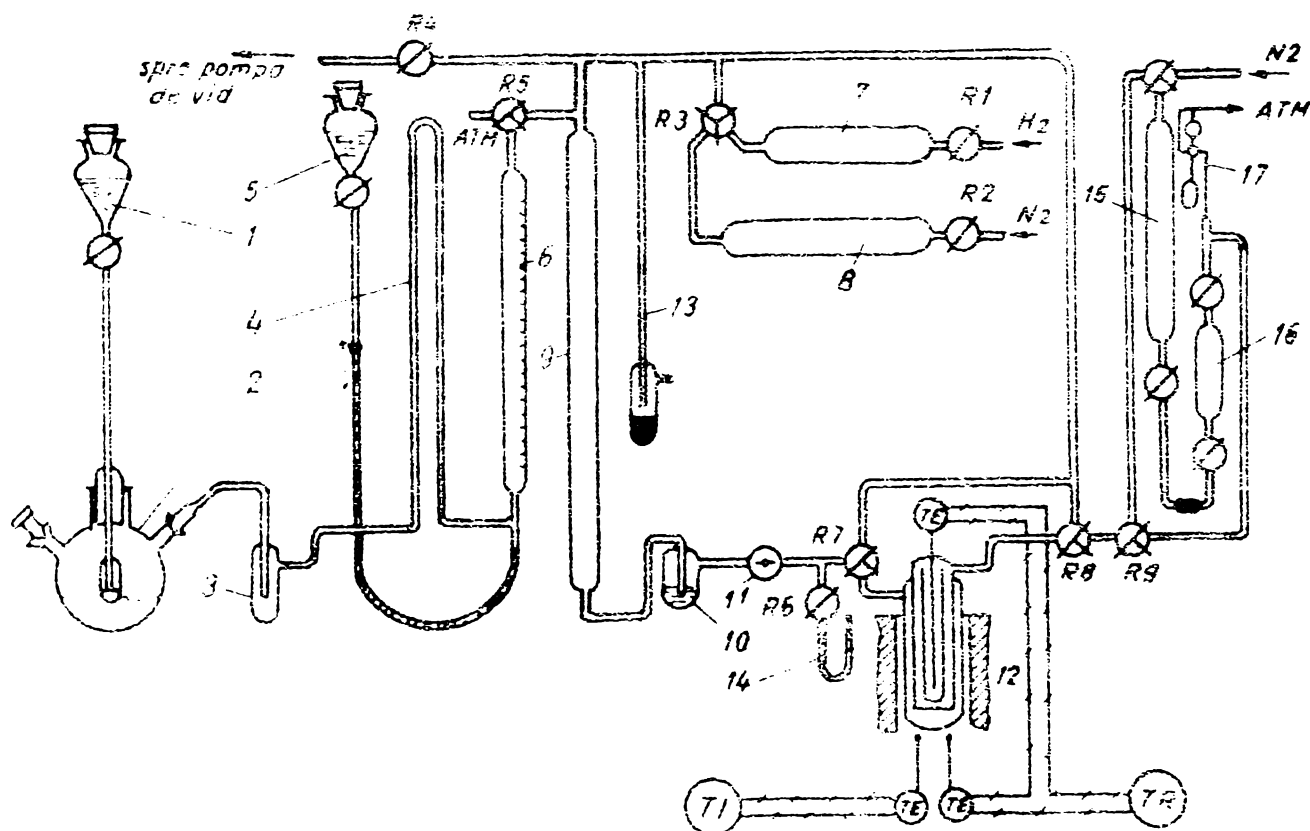


Fig.10. Schema instalației modificate.

din instalație. Instalația prin manipularea robinetului (R8), poate lucra fie în circuit închis, ca în cazul primei variante a instalației, fie să permită trecerea gazelor spre robinetul (R9), care leagă de instalație un sistem de vase calibrate (15) și (16), pentru preluarea probelor în vederea dozării NO_x nere-
duși, respectiv a NH_3 care, în anumite condiții se formează la reducerea oxidizilor de azot cu hidrogenul. De aci amestecul gazos este eliminat în atmosferă.

În cazul funcționării instalației în varianta circuitului "închis", vehicularea amestecului reactant prin reactor nu se mai face cu pompa (11), ci cu ajutorul azotului, prin manipularea adecvată a robinetelor (R2, R3, R7, R8 și R9). Pentru a obține rezultate exacte și reproductibile, debitul azotului la toate

experimentările s-a menținut constant, fiind măsurat cu reometrul (17). Prin oprirea circulației gazului, după un timp determinant experimental ca suficient și menținut același pentru toate determinările, vasele calibrate (15 și 16), conținând amestecul gazos trecut prin reactor, se izolează prin robinetele proprii, de restul instalației. Vasul (16) se scoate din instalație și se trece la o altă instalație (ce va fi descrisă la capitolul privind metodele de analiză), în vederea dozării NO_x . Gazul din vasul (15), cu ajutorul azotului (prin manipularea robinetului R10) se trece, prin barbotare, printr-o soluție de acid sulfuric, în vederea reținerii amoniacului și dozării lui ulterioare.

În ceea ce privește apa ce se formează în timpul reacției de reducere, aceasta nu a deranjat și nici nu a influențat rezultatele experimentale, deoarece concentrația ei în amestecul gazos, datorită cantităților foarte mici de reactanți, a fost întotdeauna sub concentrația de condensare, considerată pentru temperatura mediului ambiant (din laborator), și care a fost menținută la $20-25^\circ\text{C}$. În această situație, temperatura celor mai reci părți ale instalației nu a coborât sub temperatura mediului.

Umplerea instalației cu amestecul gazos și dozarea reactanților s-a efectuat în același mod și aceleași condiții ca și pentru instalația din prima variantă.

3.1.2. Instalație de laborator cu funcționare continuă.

Instalațiile de laborator cu funcționare discontinuă, prezentate mai înainte, s-au dovedit suficient de bune pentru preselecția și testarea finală a catalizatorilor. Cu aceste instalații s-au putut stabili și anumite condiții tehnologice ale procesului de reducere catalitică a oxizilor de azot. De altfel pe baza datelor obținute cu aceste instalații a fost proiectată și instalația pilot care a funcționat, în condiții foarte bune, pe platforma Combinatului de Îngrășăminte Chimice de la Tîrgu-Mureș.

Reducerea catalitică a oxizilor de azot cu hidrogen, a impus o situație deosebită de cercetare. La C.I.Ch. Tîrgu-Mureș, nu există o sursă suficientă de hidrogen pentru experimentări în instalația pilot. În această situație, pentru determinarea, cât mai precisă a condițiilor tehnologice de lucru, a randamentelor

de reducere a oxizilor de azot și a duratei de lucru a catalizatorului, a devenit necesar să se realizeze o instalație de laborator cu regim continuu de funcționare.

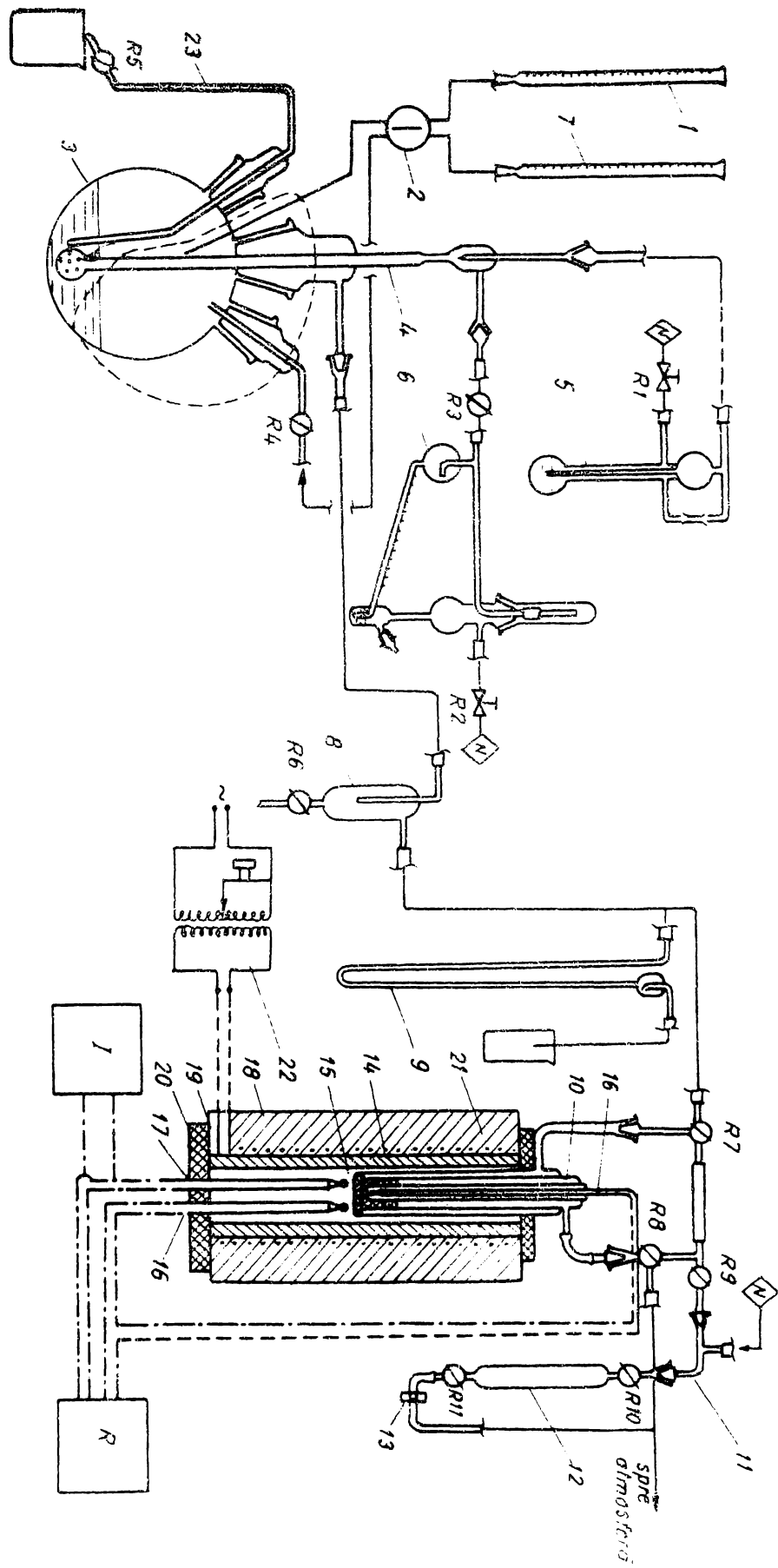
Cea mai importantă parte a unei astfel de instalații o constituie cea de preparare și introducere continuă a oxizilor de azot în amestecul reactant, într-o cantitate constantă, impusă de condițiile și scopul urmărit.

Pentru a obține rezultate cât mai reale și reproductibile, instalația realizată a fost de dimensiuni mai mari decât primele două instalații, putându-se astfel opera cu debite de gaz și cantități de catalizator mult mărite.

3.1.2.1. Descrierea instalației și a principalelor componente. În figura 11 este prezentată schema generală a instalației de laborator cu regim de funcționare continuu. Trebuie remarcat că principiul de reglare, supraveghere și înregistrare a temperaturii din cuptor, a rămas același ca și în cazul celei de a doua variante a instalației cu funcționarea discontinuă. Spre deosebire de această variantă a fost schimbat cuptorul, cu un alt cuptor de dimensiuni mai mari, în interior avînd, în locul tubului ceramic, un tub-bloc de aluminiu (cu pereți groși de 6 cm), pentru a micșora astfel, cât mai mult, inerția termică a acestuia.

Instalația se compune din următoarele părți principale :

- 1.- Biuretă pentru soluție de NaNO_2 .
- 2.- Pompă peristaltică.
- 3.- Balon cu 4 orificii, de 1000 ml, pentru prepararea oxizilor de azot.
- 4.- Ejector cu cap distribuitor.
- 5.- Reometru pentru azot.
- 6.- Reometru pentru hidrogen.
- 7.- Biuretă pentru soluție de H_2SO_4 .
- 8.- Separator de picături.
- 9.- Manometrul diferențial cu dioctilftalat.
- 10.- Reactor.
- 11.- Fieșă de legătură.
- 12.- Vas calibrat pentru preluat probe.
- 13.- Clemă.
- 14.- Strat de catalizator.



- H - Butelie cu hidrogen.
- I - Indicator de temperatură.
- R - Inregistrator de temperatură.

3.1.2.2. Modul de funcționare a instalației. Componenta de bază a instalației este balonul cu 4 orificii în care se prepară oxidul de azot, dintr-o soluție de acid sulfuric și de azotit de sodiu.

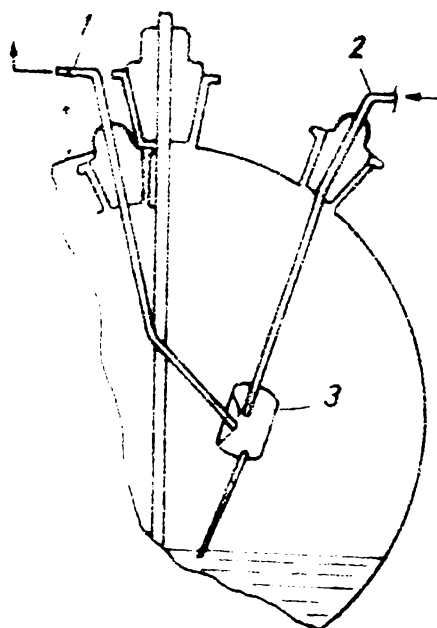


Fig.12. Schema parțială a balonului pentru prepararea oxidului de azot.

Așa cum se vede din fig.12, care reprezintă o schemă parțială a balonului cu accesoriile sale principale, prin tubul (1) se introduce soluția de azotit de sodiu, prin tubul (2), sudat de o pilnie sferică (3), se introduce soluția de acid sulfuric. Capetele celor două tuburi se întâlnesc în interiorul pilniei. Reactanții, transportați de una și aceeași pompă peristaltică, ajung în același timp, în picioare, la capătul tuburilor (1) respectiv (2), reacționează, degajându-se oxidul de azot în spațiul balonului. Acest mod de a face să reacționeze reactanții, permite să se obțină oxidul de azot la concentrații constante ale reactanților, spre deosebire de cazul primelor instalații descrise, când reacția dintre soluțiile de acid sulfuric și azotit de so-

diu a avut loc în masa soluției de azotit de sodiu, aceasta din urmă diluându-se continuu. Pentru a menține în interiorul balonului un volum relativ constant, soluția colectată în balon este permanent scosă din acesta prin sifonul (2-3), așa cum se vede în schema din fig.11.

Prin reglarea debitelor reactanților și alegerea unei concentrații convenabile a soluției de azotit de sodiu, se poate asigura un debit dorit de oxizi de azot, pe tot parcursul experimentării. În ceea ce privește concentrația soluției de acid sulfuric, aceasta se menține constantă și anume de 68-69%, deoarece solubilitatea oxidului de azot într-o astfel de soluție de acid sulfuric, este minimă /316/.

Experimentările demarează prin încălzirea cuptorului până la o temperatură prestabilită, după care începe producerea oxizilor de azot. Imediat, în continuare, se deschide butelia cu azot, acesta cu un debit controlat, prin intermediul tubului (4), pătrunde în balonul cu oxizii de azot, antrenându-i spre reactor. După oca 10-15 minute, în interiorul balonului se realizează un amestec omogen de azot-oxizi de azot cu un conținut de NO_x impus.

După aceste operațiuni se deschide și butelia cu hidrogen. Hidrogenul trece, tot prin intermediul tubului (4), în balonul pentru prepararea oxizilor de azot, realizându-se astfel amestecul reactant. Debitul de hidrogen se fixează în funcție de raportul NO_x/H_2 necesar. După trecerea amestecului gazos prin reactor, unde are loc reacția, acesta trece în atmosferă.

Controlul desfășurării reacției se face prin urmărirea continuă a temperaturilor din cuptor și reactor. Pentru stabilirea randamentelor de reducere a oxizilor de azot, la diferite intervale dinainte stabilite, se prelevează probe de gaz pentru dozarea NO_x , atât înainte cât și după trecerea gazului prin reactor.

3.1.3. Instalația pilot.

Instalația pilot a fost proiectată de un colectiv de la Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică, București, pe baza datelor obținute în laboratoarele de la Centrul de Chimie din Timișoara. Construcția și echiparea instalației cu aparatura de automatizare și control s-au realizat la Combinatul de Îngrășăminte Chimice din Pîrgu-Mureș.

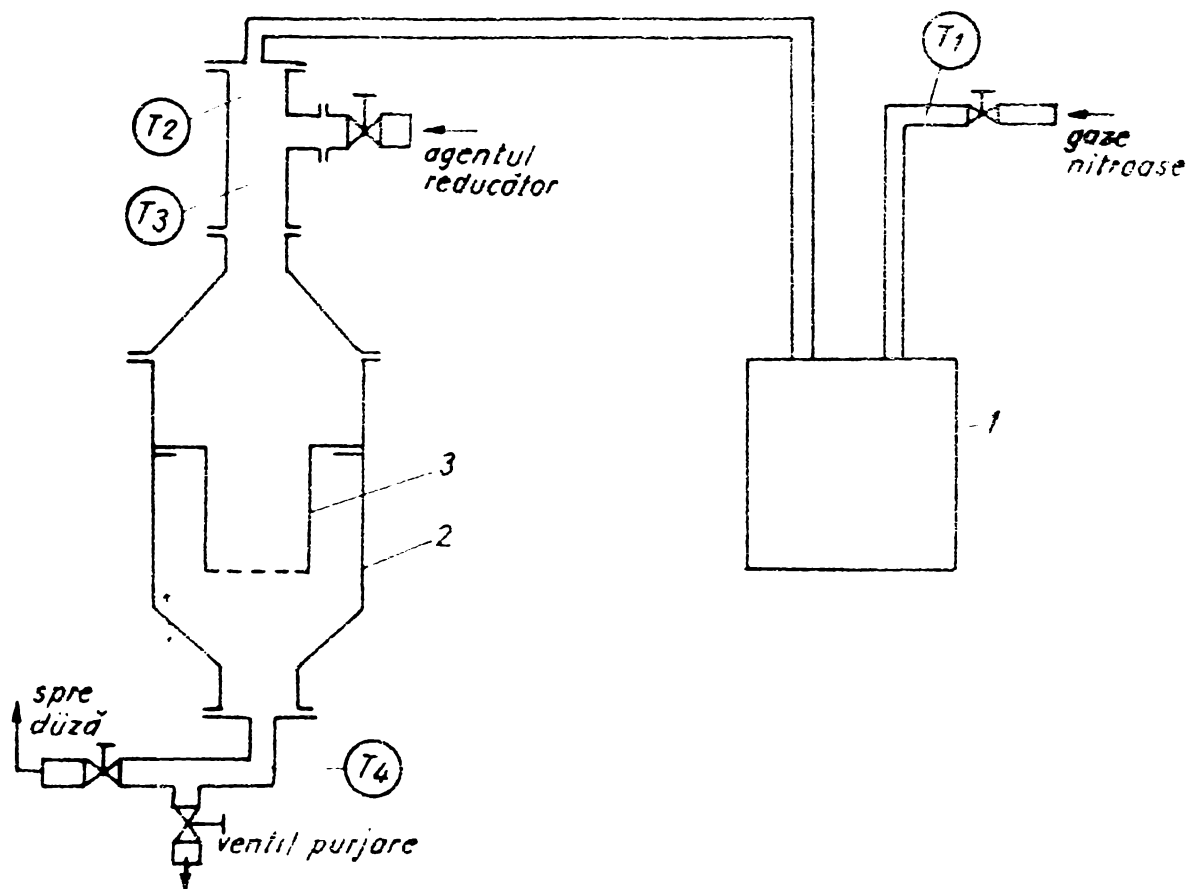


Fig.13. Schema generală a instalației pilot.

În fig.13 este prezentată schema generală a instalației pilot, compusă dintr-un încălzitor pentru gazele nitroase (1) și un reactor catalitic (2), prevăzut în interior cu un coș (3), pentru suportarea catalizatorului. Etichetele T_1 , T_2 , T_3 și T_4 localizează punctele de măsurare a temperaturilor: înainte de încălzirea gazelor nitroase (T_1), după încălzirea lor (T_2), după amestecarea gazelor nitroase cu agentul reducător (T_3) și la ieșirea gazelor din reactor (T_4).

Încălzitorul pentru gazele nitroase fi constituie, de fapt, un schimbător de căldură cu serpentină (din oțel V24), încălzită direct cu flacăra de gaz metan, totul fiind închis într-o zidărie din cărămidă refractară, acoperită, în exterior, cu tablă de fier.

Reactorul, a cărui schemă cu principalele dimensiuni constructive este redată în fig.14, a fost construit din tablă de

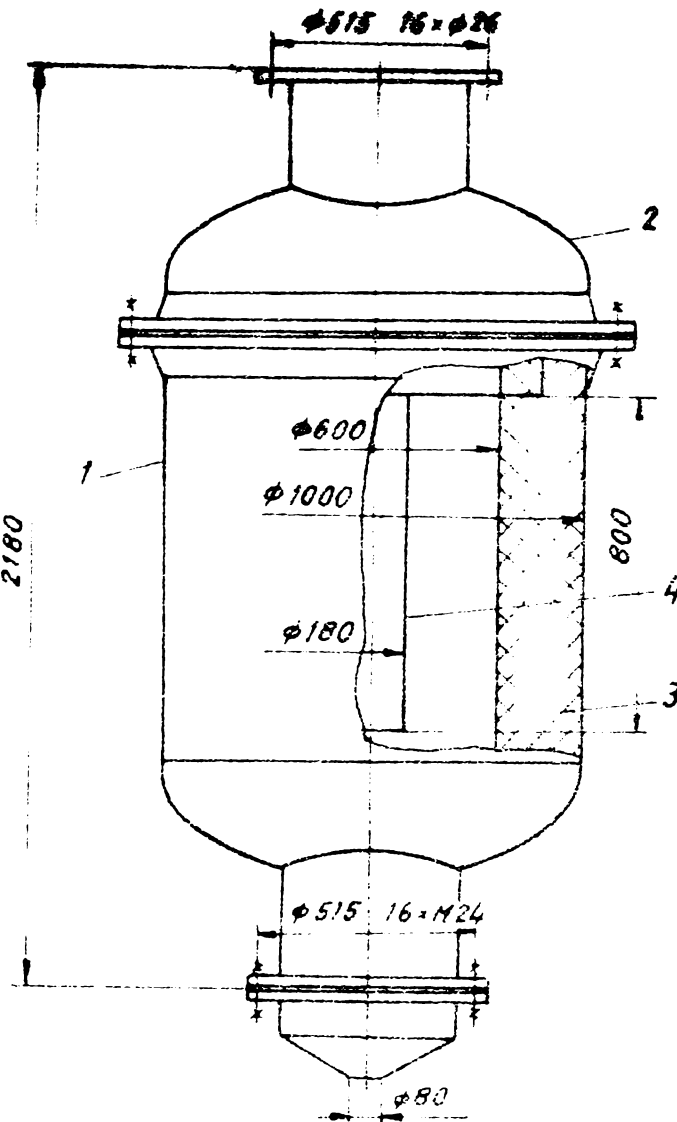


Fig.14. Schema reactorului.

oțel (OLC 60) de 8 mm grosime. Fărțile componente ale reactorului sînt : corpul reactorului (1), capacul (2), ambele fiind căptușite cu cărămidă refractară antiacidă (3). Coșul pentru catalizator (4) este un recipient cilindric prevăzut, la partea superioară cu o flanșă de susținere și avînd un fund plat găurit (dimensiunea găurilor ϕ 5 mm). Coșul este confecționat din tablă de oțel inoxidabil (V2A), avînd grosimea de 6 mm.

Pentru a urmări influența vitezei liniare a gazelor nitroase, atît asupra randamentelor de conversie, dar, în special, asupra posibilităților de evacuare a căldurii din stratul catalitic, s-au construit patru coșuri de diferite dimensiuni și a-

name :

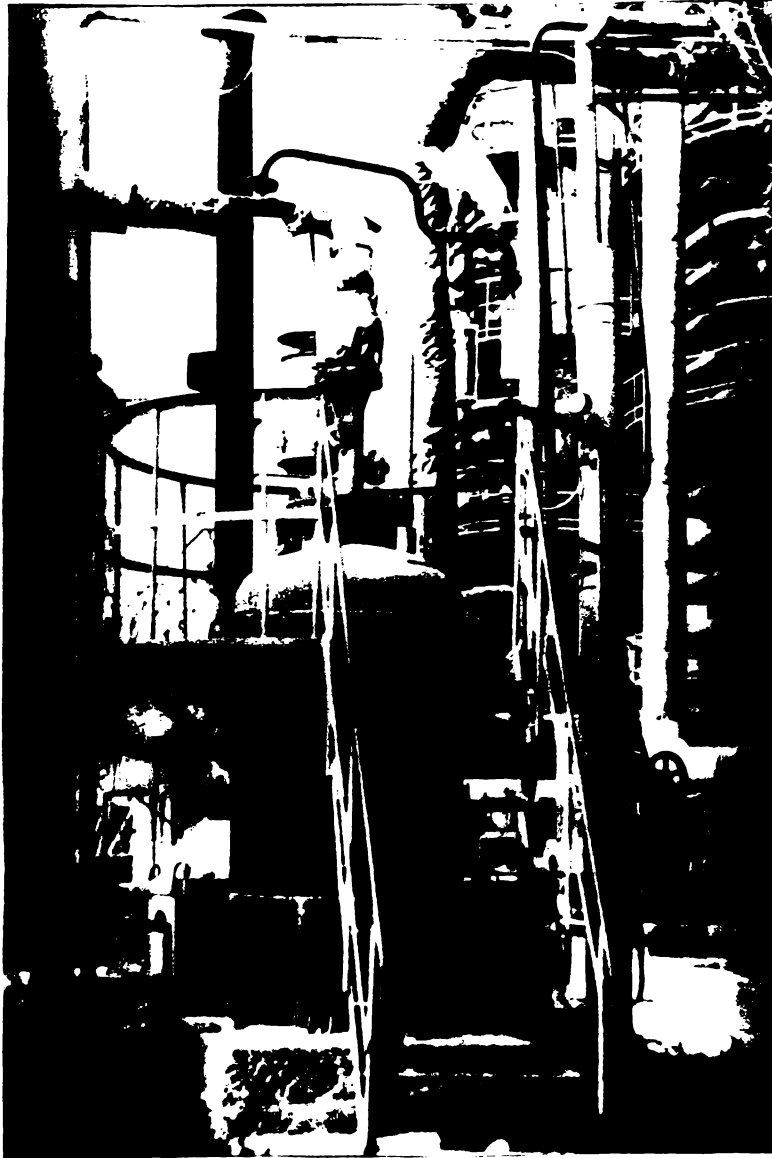


Fig.15. Vedere generală a instalației pilot.

- I.- $h = 800 \text{ mm}$, $d = 180 \text{ mm}$
- II.- $h = 400 \text{ mm}$, $d = 250 \text{ mm}$
- III.- $h = 200 \text{ mm}$, $d = 360 \text{ mm}$
- IV.- $d = 100 \text{ mm}$, $d = 500 \text{ mm}$

Dimensiunile de mai sus au fost astfel alese, încît volumul interior al fiecărei coș să fie același și suficient pentru o cantitate de 100 kg de catalizator.

Conducta de aducere a gazelor nitroase de la încălzitor la reactor, cît și partea superioară a reactorului, unde are loc amestecarea gazelor nitroase cu agentul reducător, sînt din oțel inoxidabil și sînt izolate cu vată de sticlă.

În fig.15 este prezentată vederea generală a instalației pilot, în prim-plan fiind reactorul prevăzut cu o platformă de deservire.

Debitul gazelor nitroase se măsoară cu un debitmetru cu diafragmă, iar cel al gazului reducător cu un rotametrul. Măsurarea temperaturilor se face cu termocuple fier-constantan, iar înregistrarea lor se face cu un potenționmetru.

Presiunea de lucru din instalația pilot este cea a gazelor la ieșirea din coloanele de absorbție și anume de 2,5 at. Reactorul a fost proiectat pentru prelucrarea unui debit maxim de $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de gaze nitroase.

3.2. Instalație de laborator pentru reducerea termică a NO_x .

S-a precizat, în cadrul capitolului 2, că reducerea termică a NO_x , ca procedeu de depoluare a gazelor reziduale cu conținut de oxizi de azot, este rentabil, din punct de vedere economic, numai în cadrul centralelor termo-electrice și în special a celor cu generator magneto-hidrodinamic, care prezintă posibilități ca pe traseul gazelor de ardere fierbinti (min. 800°C), să se introducă agentul reductor. În alte cazuri, cînd este necesară o preîncălzire, pînă la cel puțin 800°C , a unei mari cantități de gaze, procedeu devine total nerentabil.

Pentru determinarea condițiilor de reducere termică a oxizilor de azot, a fost proiectat și executat, la Centrul de Chimie din Timișoara /317/, un cuptor electric pentru încălzirea gazelor, a cărui schemă de principiu este prezentată în figura 16.

Ca și componente principale cuptorul are un tub din oțel inoxidabil (V2A), lung de 1000 mm și cu diametrul interior de 30 mm (1), care constituie reactorul propriu-zis. Tubul este înfășurat cu trei rezistențe de încălzire, fiecare avînd puterea de 450 W. Peste rezistențele tubului central, începînd din partea superioară a acestuia, sînt înfășurate trei tuburi (2), tot din oțel inoxidabil, de \varnothing 6 mm care, în partea inferioară a cuptorului, la rîndul lor, sînt înfășurate cu câte o rezistență (3), fiecare avînd o putere de 1400 W. Lungimea totală a fiecărui tub de \varnothing 6 mm, este de 12 m. Tuburile subțiri fac legătură etanșă cu

reactorul la partea inferioară a acestuia. Rezistențele sînt din fire de kenthal, de \varnothing 0,6 mm, respectiv de \varnothing 1,0 mm. Cup-

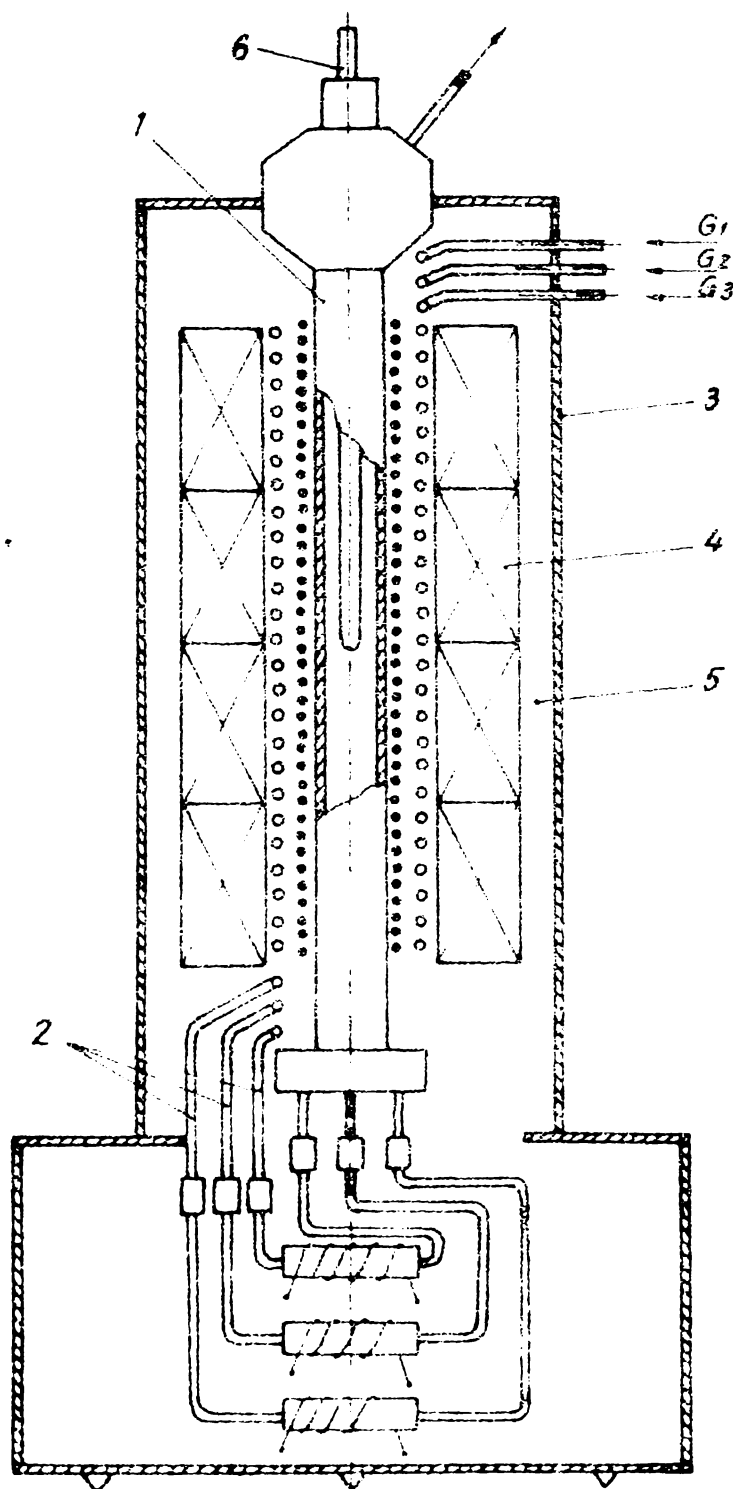


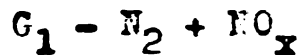
Fig. 16. Instalație de laborator pt. reducerea termică a NO_x .

torul, în exterior, are o mantă metalică (4), care protejează izolația din interior, formată din blocuri refractare (5) și spărturi de șamotă (6).

În interiorul reactorului s-au introdus inele ceramice tip Rashig, care au ca scop să omogenizeze amestecul reactant și în

aceiași timp joacă și rol de masă termică pentru menținerea temperaturii. Reactorul este prevăzut cu un termocuplu Pt - PtRh (7). În reactor temperatura poate atinge 1100°C.

Gazele, în cantitățile necesare, se introduc pe la partea superioară a cuptorului, în tuburile de ϕ 6 mm, prin :



$G_2 - CO_2 + \text{ser}$ (necesar asigurării, în amestecul gazos a unei cantități de 0,5% O_2).

$G_3 -$ agentul reducător (CH_4 , respectiv NH_3).

Gazele, în traseul lor, se preîncălzesc mai întâi de la rezistențele de încălzire a reactorului, apoi de la rezistențele aflate în partea inferioară a cuptorului, intrînd în final în reactor, unde are loc încălzirea la temperatura programată, olt și reacția de reducere. Precizia de menținere a temperaturii programate este de $\pm 10^\circ C$.

A fost aleasă varianta amestecării reactanților în reactor și nu înainte de încălzire, pentru a evita eventualele reacții între NO_x , CH_4 (sau NH_3) și O_2 , catalizate și de pereții tuburilor de preîncălzire, care fiind relativ lungi (12 m), ar asigura suficient timp de contact între reactanți și pereții acestor tuburi.

De menționat este faptul că fiecare din rezistențele de încălzire (3) poate fi conectată, la rețeaua electrică, în mod independent. În condiții experimentale, rezistența tubului de admisie a agentului reducător, (G_3), nu se conectează, pentru a evita o eventuală supraîncălzire a agentului reducător și declanșarea reacției de descompunere a acestuia, posibil și catalizată de pereții tubului, mai cu seamă că urmărirea temperaturilor pe traseul gazelor, practic este imposibilă.

Din reactor gazele ies pe la partea superioară a acestuia, de unde pot fi prelevate și probele pentru analiză.

Întreaga instalație mai este prevăzută, ca utilaj anexă, cu două modale de forță de tip MTKFLS 1, fabricate la întreprinderea "Electrotehnica" București, și care conțin tiristoarele de putere și circuitele aferente. Instalația mai are un programator de temperatură și un amplificator de comandă, de fabricație indigenă. Instalația electrică se conectează la rețeaua de 380 V.

Ca surse pentru gazele utilizate s-au folosit : butelii

(pentru N_2 , CO_2 , ser, NH_3), rețeaua proprie de laborator (pentru CH_4), iar pentru prepararea și uzarea, în cantități necesare, a oxizilor de azot, s-a utilizat dispozitivul de la instalația pentru reducerea catalitică cu funcționare în regim continuu.

3.3. Instalații pentru recuperarea și valorificarea NO_x .

S-a specificat, la sfârșitul capitolului 2, că aplicarea practică a unor procedee de absorbție sau adsorbție a oxizilor de azot din gazele reziduale, în vederea depoluării lor, nu duc la rezultate, care să asigure o depoluare corespunzătoare unor norme sanitare exigente, decât cu prețul utilizării unor instalații de gabarite foarte mari și a unor condiții tehnologice extreme. Totuși, dacă se are în vedere că în unele gaze reziduale, concentrația oxizilor de azot atinge valori ridicate, recuperarea lor, cel puțin ca o etapă intermediară a depoluării, și apoi valorificarea lor sub o formă oarecare, poate să devină rentabilă.

În cazul gazelor provenite dintr-o centrală cu generator MHD, sau dintr-o instalație de sinteză organică (ex. caprolactamă), concentrația oxizilor de azot poate atinge valori foarte mari, situându-se în limite de 5.000-20.000 ppm /318-323/. Pentru centrala cu generator MHD, care se preconizează să se construiască la noi în țară, se estimează /41/ că în gazele de ardere, concentrația oxizilor de azot va atinge valori de 6.000 ppm. La un debit de 390.000 - 400.000 m^3/h de gaze de ardere, cât va produce această centrală, cantitatea de oxizi de azot emiși în atmosferă, va depăși 100 t/an. În această situație recuperarea și valorificarea oxizilor de azot poate să constituie un mijloc convenabil de reducere a cheltuielilor de exploatare a unei astfel de centrale.

Cercetările ce au fost făcute în vederea valorificării oxizilor de azot, au vizat tocmai aceste gaze. În acest sens s-au efectuat experimentări privind absorbția alicalină, respectiv adsorbția pe turbă, a oxizilor de azot.

3.3.1. Instalația de laborator pentru absorbția NO_x .

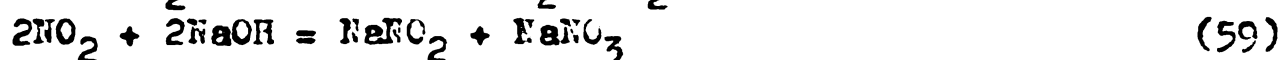
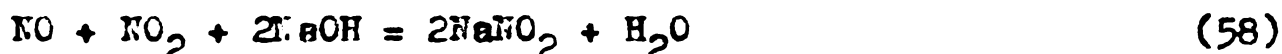
În cadrul cercetărilor efectuate s-au experimentat două pro-

procedee de absorbție a oxizilor de azot și anume : absorbția NO_x într-o soluție aposă de K_2CO_3 , KOH și K_2SO_4 , respectiv, absorbția NO_x , la temperaturi de $350-500^\circ\text{C}$, într-o soluție de NaOH .

În condiții reale, gazele de ardere de la centrala cu generator MHD conțin săruri de potasiu, provenite din K_2CO_3 , introduc ca agent de ionizare, și anume : K_2O (în cantitate preponderentă), K_2SO_4 (format datorită prezenței sulfurii din combustibil), precum și unele cantități foarte mici de K_2CO_3 . Înainte de purificarea gazelor de aceste săruri, conținutul lor total, în gaze, este de cea. 18 g/Nm^3 .

Experimentarea în laborator a primului procedeu, amintit mai înainte, s-a făcut avînd în vedere un singur fapt și anume: în cazul în care, în final, s-ar constata că singurul procedeu eficient și economic de eliminare a sărurilor de potasiu din gazele evacuate, ar fi cel de spălare, în scrubere, a acestor gaze cu apă, să se urmărească dacă sînt posibilități și condiții pentru eliminarea, simultană, și a NO_x sub formă de azotiți sau azotați de potasiu.

Experimentarea celui de al doilea procedeu a fost sugerată de faptul că, în situația contactării oxizilor de azot cu soluții de hidroxid de sodiu, are loc formarea unui amestec de azotit și azotat de sodiu, conform reacțiilor :



În funcție de gradul de oxidare a NO la NO_2 , respectiv în funcție de cantitățile de NO și NO_2 pe care le conțin gazele, la absorbție se obțin amestecuri de azotat și azotit, în proporții corespunzătoare. Prin reglarea gradului de oxidare a NO la NO_2 se poate varia și raportul dintre acești doi compuși.

Oxidarea oxidului de azot la dioxid de azot are loc conform reacției :



Reacția este reversibilă. La 25°C echilibrul este, practic, complet deplasat spre dreapta. La 150°C începe disocierea NO_2 în NO și O_2 , iar la 620°C disocierea este completă.

Prin experimentarea unui procedeu de absorbție a oxizilor de azot, la temperaturi ridicate, s-a urmărit totuși obținerea

unui amestec de azotit și azotat de sodiu, în care raportul între azotit și azotat să fie preponderent, în favoarea primului, produs auxiliar foarte important în industria chimică pentru diazotări și care este mult mai scump decât azotatul de sodiu.

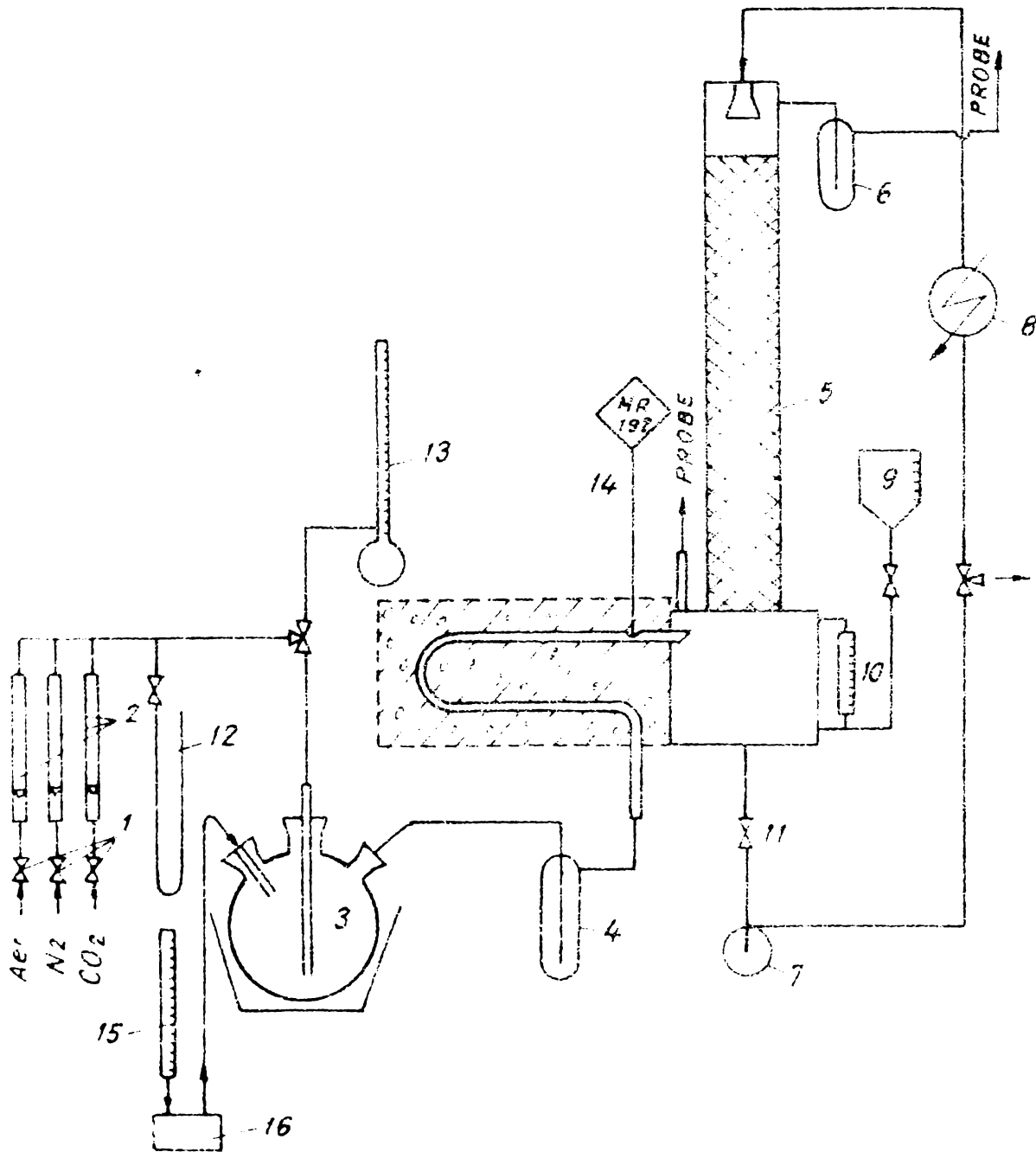


Fig.17. Schema generală a instalației de absorbție.

Pentru experimentarea celor două procedee s-a folosit aceeași instalație, modificându-se doar condițiile de lucru. Schema generală a instalației de laborator este redată în figura 17.

Sursele de gaze au fost : pentru aer, o suflantă de laborator, pentru azot și dioxid de carbon, butelii, iar pentru oxizii de azot același dispozitiv de la instalația pentru reducerea

catalitică cu funcționare continuă.

Debitul de aer, azot și dioxid de carbon se reglează cu ajutorul unor robinete cu ac (1) și se măsoară cu rotametrele (2). Amestecul de gaze intră în aparatul de preparare a oxizilor de azot (3), de unde antrenază oxizii de azot formați, apoi trece prin separatorul de picături (4) bucla de încălzire (17) plasată într-un cuptor (18) și intră la baza coloanei de absorbție (5). La vârful coloanei, gazele trec prin separatorul (6), care permite observarea regimului normal sau înneecat al coloanei, după care este evacuat în atmosferă. Lichidul de stropire este recirculat cu pompa centrifugă (7), prin intermediul răcitorului (8).

Umplerea blazului coloanei, cu lichid de absorbție, se face din vasul de măsură (9), nivelul lichidului din blaz observându-se la sticla de nivel (10). Debitul de stropire se reglează cu robinetul (11).

Presiunea gazului, înainte de colană, se măsoară cu manometrul (12), iar verificarea debitelor parțiale și a celui total, se poate face cu ajutorul debitometrului cu peliculă (13).

Temperatura gazului înainte de intrarea în colană se determină cu un termocuplu fier-constantan (14), legat la un regulator tip MR 192 (AEM).

Sistemul de încălzire a gazelor, constă dintr-un tub inox (V2A), având $\phi = 10$ mm și $L = 400$ mm, sudat de blazul coloanei, îndoit în formă de U, pe care s-a înfășurat sîrmă de kanthal, izolată cu mărgelile ceramice. Totul a fost izolat cu praf de șamotă, apoi azbest și o îmbrăcăminte de tablă. Sîrma de kanthal disponibilă a avut $\phi = 0,5$ mm, pentru care se permite o temperatură maximă de lucru de 1100°C , la o putere specifică $q_{sp} = 31$ W/cm². Pentru temperatura în centrul fluxului gazos s-a ales valoarea maximă de 600°C . Reglarea și controlul puterii cuptorului s-a realizat prin intercalarea unei autotransformator ATR-18 și a unui ampermetru în circuitul de alimentare. Teaca termocuplului a fost sudată în interiorul buclei de încălzire, la 15 mm depărtare de intrarea în blazul coloanei.

Pompa centrifugă (7) de recirculare, asigură un debit maxim de 51,8 l/h la o înălțime de 1,5 m. Debitul de stropire se reglează cu ventilul (11) și se determină prin scăderea, raportată la timp, a nivelului de lichid în blaz (10), începînd din momentul pornirii pompei, pînă la atingerea unui nivel constant.

Materialul de construcție al coloanei este un tub de inox (V2A), în lungime de 1300 mm. și un diametru interior de 30 mm. Umplutura este din inele Rashig de sticlă cu dimensiunile $7 \times 15 \times 0,5$ mm. Pentru a evita spargerea inelelor Rashig, în zona de fierbere la contactul gazelor fierbinți cu soluția absorbantă rece, la baza umpluturii de sticlă s-a introdus un strat de 10 cm înălțime, format din spirale de sîrmă inox de dimensiuni 5×5 mm, diametrul sîrmei fiind $\varnothing = 1,5$ mm.

3.3.2. Instalația de laborator pentru adsorbția NO_x .

În studiul bibliografic al prezentei lucrări s-a arătat că procedeele de adsorbție a oxizilor de azot, în scopul purificării unor gaze reziduale, sînt cele mai ineficiente, exceptînd, poate, adsorbția pe site moleculare, căreia, în ultimul timp, i se acordă o atenție mărită. În afară de acest fapt, adsorbția este doar o față a unui proces de valorificare a oxizilor de azot, urmarea fiind o desorbție, captarea și abia apoi valorificarea, într-un mod oarecare, a oxizilor desorbiți. Prin urmare o astfel de tehnologie, pe lîngă că nu este de o mare eficiență, este și foarte costisitoare.

În această situație, experimentarea unui procedeu de adsorbție a oxizilor de azot, nu a fost dictată de vreo posibilitate reală de a obține o depoluare avansată a unor gaze nitroase reziduale, ci de o cerință insistentă a beneficiarului contractului privind depoluarea gazelor de ardere de la centrala cu generator MHL, de a găsi o soluție de recuperare și valorificare a oxizilor de azot și pe o "cale uscată".

S-a optat pentru un procedeu de adsorbție a oxizilor de azot pe turbă, înibitată cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, recomandată, de altfel cu insistență, și de unele lucrări de specialitate /97,98/. Odată cu depoluarea gazelor reziduale, într-o măsură mai mică sau mai mare, se obține și un îngrășămint chimic ce conține $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, puținii se ajunge la un conținut total de azot legat de 8%. În același timp, produsul este foarte bun amendament pentru solurile acide.

Avînd în vedere că în gazele reziduale de la centrala cu generator MHL, la evacuare, există încă și cantități însemnate de săruri de potasiu, care se rețin pe turbă, stratul adsorbant jucînd și un rol de filtru, valoarea produsului rezultat ca îngrăș-

sămint, poate crește și mai mult.

Pentru experimentări de adsorbție a fost utilizată aceeași instalație ca la adsorbția oxizilor de azot, în care însă coloana de adsorbție a fost înlocuită cu o coloană de adsorbție, schematic prezentată în figura 18.

Din figură se observă că, constructiv coloana are forma unui refrigerent, tubul interior (1) constituind coloana propriu-zisă în care se introduce adsorbantul (2), iar mantaua exterioară (3) servește pentru circulația apei termostate. În partea su-

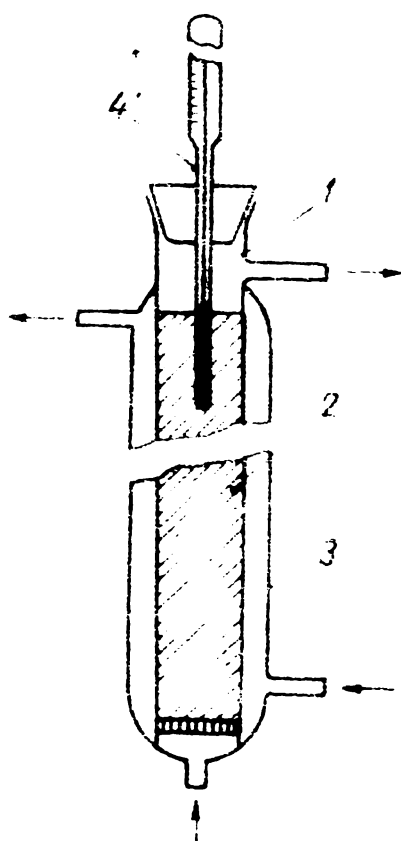


Fig.18, Schema coloanei de adsorbție.

perioară a coloanei este montat un termometru cu tijă (4), care pătrunde în stratul adsorbant.

lungimea tubului interior a fost de 1,3 m, iar diametrul interior 50 mm.

Circulația gazelor nitroase s-a făcut de jos în sus, în partea superioară a coloanei făcându-se și recoltarea probelor pentru analiză. Circulația apei termostate s-a făcut în același sens cu a gazelor.

Așa cum se va vedea la prezentarea datelor experimentale,

aceasi coloană a fost folosită și pentru controlul stabilității, la diferite temperaturi, a produsului obținut în coloană și preconizat a fi folosit ca îngrășămint chimic.

J

Capitolul 4.

CERCETĂRI EXPERIMENTALE CU PRIVIRE LA REDUCEREA CATALI- TICA A OXIZILOR DE AZOT.

Din studiul bibliografic, prezentat în capitolul 2, rezultă că, în cazul reducerii catalitice a oxizilor de azot (indiferent de agentul de reducere utilizat), cele mai bune rezultate, din punct de vedere al randamentelor de conversie, se obțin cu catalizatori pe bază de metale platinice, în special platină și paladiu, depuse pe diverse oxizi, cu precădere, oxizi cu proprietăți refractare (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , etc.). Utilizarea catalizatorilor platinici prezintă însă, inconvenientul unor costuri ridicate de exploatare.

Scopul principal al cercetărilor efectuate, a fost acela de a stabili condițiile optime de realizare a unui proces de reducere, folosind doar catalizatori neplatinici.

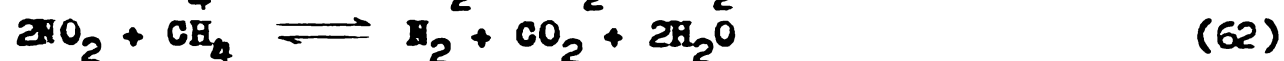
Ca și gaze reducătoare, așa cum s-a mai arătat s-au utilizat : metanul, un amestec gazos conținând CO , CH_4 și H_2 (oxidul de carbon fiind preponderent) și hidrogenul.

4.1. Considerații termo- dinamice.

Gazele nitroase, supuse procesului de purificare, conțin :

- oxizi de azot,
- oxigen,
- vapori de apă (la saturație pentru temperatura și presiunea ambiantă),
- azot.

În acest caz, în procesul de depoluare a acestor gaze, în funcție de agentul de reducere, au loc următoarele reacții :

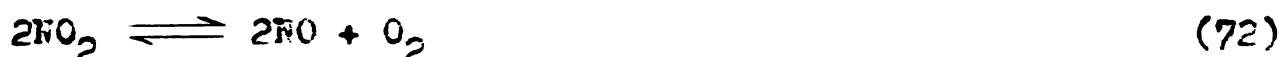




Datorită mării reactivității a hidrogenului, în cazul reducerii NO_x cu H_2 , în anumite condiții, pot avea loc și următoarele reacții :



În toate cazurile, indiferent de agentul de reducere utilizat, are loc și reacția :



Pentru determinarea naturii efectului termic ce însoțește aceste reacții, a sensului de desfășurare a lor, precum și a condițiilor de echilibru, au fost calculate, pentru diferite temperaturi, funcțiile termodinamice H_T^0 și G_T^0 , precum și $\lg K_p$. Calculul acestora s-a făcut cu ajutorul relațiilor /324/ :

$$\Delta H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dt \quad (73)$$

$$\Delta C_p + \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \quad (74)$$

$$G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (75)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dt \quad (76)$$

$$\lg K_p = - \frac{\Delta G_T^0}{RT} \quad (77)$$

Valorile astfel calculate, pentru ΔH_T^0 , ΔG_T^0 și $\lg K_p$ sînt prezentate în tabelele VIII, IX, X, XI și XII. Valorile pentru ΔH_T^0 și ΔG_T^0 sînt exprimate în KJ pentru un mol de NO_2 , NO respectiv O_2 .

Tabela VIII

T, K	F-otia termod.	Reducerea NO _x cu CH ₄		
		Nr. reacției		
		61	62	63
0	1	2	3	4
298	ΔH_T°	- 291,372	- 435,634	- 402,114
	ΔG_T°	- 287,295	- 453,001	- 400,962
	lg K _p	50,282	79,283	70,175
400	ΔH_T°	- 291,163	- 434,534	- 401,234
	ΔG_T°	- 285,904	- 459,140	- 400,773
	lg K _p	37,278	59,866	52,256
500	ΔH_T°	- 291,024	- 433,853	- 400,878
	ΔG_T°	- 284,605	- 465,341	- 400,689
	lg K _p	29,687	48,540	41,796
700	ΔH_T°	- 290,815	- 433,308	- 400,543
	ΔG_T°	- 282,112	- 478,120	- 400,731
	lg K _p	21,019	35,623	29,570

Tabela IX

T, K	F-otia termod.	Reducerea NO _x cu CO		
		Nr. reacției		
		64	65	66
0	1	2	3	4
298	ΔH_T°	- 373,873	- 600,636	- 566,739
	ΔG_T°	- 344,292	- 566,980	- 514,951
	lg K _p	60,257	99,233	90,125
400	ΔH_T°	- 347,418	- 601,055	- 567,745
	ΔG_T°	- 384,068	- 555,468	- 497,101
	lg K _p	43,550	72,426	64,816

0	1	2	3	4
500	ΔH_T^0	- 344,627	- 601,055	- 568,080
	ΔG_T^0	- 323,928	- 543,987	- 467,478
	$\lg K_p$	33,789	56,743	43,763
700	ΔH_T^0	- 374,460	- 600,510	- 567,745
	ΔG_T^0	- 303,691	- 521,770	- 443,888
	$\lg K_p$	22,627	38,839	33,073

Tabela X

T, K	F-oția termod.	Reducerea NO _x cu H ₂ , cu formare de N ₂		
		Nr. reacției		
		67	68	69
0	1	2	3	4
298	ΔH_T^0	- 332,677	- 522,308	- 484,347
	ΔG_T^0	- 315,770	- 523,861	- 457,866
	$\lg K_p$	55,265	89,930	80,135
400	ΔH_T^0	- 334,768	- 531,916	- 492,031
	ΔG_T^0	- 303,930	- 512,328	- 423,623
	$\lg K_p$	39,530	66,801	56,539
500	ΔH_T^0	- 335,359	- 530,269	- 491,935
	ΔG_T^0	- 271,989	- 499,892	- 372,813
	$\lg K_p$	28,371	52,144	38,888
700	ΔH_T^0	- 336,989	- 511,293	- 495,019
	ΔG_T^0	- 141,936	- 439,204	- 111,634
	$\lg K_p$	10,575	32,724	8,317

Tabela XI

T, K	F-ctia termod.	Reducerea NO_x cu H_2 , cu formare de NH_3	
		Nr. reacției	
		70	71
C	1	2	3
298	ΔH_T^0	- 378,935	- 588,566
	ΔG_T^0	- 333,264	- 530,541
	$\lg K_p$	58,327	92,854
400	ΔH_T^0	- 383,204	- 580,356
	ΔG_T^0	- 268,523	- 471,488
	$\lg K_p$	34,231	61,476
500	ΔH_T^0	- 385,605	- 580,528
	ΔG_T^0	- 169,820	- 339,607
	$\lg K_p$	17,714	35,424
700	ΔH_T^0	- 411,022	- 564,418
	ΔG_T^0	+ 339,406	+ 294,527
	$\lg K_p$	-25,288	-21,944

Tabela XII

F-ctii termod.	Reacția : $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ (72)				
	Temperatura, K				
	298	400	500	600	700
ΔH_T^0	52,542	48,589	51,063	51,905	52,379
ΔG_T^0	30,440	18,796	13,144	5,828	-1,650
$\lg K_p$	-5,327	-2,450	-1,371	0-0,506	+0,123

Din datele tabelate se observă că la presiunea normală și temperaturi între 298 și 700 K, exceptând reacția 72 (tabela XII), care este endotermă, toate celelalte reacții sînt exoterme și posibile din punct de vedere termodinamic. Valorile entalpiilor

libere normale, ΔG_T^0 , atestă că, în condițiile date, echilibrele reacțiilor 61-69 sînt, practic, total deplasate spre dreapta.

În ceea ce privește reacțiile 70 și 71, de reducere a NO_x cu H_2 , cu formarea de NH_3 ca produs final de reacție, din valorile entalpiilor libere se observă că, în condițiile standard,

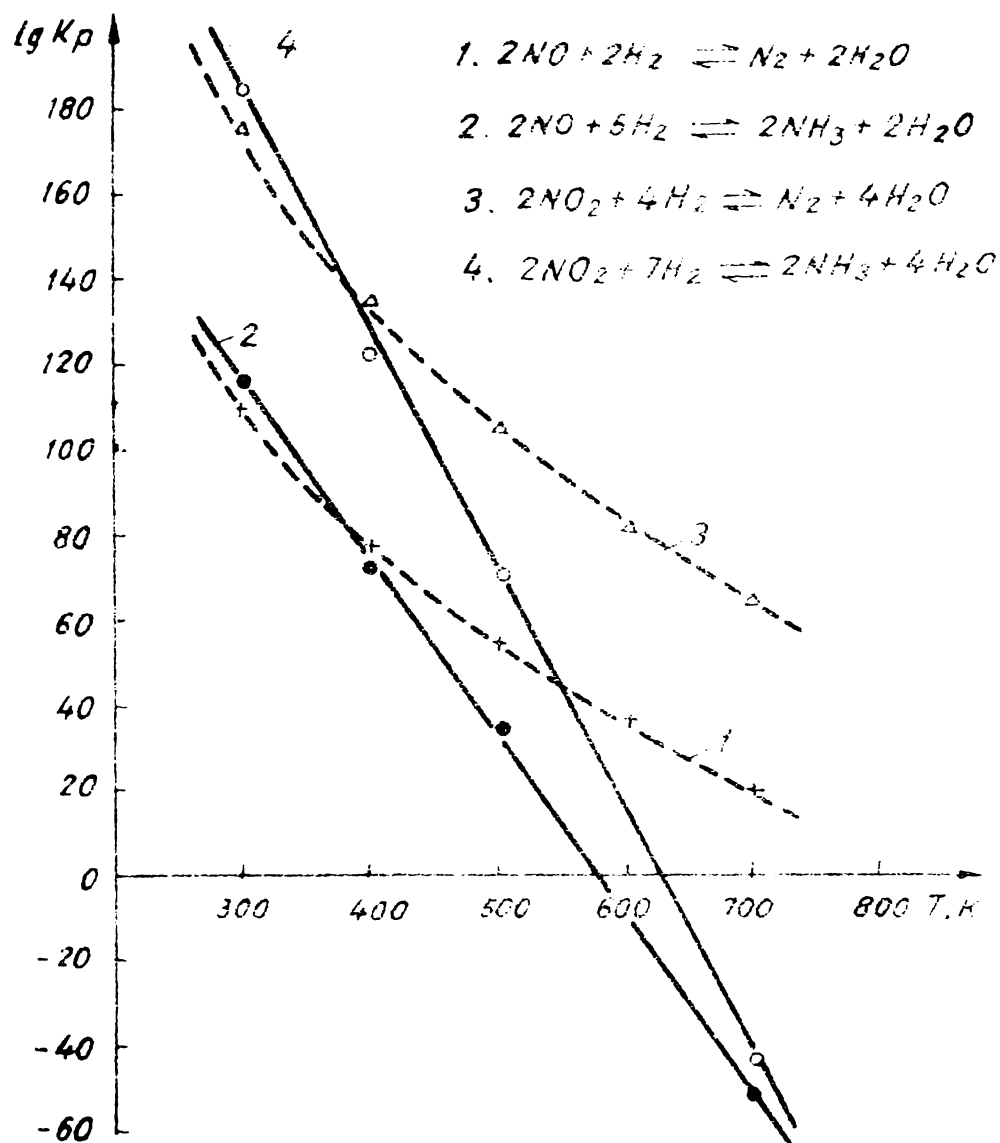


Fig.19. Variația lui $\lg K_p$, cu temperatura (K), pentru reacțiile 67,68 respectiv 70,71.

termodinamic sînt mai favorizate aceste reacții, decât reacțiile 67 și 68, cu formare de N_2 ca produs final. Cu creșterea temperaturii însă, reacțiile 70 și 71 devin tot mai puțin prioritare față de primele (67 și 68), ajungînd ca, la temperatura de 700 K să fie total defavorizate. Acest lucru se poate observa și din graficul din figura 19, pe care sînt transpuse valorile pentru $\lg K_p$ în funcție de temperatura absolută.

Referitor la reacția 72, de descompunere a NO_2 în NO și O_2 , s-a mai semnalat (capitolul 1) că, studiile întreprinse de Lunge și Berl /22/ au demonstrat că, contrar tuturor calculelor, creșterea temperaturii favorizează descompunerea NO_2 , autorii aducând și unele justificări în favoarea acestui fenomen.

Din stoechiometria reacțiilor, așa cum s-a mai subliniat și în capitolul 3, se observă că reacțiile 61 și 63 se desfășoară la volum constant, reacțiile 62 și 72 se desfășoară cu creșterea volumului, iar celelalte au loc cu scăderea volumului, cea mai mare scădere având loc în cazul reacțiilor 70 și 71.

Ținând seama de cele de mai sus, se poate arăta că în cazul reacțiilor ce se desfășoară cu micșorarea volumului, și în special reacțiile 70 și 71 la care $\Delta V = -3$, ridicarea presiunii va exercita o influență favorabilă asupra procesului de reducere. Deoarece reacțiile 70 și 71, cu formare, în final, a amoniacului, trebuie evitate, o comprimare a gazelor este total neindicată. De altfel, din punct de vedere economic, nici în cazul celorlalte reacții, comprimarea gazelor nu este avantajoasă, ducând la consumuri de energie suplimentare, nejustificate din punct de vedere al randamentelor de reducere a NO_x .

Tot din stoechiometria reacțiilor de reducere a NO_x cu H_2 , se observă că pentru a evita formarea amoniacului se impune dozarea riguroasă a hidrogenului, excesul acestuia favorizând formarea, în final, a amoniacului și nu a azotului.

Ca o concluzie la cele arătate mai înainte trebuie subliniat că temperatura, concentrația agentului reducător, oit și presiunea, sînt parametri tehnologici impuși, în mare măsură, de natura reacțiilor. Ca urmare, rămîn a fi determinate condițiile cinetice de desfășurare a reacțiilor, respectiv găsirea unui catalizator, activ și selectiv, pentru ca depoluarea gazelor nitroase reziduale, să fie eficientă.

4.2. Alegerea catalizatorilor.

Prevederea activității catalitice constituie scopul principal al dezvoltării teoriei generale a catalizei eterogene. Rezultatele obținute în acest domeniu nu sînt încă în măsură să dea un răspuns concret asupra a ceea ce este, de fapt, un fenomen catalitic. În situația actuală a teoriei catalizei eterogene, este

posibilă doar o apreciere schematică asupra unui proces catalitic, care, în multe cazuri, permite interpretarea unor rezultate experimentale, dar este încă insuficientă pentru a putea prevedea, într-un caz general, proprietățile catalitice ale unei substanțe, pentru o anumită reacție dată.

În astfel de condiții elaborarea unei tehnologii de preparare a unui catalizator este încă, cu preponderență, empirică. Problema principală constă în a găsi un catalizator cu o mare activitate și selectivitate, astfel încât cu acest catalizator să se realizeze nu numai o creștere a vitezei de transformare a reactanților, dar și o orientare a acțiunii sale asupra desfășurării unui sistem chimic, doar într-o anumită direcție, dacă, în condițiile date, termodinamic sînt posibile mai multe reacții. În afară de aceasta, un catalizator trebuie să aibă o mare durată de funcționare, fără ca proprietățile sale inițiale să se modifice, în exploatare, într-un timp determinat.

În alegerea unor catalizatori, eficienți pentru reacțiile ce au loc la reducerea catalitică a oxizilor de azot, prezentate anterior, s-au avut în vedere unele considerente privind natura reactanților, specificul reacțiilor ce au loc, diluția mare a reactanților, posibilitățile tehnologice și economice de preparare a catalizatorilor :

1.- Așa cum s-a arătat, toate reacțiile de reducere sînt exoterme. Prezența oxigenului, în cantități de cîteva ori mai mari decît cantitatea totală a oxizilor de azot, duce, în timpul reacției de combustie, la degajarea unor mari cantități de căldură, ceea ce ridică temperatura din stratul catalitic, cu cîteva sute de grade. În aceste condiții un bun catalizator trebuie să aibă o rezistență termică ridicată, atît la acțiunea îndelungată a unor temperaturi înalte, cît și la șocuri termice, posibile datorită unor variații brusce în compoziția gazelor nitroase. În același timp, catalizatorul trebuie să fie capabil să acționeze și ca un bun conductor termic, facilitînd evacuarea cît mai rapidă a căldurii din reactor, odată cu gazele ce părăsesc reactorul.

2.- Realizarea unor reacții la diluții mari ale reactanților, cu randamente acceptabile, presupune utilizarea unor catalizatori cu o suprafață specifică mare, care să asigure un contact cît mai eficient al reactanților cu suprafața catalitică. În același timp însă, reacțiile de oxidare a CH_4 și CO la CO_2 , pre-

zente și ele în procesul de reducere a NO_x cu CH_4 sau CO , sînt favorizate de limitări ale difuziunii asupra vitezei de evacuare a produsului de reacție de pe catalizator, iar ca o consecință a acestui fapt, catalizatorul trebuie să aibe o suprafață specifică medie și cu pori mari /326/.

3.- În alegerea catalizatorului s-a ținut cont că, în general, reacțiile catalitice de reducere a oxizilor de azot, se desfășoară la viteze volumare mici și medii, ceea ce implică utilizarea unor cantități apreciabile de catalizatori, în vederea prelucrării unor debite cît mai mari de gaze nitroase. În această situație rezistența mecanică a catalizatorului trebuie să fie suficient de mare, pentru a nu se distruge sub propria sa greutate.

4.- Luînd în considerare specificul reacțiilor ce pot avea loc în reactorul catalitic, s-a considerat că cei mai buni catalizatori, pentru aceste reacții, trebuie să fie aceia care favorizează, pe de o parte, reacțiile de descompunere a oxizilor de azot, iar pe de altă parte, pe cele de eracare, hidrogenare, oxidare. Aceasta presupune utilizarea unor catalizatori multicomponenți.

5.- În sfîrșit, din motive economice, de la început s-a urmărit utilizarea unor catalizatori neplatinici și anume oxidici, care să aibe o mare stabilitate chimică față de reactanți.

Fornind de la aceste considerații, s-au preparat mai multe serii de sisteme binare și ternare ai oxizilor metalelor tranzitionale, care au fost supuse apoi testării. Rezultatele testărilor au fost comparate, atît între ele, pentru diferite sisteme catalitice, cît și cu performanțele obținute cu un catalizator industrial (de import), de paladiu depus pe un suport de γ - Al_2O_3 .

4.3. Reducerea NO_x cu CH_4 .

4.3.1. Rezultatele experimentale obținute cu instalația de laborator.

Cercetările asupra reducerii catalitice a NO_x cu CH_4 , au fost efectuate pe prima variantă a instalației de laborator, cu funcționare discontinuă, în circuit închis, prezentată anterior (fig.6). Urmărirea desfășurării reacției s-a făcut înregistrîndu-se scăderea presiunii în instalație, datorită eliminării, din sistem, a apei formate în reacție.

Prin experimentările efectuate s-a urmărit :

- stabilirea raportului optim dintre reactanți,
- determinarea temperaturii optime de preîncălzire a gazelor nitroase
- testarea catalizatorilor, în vederea aprecierii celor mai bune performanțe ale acestora.

Stabilirea vitezei volumare optime, în laborator nu s-a putut face în mod corespunzător, datorită debitelor mici de gaze, precum și a cantităților mici de catalizator cu care s-a putut opera. În timpul experimentărilor s-a lucrat, constant, cu o cantitate de 2 g de catalizator, iar viteza volumară, în această situație, s-a putut menține la 9.000 h^{-1} . Stabilirea vitezei volumare optime, s-a putut efectua ulterior, în instalația pilot.

Compoziția gazelor nitroase cu care s-au efectuat experimentările s-a menținut, pe cât a fost posibil aceeași, în limite restrinse și anume :

- $\text{NO}_x = 3500-3800 \text{ ppm}$,
- $\text{O}_2 = 3,0 - 3,2\% \text{ vol.}$,
- $\text{N}_2 = \text{rest}$,

astfel ca rezultatele să fie comparabile. De altfel, aceasta este și compoziția medie reală a gazelor nitroase reziduale de la o instalație de acid azotic, de joasă presiune (de ex. instalația GIAP).

Celelalte condiții de lucru au fost :

- Temperaturile de preîncălzire a gazelor : 350, 400, 450 și 500°C .
- Raporturile NO_x/CH_4 , în % vol : $1/0,75$, $1/1$, $1/1,5$, $1/2$, $1/2,5$ și $1/3$.
- Raportul O_2/CH_4 , în % vol.: stoechiometric (cu un exces max. de $10\% \text{ CH}_4$).

În ceea ce privește raportul $\text{NO}_x/\text{CH}_4 = 1/0,75$, el corespunde, aproximativ, cu cel stoechiometric, admitînd că, inițial, în gazele nitroase raportul $\text{NO}/\text{NO}_2 \approx 1$.

La stabilirea temperaturilor de lucru, cît și a raporturilor de reactivi, s-au luat în considerare și unele recomandări din literatura consultată.

Catalizatorii testați au fost din sistemele :

- $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$,
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$,

- $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$,
- $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$,

în care componenții au fost luați în diferite proporții.

În reacția de reducere a NO_x cu CH_4 , cele mai bune rezultate s-au obținut cu un catalizator din sistemul $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, cei doi oxizi fiind într-un raport echimolecular. Despre prepararea și caracterizarea acestui catalizator se va relata în paragraful 4.3.3.

Cele mai bune randamente de reducere a oxizilor de azot (94-97%, ceea ce corespunde unei micșorări sub 150 ppm de NO_x din gazele nitroase) s-au obținut în următoarele condițiuni :

- Temperatura de preîncălzire a gazelor : 450°C .
- Raportul NO_x/CH_4 , în % vol : 1/2.
- Raportul O_2/CH_4 , în % vol, stoechiometric.
- Viteza volumară, în toate cazurile s-a menținut aceeași și anume : 9.000 h^{-1} .

Desfășurarea reacției, așa cum s-a amintit, s-a urmărit prin scăderea presiunii în instalație, în unitatea de timp. La stabilizarea presiunii, s-a considerat că reacția este terminată. Randamentele de reducere a oxizilor de azot s-au stabilit, prin dozarea oxizilor de azot nereduși și raportarea lor la cantitatea introdusă inițial, în instalație.

Pe graficele din figurile 20 și 21, se poate urmări desfășurarea reacției, la diferite temperaturi și același raport (optim) de NO_x/CH_4 (fig.20), precum și la aceeași temperatură (optimă), la diferite raporturi de NO_x/CH_4 (fig.21.).

Variația presiunii în instalație, ΔP , este exprimată în mm col. de diotilftalat (DCF).

Astfel, la temperaturi sub 450°C , (curbele 1 și 2, fig.20) nici după 60 minute de recirculare a gazelor prin reactor nu s-a obținut o stabilizare a presiunii, deci terminarea reacției, în timp ce la 450°C , (curba 3), aceasta, practic, era deja încheiată după numai 3 minute, timp corespunzător trecerii, o singură dată, a amestecului reactant peste catalizator. Ridicarea temperaturii la 500°C (curba 4), determină o scădere atât a randamentelor (fapt ce a fost confirmat și analitic), cât și a vitezei de desfășurare a reacției.

În mod similar se poate urmări desfășurarea reacțiilor la

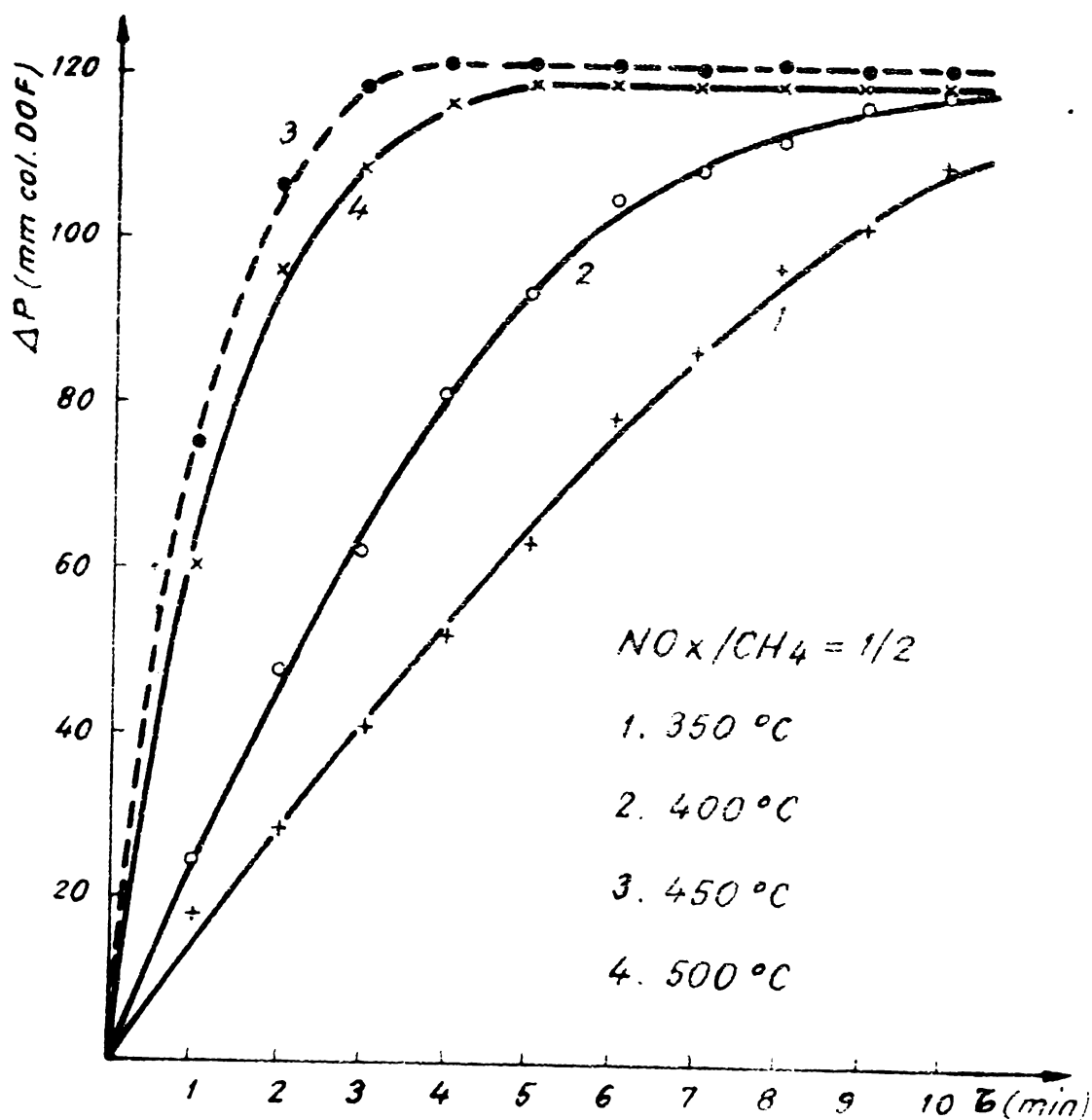


Fig.20. Desfășurarea reacției la raport NO_x/CH_4 constant și diferite temperaturi.

temperaturi de 450°C, pentru diferite raporturi de NO_x/CH_4 (fig. 21.). Se observă că rezultate optime se obțin pentru un raport $NO_x/CH_4 = 1/2$ (curbe 4). Creșterea excesului de CH_4 , în acest-cul reactant (curbele 5 și 6), de asemenea duce la scăderea, atât a randamentelor, cât și a vitezei de desfășurare a reacției.

Considerăm drept 100% performanțele obținute după 3 minute de circulare a amestecului reactant peste catalizator, la $t^\circ = 450^\circ C$ și $NO_x/CH_4 = 1/2$, s-au trasat graficele din figura 22, care, în mod sugestiv, reflectă variația randamentelor în funcție de temperatură (A) și de raporturile NO_x/CH_4 (B).

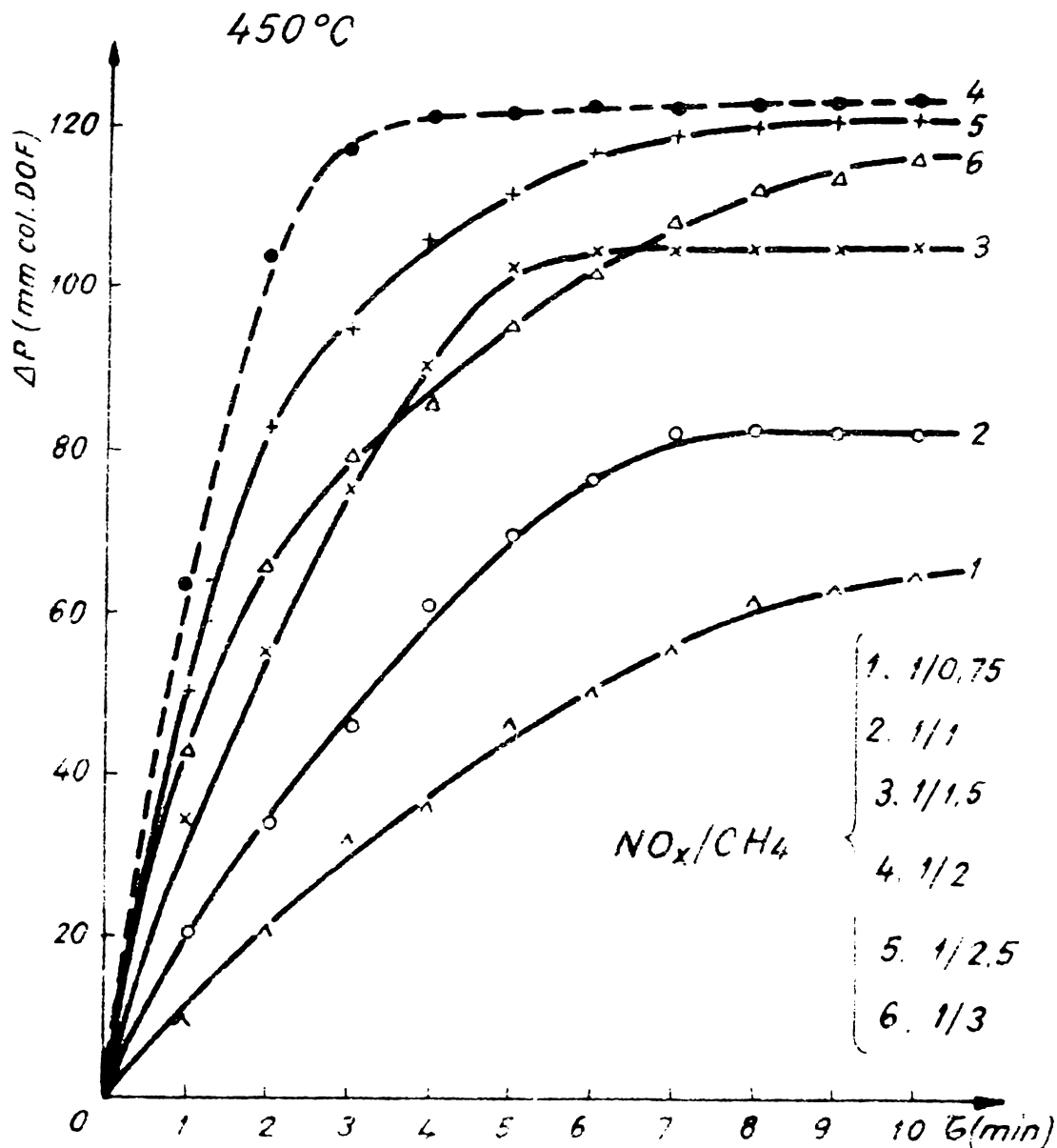


Fig.21. Desfășurarea reacției la temperatură constantă și diferite raporturi de NO_x/CH_4 .

Această variație a randamentelor, și în special scăderea lor, prin creșterea temperaturii peste 450°C, cât și a mării excesului de CH_4 peste cel optim, nu a putut fi explicată în mod plauzibil, în condițiile experiențelor de laborator, ci abia în timpul experimentărilor în instalația pilot.

În cadrul studiului bibliografic (capitolul 2), s-a arătat că în cazul utilizării, ca agent reductor, a hidrocarburilor, creșterea numărului de atomi de carbon ai hidrocarburi, cât și gradul de nesaturare al hidrocarburi, determină micșorarea temperaturii de reacție, necesară atingerii unui randament optim.

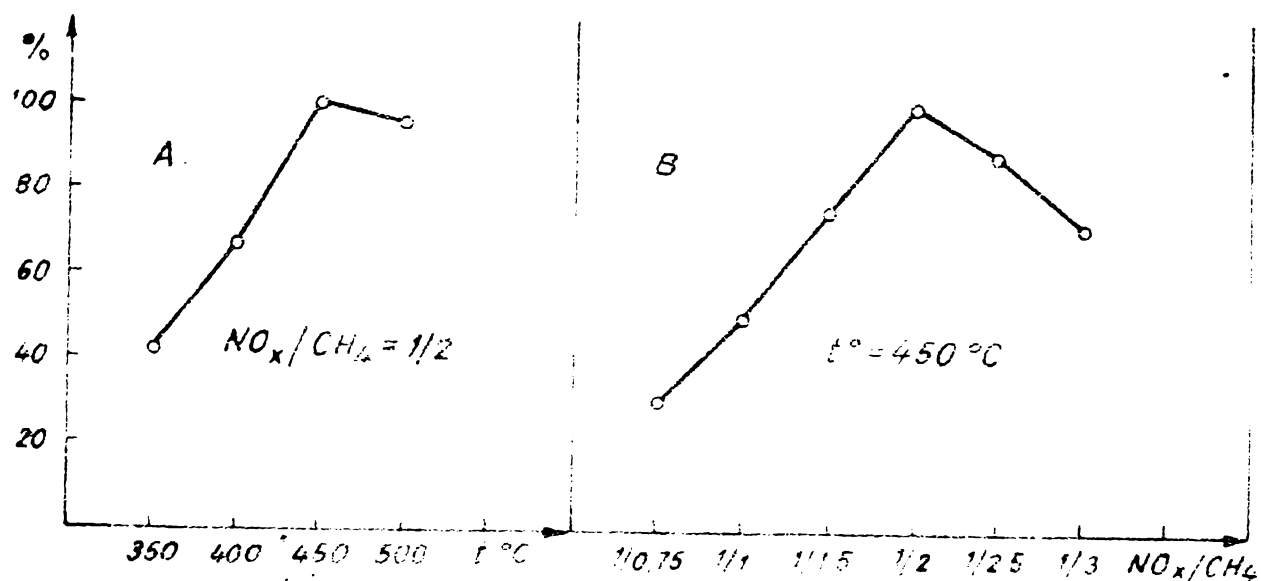


Fig.22. Variația randamentelor în funcție de temperatură (A) și de raporturile NO_x/CH₄ (B).

Pentru confirmare, s-au efectuat experimentări utilizând, drept agent de reducere, un amestec de hidrocarburi (HC), corespunzător gazelor combustibile lichefiate românești (aragaz).

Realizând experiențele în condiții identice de lucru, cu amestecul de hidrocarburi s-au obținut aceleași randamente, dar la temperaturi mai scăzute.

În figura 23, se prezintă un grafic din care rezultă că la 450°C, reacția oxizilor de azot cu amestecul de hidrocarburi (curba 1) este, practic, încheiată după 3 minute de recirculare a reactanților, în timp ce reacția cu gazul metan (curba 2) continuă să se desfășoare încă și după 10 minute.

S-a arătat de asemenea (capitolul 2), că, în general catalizatorii platiniici sînt mult mai eficienți decît cei neplatiniici (din punct de vedere al randamentelor), dar condițiile de lucru, cu acești catalizatori, sînt mai grele în sensul că sînt necesare temperaturi de lucru mult mai ridicate. O confirmare în acest sens s-a obținut realizîndu-se experimentări pe un catalizator industrial de paladiu, depus pe alumină.

Graficul din figura 24, redă, comparativ, rezultatele acestor experimentări.

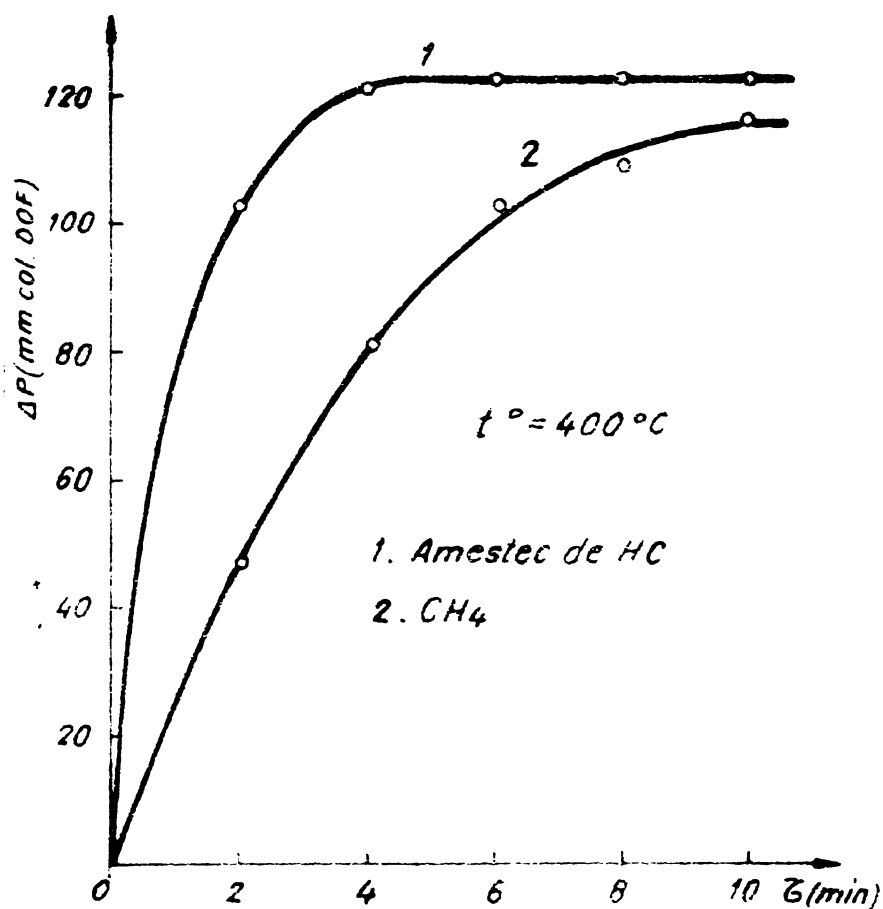


Fig.23. Desfășurarea reacției, la 400°C avînd ca agent de reducere un amestec HC (1), respectiv CH₄ (2)

Astfel, la 450°C și $\text{NO}_x/\text{CH}_4 = 1/2$, pe catalizatorul oxidic ($\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$) se obțin rezultate foarte bune (curba 1), în timp ce pe paladiu, ele sînt nesatisfăcătoare (curba 2). Abia la 600°C , și pe paladiu s-au obținut cele mai bune rezultate (curba 3).

Din alura curbelor 2 și 3, se poate constata că atât viteza de reacție, cît și randamentele pe catalizatorul de paladiu sînt superioare celor pe catalizatorul oxidic, dar și temperatura de lucru este mult mai ridicată, ceea ce implică existența unor condiții de exploatare a instalației, mult mai grele. Randamentele pe catalizatorul de paladiu, determinate analitic, au fost de 97-99%.

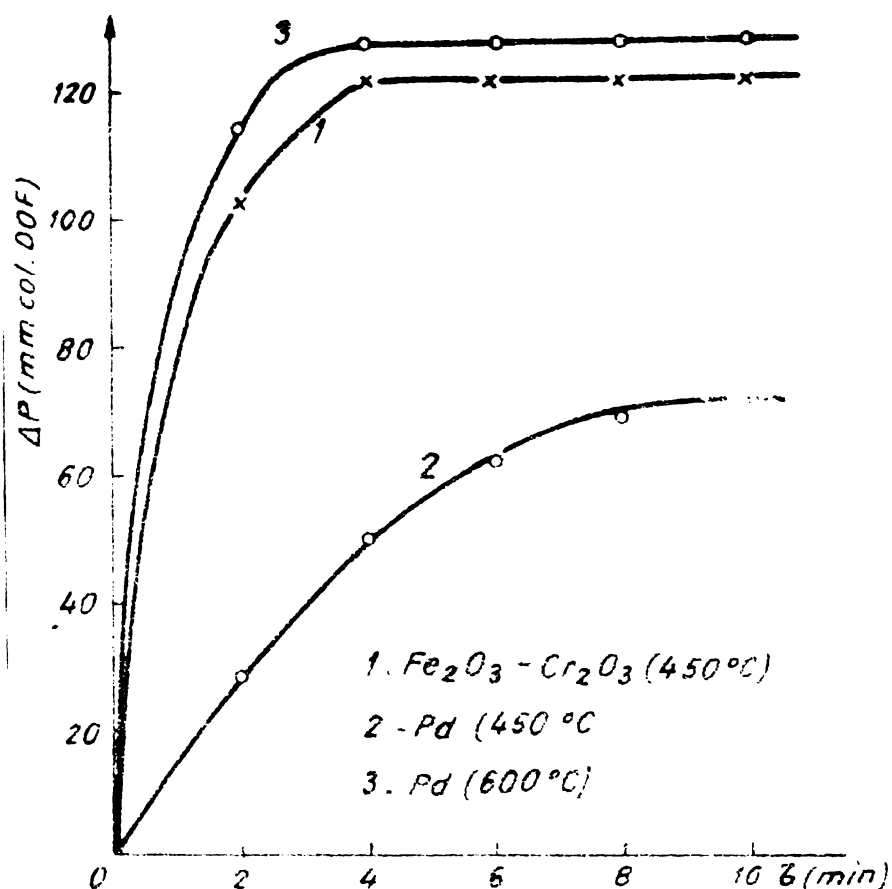


Fig.24. Variația randamentelor pe catalizatorii de palcaiu, respectiv $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$.

4.3.2. Experimenări în instalația pilot.

Experimenările în instalația pilot au avut ca scop :

- determinarea condițiilor optime de desfășurare a unui proces de reducere catalitică a oxizilor de azot,
- stabilirea vitezei volumare optime,
- precizarea unor noi parametri tehnologici, necesari proiectării unei instalații industriale, ca :
 - a) influența înălțimii stratului catalitic,
 - b) raportul optim dintre diametrul funcțional al reactorului și diametrul granulei de catalizator,
 - c) posibilitatea tehnologică de evacuare a căldurii din reactor.

Catalizatorul necesar experimenărilor în instalația pilot, a fost preparat la Institutul de Cercetări pentru Produse Auxilia-

re Organice (ICPAC) din Medias, într-o instalație semiindustrială, în șarje unitare de 100 Kg. Catalizatorul a fost preparat sub formă de tablete cilindrice, în două dimensiuni diferite și anume : $h = 12 \text{ mm}$, $\phi = 12 \text{ mm}$, respectiv $h = 8 \text{ mm}$, $\phi = 8 \text{ mm}$. Compoziția catalizatorului a fost cea stabilită în laborator și anume : sistemul $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, în care cei doi oxizi sînt în raport echimolecular. Tabletarea s-a făcut la o presiune de 2.500 kgf/cm^2 , ca liant utilizîndu-se grafit în proporție de 2%.

În cadrul experimentărilor în instalația pilot, s-au reluat toate condițiile de cercetare realizate și în cadrul experiențelor de laborator.

4.3.2.1. Studiul parametrilor de curgere a gazelor prin stratul catalitic. Dimensionarea coșului /327/ pentru catalizator, s-a făcut la un volum de 20 litri. Pentru a putea studia influența geometriei stratului catalitic asupra conversiei și eliminării căldurii de reacție, s-au realizat patru coșuri, cu rapoartele H/D cuprinse între 0,2 și 4,5. Coșurile au avut următoarele dimensiuni:

Coșul	I	II	III	IV
H(mm)	100	200	400	800
D(mm)	500	360	250	180

Vitezele liniare, timpii spațiali și vitezele volumare fictive (coșurile fără catalizator), calculate pentru debitele de 50, 100, 150 și $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$ gaze nitroase, sînt prezentate în tabelele XIII și XIV. Calculele s-au făcut după reacțiile :

- viteza liniară fictivă :

$$v_f = \frac{1}{3600} \cdot \frac{Q}{S} \text{ , în m/s} \quad (78)$$

unde Q este debitul de gaze nitroase, în m^3/h și S este secțiunea coșului în m^2 .

- timpul spațial fictiv :

$$\tau_f = \frac{H}{v_f} \text{ , în s.} \quad (79)$$

unde H este înălțimea coșului în m.

- viteza volumară fictivă :

$$v_f = \frac{Q}{V} \text{ , în h}^{-1} \text{ ,} \quad (8)$$

unde V este volumul coșului în m^3 .

Tabela XIII

Vitezele liniare fictive funcție de debitul gazelor nitroase și de geometria coșului.

Coșul	Debitul			
	50	100	150	200
I	0,071	0,142	0,213	0,284
II	0,136	0,272	0,408	0,554
III	0,278	0,556	0,834	1,135
IV	0,556	1,111	1,667	2,220

Tabela XIV

Timpii spațiali și vitezele volumare fictive, funcție de debitul gazelor nitroase.

Debitul	50	100	150	200
$\bar{\tau}_f$	1,4	0,7	0,5	0,35
v_f	2500	5000	7500	10000

În laborator s-a determinat volumul liber, în m^3/m^3 , al umpluturii de tablete ($h = 12 \text{ mm}$, $\phi = 12 \text{ mm}$) de catalizator (număr egal cu secțiunea liberă, în m^2/m^2):

$$V_1 = S_1 = 0,5 \quad (81)$$

de care trebuie să se țină seama în calcularea vitezelor liniare, timpilor spațiali și vitezelor volumare reale conform relațiilor:

- viteza liniară reală :

$$w_f = \frac{1}{3600} \cdot \frac{Q}{S_1 \cdot S} \cdot \text{în } m/s, \quad (81a)$$

unde $S_1 \cdot S$ este ^{suprafața} efectivă a umpluturii, în m^2 .

- timpul spațial real :

$$\bar{\tau}_f = \frac{H}{w_f} \cdot \text{în } s, \quad (82)$$

- viteza volumară reală :

$$v_f = \frac{Q}{V_1 \cdot V} \cdot \text{în } h^{-1} \quad (83)$$

unde $V_1 \cdot V$ este volumul efectiv ocupat de tablete de catalizator în m^3 .

Rezultatele calculelor sînt redade în tabelele XV și XVI.

Tabela XV

Vitezele liniare reale, funcție de debitul gazelor nitroase și de geometria coșului.

Coșul	Debitul			
	50	100	150	200
I	0,142	0,284	0,428	0,568
II	0,272	0,544	0,816	1,090
III	0,556	1,112	1,666	2,270
IV	1,112	2,222	3,334	4,440

Tabela XVI

Timpii spațiali și vitezele volumare reale, funcție de debitul gazelor nitroase.

Debitul	50	100	15	200
$\bar{\sigma}_r$	0,70	0,35	0,25	0,17
v_r	5.000	10.000	15.000	20.000

Din datele prezentate mai sus, rezultă că diferențele dintre valorile reale și cele fictive ale parametrilor de curgere a gazelor, sînt foarte mari. Aceaste însemnează că, în cazul degradării tabletelor de catalizator, deci a schimbării geometriei lor, în timpul exploatării reactorului, înrăutățirea conversiei și eliminării căldurii, poate fi pusă și pe seama schimbării parametrilor de curgere. De asemenea, în cazul schimbării catalizatorului cu unul nou, avînd tablete de alte dimensiuni, este necesar să se recalculeze acești parametri, pentru a putea asigura condițiile optime de exploatare.

Unele date din literatură /328, 329/, indică dependența turbulenței curgerii în apropierea peretelui și deci a transferului de căldură prin peretele tubului (coșului) reactorului, de raportul $D_{\text{tub}}/D_{\text{tabletă}}$. Deoarece, în cazul experimentărilor ce s-au efectuat, datorită prezenței, în gazele nitroase, a unei mase mari de gaz inert (aprox. 95% vol.), căldura de reacție se elimină prin preluarea ei de către acesta și nu prin transfer ra-

dial, s-a presupus că raportul $D_{\text{tub}}/D_{\text{tabletă}}$ nu ar avea o influență hotărâtoare asupra desfășurării reacției. Presupunerea a fost confirmată de încercările făcute cu catalizatori tabletați la dimensiuni de $h = 12 \text{ mm}$, $\phi = 12 \text{ mm}$, respectiv $h = 8 \text{ mm}$, $\phi = 8 \text{ mm}$. Asigurându-se aceiași parametri de curgere a gazelor, rezultatele obținute au diferit nesemnificativ.

4.3.2.2. Influența efectului termic de reacție, asupra desfășurării procesului de reducere. Așa cum s-a mai subliniat, în timpul reducerii catalitice a NO_x cu CH_4 , se degajă însemnate cantități de căldură. În astfel de efect termic, se consideră /330/, că poate avea o influență nefavorabilă, în unele cazuri, asupra gradientului de temperatură în lungul stratului de catalizator și implicit asupra gradului de transformare a reactanților. Această influență nefavorabilă poate fi eliminată, fie prin creșterea vitezei curentului gazos, fie prin micșorarea înălțimii stratului de catalizator, dar care să nu coboare sub de 5 ori diametrul tabletei de catalizator.

Referindu-se direct la reducerea catalitică a oxizilor de azot cu CH_4 , CO sau H_2 și subliniind existența unui puternic efect termic datorat reacțiilor de reducere, W. Hatfield, în lucrarea sa /331/, preconizează realizarea procesului de reducere, în două trepte, cu răcirea intermediară a gazelor nitroase. Bazat pe date concrete obținute în instalații semiindustriale, sau chiar industriale, autorul arată că un proces de reducere catalitică într-o singură treaptă, cu randamente bune de conversie, poate fi aplicat numai în cazul purificării unor gaze cu un conținut maxim de 1500 ppm de NO_x . La concentrații de NO_x crescînde, randamentele vor scădea continuu, datorită influenței nefavorabile a efectului termic, tot mai puternic, asupra gradului de reducere.

De asemenea autorul subliniază că, pentru a avea în final (după treapta a II-a de reducere), randamente superioare (97-99%), procesul tehnologic trebuie astfel condus, încît conținutul de oxizi de azot din gazele nitroase, după treapta I-a de reducere, să scadă cu cel puțin 65%.

Pentru a avea certitudinea obținerii unor rezultate bune într-o instalație industrială, remarcă același autor, experimentarea procesului tehnologic de reducere, într-o instalație pilot, este suficient să fie făcută într-o singură treaptă, dar și în

acest caz trebuie să se realizeze toate condițiile pentru obținerea unor randamente de reducere de minimum 65%.

Acelor considerente, cât și celor privind parametrii de curgere a gazelor, s-a dat o deosebită importanță, atât la proiectarea și execuția instalației pilot, cât și în timpul realizării experimentărilor în această instalație.

4.3.2.3. Rezultate experimentale. Primele experimentări în instalația pilot au constat în reproducerea condițiilor în care, în instalația de laborator, s-au obținut cele mai bune rezultate și anume :

- Temperatura de preîncălzire a amestecului reactant : 450°C
- Raportul NO_x/CH_4 , în % vol: 1/2
- Raportul O_2/CH_4 , în % vol: stoechiometric.
- Viteza volumică : 10.000 h^{-1} .
- Debitul de gaze nitroase : $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Având în vedere că volumul tuturor coșurilor pentru catalizator a fost același (20 l), și ca urmare s-a putut încălzi aceeași cantitate de catalizator (100 kg), schimbarea vitezei volumice s-a făcut doar prin varierea debitului de gaze nitroase.

Primele experimentări s-au efectuat utilizând coșul cu dimensiunile : $D = 360 \text{ mm}$ și $H = 200 \text{ mm}$.

Pentru amorsarea reacției de reducere, a fost necesar ca, în prima etapă, amestecul reactant să fie preîncălzit la $550-560^{\circ}\text{C}$, în vederea depășirii temperaturii de aprindere a gazului metan, de $537-540^{\circ}\text{C}$ /332-334/, după care temperatura de preîncălzire a fost coborâtă la 450°C .

Controlul reducerii oxizilor de azot s-a făcut prin determinarea concentrațiilor acestora înainte și după reactor.

Randamentul de reducere a oxizilor de azot, imediat după amorsarea reacției a fost foarte mic (6,5%), el crescând continuu, în timp, stabilizându-se, după aproximativ 7 ore de funcționare a reactorului, la 85-87%. Graficul din figura 25, redă creșterea randamentului în funcție de timp.

Din grafic se observă că, în primele 4 ore creșterea randamentului a fost mai lentă, ca apoi să crească mult mai rapid, ajungând să se stabilizeze după 7 ore. În aceste condiții, reactorul a funcționat continuu timp de 100 ore, randamentele, pe parcurs, variind în limite foarte apropiate (84-87,5%). După cum

se vede, în condițiile date, s-au obținut randamente mult superioare celor considerate, ca minime, de W.R.Hatfield în lucrarea sa.

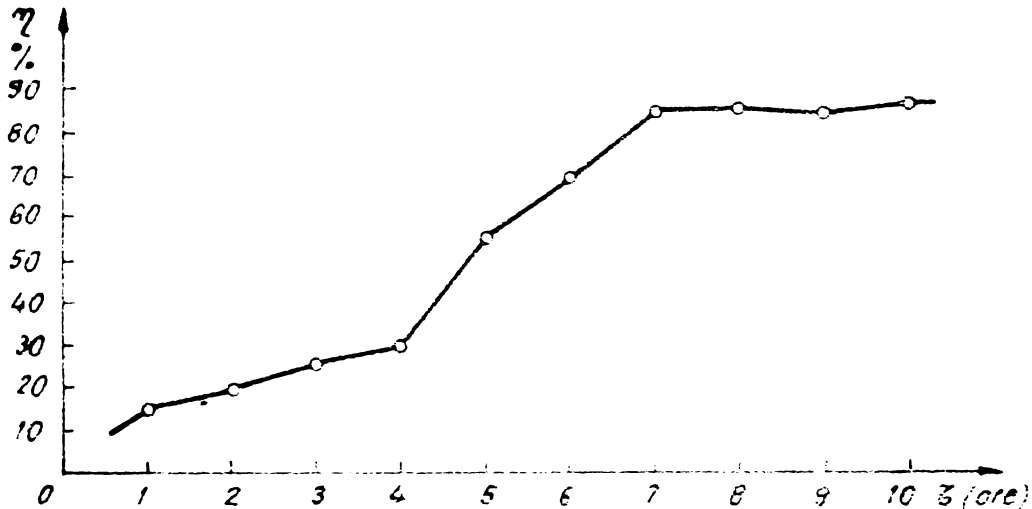


Fig.25. Variația randamentului în timp la pornirea instalației pilot.

În continuarea experimentărilor, s-a procedat la modificarea condițiilor de lucru, cu scopul stabilirii influenței ce o pot avea, asupra randamentelor, temperatura de preîncălzire, raportul NO_x/CH_4 , forma coșului pentru catalizator (respectiv felul de dispunere, în spațiu, a stratului catalitic). În final a fost stabilită și viteza volumară optimă.

1.- Influența temperaturii asupra randamentului. Menținându-se același raport $\text{NO}_x/\text{CH}_4 = 1/2$, s-au efectuat experimentări la diferite temperaturi și anume : 350, 400, 500, 550 și 600°C. Pentru fiecare temperatură, regimul de lucru s-a menținut la 60-70 ore, făcându-se în acest timp, minimum 20 determinări de randamente de reducere. Rezultatele sînt prezentate în graficul din figura 26. Valoarea randamentului de pe grafic, reprezintă media tuturor determinărilor, pentru temperatură dată.

De remarcat este faptul că, pentru diferite temperaturi, variațiile randamentelor, în timp, au fost în limite diferite. Astfel, dacă pentru $t^\circ = 450^\circ\text{C}$, așa cum s-a mai arătat, randamentele s-au situat în limite strînse de 84-87,5%, pentru $t^\circ = 600^\circ\text{C}$ acestea au fost de 56-63%, iar pentru $t^\circ = 350^\circ\text{C}$, 21-52%.

Pentru acest din urmă caz, valorile mici ale limitei inferioare

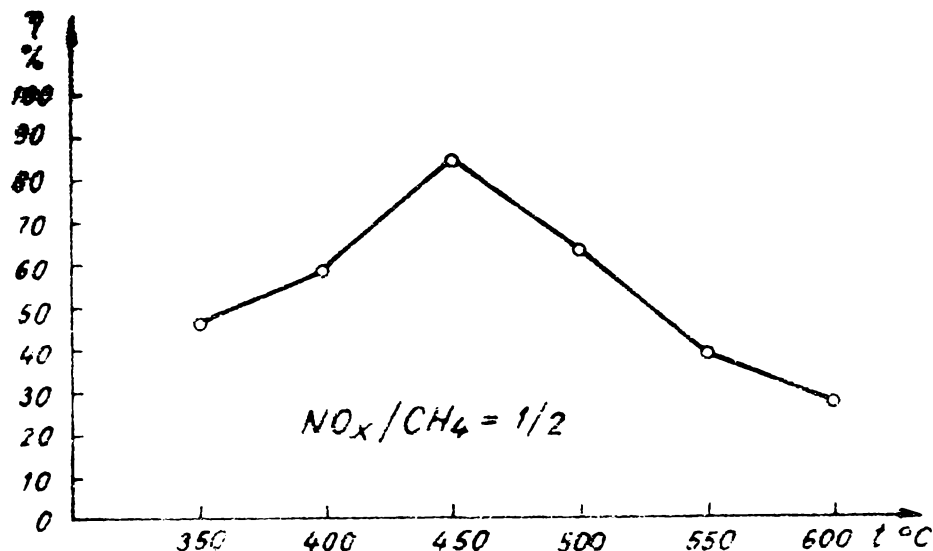


Fig.26. Variația randamentelor în funcție de temperatură.

(înregistrată numai de 2 ori, din totalul de 54 determinări efectuate), s-ar fi putut datora și unor dezamorsări (de scurtă durată) a reacției, dar care în timpul experimentărilor nu au putut fi sesizate. În sprijinul acestei presupunerii, se poate aduce faptul că, micșorând temperatura de preîncălzire a anesteoului reactant, numai cu 25°C, respectiv la 325°C, reacția de reducere nu mai are loc. Dacă timp de jumătate de oră se lasă reactorul în această situație, perioada în care și temperatura din stratul catalitic scade mult, reamorsarea reacției se poate face numai prin reîncălzirea gazelor pînă la 550°C.

2.- Influența raportului NO_x/CH_4 asupra randamentului. Asemănător metodologiei de experimentare de mai înainte, de data aceasta s-a menținut constantă temperatura (la 450°C) și s-au modificat rapoartele NO_x/CH_4 , acestea fiind aceleași ca și în cazul experiențelor de laborator. În ceea ce privește durata unei experimentări pentru un anumit raport NO_x/CH_4 , oit și numărul de determinări de randamente, s-au păstrat aceleași ca și în primul caz, și anume : 60-70 ore, respectiv minimum 20 determinări, pentru un ciclu de experimentări. Rezultatele obținute sînt prezentate pe graficul din figura 27.

Din grafic se observă că, și în acest caz, rezultatele ob-

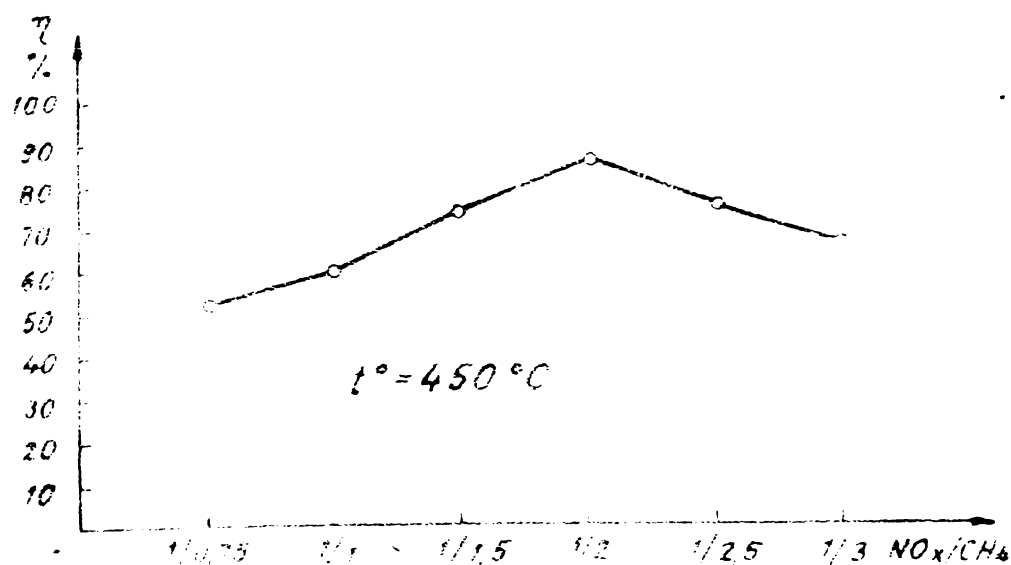


Fig.27. Variația randamentului în funcție de raportul NO_x/CH_4 .

țințe în instalația pilot, concordă, într-o foarte mare măsură, cu cele de laborator. În privința limitelor de variație a randamentelor, pentru fiecare din rapoartele NO_x/CH_4 încercate, ele au fost relativ mici, și practic aceleași pentru toate cazurile, și anume de 4-6%.

Din compararea graficelor din figurile 26 și 27, se poate observa, ca și în cazul experimentărilor de laborator, că ridicarea temperaturii peste cea optimă, cât și mărirea concentrației de CH_4 în raport cu NO_x , de asemenea față de cea optimă, duc la scăderea randamentelor de reducere. Temperaturile ridicate influențează negativ, mult mai puternic randamentele, decât excesul mare de CH_4 . Astfel, dacă un raport $NO_x/CH_4 = 1/3$, randamentul de reducere este încă acceptabil ($\sim 65\%$), ridicarea temperaturii doar cu $50^\circ C$ (respectiv la $500^\circ C$), coboară randamentul de la 85% la 62% , iar la $600^\circ C$, acesta devine de numai 27% .

Încercînd a explica această situație, s-a recurs la studierea posibilității de existență a unor condiții care, în cazul dat, să faciliteze să aibă loc și alte reacții ce ar putea deranja desfășurarea reacțiilor principale. De asemenea s-a recurs și la efectuarea unor analize chimice mai detaliate asupra produșilor de reacție.

Datele din literatură /335/ menționează că la temperaturi de 400-650°C, oxizii de azot prezintă un puternic efect catalitic asupra procesului de formare a formaldehidei, conform reacției :



cu stit mai mult, cu cât se lucrează și cu un exces de CH₄. De altfel pe această reacție se bazează și un procedeu industrial.

Efectuând analizele chimice la produșii de reacție, s-a confirmat prezența formaldehidei în acești produși.

Datele termodinamice cu privire la această reacție, prezentate în tabela XVII, (unde ΔH_T^0 și ΔG_T^0 , sînt exprimate în KJ), arată că în limitele de temperaturi la care s-a lucrat, termodinamic reacția este posibilă, iar din valorile lui G_T^0 reiese că, ridicarea temperaturii deplasează echilibrul spre dreapta.

Comparînd aceste date termodinamice cu cele pentru reacția 63, de oxidare totală a CH₄ la CO₂ (tabela VIII, coloana 4), se constată că reacția 63 este favorizată termodinamic, față de cea de formare a formaldehidei. Această din urmă însă, are loc înainte

Tabela XVII

T, °C	Reacția : $\text{O}_2 + \text{CH}_4 \xrightleftharpoons{\text{NO}_x} \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$		
	ΔH_T^0	ΔG_T^0	$\lg K_p$
400	- 282,908	- 289,906	37,800
600	- 282,657	- 293,425	25,506
800	- 282,950	- 296,987	19,561
1000	- 283,663	- 300,464	15,670

de stratal catalitic, și la rîndul său, este catalizat, în fază omogenă, de oxizii de azot, astfel încît ea are și condiții cinetice favorabile desfășurării sale.

Deei, constatările făcute atit în laborator, cît și pe instalația pilot, sînt în perfectă concordanță cu condițiile termodinamice și cinetice arătate mai sus.

Deoarece creșterea proporției de formaldehidă, în amestecul reactant, are ca efect reducerea proporției de NO_x reacționați, procesul trebuie astfel condus, încît formarea formaldehidei să fie inhibată într-o proporție cît mai mare.

Practic, prin micșorarea cantității de oxigen din gazele nitroase, acest deziderat s-ar fi putut realiza cu ușurință, dar concentrația de oxigen în gazele nitroase este fixată în procesul tehnologic anterior, astfel că acest parametru nu poate fi modificat. Se poate acționa deci, exclusiv asupra concentrației metanului și a temperaturii de preîncălzire a gazelor nitroase.

Ca urmare s-au impus, ca norme restrictive, următoarele condiții de lucru :

- Temperatura de preîncălzire a amestecului reactant : 435 - 450°C.
- Raportul NO_x/CH_4 , în % vol : 1/2 (cu posibilitatea varierii concentrației de CH_4 , de $\pm 10\%$).
- Raportul O_2/CH_4 , în % vol: stoechiometric (excesul de CH_4 neputînd depăși 10%).

3.- În ceea ce privește forma coșurilor pentru catalizator, acestea, practic, a avut o influență neînsemnată asupra randamentelor de reducere. S-a constatat însă că, înălțimea stratului de catalizator are o influență, destul de mare, asupra posibilităților de eliminare a căldurii de reacție din reactor. Astfel, cele mai bune rezultate, din acest punct de vedere, s-au obținut cu coșul I cu înălțimea de 100 mm (respectiv $\phi = 500$ mm). Stabilirea acestor influențe s-a făcut prin urmărirea și compararea temperaturilor gazelor, la intrarea și ieșirea în și din reactor (punctele T_3 și T_4 , de pe schema din fig.13).

Astfel, menținîndu-se același raport $\text{NO}_x/\text{CH}_4 = 1/2$ și temperatura gazelor la intrare în reactor, la 450°C, temperatura gazelor la ieșire din reactor, pentru fiecare coș în parte a avut valorile arătate în tabela XVIII.

Tabela XVIII

Coșul	I	II	III	IV
Dimensiunile coșului, mm	$h = 100$ $\phi = 500$	$h = 200$ $\phi = 360$	$h = 400$ $\phi = 250$	$h = 800$ $\phi = 180$
t ieșire °C	685	645	608	580

De remarcat că temperaturile de ieșire sînt valori medii (pentru 10 ore de funcționare a reactorului). Avînd în vedere faptul că, conducta de evacuare a gazelor din reactor, în locul

de măsurare a temperaturii nu a fost izolată, așa că temperatura gazelor, din interiorul conductei a fost influențată și de temperatura aerului din afară. Pentru a putea avea rezultate comparabile, urmărirea temperaturilor, pentru fiecare coș în parte, s-a făcut, pe cât a fost posibil, în aceleași condiții de temperatură a mediului exterior.

Din datele din tabelă se observă că cea mai ridicată temperatură a gazelor, la ieșire din reactor, a fost în cazul utilizării coșului I, în care stratul de catalizator a avut cea mai mică înălțime și desfășurat pe cea mai mare suprafață. Nivelul cel mai ridicat al temperaturii denotă, că în acest caz, evacuarea căldurii de reacție de pe stratul de catalizator, se poate face cu ușurință, evitând astfel o eventuală supraîncălzire locală a catalizatorului. De altfel, dispunerea catalizatorului într-un strat cât mai subțire, permite așezarea lui cât mai uniformă pe întreaga suprafață, ceea ce, implicit, asigură și condiții hidrodinamice favorabile pentru trecerea gazului prin stratul catalitic.

4.- Având determinate ca optime temperatura, raportul NO_x/CH_4 și modul de așezare a catalizatorului, s-a trecut la stabilirea vitezei volumare maxime, în condițiile păstrării unor randamente bune.

Așa cum s-a mai amintit, la prezentarea procedeelelor de reducere a oxizilor de azot (capitolul 2), exceptând câteva procedee de reducere a NO_x cu NH_3 , care permite desfășurarea procesului la viteze volumare mari, $80.000-100.000 \text{ h}^{-1}$, în general toate celelalte procese au loc la viteze volumare medii ($20.000-30.000 \text{ h}^{-1}$), iar unele la viteze volumare chiar foarte mici ($5.000-7.500 \text{ h}^{-1}$).

Experimentările pentru stabilirea vitezei volumare optime, s-au realizat în condițiile păstrării celorlalți parametri optimi: temperatura, raportul NO_x/CH_4 , etc. Randamentele de reducere, pentru diferite viteze volumare, s-au situat în limitele prezentate în tabela XIX.

Tabela XIX

viteza vol. h^{-1}	5.000	10.000	15.000	20.000
, %	68-70	85-87	82-86	72-75

Din datele prezentate se observă că cele mai bune randamente s-au obținut la o viteză volumară de 10.000 h^{-1} . Scăderea randamentelor odată cu creșterea vitezei volumare este în totală concordanță cu condițiile de desfășurare ale unei reacții catalitice în fază eterogenă. În schimb, randamentele mici, obținute la viteză volumară mică (5.000 h^{-1}), sînt contrare tuturor așteptărilor. Făcîndu-se însă, în acest condiții, analiza gazelor după reactor, s-au găsit cantități apreciabile de formaldehidă (0,1-0,2% vol.), în timp ce la viteză volumară de 20.000 h^{-1} , formaldehida abia a fost detectabilă. Înseamnă că, viteza volumară mică, respectiv și viteza liniară mică a amestecului reactant, favorizează, prin creșterea duratei de contact a reactanților, formarea formaldehidei, mai cu seamă că, în spațiul de amestecare a reactanților (înainte de catalizator) sînt și celelalte condiții favorabile, respectiv temperatură suficientă și un exces de CH_4 , nereacționat încă, cu oxizii de azot.

Prin urmare, și în situația unor viteze volumare mici, sînt create condiții favorabile pentru formarea formaldehidei, fapt ce duce la scăderea randamentelor de reducere a oxizilor de azot.

Prin realizarea și acestor experimentări, s-a precizat și ultimul parametru pentru desfășurarea procesului de reducere a NO_x cu CH_4 , stabilindu-se că o viteză volumară de 20.000 h^{-1} este întru totul satisfăcătoare.

Experiențele efectuate în instalația pilot au demonstrat, că se pot obține rezultate la nivelul performanțelor realizate și în alte țări, utilizînd chiar și un catalizator neplatinic.

Încheind prima etapă de experimentări în instalația pilot, în cadrul căreia s-au stabilit condițiile optime de desfășurare a procesului tehnologic, experimentările au continuat în vederea determinării "vieții" catalizatorului. Aceste experimentări au durat continuu (cu o singură întrerupere de 24 ore), timp de peste 8 luni (respectiv 5900 ore). La încheierea acestor experimentări, catalizatorul nu a prezentat nici un semn de dezactivare, randamentele de reducere menținîndu-se la valori de 70-75%, la o viteză volumară de 20.000 h^{-1} .

De remarcă că același catalizator, așa cum se va vedea mai departe, a fost folosit încă 4 luni și la reducerea NO_x cu amestecul de CO , CH_4 și H_2 , fără a se dezactiva. Prin urmare, se

poate afirma că, prin performanțele sale, catalizatorul poate fi situat printre cei de calitate superioară.

4.3.3. Prepararea și caracterizarea fizico-chimică a catalizatorului.

Așa cum s-a arătat (4.3.1.), cele mai bune rezultate de reducere a NO_x cu CH_4 , s-au obținut cu un catalizator din sistemul $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, raportul dintre cei doi oxizi fiind echimolecular.

În privința elaborării unei tehnologii de obținere a unui catalizator cu eficiență maximă, s-au experimentat mai multe metode de lucru utilizând diferite materii prime, cât și diverse tehnici de preparare. Aceste metode de lucru au constat în :

1.- Coprecipitarea hidroxizilor de fier și de crom din soluțiile azotaților respectivi, cu soluții de NaOH sau NH_4OH , utilizate fie separat fiecare, fie folosind, la începutul coprecipitării, o soluție de Na_2CO_3 și continuându-se apoi precipitarea cu una din primele soluții.

2.- Coprecipitarea hidroxizilor de fier și de crom din soluții de sulfatați de fier (II) sau (III) și sulfat de crom, cu aceleași alcalii și în aceleași condiții.

În cazul ambelor metode, s-a procedat în continuare la filtrarea și spălarea precipitatelor, uscarea și calcinarea lor, măcinarea, amestecarea cu liant (grafit) și tablețarea lor.

3.- Precipitarea separată a hidroxidului de fier din soluție de sulfat de fier (II) cu soluție de carbonat de sodiu, filtrarea și spălarea precipitatului, uscarea lui, urmată de amestecarea cu anhidriă cromică, adăugându-se apă până la obținerea unei paste de o consistență ușor omogenizabilă prin malaxare, uscarea pastei, calcinarea ei, măcinarea și amestecarea cu grafit ca liant și, în final, tablețarea catalizatorului.

Prin aceste trei metode s-au preparat catalizatori, în care proporțiile de Fe_2O_3 și Cr_2O_3 au variat în limitele de 10-90%, (din 10 în 10 procente).

Un alt parametru care a fost schimbat, în timpul preparării catalizatorilor, a fost temperatura de calcinare, care s-a variat în limitele de 450-600°C, (temperatura de precipitare menținându-se aceeași, în toate cazurile, la 50-55°C).

La determinarea activității catalizatorilor s-a constatat că aceasta este diferită, nu numai datorită compoziției chimice, respectiv a raportului dintre Fe_2O_3 și Cr_2O_3 , dar și datorită felului materiilor prime utilizate, oît și, în special, a modului de preparare a catalizatorilor.

Cei mai buni catalizatori, stit din punct de vedere al activității lor, dar și din punct de vedere al proprietăților fizico-mecanice, s-au obținut prin cea de a treia metodă de preparare. De altfel această metodă este și cea mai simplă, și sigurfnd cu destulă ușurință, reproductibilitatea tuturor parametrilor necesari unui catalizator de calitate.

În cazul primelor două metode se utilizează coprecipitarea hidroxizilor de fier și de crom. Aceasta este una din cele mai pretențioase și greoaie operații, avind în vedere că precipitarea celor doi hidroxizi se realizează în condiții diferite de pH. Nerespectarea acestora poate duce la dozarea necorespunzătoare a celor două elemente în produsul final, care este catalizatorul. În afară de aceasta, precipitatul de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ este gelatinos, fapt ce îngreunează desfășurarea următoarelor operațiuni, spălarea și filtrarea lor.

Pe baza testării de laborator a tuturor catalizatorilor, preparați după diferite metode, s-a stabilit tehnologia optimă de preparare și anume :

- Precipitarea $\text{Fe}(\text{OH})_3$ din soluție 2 n de sulfat feros cu o soluție 2 n de carbonat de sodiu, la $50-55^\circ\text{C}$.

- Spălarea și decantarea precipitatului. (În condiții de laborator, spălarea precipitatului s-a făcut pe filtru).

- Uscarea precipitatului, timp de 15 ore la 110°C .

- Amestecarea precipitatului cu anhidridă cromică, cu adăugare treptată a unor cantități de apă, pînă la obținerea unei paste omogene.

- Uscarea pastei, la aer, timp de 24 ore, urmată de calcinarea ei la $560-565^\circ\text{C}$, timp de 6 ore.

- Măcinarea, urmată de amestecarea pulberii obținute cu 2% grafit.

- Tabletarea amestecului la o presiune de 2.500 kgf/cm^2 .

În cazul catalizatorilor testați în laborator, au fost folosite pentru prepararea lor substanțe "chimic pure", iar pentru catalizatorii utilizați în instalația pilot, puritatea mate-

riilor prime a fost "tehnică", conform prevederilor STAS-urilor în vigoare.

Pentru a putea compara influența calității materiilor prime asupra eficienței catalizatorului, s-au făcut încercări în laborator, în aceleași condiții, cu catalizatorii preparați din ambele feluri de materii prime. Practic, din punct de vedere al activității, catalizatorii nu au prezentat deosebiri.

Înainte de prepararea cantității necesare de 100 kg. de catalizator, pentru instalația pilot, s-au preparat, în condițiile specificate mai sus, 10 sarje a câte 1 kg. de catalizator, în vederea verificării reproductibilității metodei de preparare. Această verificare s-a făcut prin determinarea suprafeței specifice a catalizatorului, care pentru cele zece probe s-a situat în limitele de 19,81-20,42 m²/g.

După efectuarea testărilor și verificărilor, s-a preparat o cantitate de 100 kg de catalizator, care a fost utilizat la experimentările în instalația pilot.

Caracteristicile principale ale acestui catalizator au fost:

- Suprafața specifică : 20,29 m²/g.
- Densitatea reală : 3,25 g/cm³.
- Densitatea aparentă : 2,34 g/cm³.
- Volumul total al porilor : 3,65 cm³/g.
- Raza medie a porilor : 1020 Å.
- Rezistența mecanică la despicare: 6.25 kgf/cm.

Din valorile suprafeței specifice, a volumului total al porilor și a razei medii a porilor, catalizatorul are o suprafață specifică medie, iar dimensiunea porilor este mare, în special dacă se ia în considerare faptul că din calculul distribuției procentuale a volumului porilor, în funcție de dimensiunea razei, porii cu raza de 1000-5000 Å, reprezintă 57%. Aceste caracteristici corespund, în bună măsură, pentru cazul catalizatorilor pentru reducerea NO_x cu CH₄, cu satisfacerea condițiilor specificate în paragraful privind alegerea catalizatorilor (4.2.).

Determinarea suprafeței specifice s-a făcut prin adsorbția de azot, la temperatura azotului lichid, utilizând metoda BET, pe un sorptometru Perkin-Elmer. Determinarea dimensiunii porilor s-a efectuat din datele obținute cu un porozimetru cu mercur (de aceeași fabricație ca și primul aparat), cu posibilitatea de ri-

dicare a presiunii pînă la 2.000 at., respectiv înregistrarea pozilor cu raza de 37,5 Å.

Determinarea rezistenței mecanice la despicare, s-a făcut cu un aparat realizat în atelierele Centrului de Chimie din Timișoara, pe baza schiței și a unor date constructive prezentate de I. Ioffe și L. Fison în cartea lor /336/. Valoarea de 6,25 kgf/cm a rezistenței mecanice la despicare, a catalizatorului, este superioară valorii de 5 kgf/cm, oît apreciază autorii citați mai sus, ca foarte bună, pentru catalizatorii tabletați, fără suport. De altfel, la terminarea experiențelor în instalația pilot, tabletele de catalizator și-au păstrat geometria inițială, fără a suferi degradări.

Pentru o caracterizare mai detaliată a catalizatorului s-au mai determinat conductibilitatea electrică și susceptibilitatea magnetică, făcîndu-se în același timp și analize roentgenostrutturale și termogravimetrice asupra catalizatorului.

Conductibilitatea electrică a fost determinată măsurînd rezistența electrică prin intermediul a doi electrozi piani de platină, cu ajutorul aparatului universal TESLA EM-983. Cunoscînd dimensiunile tabletelor s-a calculat conductibilitatea cu formula /337/ :

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{h}{S}, \quad (85)$$

unde :

σ = conductibilitatea electrică (în $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

R = rezistența electrică măsurată (în Ω).

h = înălțimea tabletei (în cm).

S = secțiunea tabletei (în cm^2).

Pentru o caracterizare mai completă, s-a determinat variația conductibilității electrice cu temperatura, introducînd celula de măsurare, împreună cu proba, într-un cuptor termoreglat. Domeniul de variație a temperaturii a fost între 200 și 400°C. Făcînd determinările în aer, urmate de determinări în curent de hidrogen, s-a putut stabili natura purtătorilor majoritari de sarcină electrică, adică tipul conductibilității. Experiențele au demonstrat că, în toate cazurile, conductibilitatea electrică în curent de hidrogen a fost cu mult mai mare decît cea în aer. Astfel, pentru temperatura de 400°C s-au obținut valorile 0,357 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (în aer) și 2,04 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (în hidrogen). Hidrogenul fiind donator de electroni, iar conductibilitatea electrică fiind

mai mare în hidrogen decât în aer, înseamnă că această conductibilitate este de tipul "n", adică purtătorii majoritari de sarcină electrică sînt electronii.

Susceptibilitatea magnetică (χ) s-a determinat cu ajutorul unei balanțe de torsiune de tipul Curie-Chénéveau cu fir de cuarț, în domeniul de temperatură de 20-400°C și respectiv în câmpul magnetic de 350-4500 Gs. Măsurătorile efectuate au fost relative, folosindu-se ca substanță etalon sarea Mohr, a cărei susceptibilitate (în u.e.m) pe gram, este :

$$\chi_g = \frac{9500}{T + 1} \cdot 10^{-6} \quad (86)$$

unde T este temperatura absolută.

Analiza termomagnetică a arătat că, catalizatorul are o comportare asemănătoare substanțelor feromagnetice, iar din valorile mari ale diferențelor susceptibilității magnetice, față de etalon, (peste 350 u.e.m.), a rezultat, corelîndu-se aceasta și cu tipul "n" al conductibilității electrice, că structura catalizatorului trebuie să prezinte o fază omogenă, fie de tip spinelic, fie o soluție solidă /338/.

Analiza roentgenostructurală a demonstrat, că din punct de vedere structural catalizatorul este o soluție solidă de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, în care se disting urme de CrO_3 , rămas neredus de la faza de calcinare. Efectuîndu-se aceeași analiză și la probe de catalizator după utilizarea lui în instalația pilot, s-a găsit că în masa sa este prezentă magnetita (Fe_3O_4), ceea ce înseamnă că a început, în timpul exploatării catalizatorului, o reducere a Fe_2O_3 la FeO . Analiza roentgenostructurală s-a făcut cu un aparat tip DRON-2.

Analiza termogravimetrică efectuată asupra probelor de catalizator proaspăt și utilizat, a confirmat în cea mai mare măsură rezultatele analizei roentgenografice.

În figura 28, este prezentată termograma probei din catalizatorul nou preparat. Se observă că în intervalul de temperaturi 280°-720°C are loc reducerea CrO_3 rămas neredus la calcinare, la Cr_2O_3 , însoțită de un efect endoterm. În continuare se evidențiază doar o transformare a Fe_2O_3 la forma α -hemstitei, care se încheie la 860°C. La această temperatură s-ar putea să aibe loc și transformări texturale ale soluției solide /339/.

În figura 29, este prezentată termograma catalizatorului

utilizat. Din această termogramă se observă că în compoziția catalizatorului lipsește CrO_3 , în schimb de la 400°C , când începe

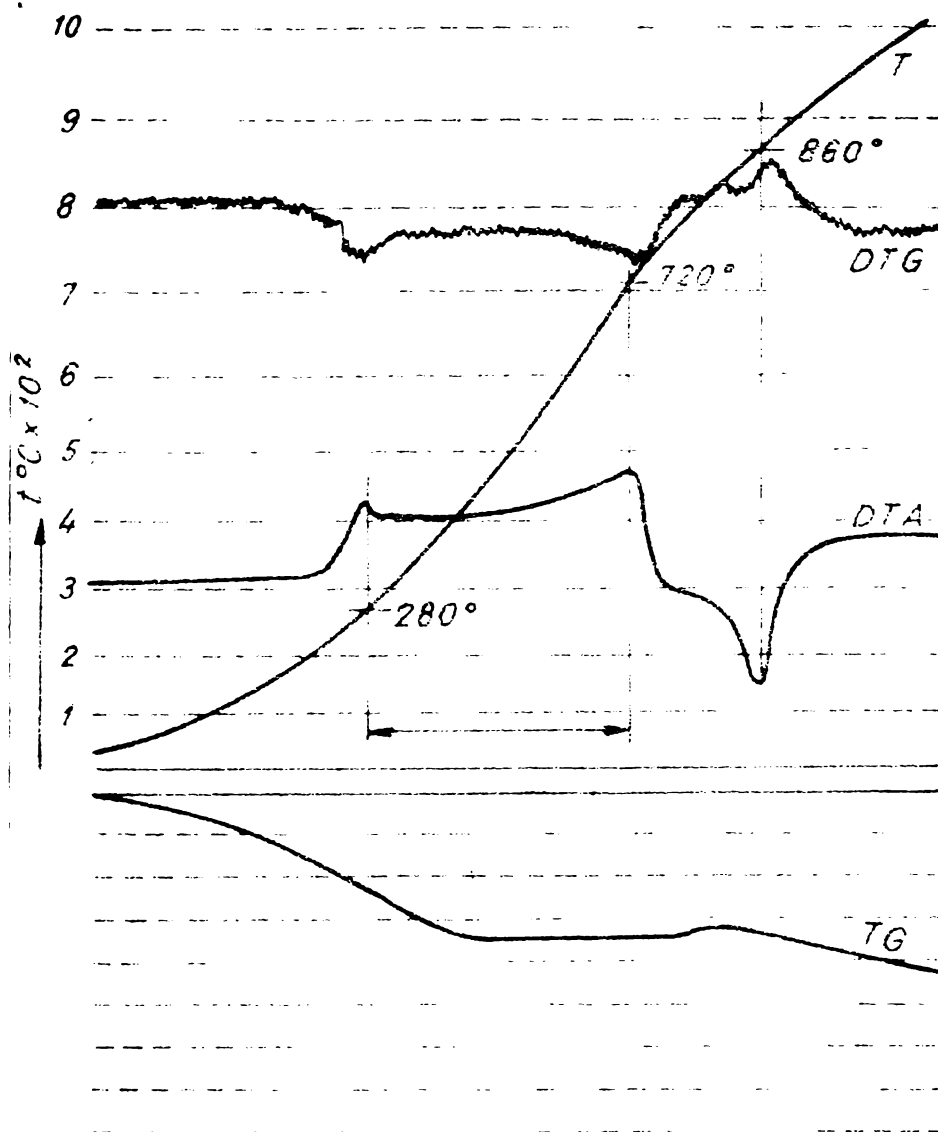


Fig.28. Termograma eșantionului de catalizator proaspăt preparat.

și creșterea în greutate a probei are loc o oxidare a FeO la Fe_2O_3 , în paralel cu transformarea Fe_2O_3 la forma α a hematitei /339/.

Cum transformarea Fe_2O_3 în α -hematită este însoțită de un efect endoterm foarte puternic, acesta acoperă efectul exoterm, al oxidării FeO la Fe_2O_3 .

Determinările termogravimetrice s-au efectuat pe un derivatograf tip MOH.

La încheierea experimentărilor în instalația pilot, catalizatorul prezenta următoarele caracteristici :

- Suprafața specifică : $19,87 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Volumul total al porilor : $3,52 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- Raza medie a porilor : 1095 \AA .
- Rezistența mecanică la despicare : $6,11 \text{ kgf/cm}$.

Din aceste date se observă că, deși supus, la începutul experimentărilor în instalația pilot, la condiții extreme de lucru, catalizatorul, la terminarea experimentărilor, practic nu a prezentat degradări, fapt ce-i conferă, în plus, calități superioare.

Transformările structurale evidențiate pe eșantioanele din catalizatorul utilizat, deși la sfârșitul experimentărilor, așa cum s-a arătat, nu au influențat negativ randamentul de reducere a NO_x , dezvoltate însă în continuare, într-o proporție mai mare, ar putea, în final, să constituie o cauză importantă a dezactivării catalizatorului.

Atât tehnologie de reducere, cât și catalizatorul, au fost brevetate /340/.

În vederea întocmirii unui studiu tehnico-economic, pe baza datelor obținute în instalația pilot, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectări pentru Industria Chimică din București, a elaborat un proiect pentru o instalație industrială, cu un debit de $20.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de gaze nitroase. Reactorul catalitic a fost prevăzut să funcționeze în două trepte de reducere. Din proiectul realizat, a rezultat că în cazul unei instalații pentru un astfel de debit de gaze nitroase, datorită exotermicității reacțiilor de reducere, se poate recupera, pentru diferite scopuri, o cantitate de energie calorică de 18.500 Gcal/an . O parte din această energie este utilizată pentru preîncălzirea gazelor nitroase, după amorsarea reacției.

4.4. Reducerea NO_x cu un amestec reducător, conținând CO , CH_4 și H_2 .

Cu ocazia omologării tehnologiei de reducere catalitică a NO_x cu CH_4 , ce a avut loc la C.I.Ch. Tîrgu-Mureș, la care au participat reprezentanți ai combinatelor producătoare de acid azotic,

ai Centralei Industriale pentru Ingrășăminte Chimice Craiova și Ministerului Industriei Chimice, s-a hotărât continuarea cercetărilor de reducere catalitică a oxizilor de azot, utilizând ca reductor, gazul rezidual combustibil, rezultat la fabricarea amoniacului (gazul de purjă), care conține pe lângă H_2 și CO și CH_4 . Această hotărâre s-a luat cu scopul de a înlocui, total sau parțial, gazul metan drept agent reductor, în vederea micșorării costurilor de exploatare.

Cercetările au fost efectuate atât în condiții de laborator, cât și în instalația pilot, utilizând atât catalizatorul experimentat la reducerea NO_x cu CH_4 , cât și un catalizator ternar pe baza de $Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - MnO_2$. Introducerea în compoziția catalizatorului a MnO_2 , s-a făcut avîndu-se în vedere atât unele recomandări din literatura de specialitate /341,342/, conform cărora MnO_2 prezintă o deosebită activitate pentru reacția :



cî și, în special, posibilitatea unei eventuale valorificări a nămolului cu conținut de oxizi de fier și mangan, rezultate la deferizarea și demanganizarea apei de adîncime, la Uzina de apă potabilă Nr.1 din Timișoara.

Compoziția gazului rezidual combustibil, existent pe platforma industrială la C.I.Ch. Tîrgu-Mureș, prezintă foarte mari, variații, între următoarele limite (în % vol.) :

CO	-	10	-	20%
H_2	-	1,5	-	5,5%
CH_4	-	1,5	-	5 %
N_2	-	rest		

cu frecvență maximă de :

CO	-	15	-	17%
H_2	-	2,5	-	3%
CH_4	-	2	-	3,5%
N_2	-	rest		

Avînd în vedere că oxidul de carbon este principala componentă reductoare, în cea mai mare proporție, testarea catalizatorilor în instalația de laborator s-a făcut utilizînd, în reacția de reducere a oxizilor de azot, numai oxidul de carbon, ca agent de reducere. Oxidul de carbon s-a obținut prin reacția acidului formic cu acid sulfuric, într-o instalație identică cu cea

prezentată la prepararea oxizilor de azot.

4.4.1. Rezultatele experimentale obținute cu instalația de laborator.

Cercetările privind reducerea catalitică a NO_x cu CO, au fost efectuate în prima variantă a instalației de laborator, cu funcționare discontinuă, în circuit închis (fig.6). Urmărirea desfășurării reacției s-a făcut prin înregistrarea scăderii presiunii în instalație, datorate faptului că atât reacțiile de reducere a NO_x cu CO, cât și cea dintre CO și O_2 , au loc cu micșorarea de volum.

Ca și în cazul reducerii NO_x cu CH_4 , prin experimentările efectuate, în laborator, s-a urmărit :

- stabilirea raportului optim între reactanță,
- determinarea temperaturii optime de preîncălzire a gazelor nitroase,
- testarea catalizatorilor, în vederea aprecierii celor mai bune pe formențe ale acestora.

Compoziția gazelor nitroase cu care s-au efectuat experimentările, s-a menținut în aceleași limite ca și în cazul reducerii NO_x cu CH_4 , și anume :

NO_x - 3500 - 3800 ppm
 O_2 - 3,0 - 3,27 vol.
 N_2 - rest

Celelalte condiții de lucru, luând în considerare și recomandările din literatura de specialitate consultată, au fost :

- Temperaturile de preîncălzire a gazelor : 200, 250, 300, 350, 400°C.
- Raporturile NO_x/CO , în % vol: 1/1, 1/1,5, 1/2, 1/2,5, 1/3.
- Raportul O_2/CO , în % vol: stoechiometric (cu exoes maxim de 10% CO).
- Viteza volumară, în toate cazurile, s-a menținut aceeași, și anume : 9.000 h^{-1} .

Catalizatorii testați au fost :

a) Catalizatorul binar $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, (același catalizator cu care s-au efectuat experimentările în instalația pilot, la reducerea NO_x cu CH_4).

b) Catalizatorul ternar $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MnO}_2$. Acesta a fost

astfel preparat, încît în compoziția sa, raportul $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ să fie echimolecular, iar MnO_2 reprezenta, în jur de 4% față de greutatea totală, această proporție rezultînd din cantitatea medie de mangan existentă în mănolul oxidic. Prepararea și caracterizarea catalizatorului vor fi prezentate în paragraful 4.4.3.

Ambii catalizatori au prezentat o activitate foarte bună, randamentele de reducere, utilizînd catalizatorul ternar, fiind cu 3-5% superioare celor obținute cu catalizatorul binar.

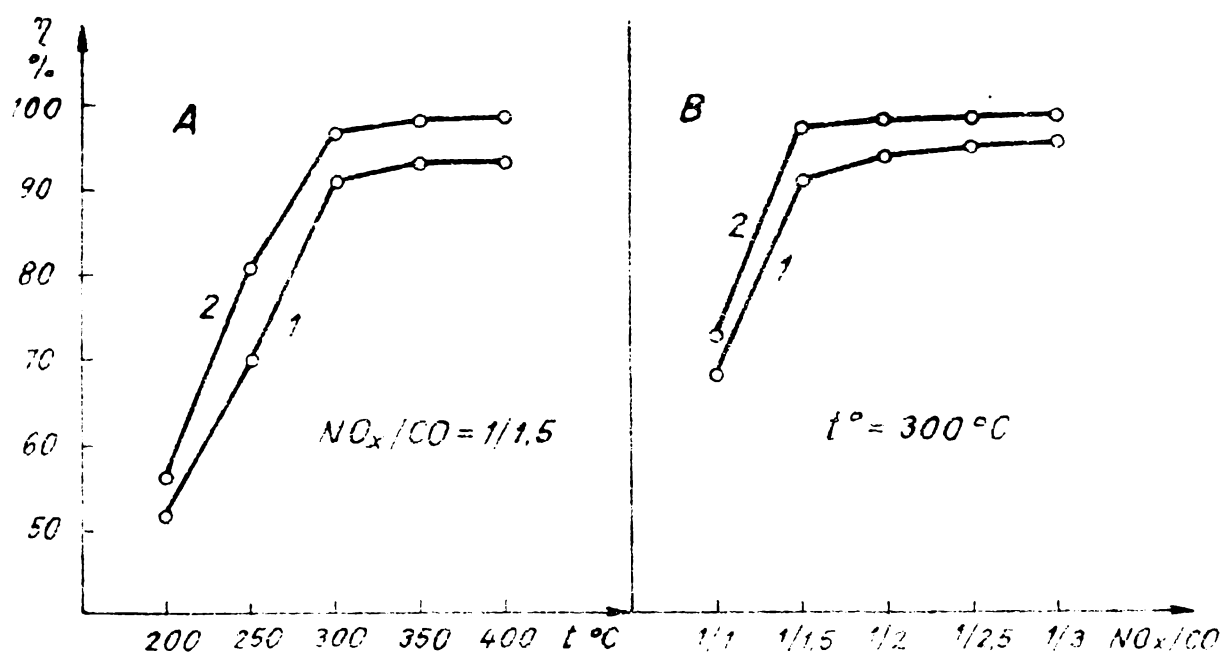


Fig.30.- Randamentele de reducere în funcție de temperatură (A) și de raportul NO_x/CO (B).

În figura 30 este redată, grafic, variația randamentelor în funcție de temperatură, pentru același raport NO_x/CO (A) și în funcție de raportul NO_x/CO , pentru aceeași temperatură (B). Curbele (1) se referă la catalizatorul binar, iar curbele (2) la cel ternar. Din grafice se observă că la un raport $\text{NO}_x/\text{CO} = 1/1,5$ și o temperatură de 300°C , pe ambii catalizatori se obțin randamente de reducere de peste 90%. Răscăldarea temperaturii, oît și a proporției de CO în continuare, are o influență foarte mică asupra creșterii randamentelor de reducere.

4.4.2. Rezultatele experimentale obținute în instalația pilot.

Rezultatele obținute în instalația de laborator, au consti-

tuit doar date orientative asupra posibilităților de reducere a oxizilor de azot cu un amestec de gaze reducătoare, deoarece condițiile de lucru în instalația pilot, au fost cu mult diferite față de ceace s-a putut asigura în laborator. Ele, totuși, au permis restrângerea numărului de experimentări în instalația pilot, fiind în același timp și date de comparație pentru rezultatele obținute cu această instalație.

La efectuarea experiențelor cu instalația pilot, de la început, au apărut două situații de care a trebuit să se țină cont pe tot parcursul experimentărilor, și anume :

1.- Componentele reducătoare (CO , H_2 și CH_4) din gazul combustibil, așa cum s-a arătat, prezentau variații, în limite largi, a proporțiilor în care se aflau în acest gaz, ceea ce îngreuna dozarea lor corectă pentru desfășurarea reacției, fapt ce se resfrîngea și asupra randamentelor. Pentru a avea rezultate edificatoare și comparabile privind randamentele de reducere, a fost necesar să se efectueze permanent analize asupra gazului combustibil și să se corecteze dozajul reactanților, pe cât a fost posibil, la cel necesar.

2.- Din prezentarea compoziției gazului combustibil, se observă că, în total, componentele reducătoare reprezintă, maximum 30,5%, restul fiind gazul inert, azotul. Pentru a putea obține rapoarte necesare între oxizii de azot și componentele reducătoare, lucrînd la capacitatea maximă a instalației pilot ($200 \text{ Nm}^3/\text{h}$), a fost necesar ca, în funcție de compoziția gazului combustibil și a raportului dorit între reactanți, să se utilizeze un debit de gaz combustibil de $30-90 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Acest fapt ducea la o diluție și mai mare a reactanților în amestecul gazos, supus reducerii. Astfel, dacă în cazul reducerii NO_x cu CH_4 , totalul componentelor reactante ($\text{NO}_x + \text{O}_2 + \text{CH}_4$) din amestecul gazos, reprezenta o proporție de 7-8%, în cazul reducerii oxizilor de azot cu gazul combustibil, această proporție era de numai 2-4%. Această diluare a reactanților a avut o influență directă atât asupra desfășurării procesului de reducere, cât și asupra randamentului.

Grafioul din figura 31 redă variația randamentelor de reducere în funcție de cantitatea totală a componentelor reducătoare, pentru următoarele condiții de lucru :

- temperatura de preîncălzire a amestecului reactant: 300°C ,

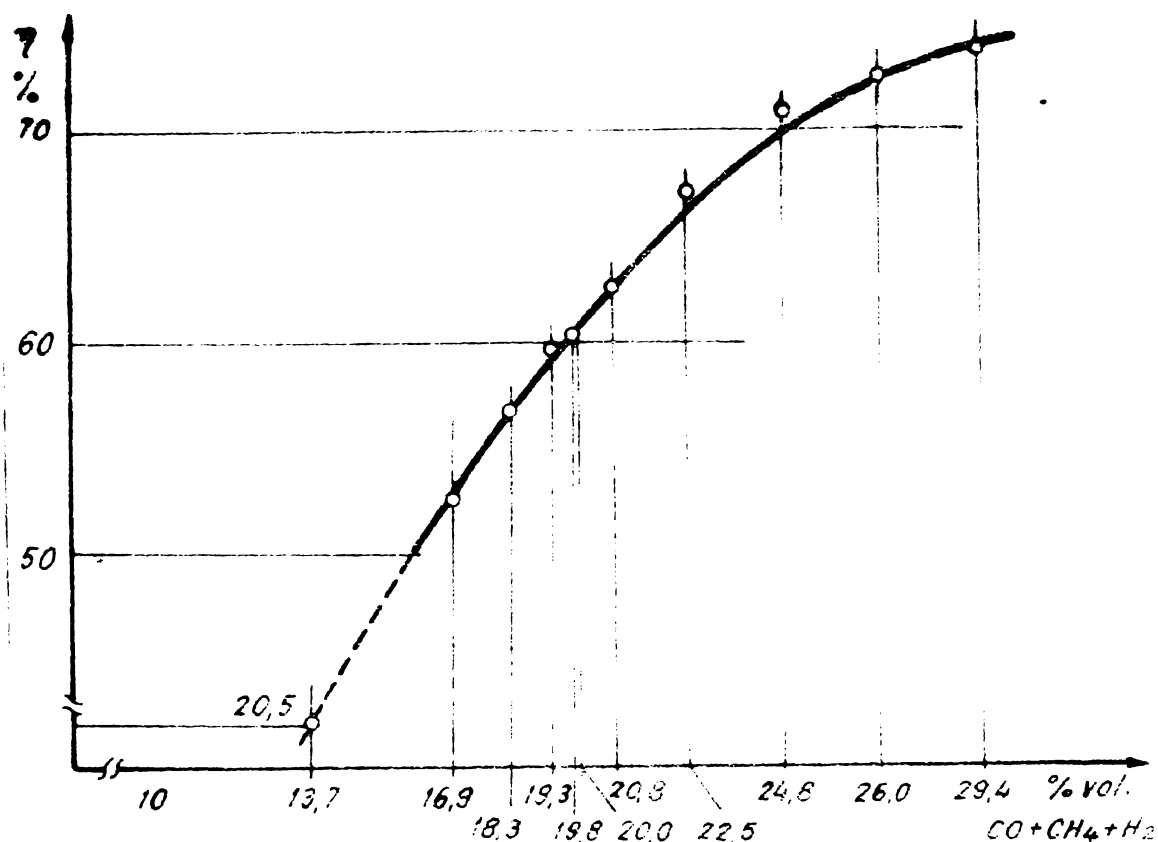


Fig.31. Variația randamentului în funcție de cantitatea totală a componentelor reducătoare.

- viteză volumară : 20.000 h^{-1} ,
- raportul $\text{NO}_x / \text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4$, % vol : 1/2
- raportul $\text{O}_2 / \text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4$, în % vol : 5-10%

exces de componente reducătoare, față de stochiometric.

Din grafic se observă că la o concentrație totală a componentelor reducătoare, mai mică de 20%, randamentele se situează sub 60%. Pentru a obține randamente peste această valoare, a fost necesar fie să se micșoreze viteza volumară, fie să se ridice temperatura de preîncălzire a amestecului reactant, această din urmă măsură având însă o eficiență mică. Modificând raportul $\text{NO}_x / \text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4 = 1/2$, în sensul creșterii cantității de componente reducătoare, nu a dus, ca și în cazul experiențelor de laborator, la o creștere a randamentelor. Din contra, modificarea raportului, așa cum s-a arătat mai sus, înseamnă mărirea de-

bitului de gaz combustibil și micșorarea celui de gaze nitroase, pentru a menține un debit total de $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Această operațiune determină, implicit, o diluare și mai mare a componentelor reactante, ducând la scăderea randamentelor.

Pe baza rezultatelor experimentale obținute în instalația pilot, s-au putut stabili, în situația existenței unei cantități totale de 25-30% componente reducătoare în gazul combustibil, următoarele condiții de lucru :

- Temperatura de preîncălzire a amestecului reactant :
 $300 - 350^\circ\text{C}$.
- Raportul $\text{NO}_x/\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4$, în % vol: $1/1,5 - 1/2$.
- Raportul $\text{O}_2/\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4$, în % vol: stoechiometric (cu exces maxim de 10% de componente reducătoare).
- Viteza volumară : 20.000 h^{-1} .

În aceste condiții s-au obținut și randamente bune de reducere a oxizilor de azot de 72-77%.

Experiențele în instalația pilot, au demonstrat că există posibilități reale de a utiliza gazul combustibil drept agent de reducere a oxizilor de azot. Datorită, însă, variației foarte mari a compoziției acestui gaz, conducerea, cu rezultate eficiente, a unui astfel de proces tehnologic, reclamă atât o supraveghere continuă a desfășurării sale, cât și un înalt grad de automatizare a instalației, pentru a putea asigura o corelare rapidă a unor parametri de lucru (temperatura, viteza volumară) cu variația concentrației de componente reducătoare din gazul combustibil.

Pentru a diminua aceste greutăți în desfășurarea procesului tehnologic, experiențele au continuat mărindu-se concentrația componentelor reducătoare, din gazul combustibil, prin adăugarea suplimentară de gaz metan. Creșterea conținutului de metan în compoziția gazului combustibil, a atras după sine însă, necesitatea ridicării temperaturii de preîncălzire a amestecului reactant. Astfel, dacă la un conținut de 10% CH_4 , temperatura de preîncălzire putea fi menținută la $300-350^\circ\text{C}$, pentru un conținut de 50% CH_4 , temperatura a trebuit să fie ridicată la $400-450^\circ\text{C}$, pentru a obține un randament de reducere a oxizilor de azot de peste 70%.

Ridicând conținutul de metan în gazul combustibil la 50%, concentrația componentelor reducătoare a crescut de la 30% la 75-80%, ceea ce a creat condiții mult mai ușoare pentru desfășu-

rarea procesului tehnologic, în primul rând prin asigurarea posibilității de dozare mai precisă a reactanților, variația concentrațiilor de CO și H₂ din gazul combustibil ne mai avînd o influență decisivă asupra randamentului de reducere.

Astfel, în final, prin cercetările efectuate s-a putut preciza că cel mai rațional este să se utilizeze gazul combustibil în amestec cu metan, realizîndu-se prin aceasta atît valorificarea superioară a gazului combustibil (care în mod obișnuit se arde la faclă) cît și o reducere a consumului de gaz metan, față de cazul că acesta s-ar utiliza singur, ca agent de reducere a oxizilor de azot.

Toate experiențele privind reducerea oxizilor de azot cu gazul combustibil, s-au efectuat pe catalizatorul binar (Fe₂O₃-Cr₂O₃), care, așa cum s-a mai precizat, a mai fost exploatat timp de peste 8 luni de zile, la reducerea NO_x cu CH₄.

Si la sfîrșitul acestor din urmă experimentări, care au durat aproape 4 luni de zile, catalizatorul nu a prezentat, încă, semne de dezactivare, randamentul de reducere menținîndu-se 70-75%.

În etapa următoare a cercetărilor s-a trecut la experimentarea noului catalizator ternar (Fe₂O₃ - Cr₂O₃ - MnO₂), preparat așa cum s-a mai precizat, utilizînd nămolul rezultat la deferizarea și demanganizarea apei.

Asigurînd condiții optime de experimentare, primele rezultate obținute cu noul catalizator, au fost superioare celor obținute pe catalizatorul binar.

Astfel, lucrînd în următoarele condiții :

- temperatura de preîncălzire a amestecului reactant : 400-450°C,
- raportul NO_x/CO + H₂ + CH₄ (unde conținutul cu CH₄ a fost ridicat la 50%), în % vol: 1/1,5 - 1/2,
- raportul O₂/CO + H₂ + CH₄, în % vol: stoechiometric,
- viteza volumară : 20.000 h⁻¹,

randamentul de reducere a oxizilor de azot, s-a situat la valori de 82-85%.

Continuînd însă experimentările, după cea. 800 ore de exploatare a noului catalizator acesta a început să se dezactiveze, randamentele de reducere scăzînd continuu astfel ca după încă 200 de ore de exploatare, ele să ajungă la valori de 30-35%. Orice

schimbare a condițiilor de lucru, prin modificarea vitezelor, volumare a temperaturilor de preîncălzire, sau a rapoartelor între reactanți, nu a avut un efect pozitiv asupra randamentelor.

În această situație, experiențele au fost oprite, s-au scos probe de catalizator din reactor și s-au supus unui studiu pentru elucidarea nezaactivării sale.

4.4.3. Prepararea și caracterizarea fizico-chimică a catalizatorului ternar.

Pentru prepararea catalizatorului ternar, în vederea experiențelor în instalație pilot, ca materii prime s-au folosit :

- anhidrida cromică, de puritate "tehnică",
- nămolul oxidic de fier și mangan, rezultat, așa cum s-a mai precizat, la deferizarea și demanganizarea apei subterane, la uzina de apă Nr.1 din Timișoara.

Colectarea acestui nămol oxidic, la uzina de apă, se face cu ocazia spălării filtrelor cu coes și a celor cu nisip, depozitarea lui făcându-se apoi în aer liber, în halde.

Înainte de a-l utiliza la prepararea catalizatorului, nămolul a fost supus unei uscări, timp de 10 ore la 110°C, măcinări și apoi sitări pe o sită cu ochiuri de 0,5 mm. După aceste operațiuni, s-a efectuat analiza chimică, stabilindu-se, pe 10 probe, următoarea compoziție medie (în % masă) :

Fe	-	37%
Mn	-	7,2%
SiO ₂	-	2,6%
Coes	-	1,8%

Ultimele două componente provin din filtrele de nisip și coes, antrenate cu apa de spălare.

În continuare, după amestecarea nămolului oxidic cu anhidrida cromică, s-au efectuat aceleași operațiuni și în aceleași condiții, ca și la prepararea catalizatorului binar.

Catalizatorul ternar, înainte de a fi amestecat cu grafit (ca liant) și tabletat, a fost din nou supus unei analize chimice, în vederea verificării finale a compoziției sale. S-au stabilit următoarele :

- Fe₂O₃/Cr₂O₃ : aproximativ echimolecular (0,93/1).
- MnO₂ : 3,95% (față de greutatea totală a probei).

- $\text{SiO}_2 + \text{Coos}$: 3,2% (de asemenea față de greutatea totală a probei).

După tabletare, catalizatorul ternar a avut următoarele caracteristici :

- Suprafața specifică : $24,74 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Densitatea reală : $3,02 \text{ g/cm}^3$.
- Densitatea aparentă : $1,97 \text{ g/cm}^3$.
- Volumul total de pori : $4,25 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- Raza medie a porilor : 3160 \AA .
- Rezistența mecanică la despicare : $5,1 \text{ kgf/cm}$.

Analiza roentgenografică a arătat că structural, catalizatorul este o soluție solidă de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, alături de care se disting CrO_3 neredus, MnO_2 și α - cuarț. S-a mai stabilit că, în structura catalizatorului, alături de faze cristaline, există și o fază amorfă. Conform părerii lui J.E.Germain /343/, acest fapt poate influența activitatea catalizatorului în două moduri :

- fiecare fază are centri activi proprii, iar prin această "eterogenitate" a naturii centrilor activi, favorizează mai multe reacții paralele, sau succesive,
- faza amorfă constituie suport pentru cea cristalină și prin dispersia mai înaintată a acesteia favorizează reacția principală (în cazul de față ar putea fi reacția de reducere a oxidului de azot).

Caracteristicile catalizatorului ternar, și în special suprafața specifică mai mare, decât la catalizatorul binar, prezența MnO_2 și a fazei amorfă în structura catalizatorului, cât și unele diferențe de textură (porozitatea și raza medie a porilor mai mari decât la catalizatorul binar), constituie tot stîlca argumente pentru activitatea mai bună a catalizatorului ternar, față de cel binar.

Cercetînd cauzele dezaactivării catalizatorului ternar, la deschiderea reactorului s-a observat, ca o primă constatare, degradarea mecanică înaintată a catalizatorului, o parte însemnată a acestuia pierzîndu-se prin antrenarea, de către gaze, a prafului rezultat din sfîrșirea tabletelor.

Măsurîndu-se rezistența mecanică la despicare la tabletele la care s-a mai putut face aceasta, s-a constatat o scădere foarte mare a rezistenței mecanice de la o medie de $5,1 \text{ kgf/cm}$, la maximum $1,5 \text{ kgf/cm}$.

Suprafața specifică, așa cum era de așteptat, a crescut (de la 24,74 m²/g la 35-37 m²/g), datorită sfărâmării tabletelor. Din cauza ocluziunii golurilor dintre tablete de către aceste sfărâmituri și praful format, s-au creat, în același timp, "găuri" în stratul catalitic, prin care gazele circulau în mod preferențial cu viteză mult mărită, condițiile hidrodinamice de trecere a gazului prin stratul de catalizator, devenind astfel total nefavorabile pentru buna desfășurare a reacției de reducere.

Analiza roentgenografică a catalizatorului dezactivat a arătat că în structura acestuia nu s-au produs schimbări deosebite. Ca și în cazul catalizatorului binar, în structura catalizatorului ternar a apărut o fază nouă și anume magnetita, FeO·Fe₂O₃ formată prin reducerea unei părți din Fe₂O₃ la FeO). În structura catalizatorului nu s-a mai putut evidenția prezența CrO₃.

De asemenea, analiza termogravimetrică efectuată asupra catalizatorului ternar, nu a putut explica vreo cauză a dezactivării catalizatorului.

În figura 32 se prezintă termograma unei probe din catalizatorul dezactivat, din care se observă existența unui efect endoterm la 540°C și care se datorește unei transformări reversibile de polimorfism (enantiotropă) a fazei inactive :



care are loc la 537-575°C, în funcție de granulatia acestuia /339-344/.

Efectul termic de la 880°C s-ar putea datora unei transformări texturale a soluției solide, sau a formării formei α a hematitei. Deoarece la această temperatură are loc și o creștere în greutate a probei (curba PG), aceasta s-ar putea datora reoxidării FeO la Fe₂O₃.

Ca urmare a celor prezentate se poate conchide că dezactivarea catalizatorului nu s-a datorat unor transformări structurale sau a schimbării compoziției chimice, ci doar unei degradări mecanice înaintate. Experiențele efectuate, cu catalizatorul ternar, au dovedit, totuși, că nămolurile, oxidice pot constitui materia primă pentru fabricarea catalizatorului, cu condiția găsirii unor posibilități adecvate de liere a pulberii de catalizator, pentru a obține tablete care să nu se degradeze la sollicitări termice.

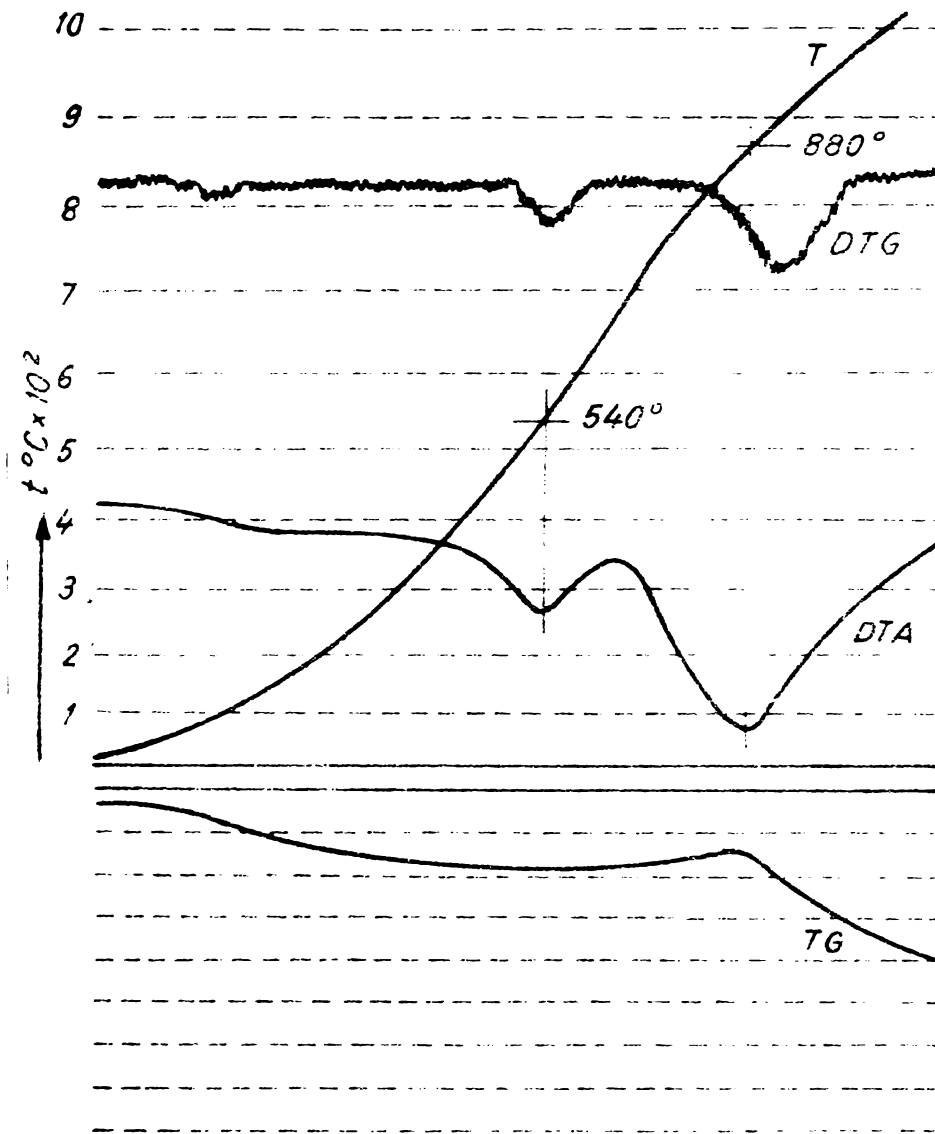
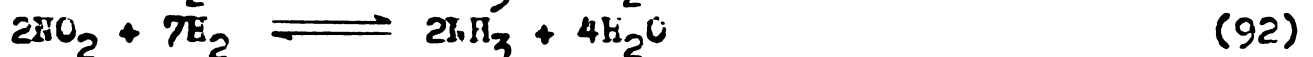
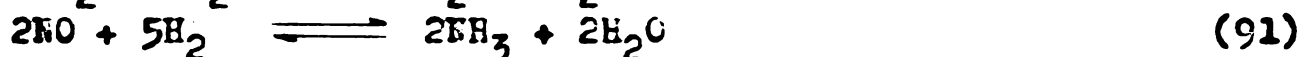


Fig.32. Termogramă a unei probe din catalizatorul dezactivat.

4.5. Reducerea NO_x cu H_2 .

În paragraful 4.1., privind considerațiile termodinamice asupra reacțiilor de reducere a oxizilor de azot, s-a arătat că la reducerea NO_x cu H_2 , pot avea loc următoarele reacții :



Din studiul condițiilor de desfășurare a celor 4 reacții de mai sus, s-a dedus, în același paragraf, că primele două reacții (89,

90) - cele utile - sînt favorizate de temperaturi ridicate, presiuni joase și de concentrații de hidrogen mai mici. În cercetările efectuate s-a pus problema stabilirii condițiilor cinetice, și în primul rînd a găsirii unui catalizator selectiv, astfel ca reacțiile 89 și 90 să aibe loc cu preponderență față de reacțiile 91 și 92, asigurîndu-se, prin aceasta, o evoluare eficientă a gazelor nitroase.

Așa cum s-a arătat (cap.2), literatura de specialitate prezintă o gamă largă de catalizatori (metale platinice, aliaje metalice, oxizi metalici, în special, ai metalelor tranzitionale), care pot fi utilizați la reducerea NO_x cu H_2 . De la bun început, din motive economice, s-a renunțat la utilizarea unor catalizatori platinici, sau pe baza de aliaje metalice (care sînt materiale energointensive), orientîndu-se cercetările spre găsirea unui catalizator oxidic de mare eficiență /345/.

Avînd, însă, la dispoziție și un catalizator platinic industrial, ($\text{Pd}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$), și pe care literatura de specialitate îl prezintă ca unul din cei mai buni catalizatori pentru reducerea NO_x cu H_2 , au fost efectuate experiențe și cu acest catalizator, pentru a avea date cu care să se compare rezultatele obținute pe catalizatori oxidici și să se poată aprecia eficiența acestor catalizatori.

4.5.1. Rezultatele experimentale obținute cu instalația de laborator cu funcționare discontinuă (variantea modificată).

Descrierea și modul de funcționare al instalației au fost prezentate în paragraful 3.1.1.3. Instalația (fig.10), poate să funcționeze atât în circuit închis, cât și în circuit deschis cînd produsii de reacție pot fi eliminați în exterior. Urmărirea desfășurării reacției se putea face, fie prin înregistrarea variației temperaturii în reactor, în funcție de timp (circuit închis), fie prin prelevarea probelor, analiza lor și determinarea randamentului de reducere (circuit deschis).

În figura 33 se prezintă grafic modul de desfășurare a reacției, în prima variantă de mai sus, pentru 3 cazuri concrete și anume :

- Curba 1 : reducerea NO_x la 350°C , pe cromit de cupru.
- Curba 2 : reducerea NO_x la 250°C , pe același catalizator.

- Curba 3 : reducerea NO_x la 350°C , pe $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$.

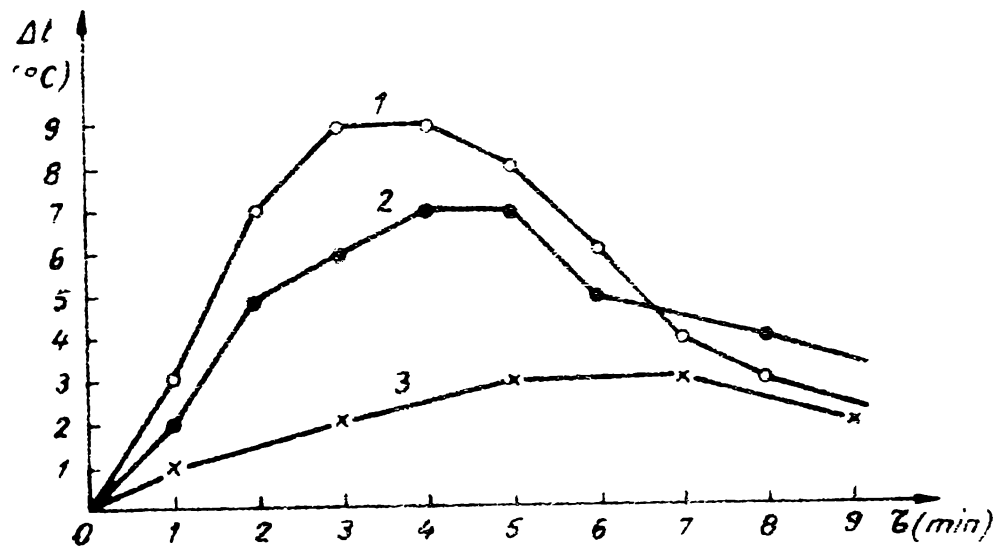


Fig.33. Variația temperaturii în reactor, la reducerea NO_x pe diverși catalizatori.

Din acest grafic, se poate observa că activitatea catalizatorului de oromit de cupru este superioară celui pe bază de $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$. În același timp, dacă se face raportul între diferența maximă de temperatură atinsă în reactor (Δt) și interbalul de timp ($\Delta \tau$) în care s-a obținut această diferență, atunci valoarea acestui raport $\Delta t / \Delta \tau$ ($^\circ\text{C}/\text{min}$), corelată cu temperatura de preîncălzire, respectiv cu raportul NO_x / H_2 , se poate stabili în ce condiții, reacția se petrece mai rapid sau mai lent. Pentru cazul de mai sus, se poate arăta că, la $\Delta t / \Delta \tau = 9/3 = 3^\circ\text{C}/\text{min}$ (curba 1) și $\Delta t / \Delta \tau = 7/4 = 1,75^\circ\text{C}/\text{min}$ (curba 2), pentru același raport NO_x / H_2 , reacția de reducere, pe catalizatorul de oromit de cupru, se desfășoară mai repede la 350°C decât la 250°C . Acest sistem de urmărire a desfășurării reacției, a permis o pretestare rapidă a catalizatorilor preparați.

4.5.1.1. Reducerea NO_x cu H_2 pe catalizatorul de $\text{Pd} / \text{Al}_2\text{O}_3$
 Experiențele de reducere a NO_x cu H_2 pe catalizatorul de $\text{Pd} / \text{Al}_2\text{O}_3$, s-au efectuat, lucrându-se cu instalație care asigură un proces în circuit deschis, pentru a putea urmări, prin analize produsilor de reacție, atât a randamentului de conversie a NO_x , cât și a proporției de NO_x reduși până la amoniac.

Condițiile de lucru au fost următoarele :

- Temperatura de preîncălzire : 150, 250 și 350°C.
- Raportul NO_x/H_2 , în % vol: 1/1,25, 1/1,5, 1/2, 1/2,5 și 1/3,5.
- Raportul O_2/H_2 , în % vol: stoechiometric.
- Viteza volumară : 10.000 h⁻¹
- Compoziția gazelor nitroase :
 - $\text{NO}_x = 3500 - 3800$ ppm.
 - $\text{O}_2 = 3 - 3,2$ % vol.
 - $\text{N}_2 = \text{rest}$.

Diagrama din figura 34, reprezintă sugestiv rezultatele obținute. Se observă că atât temperatura cât și raportul NO_x/H_2 au

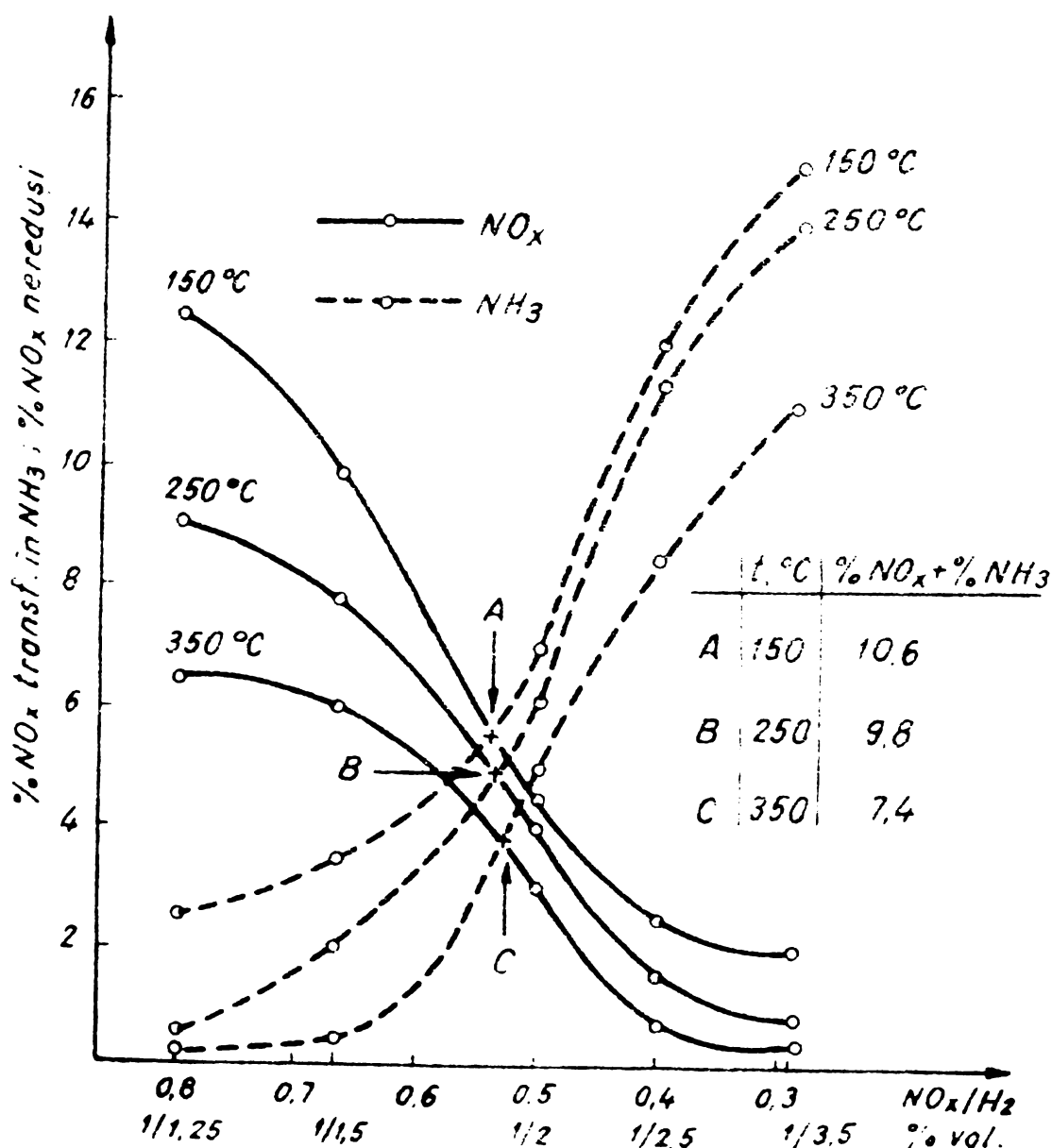


Fig.34. Reducerea NO_x cu H_2 , în funcție de t° și rap. NO_x/H_2 .

INSTITUTUL POLITEHNIC
BUCUREȘTI
FACULTATEA DE
INGINERIE

o influență pregnantă asupra desfășurării reacției de reducere, cei doi parametri fiind într-o strinsă interdependență. Astfel, odată cu creșterea concentrației de hidrogen, randamentul global de reducere a NO_x crește (proporția de NO_x nereduși micșorându-se continuu), crescând totodată și cantitatea de NH_3 format la reducere. În ceea ce privește temperatura, creșterea acesteia influențează pozitiv randamentul global, micșorând, în același timp, cantitatea de NH_3 ce se formează.

Din diagramă se observă, de asemenea, că la un raport de NO_x/H_2 aflat între 1/1,5 și 1/2, pentru fiecare din cele trei temperaturi, există un grad minim de poluare, acesta fiind exprimat prin suma procentelor de NO_x nereduși și NH_3 format. Optimumul se găsește în punctul "C" (fig. 54) și anume pentru temperatura de 350°C și un raport NO_x/H_2 foarte apropiat de 1/2, fiind suma $\% \text{NO}_x + \% \text{NH}_3$ reprezintă 7,45 vol. În condițiile menționate, așa cum tot din diagramă se poate observa, randamentul de reducere a NO_x se situează la peste 96 %.

Mărind viteza volumară de la 10.000 h^{-1} la 15.000 h^{-1} s-a observat o scădere a cantității de NH_3 format, în același timp însă scade și randamentul total de conversie a NO_x . Concret pentru temperatura de 350°C și raportul $\text{NO}_x/\text{H}_2 = 1/2$, cantitatea de amoniac format a scăzut cu 25-30%, iar randamentul a scăzut de la 96% la 90-92%.

Datele obținute au confirmat experimental, atât cele câteva considerente teoretice, făcute la începutul acestui capitol, cât și unele date din literatură.

4.5.1.2. Reducerea NO_x cu H_2 pe catalizatori oxidici. Pe baza recomandărilor din literatură, cât și pe baza considerentelor prezentate la paragraful privind alegerea catalizatorilor (4.2) au fost testați un număr de 26 catalizatori potențiali. Sistemele oxidice din care s-au preparat catalizatorii sînt prezentate în tabela XV.

Tabela XV

Nr. ord.	Sistemul oxidic	Nr. cataliz. preparați
0	1	2
1	$\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$	9

0	1	2
2	Cr_2O_3 - CuO activat cu 2,4,6,8 și 10% FeO	5
3	Cr_2O_3 - CuO - ZnO	1
4	Cr_2O_3 - NiO	1
5	Cr_2O_3 - Fe_2O_3	3
6	Cr_2O_3 - MnO_2	1
7	Cr_2O_3 - ZnO	1
8	Cr_2O_3 - Fe_2O_3 - ZnO	1
9	Cr_2O_3 - Fe_2O_3 - MnO_2	1
10	$(\text{CuCr}_2\text{O}_4)$	2
11	Magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)	1

După cum se vede din tabela de mai sus, în afară de un singur sistem oxidic (magnetita), celelalte sisteme au, toate, în compoziția lor trioxidul de dicrom (Cr_2O_3). Această alegere s-a făcut în mod deliberat, avînd în vedere că Cr_2O_3 este o componentă a multor catalizatori de hidrogenare.

Catalizatorii preparați în număr mai mare, din același sistem oxidic, diferă între ei prin tehnologia de preparare, materiile prime de la care s-a pornit și, în unele cazuri, prin compoziția lor chimică cantitativă. Acești catalizatori au fost supuși unor ^{te}prestări, în condițiile în care, pe catalizatorul $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, s-au obținut cele mai bune rezultate. Pe baza acestor prestații au fost reținuți, în vederea încercărilor ulterioare, un număr de 10 catalizatori, din sistemele oxidice prezentate în tabela XXI.

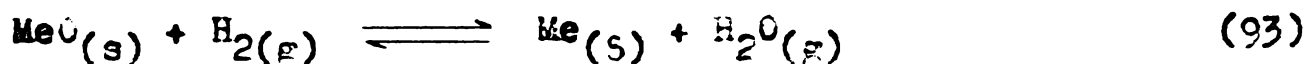
Avînd în vedere reactivitatea mare a hidrogenului față de oxizii metalici, ei constituind, de altfel, principalul agent de reducere a acestora la metale pure, s-a considerat necesar să se

Tabela XXI

Nr. crt.	Sistemul oxidic	Nr. cataliz. reținuți
0	1	2
1	Cr ₂ O ₃ - CuO	5
2	Cr ₂ O ₃ -CuO, activat cu BaO	3
3	CuCr ₂ O ₄	1
4	Cr ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃	1

efectueze un studiu privind stabilitatea, față de hidrogen, a catalizatorilor oxidici reținuți după prime pretestare. Prin acest studiu s-a urmărit, în principal, să se determine temperaturile de început de reducere a oxizilor metalici, într-o atmosferă de hidrogen.

Reducerea oxizilor metalici cu hidrogenul are loc conform reacției generale :



Valorile constantei de echilibru K_p , la reducerea cu hidrogen a unor oxizi metalici /346/, sînt date în tabela XXII.

Tabela XXII

Nr. crt.	Oxidul	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^2}$ echil.
0	1	2
1	FeO	$1 \cdot 10^{-1}$
2	Fe ₂ O ₃	$7 \cdot 10^{-1}$
3	Cu ₂ O	$2 \cdot 10^5$
4	CuO	$2 \cdot 10^8$
5	Cr ₂ O ₃	$3 \cdot 10^{-3}$

Examinînd valorile lui K_p , se observă ca cei mai ușor reductibili oxizi metalici, prezentați în tabelă, sînt oxizii de

cupru. Acest fapt s-a considerat de mare importanță, având în vedere că oxidul de cupru (CuO), este una din componentele majorității catalizatorilor preparați.

Urmărirea stabilității catalizatorilor oxidici în atmosferă de hidrogen, s-a făcut cu ajutorul unei termobalante tip "Eyrand", prevăzută cu un înregistrator automat de tipul "Ugine-Eyrand" și un programator de creștere liniară a temperaturii. Ca temperatură de început de reducere, s-a considerat temperatura la care începe scăderea în greutate a probei studiate.

Paralel cu acest mod de urmărire a stabilității catalizatorilor au fost efectuate, în același scop, experiențe într-o instalație de laborator /347, 348/, care funcționează astfel: într-un reactor încălzit electric, se introduce proba de catalizator, peste care se trece un curent de hidrogen cu un debit controlat, cu două reometre, la intrarea și ieșirea acestuia în și din instalație. Intermediar, între reactor și reometrul de la ieșire, se găsește un refrigerent prevăzut cu un colector, pentru condensarea și colectarea apei formate la reducere. Creșterea temperaturii în reactor este asigurată automat, cu o viteză de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ca temperatură de început de reducere, s-a considerat temperatura la care începe consumul de hidrogen evidențiat de scăderea debitului acestuia, la reometrul de la ieșirea din instalație.

Temperaturile de început de reducere, determinate prin cele două metode, de mai sus, au prezentat o foarte bună concordanță, diferențele situându-se în limite foarte mici și anume de $3-5^{\circ}\text{C}$.

În tabelul XXII sînt prezentate valorile minime ale acestor temperaturi de reducere.

Tabela XXIII

Nr. crt.	Sistemul oxidic	Temperat. de început de reducere $^{\circ}\text{C}$
1	$\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$	220
2	$\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$, activat cu BaO	275
3	CuCr_2O_4	pînă la 400°C , nu se reduce.
4	$\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	375

După cum se observă din tabelă, cea mai bună stabilitate o are cromitul de cupru, urmat de catalizatorul pe baza de $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Acești doi catalizatori au fost reținuți pentru testări finale.

Experiențele ulterioare de testare, s-au efectuat în aceleași condiții de lucru ca și în cazul catalizatorului $\text{Pd}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, adăugându-se la acestea și testări la trepte intermediare de temperatură de preîncălzire a amestecului reactant, și anume 200 și 300°C.

Cei doi catalizatori s-au dovedit a avea o activitate foarte bună în ceea ce privește randamentul de reducere a NO_x (92-96%), în schimb selectivitatea lor a fost diferită. Pe catalizatorul de $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ s-a format de 4-5 ori mai mult amoniac, decât pe catalizatorul de cromit. În afară de aceasta, pentru a avea același randament de reducere, temperatura de preîncălzire a amestecului reactant, în cazul catalizatorului de $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, trebuia să fie cu cel puțin 50°C mai mare, decât în cazul catalizatorului cromit de cupru. Aceasta din urmă observație este foarte bine redată de diagrame din figura 35, unde este reprezentată variația creșterii temperaturii, în reactor, în unitatea de timp (Δt , °C/min), în funcție de timpul de desfășurare a reacției (τ , min).

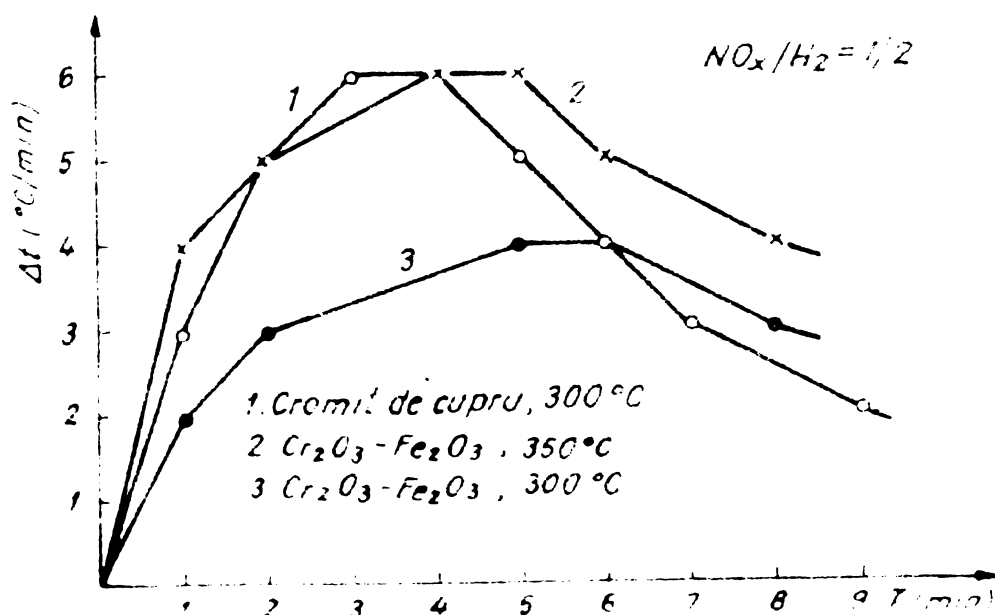


Fig.35. Variația creșterii temperaturii în reactor, în unitatea de timp, la reducerea NO_x pe catalizatorii de $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ respectiv pe cromit de cupru.

Pe diagramă, curba (1) corespunde reacției de reducere a NO_x pe catalizatorul de cromit de cupru, la 300°C , curba (2) pentru catalizatorul $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, la 350°C , iar curba (3) pentru același catalizator la 300°C . În toate cazurile raportul NO_x/H_2 a fost egal cu $1/2$.

Pe baza acestor rezultate, a fost reținut doar catalizatorul de cromit de cupru, cu care au continuat experimentările în instalația de laborator cu funcționare continuă.

4.5.2. Rezultatele experimentale obținute cu instalația de laborator, cu funcționare continuă.

Învăd posibilitatea efectuării cercetărilor de reducere a NO_x cu H_2 într-o instalație pilot, a fost concepută și realizată o instalație de laborator cu funcționare continuă, de gabarit mai mare, cu care s-a putut opera cu debite mai mari de gaze, asigurându-se prin aceasta și viteze volumare pînă la 20.000 h^{-1} . Descrierea instalației a fost prezentată la paragraful 3.1.2 (Fig.11).

Problema principală care trebuia rezolvată cu această instalație, consta în stabilirea parametrilor optimi de desfășurare a procesului de reducere a NO_x cu H_2 , cu condiția obținerii unor cantități minime de amoniac și a unor randamente de reducere a NO_x care să asigure o depoluare eficientă a gazelor nitroase. După stabilirea acestor condiții optime, experimentările au continuat pentru a determina, în final, în faza de laborator, durata de activitate a catalizatorului.

În cele prezentate anterior, s-a arătat că formarea amoniacului, în reacția de reducere a NO_x cu H_2 , este favorizată de un exces de hidrogen, de temperaturi joase și presiuni ridicate. Lucrându-se la presiunea atmosferică, s-au modificat ceilalți doi parametri, temperatura și concentrația hidrogenului. În tabela XXIV sînt prezentate rezultatele obținute, privind randamentele globale de reducere a NO_x și procente de amoniac format, în funcție de temperatură de preîncălzire și raportul NO_x/H_2 .

În datele tabelate se observă că la un raport $\text{NO}_x/\text{H}_2 = 1/2$ și la temperatura de 250°C se obține un randament de reducere foarte bun de 97%, dar cu formare de 9% amoniac. Ridicarea temperaturii la 350°C , duce, la o creștere minimă a randamentului de reducere (doar 1%), în schimb se formează încă o cantitate apre-

Tabela XXIV

NO _x /H ₂ % vol.	t°=150°C		t°=250°C		t°=350°C	
	%NO _x red.	%NH ₃ form.	%NO _x red.	%NH ₃ form.	%NO _x red.	%NH ₃ form.
1/1,25	42	6	65	2	72	-
1/1,5	59	11	85	4	89	2
1/2	72	13	97	9	98	5
1/2,5	75,3	16,5	97,5	11,5	98,2	6,3
1/3,5	74,8	18	96,5	14	97,8	8

ciabilă de amoniac (5%). În consecință, ridicarea temperaturii peste 250°C s-a dovedit a fi nerăzională, din punct de vedere economic, consumându-se energie în plus, fără a obține rezultate cu mult mai bune. S-au continuat totuși cercetările privind optimizarea procesului de reducere a NO_x, acționând asupra condițiilor cinetice de desfășurare a reacției, prin modificări aduse texturii catalizatorului.

În general mărimea suprafeței specifice a unui catalizator, alături de alte condiții, determină, într-o bună măsură, o anumită activitate a acestuia. Pornind de la acest considerent, s-a presupus că, în cazul concret al reducerii NO_x cu H₂, prin micșorarea suprafeței specifice a catalizatorului se va putea asigura desfășurarea reacției de reducere, în condiții mai "blânde", fără formarea amoniacului.

Mărimea suprafeței specifice a unui catalizator este condiționată de natura chimică a componentelor sale, granulația particulelor, natura liantului, precum și, într-o mare măsură, de presiunea de tabletare /349/.

Catalizatorul cu care s-au efectuat experiențele, a fost tabletat cu ajutorul unei prese manuale, prevăzută cu un dispozitiv dinamometric pentru înregistrarea presiunii, și cu care s-a putut obține o presiune maximă de 1000 kgf/cm². Tabletat în aceste condiții, catalizatorul a avut o suprafață specifică de 28,65 m²/g. Granulația pulberii a fost de 0,03 - 0,5 mm, iar ca liant s-a folosit grafitul în proporție de 3%.

Pentru a putea urmări influența presiunii de tabletare a-

supra activității catalizatorului, drept dispozitiv de presare, s-a folosit un aparat Brinell (pentru determinarea durității metalelor), la care s-au adaptat o matrită și un poanson, speciale /350/. Cunoaștând performanțele aparatului Brinell și alegând dimensiunile convenabile pentru matrită și poanson, s-au putut efectua presări din 200 în 200 Kgf/cm^2 . În aceste condițiuni s-au obținut tablete, presate la 10 presiuni diferite, între 1000 și 2400 kgf/cm^2 . Suprafețele specifice obținute la respectivele presiuni sînt redată în tabela XXV.

Tabela XXV

Pres.de tabletare kgf/cm^2	Supr.spec. m^2/g
1.000	27,95
1.200	25,36
1.400	22,70
1.600	20,55
1.800	19,10
2.000	17,62
2.200	16,85
2.400	16,05

În figura 36, sînt redată, grafic, rezultatele testării catalizatorului la diferite presiuni de tabletare. Din grafic se poate observa că odată cu creșterea presiunii de tabletare a catalizatorului, cantitatea de amoniac format scade (curba B), ajungînd ca, pe catalizatorul tabletat la 2.000 kgf/cm^2 , practic nici să nu se mai formeze. În ceea ce privește randamentul de reducere a NO_x (curba A),

se observă că la început, odată cu creșterea presiunii de tabletare, crește și randamentul, probabil favorizat de micșorarea cantității de amoniac format, atînge un maxim pentru catalizatorul tabletat la 2.000 kgf/cm^2 , după care, conform așteptărilor, scade. Experiențele au fost efectuate la o viteză volumică de 20.000 h^{-1} .

Pe baza datelor astfel obținute s-au stabilit condițiile optime de lucru :

- Temperatura de preîncălzire : 225-250°C.
- Raportul NO_x/H_2 , în % vol : 1/2

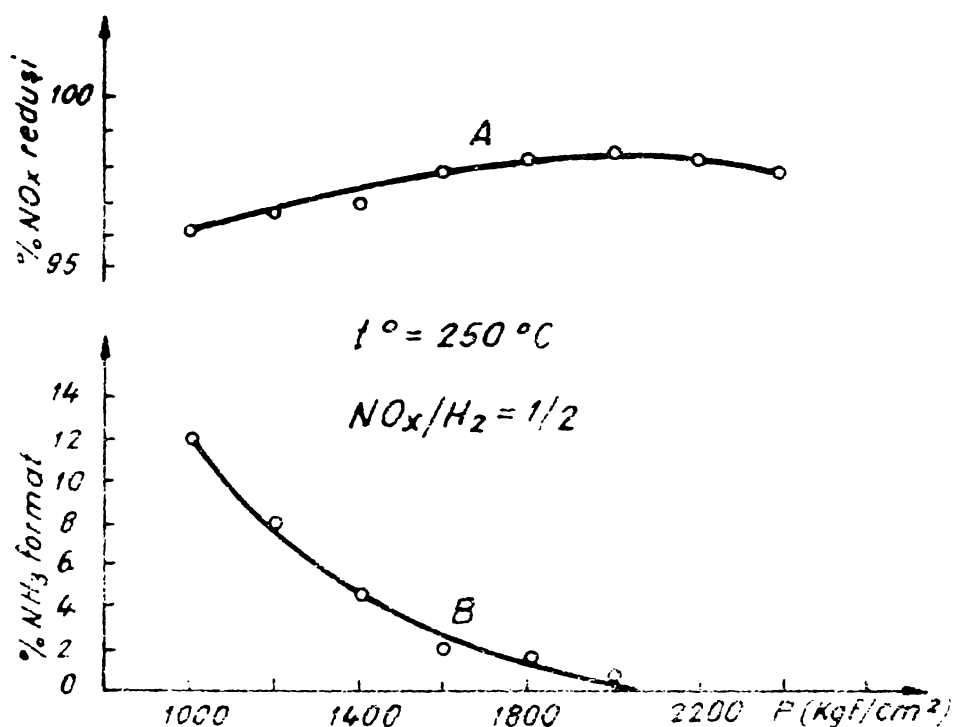


Fig.36. Randamentele de reducere a NO_x și % de NH₃ format, în funcție de presiunea de tabletare a catalizatorului.

- Raportul O₂/2 : stoechiometric.
- Viteza volumară : 20.000 h⁻¹.
- Presiunea de tabletare a catalizatorului : 2.000 - 2.200 kgf/cm².

În aceste condiții catalizatorul a fost testat în continuare, în vederea determinării duratei de activitate a acestuia. La sfârșitul a cea. 2400 ore de testare catalizatorul nu a prezentat nici un indiciu de deactivare.

4.5.3. Prepararea și caracterizarea fizico-chimică a catalizatorului CuCr₂O₄

La prepararea catalizatorului cromit de cupru, se pornește de la două soluții 2n de Cu(NO₃)₂·3H₂O, respectiv Cr(NO₃)₃·9H₂O. Cele două soluții se amestecă într-o astfel de proporție, ca raportul Cu/Cr să fie 1/2. Amestecul de soluții se aduce la sec

pe o baie de apă. Urmează o calcinare în 2 trepte, una la 250°C pentru descompunerea azotaților, iar oxizii rezultați se calcinează la 600°C, timp de 4 ore. Produsul obținut se tratează cu HCl ln, agitând puternic și încălzind ușor la 50°C, pentru îndepărtarea eventualului CuO rămas liber. În cazul cînd CuO este prezent, se obține o soluție verde de oxiclорură de cupru și un precipitat negru de cromit de cupru. Precipitatul se separă, prin filtrare, se spală și se calcinează, în continuare, la 800°C timp de 7 ore. După mojarare se separă granulația de 0,03-0,5 mm (conform recomandărilor din literatură /351/, privind catalizatorii pentru hidrogenări), se amestecă cu grafit (3%) și se tablează la o presiune de 2000-2200 kgf/cm².

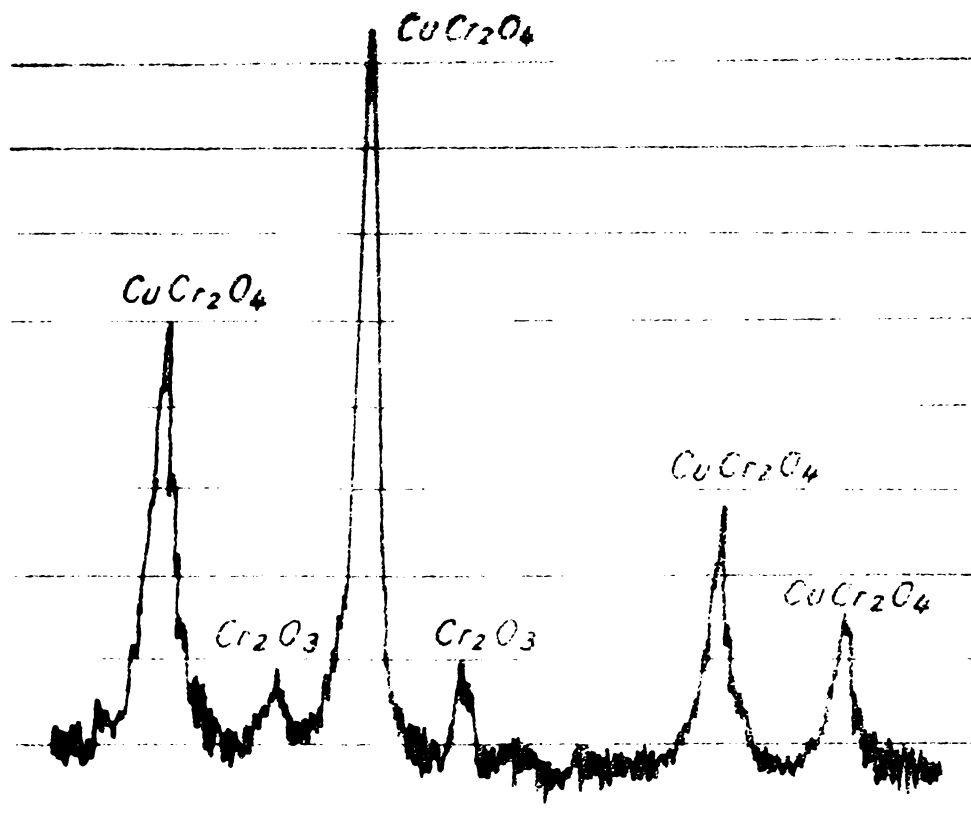


Fig.37. O porțiune din roentgenograma realizată cu catalizatorul CuCr_2O_4 .

După tabletare la 2000 kgf/cm², catalizatorul preparat ca mai sus și cu care s-au făcut testări de durată, a avut următoarele caracteristici :

- Suprafața specifică : 17,58 m²/g.
- Densitatea reală : 2,91 g/cm³.

- Densitatea aparentă : $1,73 \text{ g/cm}^3$.
- Volumul total de pori : $3,17 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- Raza medie a porilor : 735 \AA .
- Rezistența mecanică la despicare : $6,75 \text{ kgf/cm}$.

Analiza roentgenografică a arătat că structural catalizatorul este spinelul de CuCr_2O_4 , alături de care se disting urme de Cr_2O_3 . În figura 37 este prezentată o porțiune din roentgenogramă unde apare evidențiat și Cr_2O_3 .

Analiza termogravimetrică a demonstrat o stabilitate termică excepțională a catalizatorului, acesta, în intervalul de $25-1000^\circ\text{C}$, reprezentând nici o modificare structurală sau texturală (fig.38).

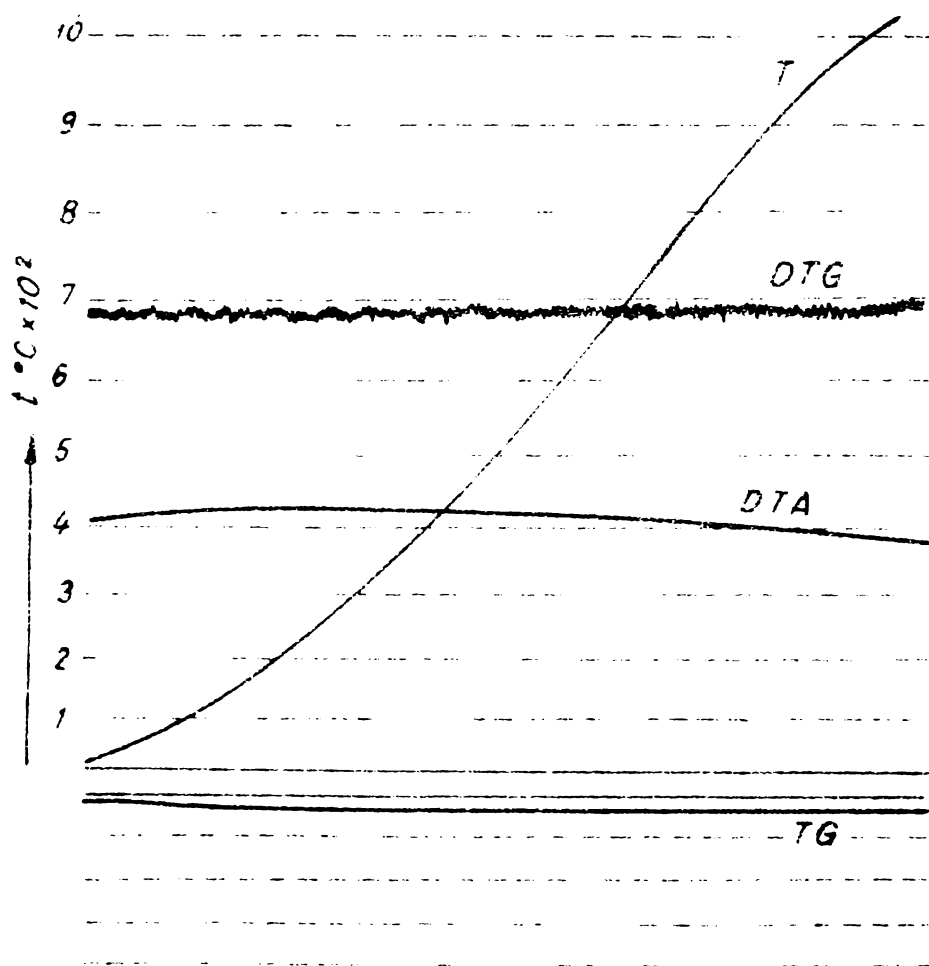


Fig.38. Termograma catalizatorului cronit de cupru.

Jupă o funcționare de peste 2400 ore, caracteristicile inițiale ale catalizatorului au rămas, practic, neschimbate, suprafața specifică fiind de $17,83 \text{ m}^2/\text{g}$, iar rezistența mecanică la

despicare de 6,62 kgf/cm. De asemenea, structural, catalizatorul nu a suferit nici o modificare.

Prin caracteristicile sale, având în același timp o activitate foarte bună și o deosebită selectivitate, catalizatorul preparat, corespunde întru totul pentru reacția de reducere a oxizilor de azot cu hidrogenul, rivalizând prin selectivitatea sa, cu cel de paladiu depus pe alumina.

Capitolul 5.

CERCETARI EXPERIMENTALE CU PRIVIRE LA REDUCEREA TERMICĂ A OXIZILOR DE AZOT.

Reducerea termică a oxizilor de azot, ca procedeu de deno-
vizare a gazelor industriale, așa cum s-a arătat la capitolul 2,
se aplică, în special, la eliminarea NO_x din gazele de ardere de
la termocentrale, unde, pe traseul acestor gaze se pot asigura
temperaturi de minimum 750°C . Acest procedeu poate avea o aplica-
bilitate în cazul gazelor de ardere, provenite de la o centrală
cu generator magneto-hidrodinamic, la care gazele de ardere au
o temperatură mult mai ridicată.

Scopul cercetărilor efectuate a fost de a depolua de NO ga-
zele, provenite de la o astfel de sursă- în cadrul unui contract
încheiat cu CNST, am urmărit investigarea unor procedee de redu-
cere termică a NO_x cu CH_4 , respectiv cu NH_3 , în condițiile micsor-
ării concentrației de NO_x din aceste gaze, de la cea. 6.000 ppm
la sub 100 ppm.

Instalația experimentală cu care s-au făcut încercările
(fig.16), cît și modul de lucru cu această instalație au fost pre-
sentate în capitolul 3.

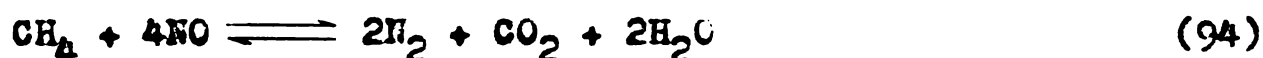
5.1. Considerații termo- dinamice.

Gazele de ardere, provenind de la o centrală cu generator
M.H.D. conțin, în principal, următoarele componente gazoase :

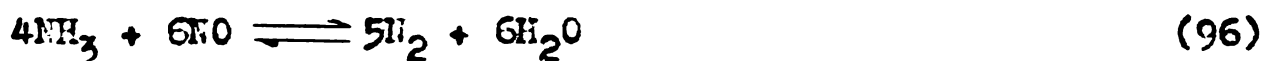
- CO_2 = 20 - 30%
- O_2 = 0,3 - 0,6%
- NO_x = 5.000 - 6.000 ppm.
- N_2 = rest.

Gazele mai conțin vapori de apă, particole fine (de dimensiuni
submicronice) de cenușă și săruri de potasiu. În laborator, ast-
fel de condiții nu au putut fi reproduse în totalitate, lipsind
din compoziția gazelor particolele solide.

În funcție de natura agentului de reducere, în procesul de
depoluare, pot avea loc următoarele reacții :



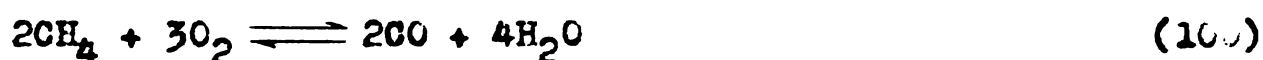
respectiv :



sau, in condițiile unei insuficiente cantități de amoniac, au loc și reacțiile :



De asemenea, mai sînt posibile și următoarele reacții :



Producții acestor reacții însă, conțin, în majoritatea lor, componente reducătoare, care la rîndul lor pot contribui la depoluarea gazelor de NO, respectiv să reacționeze cu oxigenul.

Lucrîndu-se la temperaturi peste 650°C, s-a avut în vedere că în componența gazelor nitroase este prezent doar NO, deoarece NO₂ este descompus în NO și O₂.

Pentru primele șase reacții (94-99), au fost calculate funcțiile termodinamice ΔH_T° și ΔG_T° , exprimate în KJ/mol de reducător (CH₄ respectiv NH₃). Valorile calculate pentru temperaturile 800, 900 și 1,000 K, sînt prezentate în tabelele XXVII, XXVIII și XXIX.

Tabela XXVII

T, K	Funcția termod.	Reacția	
		94	95
0	1	2	3
800	ΔH_T°	- 1.168,728	- 801,210
	ΔG_T°	- 1.123,420	- 801,462
900	ΔH_T°	- 1.164,148	- 801,462
	ΔG_T°	- 1.118,428	- 801,504

0	1	2	3
1000	ΔH_T^0	- 1.164,652	- 801,966
	ΔG_T^0	- 1.115,660	- 803,934

TABELA XXVIII

T, K	F-oșia termod.	Reacția	
		96	97
0	1	2	3
800	ΔH_T^0	- 678,030	- 316,743
	ΔG_T^0	- 698,137	- 344,690
900	ΔH_T^0	- 678,641	- 317,015
	ΔG_T^0	- 700,557	- 348,189
1.000	ΔH_T^0	- 680,098	- 317,141
	ΔG_T^0	- 702,275	- 351,608

TABELA XXIX

T, K	F-oșia termod.	Reacția	
		98	99
0	1	2	3
800	ΔH_T^0	- 275,702	- 225,903
	ΔG_T^0	- 274,005	- 254,200
900	ΔH_T^0	- 275,764	- 226,385
	ΔG_T^0	- 273,775	- 267,030
1.000	ΔH_T^0	- 275,660	- 226,470
	ΔG_T^0	- 278,781	- 273,874

Din datele tabelate se observă că la presiunea normală și temperaturi de 800 - 1.000 K, reacțiile 94 - 99 sînt exoterme și posibile din punct de vedere termodinamic. Valorile entalpiilor libere normale, ΔG_T^0 , atestă că, în condițiile date, echilibrele acestor reacții sînt, practic, total deplasate spre dreapta. Tot din valorile entalpiilor libere, se observă că în primul rînd sînt favorizate reacțiile de reducere a NO (94 și 96) față de reacțiile de combustie cu oxigenul (95, 97, 98 și 99), reacțiile 98 și 99 fiind cel mai puțin favorizate.

În ceea ce privește influența presiunii asupra desfășurării reacțiilor, din stoechiometria acestora se observă că o creștere a presiunii în sistem, poate influența negativ desfășurarea procesului, avînd în vedere că reacțiile se desfășoară fie la volum constant (94, 95 și 98, 99), fie cu creșterea volumului (96, 97).

5.2. Rezultatele experimentale.

În ambele cazuri de reducere termică a NO, cu CH₄ respectiv cu NH₃, s-au folosit gaze nitroase avînd aceeași compoziție și anume :

- CO₂ = 25%
- O₂ = 0,5%
- NO_x = 6.000 ppm
- N₂ = rest.

Precizia dozărilor a fost în limita erorilor de $\pm 1\%$.

5.2.1. Reducerea termică a NO_x cu CH₄.

Pentru urmărirea randamentului de reducere a NO_x cu CH₄ și determinarea condițiilor optime de reducere, experimentările au fost efectuate în următoarele condițiuni :

- debit total de gaze nitroase : 5 l/min
- temperatură de reducere : 800, 900 și 1000°C.
- raportul CH₄/NO_x (în % vol.) : 3/1, 2/1, 1,5/1, 1/1, 0,5/1 și 0,25/1.
- raportul CH₄/O₂ : stoechiometric (1/2).

Pentru a realiza un număr redus de determinări, experimen-

tările au fost efectuate în condiții analoage cu cele de la reducerea catalitică, avînd ca variabile temperatura și raportul CH_4/NO_x .

Rezultatele experimentărilor sînt prezentate în tabela XXV, unde sînt relații oxizii de azot rămași după reducere și exprimate în ppm, în funcție de temperatura de lucru și raportul CH_4/NO_x .

Tabela XXV

Temp. °C	NO_x reziduali (în ppm)					
	CH_4/NO (% vol).					
	3/1	2/1	1,5/1	1/1	0,5/1	0,25/1
800	380-450	380-460	410-470	440-500	480-560	520-600
900	105-160	110-160	120-140	170-210	200-230	240-280
1.000	30-50	30-60	60-80	70-90	120-140	180-220

Valorile concentrațiilor NO_x reziduali reprezintă limitele (inferioară și superioară) a unui număr de minimum 25 de determinări.

După cum se observă din tabelă, deja la 900°C și la un raport CH_4/NO de numai 0,5/1 se pot obține rezultate bune, acoperitoare din punct de vedere al normelor sanitare. De asemenea se observă că raportul CH_4/NO stoechiometric (0,25/1) este cel mai nefavorabil pentru reducere. Aceasta înseamnă că pentru a obține rezultate cât mai bune, trebuie menținută o atmosferă reductoare. Gaze cu NO_x sub 100 ppm, cu consum minim, de metan, se pot obține cînd reducerea se desfășoară la 1.000°C și la un raport $\text{CH}_4/\text{NO} = 1/1$.

5.2.2. Reducerea termică a NO_x cu NH_3 .

Din desfășurarea reacțiilor 94 și 96 se observă că, stoechiometric, la reducerea NO este nevoie de o cantitate mai mare de amoniac decît de metan. Astfel :

- 1 mol NH_3 reduce 1,5 moli NO ;
- 1 mol CH_4 reduce 4 moli NO .

De acest lucru s-a ținut cont și în experimentările efectuate.

Condițiile de lucru impuse :

- debit total de gaze nitroase : 5 l/min
- temperatură de reducere : 800, 900 și 1.000 °C.
- raportul NH_3/NO_x (în % vol.) : 5/1, 4/1, 3/1, 2/1, 1/1 și 2/3 (stoechiometric).
- raportul NH_3/O_2 : stoechiometric (4/3, conform reacției 97).

Rezultatele experimentărilor sînt prezentate în tabela XXXI. Valorile tabelate sînt redată în același mod ca și în cazul reducerii cu metan.

Tabela XXXI

Temp. °C	NO_x reziduali (în ppm)					
	NH_3/NO (în % vol.)					
	5/1	4/1	3/1	2/1	1/1	2/3
800	480-540	485-540	490-560	540-580	600-680	800-890
900	340-380	380-410	460-500	490-530	580-640	710-780
1.000	70-85	80-100	110-125	150-180	200-240	400-460

Din datele de mai sus rezultă că reducerea NO cu amoniac are loc în condiții mult mai grele decît cu metan. Astfel, pentru a reduce oxizii de azot sub 100 ppm este nevoie de o temperatură de 1000°C și un raport NH_3/NO de 4/1.

5.3. Unele considerații cu privire la reducerea termică a NO_x .

Din rezultatele obținute și prezentate mai înainte, o primă concluzie se impune și anume : la reducerea oxizilor de azot, atît cu metan cît și cu amoniac, se poate realiza o depoluare foarte înaintată, corespunzătoare celor mai exigente norme sanitare.

Se impune însă o discuție asupra rentabilității celor două procedee. În acest sens trebuie pornit de la reacțiile ce au loc la reducere. Conform acestor reacții (94, respectiv 96), rezultă

ce raporturile stoechiometrice sînt : $\text{CH}_4/\text{NO} = 1/4$, respectiv $\text{NH}_3/\text{NO} = 4/6 = 1/1,5$.

La fabricarea amoniacului ighă, se pornește tot de la metan care eliberează hidrogenul necesar reacției conform schemei:



Deci, în final, dintr-un mol de CH_4 consumat, se obțin 1,33 moli NH_3 . Cum un mol NH_3 reduce 1,5 moli NO , 1,33 moli NH_3 vor reduce aproximativ 2 moli NO . Deci, indirect, rezultă că la 1 mol de CH_4 consumat pentru producerea amoniacului, revin 2 moli NO reduși cu NH_3 , față de 4 moli reduși direct cu CH_4 .

Practic, din datele experimentale, s-a stabilit că la reducerea NO sînt necesare următoarele rapoarte între reactanți : $\text{CH}_4/\text{NO} = 1/1$, respectiv $\text{NH}_3/\text{NO} = 4/1$. Din aceste rapoarte rezultă că față de necesarul stoechiometric, pentru reducerea aceleiași cantități de NO , este nevoie de 4 ori mai mult CH_4 ($1/1 : 1/4 = 4$), respectiv de 6 ori mai mult NH_3 ($4/1 : 1/1,5 = 6$), de unde consumurile de CH_4 și NH_3 vor fi :

- 1 mol CH_4 pentru 1 mol NO
- 6 moli NH_3 pentru 1,5 moli NO , respectiv
- 4 moli NH_3 pentru 1 mol NO ($6/1,5 = 4$).

Dar, așa cum s-a arătat, din 1 mol CH_4 se obțin 1,33 moli NH_3 , ceea ce înseamnă că pentru 4 moli NH_3 vor fi necesari aproximativ 3 moli CH_4 ($4:1,33 \cong 3$). Sintetizînd cele de mai sus rezultă:

a.- La reducerea NO cu CH_4 , consumul de CH_4 va fi de 1 mol CH_4 pentru 1 mol NO .

b.- La reducerea NO cu NH_3 , consumul indirect de CH_4 va fi de 3 moli CH_4 pentru 1 mol NO .

Este evident că în primul caz, consumul de metan este de 3 ori mai mic decît în al doilea caz. Ținînd seama că la fabricarea amoniacului consumul tehnologic de metan este mai mare decît cel stoechiometric, luat în calcul aici, rezultă că reducerea termică a oxizilor de azot cu metan este mai rentabilă decît reducerea cu amoniac și asta fără a lua în considerare și costurile de fabricație ale amoniacului.

La toate acestea trebuie adăugat și un alt inconvenient al reducerii cu amoniac. Pe traseul gazelor, în punctele reci ale acestuia, prezența concomitentă a NO_x și NH_3 duce la formarea de azotiți și azotați de amoniu, care acumulîndu-se în timp, pot provoca explozii /352, 353/.

Capitolul 6.

DESCRIEREA EXPERIMENTALE CU PRIVIRE LA VALORIFICAREA OXIZILOR DE AZOT.

Justificarea experimentărilor privind recuperarea și apoi valorificarea, sub o formă ori ce oare, a NO_x din gazele industriale reziduale, a fost prezentată în capitolul 3, descriindu-se în același timp și instalațiile de laborator folosite (fig. 17 și 18). În capitolul de față vor fi prezentate rezultatele obținute, experimentând două procedee de absorbție alcalină și un procedeu de adsorbție a oxizilor de azot.

Ca și în cazul reducerii termice a NO_x rezultatele cercetărilor, ce vor fi prezentate în acest capitol, se referă la gazele de ardere provenite de la o centrală cu generator M.H.D.

6.1. Valorificarea NO_x prin procedee de absorbție.

Deoarece ce coloana de absorbție este aparatul principal al unei asemenea instalații, performanțele ei influențând direct asupra parametrilor tehnico-economici ai procesului de recuperare a NO_x , s-a efectuat un calcul de dimensionare tehnologică a coloanei, ținând seama de concentrația NO_x la intrare și un randament de absorbție impus. S-a studiat experimental și s-a precizat influența unor parametri constructivi și de operare asupra randamentului de absorbție.

6.1.1. Calculul de dimensionare tehnologică a coloanei de absorbție.

Coloana de absorbție, așa cum s-a arătat la capitolul 3, a fost confecționată dintr-un tub din oțel inoxidabil cu diametrul interior $d_0 = 30$ mm și înălțimea $H = 1.300$ mm. Ca umplutură s-au utilizat inele de sticlă de $7 \times 15 \times 0,5$ mm, caracterizate prin suprafața specifică $\sigma = 632 \text{ m}^2/\text{m}^3$ și volumul liber $V_1 = 0,8 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

Pentru o concentrație în NO_x a gazului la intrare în coloană de $0,006 \text{ kmol}/\text{kmol}$ și un randament de absorbție impus (de 85%), la un debit de gaz vehiculat $V_g = 90 \text{ l/h} = 4,02 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}/\text{h}$

și o cantitate de 0,5 l soluție 2% NaOH recirculată, după o oră de funcționare a rezultat o concentrație în azotit de sodiu a soluției de $X_b = 0,00067 \text{ kmol/kmol}$, la un debit minim de stropire $L = 3,06 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/h} = 0,55 \text{ l/h}$, mult sub debitul maxim al pompei, care a fost de 51,8 l/h (capitolul 3).

În continuare s-au calculat coeficienții parțiali de transfer de masă k_g și k_l (pentru gaz, respectiv lichid), folosind relațiile criteriale propuse de van Krevelen și Kofftizer /354/, obținându-se valorile :

$$k_g = 0,0337 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \frac{\text{kmol}}{\text{kmol}}} \quad (105)$$

$$k_l = 0,0167 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \frac{\text{kmol}}{\text{kmol}}} \quad (106)$$

Cu aceste valori s-a calculat coeficientul total de transfer, raportându-se la faza gazoasă și s-a obținut valoarea :

$$k_g = 0,0213 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \frac{\text{kmol}}{\text{kmol}}} \quad (107)$$

Forța motoare medie a procesului s-a calculat folosind ecuația mediei logaritmice :

$$\Delta Y_m = \frac{\Delta Y_b - \Delta Y_v}{\ln \frac{\Delta Y_b}{\Delta Y_v}} \quad (108)$$

în care :

$$\Delta Y_b = Y_b - Y_b^0 \quad (109)$$

$$\Delta Y_v = Y_v - Y_v^0 \quad (110)$$

Y_b^0 și Y_v^0 fiind concentrațiile de echilibru ale gazului la baza și la vârful coloanei determinate cu relația lui Henry $Y^0 = 0,287 \cdot X$. /355/.

A rezultat :

$$\Delta Y_m = 2,46 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/kmol} \quad (111)$$

Înălțimea necesară a stratului de umplură s-a calculat prin metoda suprafeței de transfer /355/, exprimată din ecuația:

$$m_{\text{abs}} = K_g \cdot A_{\text{tr}} \cdot Y_m \quad (112)$$

în care:

m_{abs} - cantitatea de gaz absorbită, kmol/h,

K_g - coeficientul total de transfer de masă,

$$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \frac{\text{kmol}}{\text{kmol}}}$$

A_{tr} - suprafața de transfer de masă, m^2 ,

ΔY_m - forța motoare medie a absorbției, kmol/kmol,

rezultă astfel:

$$A_{\text{tr}} = 0,364 \text{ m}^2 \quad (113)$$

Dar, conform /355/:

$$A_{\text{tr}} = H_n \cdot a_{\text{col}} \cdot \sigma \cdot \varphi \quad (114)$$

în care :

H_n - înălțimea stratului de umplură, m

a_{col} - secțiunea transversală a coloanei ($7,005 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$),

σ - suprafața specifică a umplurii ($632 \text{ m}^2/\text{m}^3$),

φ - coeficientul de udare (admisibil = 99) rezultă :

$$H_n = 0,905 \text{ m} \quad (115).$$

Din raportul vitezelor fictive s-a verificat în continuare limita de înecare a coloanei :

$$R = \frac{w_g}{w_l} = \frac{0,0353}{0,000218} = 162 \quad (116)$$

vitezele fictive ale gazului w_g și lichidului w_l , fiind calculate din debitele de gaz și lichid raportate la secțiunea coloanei fără umplură.

Aplicând în continuare metoda Hoffing-Loekhart /354/, se exprimă funcția $f(R)$ prin relația :

$$f(R) = 3,89 \cdot 10^{-5} \frac{w_l \cdot \rho_l^{0,1} \cdot \rho_g^{0,22} \cdot \eta_l^{0,1} \cdot \eta_g^{0,08}}{w_g^{0,2} \cdot \Delta \rho^{0,5}} \cdot \left(\frac{\sigma}{V_l^{1,2}} \right)^{0,67} \quad (117)$$

unde semnificația unor notații este cea utilizată pînă aici, în plus :

$\rho_{g,l}$ - densitățile lichidului și a gazului, g/cm^3 ,

$\Delta\rho$ - diferența dintre densitatea lichidului și a gazului g/cm^3 ,

$\eta_{g,l}$ - vîscozitățile gazului și lichidului, CP.

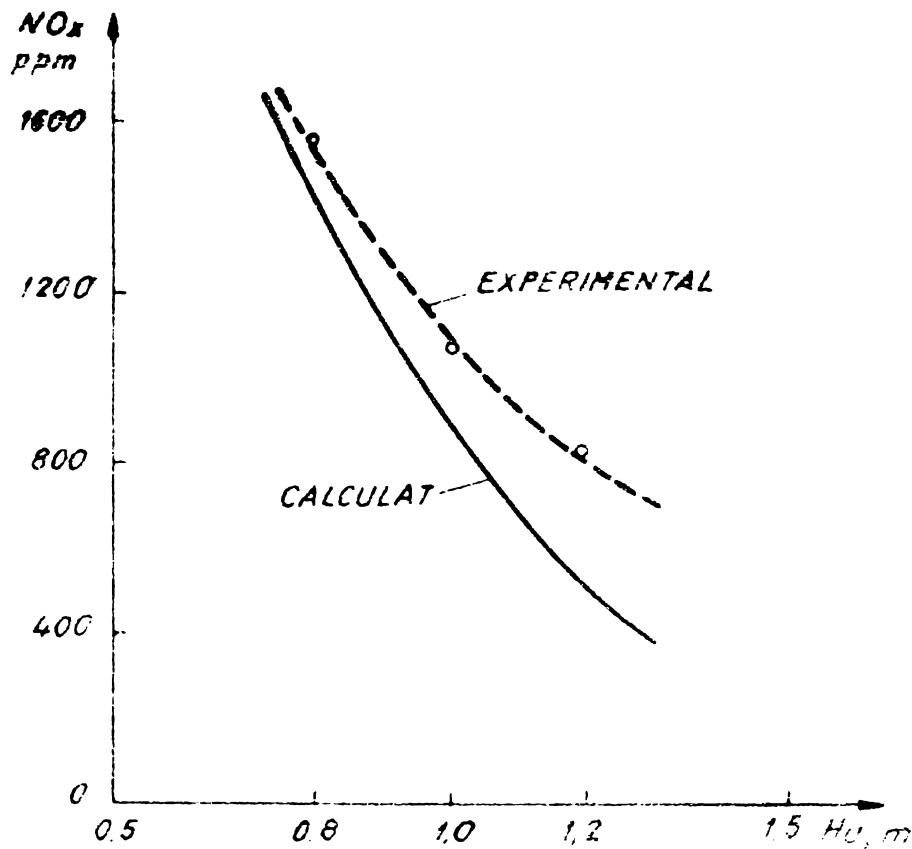


Fig.39. Concentrațiile NO_x la vârful coloanei, în funcție de înălțimea umpluturii, determinate experimental și prin calcul.

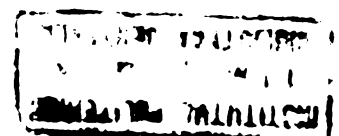
Înlocuind cu valorile numerice semnificațiile notațiilor din relație de mai sus, a rezultat :

$$f(R) = 1,76 \cdot 10^{-4} \quad (118)$$

Pentru această valoare a $f(R)$, raportul R_{lim} , (la incercare), conform /354/, este :

$$R_{lim} = 1000, \quad (119)$$

deci coloana (avînd $R = 162$), prezintă rezerve în privința densității de stropire.



Pentru condițiile standard de lucru ale coloanei :

- timp de lucru : 1 oră
- concentrația NO_x la baza coloanei: 0,6% vol.,
- concentrația soluției NaOH : 2% masă,
- debitul de stropire : 5 l/h,
- debitul de gaz : 90 l/h,

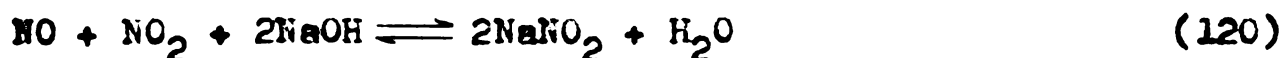
s-a comparat concentrația oxizilor de azot în faza gazoasă la vârful coloanei, determinată experimental pentru înălțimi de umplură de 0,8, 1,0 și 1,2 m, cu valorile calculate conform relațiilor de dimensionare. Rezultatele sînt prezentate în figura 39,

Coloana cu care s-au efectuat experimentările în continuare a avut $H_d = 1,0$ m și a permis realizarea, în medie, a unei concentrații de oxizi de azot, la vârful coloanei, de 1060 ppm, adică a unui randament de 82,5%, față de un randament de 85% impus în calculul dimensional ^(ceea) ce reprezintă o corelare foarte bună.

6.1.2. Rezultatele experimentale.

În lucrările efectuate au fost experimentate două procedee de absorbție a NO_x și anume : absorbția NO_x în soluții de NaOH la temperaturi ridicate și absorbția NO_x în soluții mixte de KOH, K_2SO_4 și K_2CO_3 .

6.1.2.1. Absorbția NO_x în soluție de NaOH (2% masă), la temperaturi ridicate. Așa cum s-a mai arătat la capitolul 3, dacă gazele cu conținut de oxizi de azot reacționează cu soluții de hidroxid de sodiu, are loc formarea unui amestec de azotit și azotat de sodiu, conform reacțiilor :



În funcție de cantitățile de NO și NO_2 pe care le conțin gazele, la absorbție se obțin amestecuri de azotat și azotit în proporții corespunzătoare. Creșterea proporției de azotit presupune o creștere a proporției de NO în gazele introduse în coloana de absorbție. Deoarece echilibrul :



este deplasat spre dreapta odată cu creșterea temperaturii și luînd în considerare oxigenul existent în gazele de ardere, re-

zultă câteva condiții practice pentru a obține o proporție ridicată de azotit în soluția de absorbție :

- ridicarea temperaturii gazelor ce intră la baza coloanei,
- contactarea rapidă a gazelor fierbinți cu soluția de absorbție,
- răcirea continuă și intensă a soluției de absorbție în timpul recirculării.

În ceea ce privește compoziția gazelor nitroase, la primele experimentări, ea a fost puțin diferită față de situația reală și anume :

- $CO_2 = 25\%$ vol.,
- $NO_x = 6000$ ppm,
- $O_2 = 2 - 3\%$ vol.,
- $N_2 =$ rest.

Față de $0,5\%$ vol. oxigen cât există în realitate în gazele de ardere provenite de la o centrală cu generator M.F.D., s-a operat cu gaze cu un conținut ridicat de oxigen ($2-5\%$), pentru a putea urmări mai bine influența oxigenului asupra raportului azotit/azotat, obținut în soluția de absorbție.

Deoarece raportul azotit/azotat în soluția de absorbție este condiționat în primul rând de raportul NO/NO_2 în gazele ce intră în coloană, s-a trecut la determinarea concentrațiilor NO și NO_2 în aceste gaze, funcție de conținutul în oxigen și de temperatura de încălzire a gazelor. Rezultatele sînt prezentate în tabela XXXII, iar variația fracției molare a NO , raportată la totalul oxizilor de azot, este redată în figura 40.

Tabela XXXII

Temp. $^{\circ}C$	Concentrații NO și NO_2 (% vol.)							
Conc. O_2 % vol.	350		400		450		500	
	NO	NO_2	NO	NO_2	NO	NO_2	NO	NO_2
	1	2	3	4	5	6	7	8
2	0,4365	0,1635	0,5229	0,0771	0,5623	0,0377	0,5814	0,0186
3	0,4113	0,1887	0,5082	0,0918	0,5545	0,0455	0,5774	0,0226
4	0,3922	0,2078	0,4965	0,1035	0,5481	0,0519	0,5740	0,0260
5	0,3769	0,2231	0,4866	0,1134	0,5425	0,0575	0,5712	0,0288

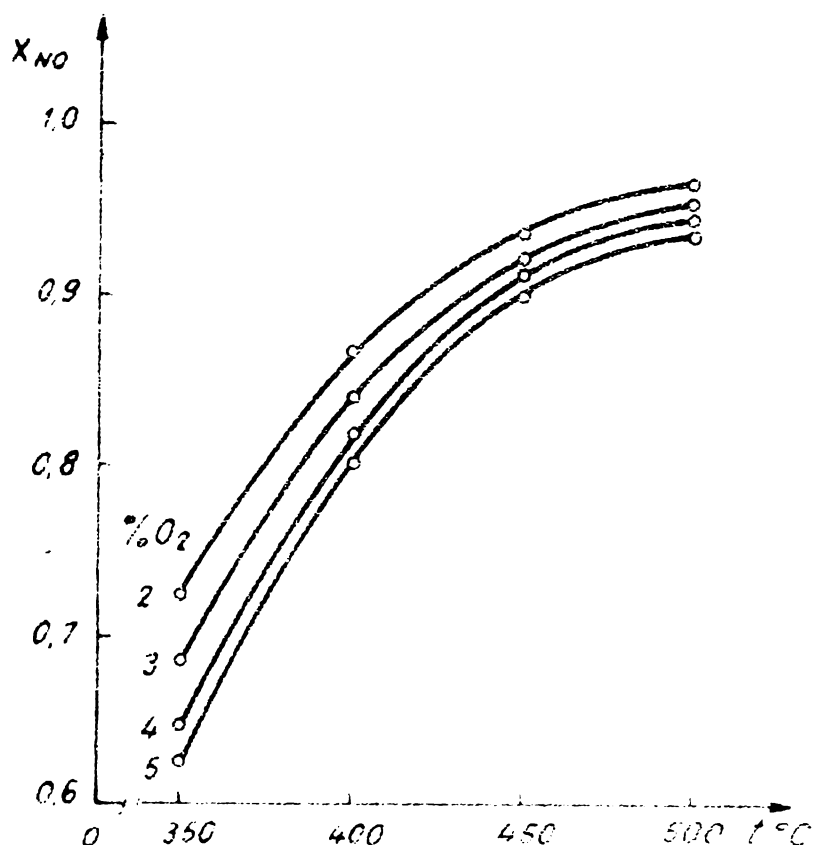


Fig.40. Variația fracției molare a NO, raportată la totalul oxizilor de azot, în funcție de temperatură.

Atît din datele tabelate cît și din diagramă (Fig.40), se observă că influența nefavorabilă a temperaturii scăzute asupra raportului NO/NO_x, este mult mai puternică decît influența conținutului de oxigen.

Concentrațiile de azotit și azotat în soluțiile de absorbție, pentru diferite temperaturi și conținut diferit de oxigen, sînt prezentate în tabela XVIII.

Așa cum se poate observa, din datele tabelate, la un conținut scăzut de oxigen, influența temperaturii este mult mai accentuată. Astfel la 450-500°C se depășește raportul azotit/azotat de 80:20 cînd devine optimă /356/ separarea azotitului mai puțin solubil.

Deoarece este importantă cantitatea relativă de azotit față de azotat, în figura 41 s-a reprezentat raportul :

Tabela XXXIII

Temp. °C	Concentrațiile NaNO ₂ și NaNO ₃ (în mol/l)							
Conc. O ₂ % vol.	NaNO ₂	NaNO ₃	NaNO ₂	NaNO ₃	NaNO ₂	NaNO ₃	NaNO ₂	NaNO ₃
0	1	2	3	4	5	6	7	8
2	20,38	19,22	28,86	10,78	32,04	7,18	32,63	6,97
3	20,07	19,44	26,54	13,01	28,43	10,84	29,15	10,69
4	19,68	19,68	22,91	16,45	25,61	13,61	26,63	12,25
5	19,18	19,78	21,19	17,83	23,89	15,47	25,44	14,16

$$R_f = \frac{C_{\text{NaNO}_2}}{C_{\text{NaNO}_3}} \quad (123)$$

în funcție de temperatură și de conținutul în oxigen.

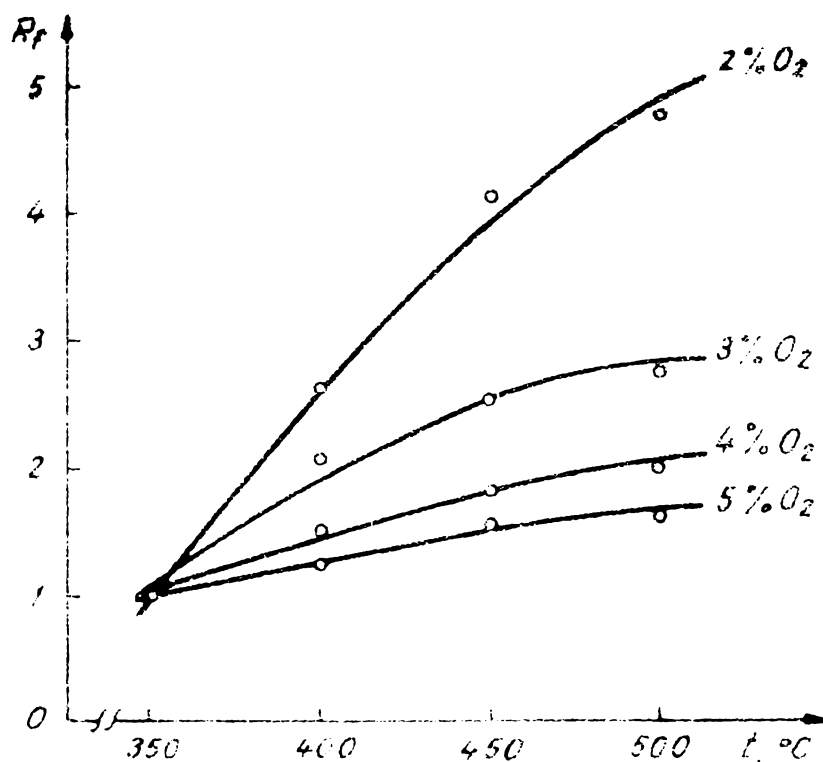


Fig.41. Variația raportului NaNO₂/NaNO₃ în funcție de temperatură și conținutul în oxigen.

Influența temperaturii și a concentrației oxigenului rezultă și mai clar, dacă se urmărește diferența dintre raportul NO/NO₂ din gazele ce intră în coloană și raportul NaNO₂/NaNO₃ din soluția de absorbție. Dacă se definesc :

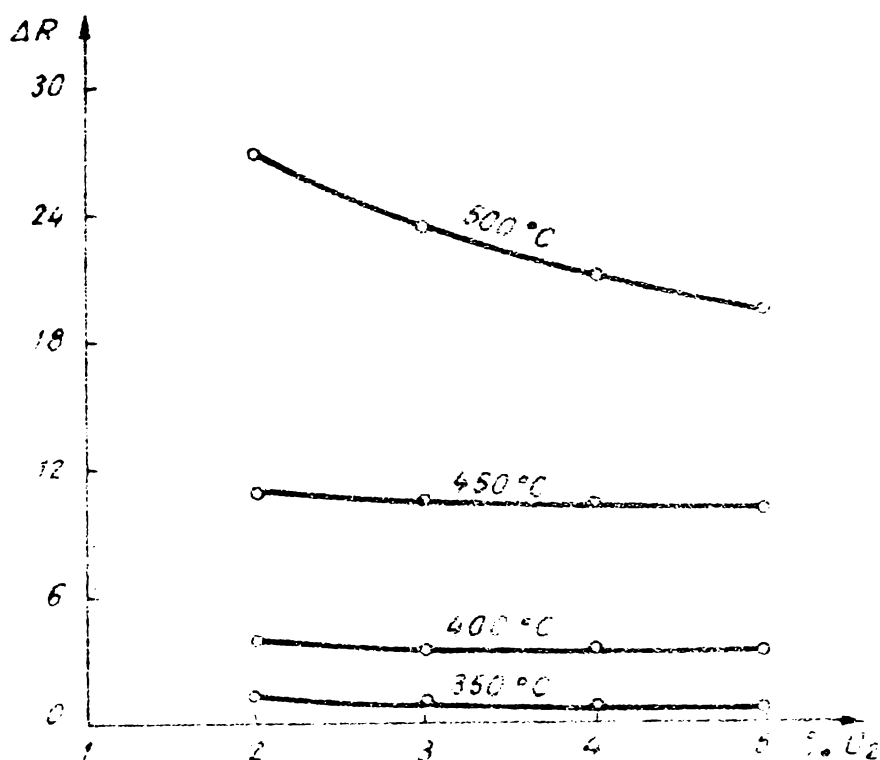


Fig.42. Variația lui ΔR funcție de concentrația oxigenului, pentru diferite temperaturi ale gazului.

$$R_1 = \frac{C_{NO}}{C_{NO_2}} \quad (124)$$

și

$$R_2 = \frac{C_{NaNO_2}}{C_{NaNO_3}}, \quad (125)$$

atunci:

$$\Delta R = R_1 - R_2 \quad (126)$$

Calculând valorile pentru ΔR și transpunându-le grafic, se obține diagrama din figura 42.

Din această diagramă rezultă următoarele :

1.- Ca urmare a stropirii cu soluție rece, gazele introduse pe la baza umpluturii se răcesc rapid, astfel că pe cea mai mare parte a coloanei, contactul gaz/soluție se face la temperaturi joase ($< 100^\circ C$), situație în care crește concentrația de

NO_2 și implicit, proporția de azotat.

2.- Prezența oxigenului în gaze, mai ales la temperaturile scăzute din partea mijlocie și superioară a coloanei, favorizează formarea azotatului în cursul absorbției.

Efectuându-se experimentările cu gaze nitroase cu un conținut de 0,5% vol.oxigen (cel real), s-au obținut, în soluția de absorbție raporturile azotit/azotat prezentate în tabela XXXIV.

Tabela XXXIV

Temp. °C	350	400	450	500
R ₂ -azotit/azotat	72:28	82:18	86:14	87,3:12,7

Aceste date au fost transpuse pe diagrama din figura 43, în care este trasată și curba rapoartelor azotit/azotat pentru

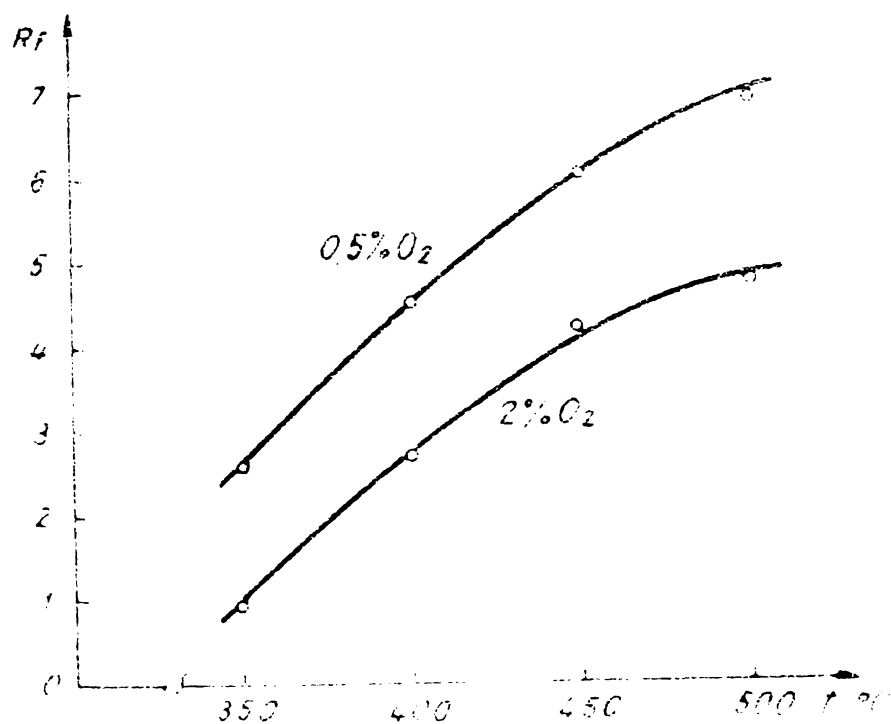


Fig.43. Variația raportului azotit/azotat cu temperatură, pentru gazele nitroase cu 0,5 respectiv 2% vol.oxigen.

cazul gazelor cu un conținut de 2% vol.O₂. Din diagramă se ob-

servă, foarte clar, că în cazul gazelor nitroase provenite de la o centrală cu generator M.H.D. (avind 0,5% vol. O_2), prin absorbția lor în soluție de NaOH, se pot obține cantități mult sporite de azotit comparativ cu cantitățile de azotat. Chiar la o temperatură a gazelor de 400°C, se obține, în soluție, un raport azotit/azotat mai mare de 4/1 care, așa cum s-a arătat /356/, este convenabil din punct de vedere economic în ceea ce privește separarea azotitului.

Final, în soluția de absorbție, alături de azotit și azotat de sodiu, există și $NaHCO_3$ în concentrație de pînă la 0,5 moli/l, rezultat din reacția CO_2 din gaze cu NaOH. Acesta, avind o solubilitate mult diferită (inferioară) de cea a azotitului și azotatului, se poate separa prin cristalizare.

6.1.2.2. Absorbția NO_x într-o soluție conținind K_2CO_3 , K_2SO_4 și KOH. Experimentarea, în laborator, a acestui procedeu de eliminare a NO_x din gazele nitroase, așa cum s-a mai amintit în capitolul 3, a fost dictată de stabilirea existenței unor posibilități de eliminare concomitentă a NO_x (sub formă de azotiți și azotați) cu particulele de compuși de potasiu, prin spălarea cu apă a gazelor de ardere ce ar proveni de la o centrală cu generator M.H.D. În experimentările de laborator nu s-au putut asigura condițiile similare unei situații reale (gaze conținind particule de compuși de potasiu, scrubere pentru spălarea gazelor, etc.). Totuși, rezultatele obținute, în condițiile ce vor fi prezentate în cele ce urmează, permit evidențierea unor concluzii asupra posibilităților de reținere și a NO_x , în cazul spălării gazelor pentru reținerea compușilor de potasiu.

Condițiile experimentale :

a) Compoziția gazelor :

- CO_2 = 25% vol.,
- NO_x = 6.000 ppm,
- O_2 = 0,5% vol.,
- N_2 = rest

b) Ca instalație de lucru a fost utilizată cea de la absorbția NO_x la temperaturi ridicate, experiențele efectuindu-se la două înălțimi diferite a umpluturii în coloana de absorbție (H_u = 750 și 1.200 mm).

- c) Debitul de stropire al soluției: de absorbție: 5 l/h.
- d) Debitul gazelor nitroase : 90 l/h
- e) Temperatura soluției de absorbție : 20-25°C, respectiv 50-55 °C.

f) S-a lucrat cu trei soluții de absorbție de concentrații diferite. Mai întâi s-a preparat un amestec format din 5% K_2CO_3 , 5% K_2SO_4 și 90% KOH. Din aceste amestec, în continuare, s-au preparat soluții apoase de 3, 5 și 10%.

Determinarea randamentului de absorbție s-a făcut prin dozarea NO_x în gazele la ieșirea lor din coloana de absorbție.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela XXXV. Valorile randamentelor obținute reprezintă mediile aritmetice a minimum 20 de determinări.

Tabela XXXV

Conc. sol. abs. %	Temp. = 20-25°C		Temp. = 50-55°C	
	Rend. abs. la $H_u=750$ mm %	Rend. abs. la $H_u=1.200$ mm %	Rend. abs. la $H_u=750$ mm %	Rend. abs. la $H_u=1.200$ mm %
3	61,5	69,5	52,0	56,8
5	84,0	91,5	68,7	71,5
10	87,3	94,0	71,5	77,5

Din datele tabelate se observă că, în condițiile experimentale date, se poate reține o însemnată cantitate de NO_x din gazele nitroase. Unele referiri din literatura de specialitate /357, 358/, cu privire la absorbția NO_x în soluții de alcalii, precizează că eficiența absorbției NO_x este în funcție de natura alcaliilor și crește în următoarea ordine a absorbentilor :



Prezența KOH (în cantitate preponderantă) în soluțiile de absorbție cu care s-au efectuat experiențele, explică, într-o mare măsură, randamentele bune de absorbție care, în anumite condițiuni, s-au obținut.

Fără a lua drept bază de compoziție randamentele obținute în laborator, se poate considera totuși, că și în condiții reale, la spălarea gazelor nitroase de la o centrală cu generator M.H.D.,

asigurind un contact cit mai bun între gaze și soluție, temperaturi cit mai coborite și recirculind soluția de adsorbție cit mai îndelungat pentru concentrarea ei în săruri de potasiu, există posibilități de a obține un anumit grad de depoluare de NO_x a gazelor nitroase, însă fără a se obține rezultate care să satisfacă normele sanitare existente și fără a putea valorifica NO_x în condiții eficiente.

6.2. Valorificarea NO_x prin procedeul de adsorbție pe turbă.

Așa cum s-a arătat în capitolul 3, pentru adsorbția oxizilor de azot s-a optat pentru turbă ca material adsorbant. În experiențele efectuate a fost utilizată turbă spălată de Covasna, avind următoarele caracteristici :

- Greutatea specifică aparentă : $0,8 \text{ g/cm}^3$.
- Suprafața specifică : $90 \text{ m}^2/\text{g}$
- Conținutul în cenusă : 26% masă.
- Substanțe solubile în HCl : 3% masă.
- Umiditatea remanentă după menținerea probei timp de 1 oră la 105°C : 2% masă.
- Conținutul de azot anorganic : 0% masă.

Mărimea granulelor cu care s-au făcut experimentările a fost de 2-3 mm, astfel ca raportul dintre diametrul interior al coloanei de adsorbție și diametrul mediu al granulelor să fie, conform recomandărilor /359/, de :

$$\frac{D_0}{d_g} = 10-15 \quad (128)$$

6.2.1. Prepararea turbei ca adsorbant.

Turba granulată și sortată la mărimea arătată mai sus, a fost menținută timp de 1 oră în apă de var, iar în continuare încă 1/2 oră, sub agitare, într-o suspensie de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, rămasă după decantare timp de 1/2 oră, dintr-o suspensie inițială în care s-au introdus în 100 cm^3 de apă, 30 g var stins și uscat. Granulele astfel imbibate au fost uscate timp de 5 ore la 105°C . Umiditatea remanentă (determinată la derivatograf), după această

uscare a fost de 3% masă. Astfel preparată, turba a fost introdusă în coloana de adsorbție (fig.18), al cărei mod de funcționare a fost prezentat la capitolul 3.

6.2.2. Rezultatele experimentale.

S-a operat cu un amestec gazos de aceeași compoziție ca și în alte experimentări și anume :

- $\text{CO}_2 = 25\%$ vol.
- $\text{O}_2 = 0,5\%$ vol.
- $\text{NO}_x = 6.000$ ppm
- $\text{N}_2 = \text{rest.}$

Temperaturile de lucru au fost : 20, 30, 40 și 50°C. Temperatura în coloană s-a menținut cu ajutorul apei termostatare.

Vitezele volumare experimentate au fost : 5.000 h⁻¹, 10.000 h⁻¹, 15.000 h⁻¹ și 20.000 h⁻¹. Variația vitezelor volumare s-a realizat prin variația înălțimii stratului adsorbent.

Controlul randamentului de adsorbție s-a făcut prin dozarea NO_x la ieșirea gazelor din coloană.

Rezultatele obținute sînt redată în tabela XXXVI. Pentru a avea rezultate comparabile, pentru fiecare condiție de experimentare impusă, adsorbția a durat timp de 2 ore. De asemenea pentru fiecare nouă determinare s-a utilizat turba proaspăt preparată.

Tabela XXXVI

Temp. °C	NO_x reziduali (în ppm)			
	5.000 h ⁻¹	10.000 h ⁻¹	15.000 h ⁻¹	20.000 h ⁻¹
20	400 - 480	520 - 580	650 - 700	900 - 960
30	420 - 480	550 - 600	710 - 780	970 - 1050
40	510 - 600	620 - 700	770 - 830	1080 - 1200
50	700 - 780	820 - 970	960 - 1100	1360 - 1410

Din datele prezentate reiese că rezultate acceptabile se pot obține și la adsorbția oxizilor de azot pe turbă, la temperaturi de 20 - 30°C, dar la viteze volumare foarte mici. Aceasta înseamnă că în practică trebuie utilizate volume specifice de adsorbție, respectiv adsorbente de dimensiuni foarte mari. În ca-

zul real, pentru o centrală cu generator M.H.D. de 50 MW, care produce aproape $400.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ gaze de ardere, pentru depoluarea lor ar fi nevoie de un volum de adsorbant de cel puțin 80 m^3 .

Produsul obținut după adsorbția (respectiv turba cu NO_x adsorbiți), la saturație a conținut 6,5-7% azot anorganic legat, ceea ce din punct de vedere al caracteristicilor de îngrășămint corespunde cu datele din literatură care prevăd o cantitate de azot legat de 4-8%.

Pentru a verifica stabilitatea produsului obținut, în funcție de temperatură s-a procedat în felul următor: adsorbantul menținut în coloană a fost încălzit cu apa din mantaua exterioară a coloanei, cu o viteză de $3-4^\circ\text{C}/\text{min}$. Prin coloană a fost trecut un curent de aer (cu un debit de 90 l/h), care la ieșire din coloană a fost barbotat într-o soluție de clorhidrat de 1-naftilamină, care se colorează în roz în prezența unor infime cantități de NO_2 . S-a constatat că desorbția a început la 70°C , ceea ce (de asemenea conform datelor din literatura citată) demonstrează că îngrășămintul obținut are o bună stabilitate termică.

În continuare s-a ridicat temperatura la 90°C și s-a continuat desorbția timp de 5 ore. În acest timp procesul de desorbție s-a încheiat complet. Produsul analizat după desorbție a mai conținut încă 1,5% azot anorganic legat, ceea ce înseamnă că o parte din NO_x s-au adsorbit chimic, iar cea mai mare parte din NO_x s-au adsorbit fizic.

6.3. Observații și discuții privind procedeele de valorificare a NO_x experimentate.

Comparând rezultatele obținute la absorbția și adsorbția NO_x cu cele din literatura citată, se poate conchide că ele sînt comparabile, iar printr-o proiectare tehnologică corespunzătoare se poate realiza valorificarea unei însemnate cantități de NO_x sub forma unor produse utile ca azotit de sodiu sau un îngrășămint-amendament agricol. Realizarea însă a scopului principal și anume acela de depoluare de NO_x a gazelor nitroase, corespunzător normelor sanitare, prin aceste procedee nu se poate face,

deci cu prețul unor cheltuieli de investiții și exploatare foarte mari, care ar putea influența direct rentabilitatea procedurilor. Totuși, având în vedere că în cazul gazelor de ardere provenite de la o centrală cu generator M.H.D., cantitatea de NO_x este mare (6.000 - 20.000 ppm) cuplarea unei instalații de adsorbție sau adsorbție cu una de reducere catalitică, ar putea să sensibilizeze procesul de depoluare, realizându-se atât o valorificare parțială a oxizilor de azot, cât și o depoluare înaintată a gazelor nitroase.

Astfel, cuplându-se de exemplu, o instalație de adsorbție a NO_x pe turbă, (realizată la dimensiuni mici, respectiv pentru viteze volumare mari, de cel puțin 15.000 - 20.000 h^{-1}), cu o instalație de reducere catalitică a NO_x cu CH_4 , s-ar putea obține :

- eliminarea parțială a NO_x din gaze și valorificarea lor,
- reținerea resturilor de săruri de potasiu pe turbă (stratul de turbă îndeplinind și rolul de filtru) și prin aceasta creșterea valorii turbei ca îngrășămint,
- eliminarea totală, în final, a oxizilor de azot prin reducerea lor catalitică cu CH_4 , care fiind o reacție exotermă, se obține și o cantitate mare de căldură care poate fi utilizată în alte procese tehnologice.

Capitolul 7.

CONTROLUL DEPOLUĂRII DE OXIZI DE AZOT A GAZELOR REZIDUALE.

Paralel cu efectuarea experimentărilor privind elaborarea unui procedeu pentru eliminarea oxizilor de azot din gazele reziduale nitroase, a apărut și necesitatea găsirii unei metode expeditivă și precise pentru determinarea oxizilor de azot, rămași în gaze după procesul de purificare (domeniul de concentrații : 25 - 100 ppm).

Necesitățile de control și combatere a poluării atmosferei cu oxizi de azot, au determinat intense preocupări, pe plan mondial, pentru elaborarea unor metode de analiză chimică și instrumentală, adecvate scopului.

Metoda standard cu acid fenoldisulfonic /360/, permite determinări reproductibile și precise, având însă dezavantajul unui consum mare de manoperă și de timp și determinându-se doar oxizii de azot totali. Pentru a stabili rapid concentrația oxidului de azot în aer, s-a pus la punct o metodă fotocolorimetrică /361/ bazată pe absorbția NO într-o soluție de $FeCl_2$; relația dintre transparență și concentrație fiind liniară la concentrații de NO sub 0,4%.

O metodă mult utilizată și având numeroase variante, constă în absorbția NO_2 într-o soluție ce conține o amină aromatică diazotabilă și o componentă de cuplare, concentrația colorantului azoic format determinându-se fotometric. Reactivul clasic (riess), este un amestec de acid sulfanilic și α -naftilamină în acid acetic /362/. O variantă a metodei /363/, utilizează o soluție alcalină pentru absorbția NO_2 . O altă variantă, mult utilizată, este metoda Salzman /364/, care folosește drept componentă de cuplare clorhidratul de N-1-naftiletilen-diamină.

Deoarece prin fotometria coloranților azoici se determină doar concentrația în NO_2 , se poate folosi oxidarea NO la NO_2 , determinându-se astfel concentrația totală în oxizi de azot. Ca oxidanți se pot folosi $KMnO_4$ în acid sulfuric, CrO_3 pe suprafețe uscate, aer ozonizat /365/-

Determinarea oxizilor de azot prin cromatografie în fază gazoasă se lovește de multe greutăți; de aceea, o serie de autori /366, 367/, au încercat punerea la punct a unor metode de analiză, bazate pe reacții între componentele fazei gazoase mo-

bile și faza lichidă staționară, sau conversia oxizilor de azot într-un amestec de gaze mai ușor de analizat /368-372/.

O atenție deosebită se acordă metodelor instrumentale de analiză a gazelor cu conținut de oxizi de azot. În general aparatura se bazează pe : coulometrie în soluții de bromură /373/, fotometria coloranților azoici /374/, sau pe măsurarea creșterii temperaturii unui catalizator selectiv la descompunerea oxizilor de azot /375/. Alte metode sau variante ale celor de mai sus sînt prezentate într-o serie de alte lucrări /376-383/.

Dintre metodele indicate de literatură s-a optat pentru o metodă fotocolorimetrică, care permite date minări rapide, precise, reproductibile și cu mijloace relativ simple.

Paralel s-a experimentat, cu rezultate foarte bune, și o metodă gaz-cromatografică.

7.1. Metoda fotocolorimetrică de dozare a NO_x .

În fața de procedeul descris de C.J. Halstaad ș.a., în revista "Analyst" /384/, a fost realizată o instalație mai simplă, care nu necesită pompe pentru gaze și debitmetre speciale, permițînd o manevrare ușoară și fără să afecteze precizia și reproductibilitatea determinărilor. De asemenea a fost înlocuit și reactivul principal din soluția de absorbție, utilizînd unul mai uzual și deci mai ușor de procurat /385/. Metoda permite dozarea oxizilor de azot totali și separat a NO_2 , iar prin diferență a NO .

Instalația, a cărei schemă este prezentată în figura 44, constă din următoarele :

- 1.- filtru cu silicagel,
- 2.- vas de umidificarea aerului; este un vas Drechsel cu frită nr."0", conținînd un amestec de H_2SO_4 conc. și apă în raport 1/2,5.
- 3.- separator de stropi, umplut cu vată de sticlă,
- 4.- robinet de by-pass cu trei căi, pentru ocolirea umidificatorului, în cazul dozării numai a NO_2 ,
- 5.- biuretă de gaze (100 ml) umplută cu dioctilftalat,
- 6.- robinet cu trei căi,
- 7.- robinet cu trei căi, pentru trecerea alternativă a aerului și gazelor nitroase,

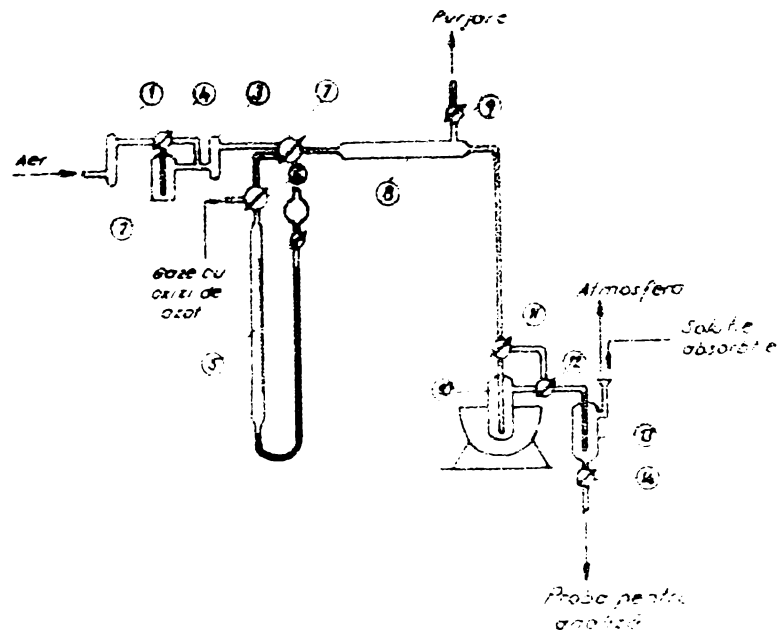


Fig.44. Schema instalației.

8.- vas tampon (volum cea. 250 cm³),

9.- robinet pentru purjare,

10.- reactor catalitic de oxidare a NO la NO₂, încălzit la 65-70°C, într-o baie de apă.

11 și 12.- robinete de by-pass pentru izolarea reactorului (în cazul deete minării numai a NO₂),

13.- vas de absorbție de tip barbotor cu frită nr.1, conținând soluția de absorbție,

14.- robinet de evacuare.

Catalizatorul de oxidare : Se dizolvă 5 g bicromat de sodiu într-un amestec de 1 ml acid sulfuric conc. și 2 ml. apă, se adaugă 150 g bile de sticlă de 1 mm diametru și se amestecă bine cu soluția, pînă întreaga suprafață a bililor a fost umectată. Se usucă la 110°C, timp de o oră și în final se rup aglomeratele înainte de utilizare.

Soluția de absorbție : Se dizolvă 5 g acid sulfanilic în aproximativ 500 ml de apă liberă de azotiti și se adaugă 50 ml acid acetic glacial. Se dizolvă 0,05 g de clorhidrat de l-naf-

tilamină în puțină apă, soluția se filtrează în prima soluție și se diluează totul la 1 litru.

1.- Determinarea oxizilor de azot totali. Se introduce 25 cm³ din soluție de absorbție în vasul (13). Gazele nitroase se captează în biurete (5). Se deschide robinetul (9), iar prin manevrarea corespunzătoare a robinetelor (6) și (7) se introduce volumul dorit de gaz în vasul tampon (8). Se închid în ordine robinetele (6), (7) și (9). În continuare se manevrează robinetele (12), (11), (7) și (4), pentru a realiza următorul traseu : 1-4-2-3-7-8-11-10-12-13- atmosferă. Pe acest traseu se învârtă aer care poate fi : aer tehnologic, aer AMC sau de la o suflantă de laborator. Aerul umidificat (la temperatura ambientă) antrenează gazele din (8) spre reactorul 10 unde are loc oxidarea totală a NO la NO₂ și în continuare spre barbotorul (13), unde NO₂ se absoarbe. După 10 minute, timp necesar pentru dezvoltarea culorii, vasul (13) se golește prin robinetul (14). Se măsoară densitatea optică a soluției la un fotocolorimetru la $\lambda = 525 \text{ nm}$, folosind o cuvă de 2 cm³. Ca soluție de referință se folosește apa distilată.

2.- Determinarea dioxidului de azot. Se procedează ca mai înainte, cu singura deosebire că robinetele (4), (11) și (12) by-pass-ează umidificatorul (2), respectiv reactorul (10).

În continuare se efectuează calculele. De pe un grafic de calibrare se citește cantitatea de NO₂, în microlitri, corespunzătoare densității optice determinate. Concentrația de oxizi de azot din gaze se calculează astfel :

a.- Oxizii de azot totali, după ecuația :

$$C = \frac{V_0 \Delta D^2}{V} \quad (129)$$

unde : C = concentrația oxizilor de azot în ppm.

v = volumul de NO₂ determinat grafic în μl .

V = volumul de gaze nitroase luate în analiză, în ml.

b.- Dioxidul de azot. În ecuația anterioară se introduc valorile obținute după metoda 2.

c.- Oxidul de azot se calculează din relația :

$$C_{\text{NO}} = C_{\text{total}} - C_{\text{NO}_2} \quad (130)$$

Observație : În timpul determinărilor se fac corecțiile

pentru temperatură și presiunea ambientă.

Pentru stabilirea echivalenței dintre densitatea optică a soluției și cantitatea de NO_2 absorbit, s-a efectuat o calibrare prin adăosul unei soluții, de concentrație cunoscută, de azotit de sodiu la soluția de absorbție.

Soluția standard de azotit de sodiu se prepară prin dizolvarea a 0,203 g azotit de sodiu în apă și diluarea la 1 litru. 10 ml din această soluție se aduc la 100 ml, cu apă. Datele din literatură /386/ recomandă un factor de echivalență între azotatul de sodiu și NO_2 de 0,72. Soluția standard astfel preparată va avea echivalența : 1 ml soluție echivalent cu $10 \mu\text{l}$ de NO_2 (la 25°C și 760 mm col.Hg).

Cu o pipetă se iau 0,25, 0,50, 0,75 și 1,0 ml de soluție standardă și se aduce la semn într-un balon cotat de 25 ml, cu soluție de absorbție. După oca. 10 minute, se măsoară densitatea optică într-o cuvă de 1 sau 2 cm^3 , la $\lambda = 525 \text{ m}\mu$. Se trasează graficul densității optice funcție de volumul (în μl) de NO_2 . În figurile 45 și 46 sînt trasate asemenea grafice pentru două soluții diferite de absorbție.

Metoda de analiză are la bază determinarea fotometrică a concentrației coloranților azoici.

Dioxidul de azot este mai întîiu absorbit ca azotit și în prezența unei componente de diazotare se formează o sare de diazoniu. Dacă este prezentă și o componentă de cuplare, se formează și colorant azoic, a cărui concentrație se determină foto-colorimetric. Reactivul clasic Griess folosește acidul sulfanilic drept componentă de diazotare și α -naftilamină drept componentă de cuplare.

În rețeta originală a lui C.J.Halstead /384/, drept componentă de cuplare se folosește dihidrohidratul de N-1-naftiletilendiamină, un reactiv foarte scump și greu de procurat. În această situație s-au încercat alte amine, ținînd cont atât de reactivul original, cît și de reactivul clasic Griess.

Au fost preparate două soluții de absorbție, prime conținînd clorhidrat de 1-naftilamină, iar a doua N-etil-1-naftilamină, drept componente de cuplare. Spre deosebire de colorantul din soluția 1, cel din soluția 2 s-a dovedit a fi instabil, în timp, la concentrații mai mari de $6 \mu\text{l}$ de NO_2 .

Din compararea graficelor de pe figurile 45 și 46, se poate

urmări instabilitatea colorantului dezvoltat în soluția de absorbție, preparată cu N-etil-1-naftilamină, drept componente de cuplare.

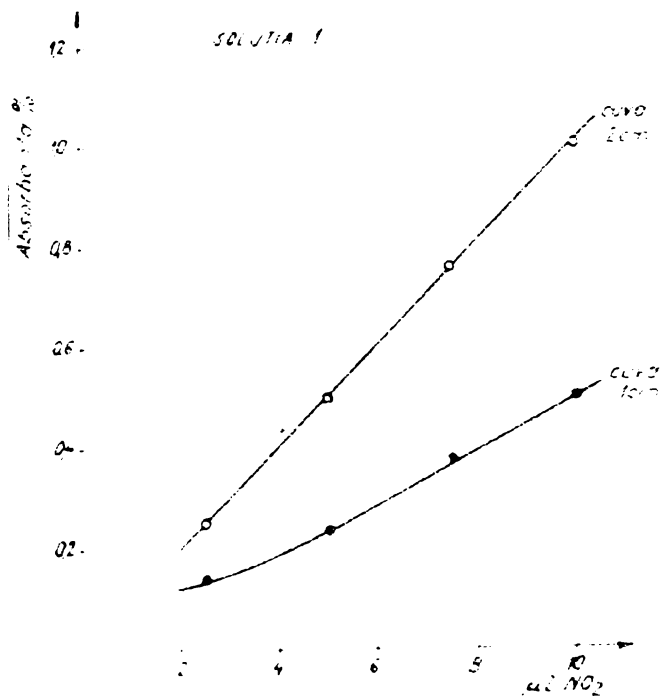


Fig.45. Densitatea optică în funcție de volumul de NO₂ (soluția 1)

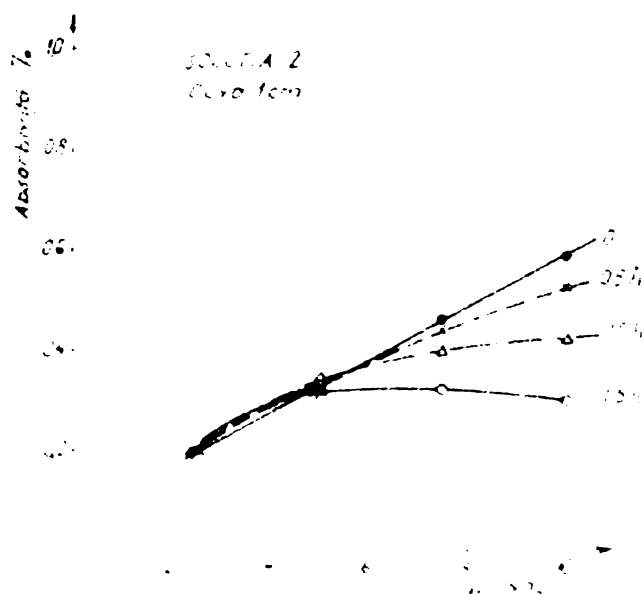


Fig.46. Densitatea optică în funcție de volumul de NO₂ (soluția 2).

Stabilitatea colorantului dezvoltat în soluția 1, se observă și mai bine din spectograma prezentată în figura 47.

Reluând determinările la spectrofotometrul din jumătate în jumătate de oră, pentru aceleași probe densitatea optică (absorbanta) a rămas constantă și după trecerea unui timp de 1,5 ore.

Determinările spectrometrice, prezentate în figura 47, au fost efectuate cu un spectrofotometru tip PYE-UNICAM SP 800.

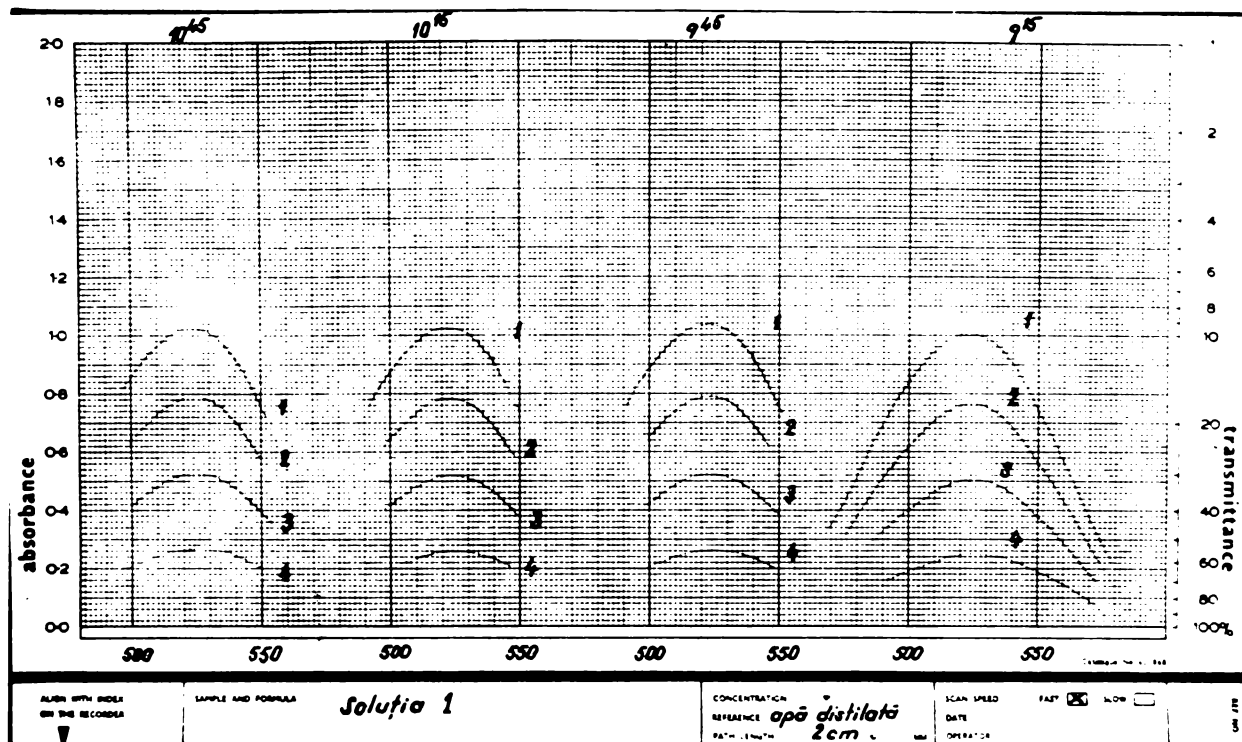


Fig.47. Spectrograma reprezentind densitatea optică, la intervale de 0,5 ore, pentru diferite concentrații de NO_2 (soluția 1).

În concluzie, s-a optat pentru soluția de absorbție preparată cu clorhidrat de l-naftilamină, care asigură o mare stabilitate colorantului în timp, ceea ce este foarte important pentru o situație când, din motive fortuite nu se poate face fotometrarea imediat după dezvoltarea colorantului în soluția de absorbție.

În cursul determinărilor trebuie avut în vedere că relația dintre cantitatea de NO_2 și densitatea optică, este liniară doar în domeniul de $2,5 - 10 \mu\text{l}$ de NO_2 . De aceea, în funcție de concentrația aproximativă în oxizi de azot din gazele nitroase de analizat, trebuie preluat un volum corespunzător acestor condiții.

7.2. Metoda gaz-cromatografică de dozare a NO_x .

O metodă rapidă și de mare precizie pentru dozarea oxizi-

lor de azot este cea gaz-cromatografică /387,388/.

Avându-se în vedere faptul că oxizii de azot sînt gaze corozive, este nevoie de a lua măsuri speciale de protecție a cromatografului. Astfel, toate elementele aparatului care vin în contact cu proba (dispozitivul de introducere a probei, coloana, conductele de legătură, garniturile de etanșare, etc.), trebuie să fie confecționate din materiale anticorozive (inox, sticlă, cuarț, teflon).

Detectorul universal pentru analiza oxizilor de azot (în domeniul de concentrații de 0,01%) este catalometrul. Mult mai sensibil, dar și mai pretențios, este detectorul de ionizare în heliu.

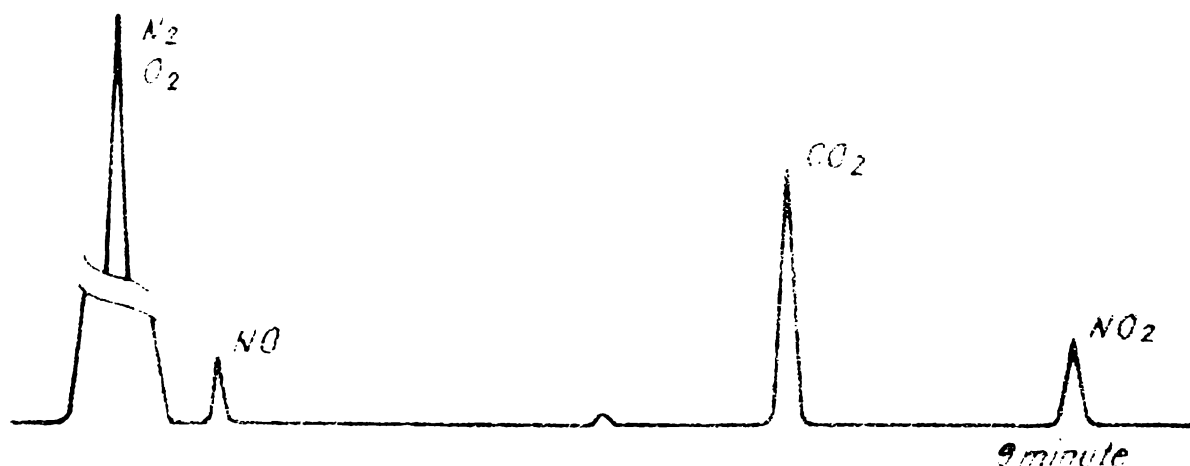


Fig.48. Cromatogramă reprezentînd dozarea NO și NO₂.

Pentru dozarea oxizilor de azot din gazele depoluate, s-a folosit o coloană de 3,5 x 6 mm. Ca umplutură - avînd în vedere că oxizii de azot sînt gaze puternic polare - se pot utiliza polimeri aromatici. Rezultate foarte bune s-au obținut cu porapak-Q. Drept gaz purtător s-a utilizat heliul, la un debit de 50 ml/min. Temperatura de lucru a fost de 27°C. În aceste condiții s-au separat în ordine : NO₂, CO₂, NO și, în final, N₂+O₂. În figura 48, este prezentată o cromatogramă (măscorată la scara 1/2) a unei determinări realizate la C.I.Ch.Tirgu-Mureș /389/.

Prin posibilitatea dozării și a CO₂, se poate urmări, indirect, și consumul de CH₄ sau CO (în cazul reducerii catalitice

a NO_x cu acești reducători), ceea ce este foarte util, pentru conducerea, în bune condițiuni a procesului tehnologic.

Drept cromatograf poate fi folosit și un aparat cu o rezoluție mai slabă, de exemplu de tipul GCHF 18.3.

Deși metoda gaz-cromatografică este rapidă și precisă, din cauza că este nevoie de heliu drept gaz purtător (scump și procurabil din import), practica este mai puțin operantă.

P A R T E A III

Capitolul 8.

CONTRIBUTII PRIVIND UNELE
ASPECTE CINETICE, ENERGETICE
SI DE MECANISM ALE REACTIILOR
LA DILUTII MARI.

Particularitatea esențială, sub aspect cinetic, a reacțiilor de depoluare este diluția mare a reactanților, care participă la acestea.

Pentru o reacție generală avem :

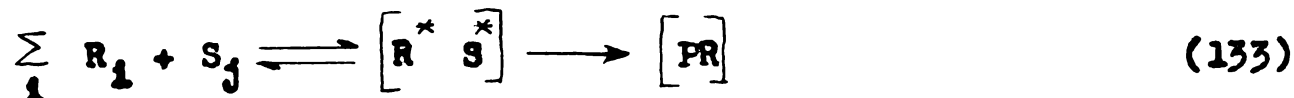


(unde i indică nr. de molecule de reactant ce intră în alcătuirea complexului activat R^*), iar viteza de reacție (pentru o reacție omogenă) va fi :

$$v_{om} = k_{om} \prod_i C_{R_i} \quad (132)$$

La diluții mari, factorul $\prod_i C_{R_i}$ are valori foarte mici, deci și viteza de reacție va fi mică.

O posibilitate de mărire a vitezei de reacție ar fi utilizarea unui catalizator, situația în care reacția generală se poate scrie :



(unde j indică numărul de centri superficiali S ce participă la reacție), iar viteza de reacție, în acest caz, va fi :

$$v_{et} = k_{et} \cdot C_{S_j} \cdot \prod_i C_{R_i} \quad (134)$$

dar apare din nou efectul negativ al valorilor mici $\prod_i C_{R_i}$, care, în general, nu poate fi compensat de creșterea valorii k_{et} .

Deoarece rezultatele prezentate în capitolele anterioare au dus la concluzia că reacțiile de depoluare se pot desfășura cu viteze convenabile în cataliza eterogenă, s-a efectuat un studiu teoretic și experimental asupra particularităților reacțiilor

lor la diluții mari, care să permită explicarea, eventual doar la nivel calitativ, a cauzelor care determină obținerea acestor viteze de reacție, chiar în condițiile unor concentrații mici de reactanți.

Studiul abordează un singur aspect al problemei și anume: influența gazelor de diluție asupra desfășurării reacțiilor.

8.1. Analiza teoretică.

Teoria complexului activat, în formulare termodinamică /390, 391/, permite scrierea ecuațiilor de viteză, după cum urmează :

$$v_{om} = \frac{kT}{h} \cdot \prod_i C_{R_i} \cdot \frac{Q_{R^*}/V}{\prod_i (Q_{R_i}/V)} \exp\left(-\frac{E_{om}}{RT}\right) \quad (135)$$

respectiv:

$$v_{et} = \frac{kT}{h} \cdot C_{S_j} \cdot \prod_i C_{R_i} \cdot \frac{Q_{R^*S^*}/\alpha}{(Q_{S_j}/\alpha) \cdot \prod_i (Q_{R_i}/V)} \exp\left(-\frac{E_{et}}{RT}\right) \quad (136)$$

unde :

C_{R_i} - concentrația reactantului i în fază gazoasă,

C_{S_j} - concentrația superficială a centrilor activi (ex. : $j = 2$, dubleți; $j = 6$, sexteti),

Q_{R_i}/V și Q_{R^*}/V - funcțiile de partiție ale reactanților, respectiv complexului activat, raportate la unitatea de volum,

$Q_{R^*S^*}/\alpha$ și Q_{S_j}/α - funcțiile de partiție a complexului activat superficial, respectiv multipletului, raportate la unitatea de suprafață,

E_{om} și E_{et} - energiile de activare ale reacțiilor omogenă, respectiv eterogenă.

Considerând complexul activat, format pe suprafața catalizatorului, că este localizat, putem considera $Q_{R^*S^*}/\alpha = 1$; de asemenea, deoarece atomii din solide pot efectua doar mișcări limitate de vibrație, în condiții normale $Q_{S_j}/\alpha = 1$. Cu aceste considerații, făcînd raportul între ecuații (136) și (135), rezultă :

$$\frac{v_{et}}{v_{om}} = \frac{S_1}{Q_{R^*}/V} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right), \Delta E = E_{om} - E_{et} \quad (137)$$

Funcția Q_{R^*}/V conține doar termenul de translație, cu valori între 10^{24} și 10^{30} , în medie 10^{27} cm^{-3} , pentru concentrația superficială, o valoare rezonabilă este 10^{15} cm^{-2} (de exemplu dubleți pe suprafețele de metale tranzitionale). Cu aceste valori ecuația (137) devine :

$$\frac{v_{et}}{v_{om}} = 10^{-12} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (138)$$

Semnificația ecuației (138) rezultă urmărind un caz concret : pentru ca $v_{et} = v_{om}$, în cazul unui catalizator cu o suprafață specifică de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, ΔE trebuie să fie de 7 Kcal/mol (29,3 KJ/mol) la 300 K și 11,5 Kcal/mol (48,2 KJ/mol) la 500 K. Înseamnă că o reacție decurge cu viteză mare, în prezența catalizatorului, numai dacă energia de activare a reacției eterogene este sensibil mai mică decât a reacției omogene.

Admițind că această condiție este ușor de realizat, valoarea foarte mică a $\frac{\pi}{1} C_{R_1}$, în cazul reacțiilor la diluții mari, va micșora foarte mult viteza de reacție. În această situație, posibilitatea de a obține viteze de reacție corespunzătoare va fi legată de o redistribuire favorabilă a energiei de activare, problemă care necesită o analiză a dinamicii schimburilor energetice pe suprafața catalizatorului.

Procesele energetice care însoțesc reacțiile catalitice au anumite particularități :

1.- complexul activat, care apare în cataliza eterogenă, implică părți atât din moleculele reactante, cât și din suprafața catalitică;

2.- spectrul energetic al reactantului și al catalizatorului se modifică în timpul interacției lor;

3.- după ce s-a atins starea de tranziție și a avut loc reacția, energia stării activate trebuie să se redistribuie între suprafața catalitică și produșii de reacție;

4.- reacția catalitică este favorizată numai de acele stări energetice pentru care energia de interacțiune nu atinge nivelul necesar formării unei legături stabile reactant-catalizator, dar

este suficient de ridicată pentru a forma intermediari activi.

Pentru ca specia moleculară chemosorbită să devină activă, trebuie ca pe o anumită legătură să se acumuleze o cantitate de energie, care să permită labilizarea și, ulterior, desfacerea legăturii. Privite din acest punct de vedere, pe suprafața catalizatorului se pot deosebi două stări energetice ale speciilor superficiale :

1.- starea energizată, în care toate legăturile (sau o mare parte din ele) au un nivel energetic mai ridicat, fără să existe acumulări energetice preferențiale, și

2.- starea activată, în care numai anumite legături au un nivel energetic ridicat, această acumulare selectivă (sau redistribuire intramoleculară) determinând labilizarea legăturii.

Conform acestor ipoteze, evoluția sistemului spre formarea produșilor de reacție presupune acumularea și stocarea energiei în speciile chemosorbite, urmată de transferul intramolecular de energie, ceea ce înseamnă că acțiunea catalizatorului poate fi interpretată drept o favorizare a acumulărilor energetice pe anumite legături.

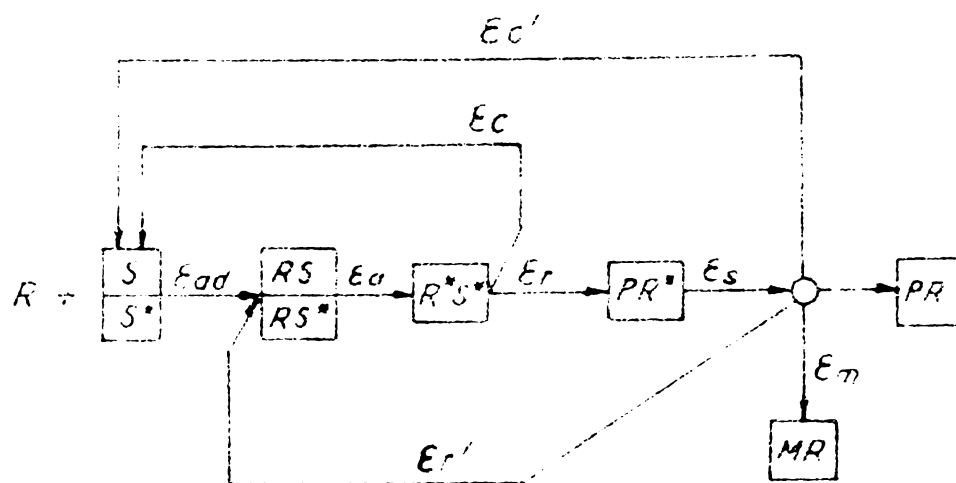


Fig.49. Schema schimburilor energetice.

Schimburile energetice care au loc în timpul unei reacții superficiale, pot fi analizate pe un model fenomenologic /302-395/.

prezentat în figura 49, în care suprafața catalitică este asimilată cu o distribuție de centri activi S^* și inerti S , fiind simbolizată prin $\boxed{S \mid S^*}$. Reactantul R poate fi fixat pe suprafață, fie în forma adsorbită fizică $\boxed{RS \mid S^*}$, fie în forma chemisorbită $\boxed{S \mid RS^*}$, energia de interacție fiind ε_{ad} (energia de adsorbție). Specia superficială este activată (energia de interacție fiind ε_g), rezultând complexul activat $\boxed{S^* R^*}$.

Mecanismul de activare necesită o analiză mai detaliată. Posibilitatea ca activarea să se bazeze pe acumularea preferențială a energiei prin acțiunea directă asupra legăturilor implicate în procesul de labilizare are o probabilitate foarte mică, de ordinul $10^{-4} - 10^{-5}$. De aceea, pentru ca pe suprafața catalitică (respectiv pe multipletul S_j) să aibe loc o nouă secvență de reacție, este necesar ca o mare parte din energia de activare, după formarea complexului activat, să fie stocată și redistribuită după cum urmează: ε_g să fie preluată de suprafața catalitică prin intermediul purtătorilor cuantici, iar o altă parte ε_p să fie preluată de produșii de reacție PR aflați într-o stare energetică superioară stării fundamentale (sau cele stabile).

Produșul de reacție PR^* (aflat într-o stare energizată), diferă foarte puțin de complexul activat $S^* R^*$: structural diferă doar prin legăturile formate între speciile moleculare și centri superficiali, iar energetic doar prin cantitatea de energie ε_g preluată de purtătorii cuantici ai suprafeței. Deci probabilitatea ca PR^* să reia $S^* R^*$ (adică evenimentele de pe suprafața catalitică să nu se finalizeze prin formarea unei molecule noi, cea a produsului de reacție stabil PR) este destul de mare, decât nu ca presupune un proces de stabilizare a PR^* , prin cedarea surplusului de energie ε_g .

Cedarea de energie poate decurge prin următoarele procese:

1.- Schimb de energie prin coliziunea lui PR^* cu suprafața catalizatorului (energia de interacție ε_{g_1}), care presupune un transfer translațional-vibrațional, proces cu o probabilitate foarte mică.

2.- Schimb de energie prin coliziune moleculară între PR^* și speciile fixate pe suprafața catalizatorului (energia de interacție ε_{p_1}), care de asemenea presupune un transfer translațional-vibrațional cu o probabilitate mică. Chiar dacă se admite o adsorbție mobilă pentru RS , durata unei coliziuni intermolecu-

lars (10^{-13} - 10^{-12} sec), permite, ca din punctul de vedere al transferului de energie, să considerăm speciile adsorbite ca imobile.

3.- Schimb de energie prin coliziune moleculară între FR^* și moleculele din mediul de reacție MR (energia de interacție ϵ_m), proces care presupune un transfer translational-rotational prin care la fiecare coliziune este posibil un transfer de energie de translație în mai multe cuante de energie de rotație. Deci acest tip de transfer, foarte eficient, va avea o contribuție majoră la stabilizarea energetică a produsului de reacție.

Cedarea surplusului de energie ϵ_s se poate realiza pe parcursul mai multor coliziuni. Dacă se notează cu n_1 , n_2 și n_3 numărul de coliziuni necesare pentru a transfera energia ϵ_s spre suprafața catalitică, moleculele adsorbite sau mediul de reacție, atunci conform modelului descris, rezultă următoarele relații:

$$\epsilon_s = n_1 \cdot \epsilon' \quad (139)$$

$$\epsilon_s = n_2 \cdot \rho' \quad (140)$$

$$\epsilon_s = n_3 \cdot m \quad (141)$$

cu n_1 , n_2 și n_3 numere naturale și :

$$n_3 \ll n_1 \cdot n_2 \quad (142)$$

Timpul de viață al speciei FR^* este limitat și dacă ea nu își cedează surplusul de energie într-un timp mai scurt decât acest timp de viață, atunci scade foarte mult probabilitatea desfășurării reacției în sensul $R \rightarrow FR$. Deci vor prezenta importanță procesele eficiente de transfer de energie $FR \rightarrow MR$ (ec. 141) cu n_3 cât mai mic.

În cazul reacțiilor de depoluare, concentrația reactenților este foarte mică, astfel că mediul de reacție poate fi asimilat cu gazul (sau gazele) de diluție /396/. Eficiența transferului translational-rotational, respectiv valoarea lui n_3 , depinde de tipul moleculelor care constituie mediul de reacție. Ca exemplu, în tabela XXXVII sînt prezentate /397/ cîteva molecule cu numărul corespunzător de coliziuni necesare pentru ca diferența de energie rotațională să se reducă la 1/e din valoarea inițială.

În gaze grele, transferul este mult mai eficient, astfel că, deși sub aspect termodinamic și de cinetică formală, efectuarea reacției de reducere catalitică a NO_x în mediul bogat în hi-

Tabela XXXVII

Molecula	T, K	n_3
H ₂	298	240 - 270
N ₂	298	14
O ₂	200	4,1
CO ₂	305	10
PH ₃	293	10
CH ₄	314	14 - 17

drogen ar fi avantajoasă, considerațiile de dinamică a schimburilor energetice prezintă ca eficientă utilizarea de gaze grele (eventual inerte ca N₂ și CO₂) drept gaze de diluție.

In continuare se prezintă unele observații experimentale în sprijinul acestei concluzii.

8.2. Rezultate experimentale.

Experimentările s-au efectuat pe instalația descrisă la capitolul 3 (cu funcționare discontinuă), în următoarele condiții:

- catalizatori : - paladiu deșus pe alumină,
- cromit de cupru;
- temperaturile de reacție : 150 - 350°C;
- concentrația NO_x : 0,67% vol.;
- raportul molar NO_x/H₂ = 1/3,5 (justificat de concluziile prezentate la capitolul 4);
- gazul de diluție : H₂, N₂ sau Ar, adăugat pînă la 100%.

Variația vitezei de reacție (exprimată prin efectul termic $\Delta T/\Delta \delta$), funcție de temperatura (respectiv 1/T de reacție, este prezentată în figura 50.

Pentru catalizatorul de paladiu se observă o viteză de reacție mai mare în cazul folosirii azotului drept gaz de diluție. Diferența dintre vitezele de reacție în mediu de azot, respectiv de hidrogen, crește odată cu scăderea temperaturii de reacție. La temperatura de 350°C, vitezele de reacție, în cele două cazuri, sînt practic egale.

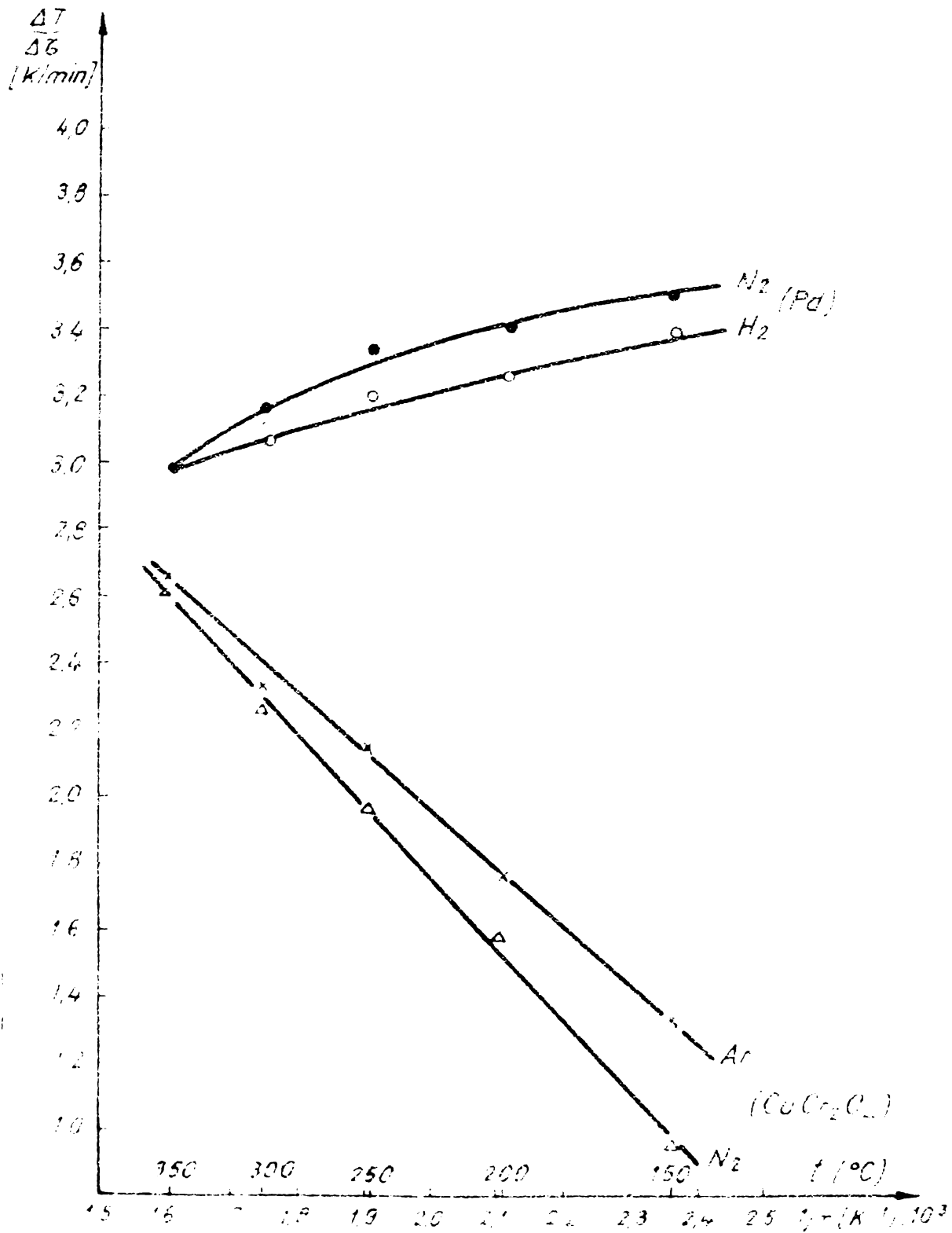


Fig.50. Variația vitezei de reacție în funcție de T și natura gazului de diluție.

Pe catalizatorul de cromit de cupru nu s-au putut efectua experimentări în mediul bogat de hidrogen, datorită tendinței de reducere parțială a catalizatorului. Folosind argonul și respec-

INSTITUTUL DE METALURGIE
BUCUREȘTI

tiv, azotul drept gaze de diluție, s-a constatat o viteză de reacție mai mare în primul caz (cu argon), iar diferența dintre vitezele de reacție era de asemenea mai mare la temperaturi joase, și foarte mică la 350°C.

În ceea ce privește alura curbelor, deosebiriile s-ar putea datoră, pe de o parte naturii catalizatorului /398/, iar pe de altă parte, faptului că reducerea NO_x cu H_2 pe cromit de cupru decurge numai pînă la N_2 , în timp ce pe paladiu se formează, în cantități apreciable și NH_3 , însoțit de alte efecte termice ce influențează desfășurarea reacției.

8.3. Concluzii.

1.- În cazul reacțiilor la diluții mari (catalitice sau necatalitice), valoarea foarte mică a concentrațiilor reactanților determină o limitare serioasă a vitezei de reacție. S-a analizat, teoretic, posibilitatea ca, în condiții de diluții mari, schimbările energetice ce însoțesc secvențele de reacție (catalizată), să determine o redistribuire și o "recuperare" a energiei de activare.

2.- Modelul fenomenologic pe care s-a făcut analiza calitativă, a fost elaborat pe baza concepțiilor de cinetică și dinamică de reacție general acceptate, ipotezele simplificatoare și particularizările fiind reduse la minimum.

3.- În urma reacției superficiale, rezultă produsul de reacție în stare energetică superioară stării stabile. Cedarea rapidă a surplusului de energie este o condiție limită pentru evoluția sistemului în sensul coordonatei de reacție.

4.- Cel mai eficient proces de cedare a energiei este transferul tranalațional-rotațional între produsul de reacție energizat și moleculele mediului de reacție. Conform modelului analizat și a datelor din literatură, natura gazului de diluție influențează eficiența transferului de energie, moleculele grele fiind mai eficiente decât cele ușoare.

5.- Datele experimentale obținute, confirmă afirmațiile anterioare. Reducerea catalitică a oxizilor de azot decurge cu viteză mai mare în mediul de azot (sau argon), decât în exces mare de hidrogen.

6.- La temperaturi mari (în particular peste 350°C), viteza reacției superficiale (respectiv întreg lanțul de procese, pornind de la formarea complexului activat și terminând cu stabilizarea produsului de reacție) crește suficient de mult pentru ca cinetica să fie controlată de difuziune, situația în care desfășurarea reacției, în mediu de hidrogen, devine avantajoasă.

CONCLUZII FINALE

Unul din cei mai agresivi și periculoși poluanți ai atmosferei, cu acțiune nocivă asupra ecologiei naturale, asupra construcțiilor și instalațiilor de orice fel, sînt oxizii de azot. Obiectivul principal al cercetărilor abordate în prezenta teză de doctorat, a fost acela de a contribui la elaborarea unor tehnologii, privind eliminarea oxizilor de azot din gazele reziduale de la fabricarea acidului azotic pe de o parte, iar pe de altă parte epurarea sau valorificarea oxizilor de azot din gazele de ardere, provenite de la o centrală experimental-industrială cu generator magneto-hidro-dinamic (M.H.D.), ce urmează a fi construită la noi în țară.

Cercetările prezentate în această teză cuprind următoarele contribuții proprii :

1.- Conceperea și realizarea unor instalații de laborator, în diferite variante de funcționare, pentru reducerea catalitică a NO_x , adsorbție alcalină a NO_x , adsorbție pe turbă a NO_x , precum și a unei instalații micropilot de laborator pentru reducerea termică a NO_x . Pe baza rezultatelor obținute, în urma cercetărilor de laborator, a fost proiectată și realizată o instalație pilot pentru reducerea catalitică a NO_x .

2.- S-a realizat o instalație pentru prelevarea și prelucrarea gazelor nitroase în vederea dozării NO_x , s-a elaborat o metodă spectrofotometrică de dozare a NO_x .

3.- S-a conceput și realizat un aparat pentru determinarea rezistenței mecanice la despicare a tabletelor de catalizator.

4.- S-a elaborat un dispozitiv adaptabil la un aparat pentru controlul durității metalelor (tip Brinell), cu care apoi s-a testat pulbera de catalizator, la presiuni variabile și foarte exacte.

5.- Pornind de la ideea renunțării folosirii catalizatorilor platinei, în procesele de reducere a NO_x , s-au preparat peste patruzece sortimente de catalizatori oxidici (simplici sau multicompenți) ai unor metale tranzitionale din prima perioadă. Pe lângă testarea acestor catalizatori în reacțiile de reducere, s-a procedat și la caracterizarea fizico-chimică a acestora, utilizând în acest scop metode moderne de investigare ca: analiză termogravimetrică, difracție de raze X, spectrometrie de absorbție atomică, spectrometrie în IR, termo-magnetometrie, conductibilitate electrică, etc. Pentru unii catalizatori s-a urmărit și influența presiunii de tabletare a pulberii, corelată cu granulația acesteia, asupra suprafeței specifice și implicit asupra activității și selectivității catalizatorilor.

6.- S-au stabilit condițiile tehnologice optime de preparare a unui catalizator de tipul $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ pentru reducerea NO_x cu CH_4 , respectiv cu un amestec de gaze reducătoare $\text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$, precum și a catalizatorului CuCr_2O_4 pentru reducerea NO_x cu H_2 .

7.- În vederea obținerii unor catalizatori ieftini s-a urmărit valorificarea nămolului oxidic de fier și mangan, rezultat la deferizarea și demanganizarea apei subterane de la uzina de apă nr.1 din Timișoara, stabilindu-se că acest nămol poate fi utilizat, cu rezultate foarte bune, la prepararea unui catalizator pentru reducerea NO_x cu CH_4 .

8.- S-au stabilit condițiile tehnologice optime pentru următoarele procese:

- reducerea catalitică a NO_x cu CH_4 ,
- reducerea catalitică a NO_x cu amestec de $\text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$,
- reducerea catalitică a NO_x cu H_2 ,
- reducerea termică a NO_x cu CH_4 ,
- reducerea termică a NO_x cu NH_3 .

9.- Pentru valorificarea oxizilor de azot din gazele nitroase reziduale, s-a studiat absorbția alcalină a NO_x la temperaturi ridicate, obținându-se un amestec de azotit și azotat de sodiu, în care azotitul este într-o proporție preponderentă (de 4/1). Separarea celor două săruri, datorită diferenței mari de solubilitate, s-a făcut prin cristalizare. De asemenea s-a stabilit că printr-un procedeu de adsorbție a NO_x pe turbă, se poate obține un îngrășămint care, în același timp este și un amestec

dament agricol pentru soluri acide.

10.- Deoarece rezultatele cercetărilor efectuate au demonstrat că în cataliza eterogenă reacțiile se desfășoară cu viteze convenabile, chiar și la concentrații foarte mici de reactanți, s-a efectuat un studiu teoretic și experimental asupra particularităților reacțiilor la diluții mari ale reactanților, abordându-se un singur aspect al problemei și anume : influența gazelor de diluție asupra desfășurării reacțiilor. În acest scop a fost elaborat un model fenomenologic, pentru urmărirea schimburilor energetice ce pot avea loc în timpul unei reacții pe suprafața catalizatorului. În urma analizei teoretice s-a ajuns la concluzia că natura gazului de diluție poate avea o influență importantă asupra vitezei unor reacții în care reactanții sînt la concentrații mici.

În sprijinul acestei concluzii pledează rezultatele obținute la reducerea catalitică a NO_x cu H_2 , utilizînd drept gaze de diluție azot, argon, oit și hidrogen, atît ca reactant, oit și ca mediu de reacție.

11.- Cercetările efectuate au demonstrat că o depoluare a atmosferei de oxizi de azot, corespunzătoare unor norme sanitare stricte, se poate obține prin procedee de reducere catalitică sau termică a oxizilor de azot. Utilizarea unor procedee de absorbție sau adsorbție a oxizilor de azot, în condiții economice, nu duce la un grad înaintat de depoluare a atmosferei. Totuși, astfel de procedee, în condițiile existenței unor debite foarte mari de gaze nitroase care au și concentrații ridicate de oxizi de azot (cazul gazelor de ardere de la o centrală cu generator M.H.D.), pot fi luate în considerare, cel puțin ca etape intermediare de depoluare, deoarece prin obținerea unor produse valoroase și de mare utilitate, se poate recupera o însemnată parte din cheltuielile de exploatare a unor instalații de absorbție sau adsorbție.

BIBLIOGRAFIE

- 1.- M.Vintilăscu, ș.a., Implicațiile tehnice și economice ale poluării instalațiilor electroenergetice din zonele industriale cu emanații de noxe. (Comunicare la al IV-lea Simpozion privind combaterea poluării mediului. Academia R.S.R., București - aprilie 1972).
- 2.- C.Drăghiceanu, ș.a., Măsurători pentru aprecierea gradului de poluare a instalațiilor electrice de înaltă tensiune, amplasate în zone poluate. (Comunicare la al IV-lea Simpozion privind combaterea poluării mediului. Academia R.S.R., București - aprilie 1972).
- 3.- Gh.Zamfir, ș.a., Cercetări privind influența oxizilor de azot asupra organismului. (Comunicare la al IV-lea Simpozion privind combaterea poluării mediului. Academia R.S.R., București - aprilie 1972).
- 4.- M.Barnea, ș.a., Poluarea aerului și implicațiile ecologice asupra colectivității umane. (Comunicare la al IV-lea Simpozion privind combaterea poluării mediului. Academia R.S.R., București - aprilie 1972).
- 5.- I.Horeșcu, V.Medeleșanu, Distrugerea oxizilor de azot din gazele reziduale, în vederea combaterii poluării mediului. (Comunicare la al IV-lea Simpozion privind combaterea poluării mediului. Academia R.S.R., București - aprilie 1972).
- 6.- J.Sablo, (em.Teollisuus, 28 (12), pag.901, 1971.
- 7.- H.C.Ferkins, Air Pollution, New-York, pag.407, 1974.
- 8.- E.Robinson și R.C.Robbins, J. Air Pollution Control Assoc., pag.303-306, 1970.
- 9.- x x x , Air Quality Criteria for Nitrogen Oxides, Environmental Protection Agency Publication, AP-84, 1971.
- 10.- P.Bartok, ș.a., Chem.Engng. Progress, 67, nr.2, pag.64-72, 1971.
- 11.- W.W.Reck, Effects of Oxidant Air Pollutants, J.Occupational Med., nr.3, pag.485-499, 1968.
- 12.- I.Fallo, ș.a., Zastosowanie ozonu w technice ochrony atmosfery w celu zmniejszenia emisji tlenku azotu. (Comunicare la Simpozionul privind protecția mediului. Lublin - R.F.Polonă, 10 febr.1980).

- 13.- R.Ehrlich și H.C.Henry, Chronic Toxicity of Nitrogen Dioxide, Arch.Environm. Health, pag.860-865, 1968.
- 14.- O.I.Kosinov, Metall. i gornorudnaisia promiștlenosti, nr.3, pag.79-80, 1974.
- 15.- O.Rents, s.a., Verfahren z. Abscheidung von Stickoxiden, Projektgruppe Technoökonomie, Universität Karlsruhe, pag. 820, 1979.
- 16.- St.Bistron, Referat prezentat la IX-a ședință a Consiliului Imputerniciților, pentru problema IV "Protecția atmosferei contra substanțelor nocive", - CAER - Budapesta, noiembrie 1981, (în l.rusă).
- 17.- x x x , Metode de determinare a poluanților din aer. Vol.I, pag.93, Editat de Centrul de Calcul și Statistica Sanitară al Ministerului Sănătății, 1972.
- 18.- T.A.Kalughina și V.A.Klevke, Zhur. Vsesoyuz.Him.Obsheb., im. D.I.Mendeleeva, vol.XIV, nr.4, pag.410, (1969)
- 19.- L.Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, ed.II, pag.326, Verlag Chemie, Weinheim, 1964.
- 20.- J.E.Williams și J.F.Murrell, J.Amer.Chem.Soc., 93, (26), pag. 7149, 1971.
- 21.- C.D.Kenițescu, Chimie Generală, Ed.Didactică și pedagogică, București, pag.738, 1972.
- 22.- K.Winnacker și L.Knebler, Tehnologie chimică anorganică, vol. 2, pag.245, Editura Tehnică, București, 1962.
- 23.- D.Negoiu, Tratat de Chimie Anorganică, vol.II., pag.661-689, Editura Tehnică, București, 1972.
- 24.- A.Julg, Chimie cuantică, pag.86, Editura Științifică, București, 1971.
- 25.- L.Kassel, Kinetics of Homogeneous Gas Reactions. Chemical Katalog, New-York, 1972.
- 26.- A.G.Bykes, Kinetics of Inorganic Reactions, cap.V, Pergamon Press, 1966.
- 27.- J.C.Treacy și F.Daniels, J.Amer.Chem.Soc., 77, pag.2033, 1965.
- 28.- J.D.Greig și P.G.Hall, Trans.Faraday Soc., 63, pag.655, 1964.
- 29.- x x x , Noțiuni de cinetică chimică, pag.132.
- 30.- V.Cocheș și s.a., Bazele tehnologiei chimice, vol.III, pag. 218-221, curs editat de Inst.Folit.Timișoara, 1980.
- 31.- R.G.Pearson, Chem.Eng.News, 48, pag.66, 1970.
- 32.- B.M.Fung, J.Chem.Educ., 49 (1), pag.26, 1972.

- 33.- E.A.Moelwyn - Hughes, Physical Chemistry, pag.989, Editura Pergamon, Londra, 1961.
- 34.- E.R.S. Winter, J.Catal., 22, (2), pag.158-170, 1971.
- 35.- F.Souhey, Chimie Générale. Thermodynamique chimique, pag. 120, Ed.Masson et C^{ie}, Paris, 1964.
- 36.- A.E.Seidlin ș.a., Ugoli, Nr.3, pag.85, 1960.
- 37.- V.M.Maslennicov și K.A.Gordin, Aspecte ecologice ale utilizării instalațiilor M.H.D., (din : "Materialele consfătuirii tehnico-științifice a specialiștilor țărilor membre CAER", din 30 oct.-3 noemb.1978, pag.25-37, sub redacția prof.B.Ia. Jumeanșchi, în l.rusă).
- 38.- B.Ia.Jumeanșchi și M.Petrieș, Transformarea MHD a energiei. Cielul închis. Ed.Nauka, Moscova, 1979, (în l.rusă).
- 39.- K.A.Gordin și V.M.Maslennicov, Cinetica formării oxizilor de azot pe traseul instalației MHD. (Din același material menționat la poz.bibl.37, pag.177-186).
- 40.- V.M.Maslennicov și V.M.Belesichin, Teplofiz.višochih temperatur, 15, (2), pag.443, 1977.
- 41.- x x x , Tematica de cercetare transmisă de CNST,1979.
- 42.- M.Shidara, Sangyo to kankyo, 7(10), pag.86-87, 1978. (C.A.92 (18), 152.132 g, 1980).
- 43.- S.Ohito, Sangyo to kankyo, 7(2), pag.30-34,1978. (C.A.92(16), 134.252 s, 1980).
- 44.- M.Stecha, Bratisl.lak.Listy, 72(1), pag.65-69,1979.
- 45.- Brevet SUA, 3.476.508, 15 iul.1969. (C.A.72(4) 15.558,1970).
- 46.- Brevet SUA, 3.524.721, 20 aug.1969.(C.A. 73(18),90.992,1970).
- 47.- Brevet SUA, 3.567.574, 1 sept.1970. (C.A.74(18),90.886,1971).
- 48.- Brevet SUA, 3.599.427, 3 nov.1970.(C.A.75(20),121.098,1971).
- 49.- Brevet R.F.G., 1.953.061, 10 ian.1971.
- 50.- W.J.Balgord și K.K.Wang, Proc. 2nd Int.Clean Air Congr.1970, Ed.H.M. Englund, Academic Press, New-York, pag.818,1971.
- 51.- R.L.Klimisch și G.J.Barnes, Environ.Sci.Technol.,6, pag.543, 1972.
- 52.- B.Keilin și A.L.Walitt, U.S.Nat.Tech.Inform.Serv., P.B.Rep. 1969, nr.209.191. (C.A.77(18), 117.788, 1972).
- 53.- Brevet SUA, 3.531.664, 30 sept.1970. (C.A.73(22),112.660,1972).
- 54.- Brevet Japonese,7939(198), 26 nov.1979.(C.A.93(6),F.52.940, 1980).

- 55.- Y.Kamino ș.a., Hitachi Zosen Goho, 40(4), pag.234, 1979.
(C.A.93(8), 78.673, 1980).
- 56.- Brevet Japonez, 8008(847), 22 ian.1980 (C.A.93(8), 78.801 b, 1980.
- 57.- R.Ivanove, Him.Ind., 43, pag.124, 1971 (Sofia).
- 58.- Brevet Francez, 1.578.561, 15 sept.1970.
- 59.- V.M.Vasenko, Kataliticeskaia ocistica gazov, Ed.Tehnika, Kiev, pag.213, 1973.
- 60.- J.Hapenfeld, J.Energy, 3, nr.6, pag.335, 1979.
- 61.- I.Horescu, V.Medlescu, E.Munteanu, Reacțiile catalitice ale oxizilor de azot la concentrații mici cu hidrocarburi inferioare. (Comunicare la a II-a Conf.Naț.de Chimie Fizică Generală și Aplicată, București, 1970).
- 62.- G.Iacoste ș.a., J.Chim.Physico-Chim.Biol., 67, nr.4, pag. 736-739, 1970.
- 63.- G.Iacoste ș.a. J.Chim.Phys.Physico-Chim.Biol., 72, nr.3, pag. 189-191, 1973.
- 64.- L.M.Jeolceva ș.a. Kinetika i kataliz, 14, nr.5, pag.1350-1351, 1973.
- 65.- E.K.Eremin și E.A.Rubțova, J.fiz.him., 1974, 48, nr.5, pag. 1190-1193, 1974.
- 66.- M.B.Sielivieretova ș.a., Issledovanie gheteroģhenih kataliceskih protešov. Ed.Nauka, pag.148, Leningrad, 1978.
- 67.- J.A.Bikov ș.a. Sbornik naucino-tehniceskih konferenții Moskovsogo him.-tehn.instituta im.D.I.Mendeleeva, pag. 201, Moskva 1969.
- 68.- Brevet SUA, 3.562.127, 9 febr.1974.
- 69.- H.Yaverbaum Lee, Nitrogen Oxides - control removal, pag. 387, Park Ridge, New-Jersey, SUA, 1979.
- 70.- E.Cristescu și M.Lăcătușu, Coloana de mare randament pentru absorbția NO_x în procesul de fabricație a acidului azotic. (Comunicare la al II-lea Congres Naț.de Chimie, 7-10 sept.1981, București).
- 71.- V.Medlescu, N.Doca, V.Sasca, Ana Ritiwoiu, Posibilități de eliminare a oxizilor de azot din gazele reziduale. (Comunicare la al II-lea Congr.Naț.de Chimie, 7-10 sept. 1981, București).
- 72.- Brevet R.F.G. 1.916.271, 10 iul.1969 (C.A. 73(26), 124.825, 1970).

- 73.- E.Cristescu ș.a., Purificarea gazelor de oxizi de azot prin chemosorbție în soluții alocaline de hipoclorit de sodiu. (Comunicare la al II-lea Congres Național de Chimie, 7-10 sept.1981, București).
- 74.- R.Rusev ș.a., Him.Ind., 39, pag.146, 1969 (Sofia).
- 75.- Brevet RFG, 1.519.973, 5 iul.1968.(G.A.73(26), 124.825, 1970).
- 76.- Brevet SUA, 3.565.573, 1970, (G.A.74(18), 90.885, 1971).
- 77.- Brevet RFG, 2.058.108, 5 mart.1970. (G.A.77(10), 65.933, 1972).
- 78.- Brevet Polonez, 65.292, 6 oct.1970.
- 79.- V.L.Pogrebnaia ș.a., Izv.Vissch.Ucheb.Zaved., Him.Him.Tehnol., 14, pag.532, 1971.
- 80.- Brevet Cehoslovac, 142.154, 10 apr.1970. (G.A.77(12), 79.188 1972).
- 81.- Brevet U.R.S.S., 255.911, 1969. (G.A.72(18), 93.164, 1970).
- 82.- Brevet SUA, 3.635.657, 5 sept.1970. (G.A.76(14), 76.146, 1972).
- 83.- Brevet Japonez, 79.128, 5 oct.1979.
- 84.- Brevet URSS, 818.635, 7 apr.1981.
- 85.- M.Constantinescu, Eugenia Toncea, s.Fincovschi, Cl.Mătăsă, Brevet 53.121, 12 nov.1971.
- 86.- Brevet R.F.G. 1.916.269, 1969. (G.A.73(26), 133.822, 1970).
- 87.- Brevet SUA, 3.498.743, 1969. (G.A.72(20), 103.468, 1970).
- 88.- H.Furkert, Chim.Ind. (Miseeldorf), nr.22, pag.291, 1970).
- 89.- Brevet Japonez, 7.000 (763), 1969. (G.A.72(16), 82.693, 1970).
- 90.- R.C.Seymour și J.C.Wood, Surf.Sci.nr.27, pag.605, 1971.
- 91.- T.Ioshida ș.a., Keuryo Kyokaisi, nr.58, pag.868-874, 1979. (G.A. 93(6), 52738n, 1980).
- 92.- Joithe, A.P.Bell și S.Lynn, Ind.Eng.Chem.Process.Des.Develop., 11, pag.434, 1972.
- 93.- Brevet Francez, 1.556.708, 10 aug.1968.
- 94.- Brevet Francez, 1.519.631, 3 iun.1968.
- 95.- I.M.Mirzoev ș.a., Iz.Fergan.Politehn.Inst., nr.2, pag.57, 1969.
- 96.- Brevet RFG 1.965.560, 1969. (G.A.73(12), 59.068, 1970.)
- 97.- x x x - Himiceskaia promislennosti Ukraini, Culegeroa nr.2, pag.32, Kiev, 1967.
- 98.- Brevet Austriac, 248.469, 10 oct.1966.
- 99.- Brevet Japonez, 79.115(673), 8 sept.1979.
- 100.- R.V.Bunina, I.S.Sashnova, React.Kin.Cat.Lett., 3, nr.2, pag. 85, 1975.
- 101.- G.M.Alikina ș.a., React.Kin.Cat.Lett., 3, nr.7, pag.429, 1975.

- 102.- E.Thornton și P.Harrison, J.Chem.Soc.Faraday Trans., I, nr.3, pag.461, 1975.
- 103.- R.V.Bunina ș.a., React.Kin.Cat.Lett., 4, nr.2, pag.143-149, 1976.
- 104.- Brevet SUA, 161.482, 28 aug.1981.
- 105.- K.Ikeda ș.a. Hokkaido Kaibatsa Shikensho Hokoku, nr.21, pag.4, 1980. (C.A.96(6), 401200, 1982).
- 106.- S.H.Ganz ș.a., Izv.V.O.Z. Him. i him.tehn., 16, nr.2, pag.267, 1973.
- 107.- R.Germerdank, Chem.Ing.Technik, 44, nr.5, pag.332, 1972.
- 108.- Brevet Japonez, 7.999 (076), 4 aug.1979. (C.A.92(6), 46.7480, 1980).
- 109.- Brevet Japonez, 7.935(875), 6 nov.1979. (C.A.92(18), P.152.309v, 1980).
- 110.- Brevet Japonez, 7.915(558), 28 nov.1978.
- 111.- Brevet Japonez, 79.131(569), 12 oct.1979. (C.A.92(20), P.168.421, 1980).
- 112.- x x x , Nitrogen, nr.79, pag.39, 1972.
- 113.- M.Shelef, K.Otto și H.Gandhi, Atmosf. Environ., 3, pag. 107, 1969.
- 114.- J.M.Fraser și F.Daniels, J.Phys.Chem., 62, pag.215, 1958.
- 115.- Brevet SUA, 3.459.494, 1968. (C.A.71(14), 84.328, 1969).
- 116.- R.R.Sakaida, ș.a., A.I.Ch.E.J., pag.656, dec. 1961.
- 117.- I.L.Mikstrom și K.Nobe, Ind.Eng.Chem.Process.Des.Develop., 4, pag.191, 1965.
- 118.- G.K.Borescov ș.a., J.Catal., 60(1), pag.92-99, 1979.
- 119.- K.Tsuchimoto ș.a., Nippon Kagaku Kaishi, nr.10, pag.1420, 1979, (C.A.92(18), 155.122d, 1980).
- 120.- M.Candleless ș.a., Ind.Eng.Chem.Process.Des.Develop., 19, pag.108, 1980.
- 121.- Brevet SUA, 4.021.372, 3 mai 1977.
- 122.- Brevet SUA, 4.228.138, 14 oct.1980. (C.A.94(10), 705650, 1981).
- 123.- C. Angeletti ș.a., J.C.S.Faraday, I., nr.73, pag.1972, 1977.
- 124.- C. Angeletti ș.a. React.Kin.Catal.Lett., 9, nr.4, pag.353, 1978.
- 125.- A.Lawson, J.Catalysis, 24, pag.297, 1972.
- 126.- G.F.Alhazov ș.a., Kin. i Kat., XVI, nr.5, pag.1230, 1975.
- 127.- G.F.Alhazov ș.a., Kin.i.Kat., XI, nr.6, pag.1601, 1979.
- 128.- H.J.Feist, Chem.-Ablagen Verfahren, 4, pag.49, 1970.

- 129.- A.P.Zasorin, V.I.Astroșcenko și O.N.Kuliș, *Him.Tehnol.*, (Kiev), 5, pag.8, 1971.
- 130.- G.N.Hinschelwood și J.W.Mitchell, *J.Chem.* pag.378, 1936 (după A.G.Sykes, *Kinetics of Inorganic Reactions*, cap.5, Pergamon Press, 1966).
- 131.- J.Gland și Ed.Kollin, *J.Catalysis*, 68, pag.349, 1981.
- 132.- Brevet Francez, 1.574.146, 11 iul.1969.
- 133.- W.Porzel și W.Konnecke, *Chem.Tech.*, (Leipzig), 23, pag. 537, 1971.
- 134.- A.D.Tihonenko, M.K.Nabiev și Iu.I.Ibrahimov, *Uzb.Him.J.*, 14, nr.6, 1970.
- 135.- F.Czengyörgyi, *Rev.Roum.Chim.*, 16, pag.143, 1971.
- 136.- D.Siskov, J.Ivanov și I.Dorbalo, *Him.Brom.*, 48, pag.515, 1972.
- 137.- E.Slugocki, *Przem.Chem.*, 48, pag.85, 1969.
- 138.- R.J.H. Voorhoeve, J.F.Remeika și D.J.Johnson, *Science*, 180, pag.62, 1973.
- 139.- R.J.Gonzales și D.J.Audette, *J.Catalysis*, 17, pag.116, 1970.
- 140.- R.J.Ayen și A.Amirnassmi, *Ind.Eng.Chem.Process.Des.Develop.*, 9, pag.247, 1970.
- 141.- A.Martinez și F.Jiminez, *Rev.Port.Quim.*, 19, (1-4), pag. 126, 1977.
- 142.- A.P.Seil și B.J.Savatsky, *Stud.Surf.Sci.Catal.nr.7*, pag. 1486, 1981.
- 143.- K.C.Taylor și R.L.Klimish, *J.Catalysis*, 30, pag.450, 1973.
- 144.- T.Kobylinski și P.W.Taylor, *J.Catalysis*, 30, pag.478, 1973.
- 145.- R.Sulina și E.Schigoya, *React.Kinet.Catal.Lett.*, 4, nr.1, pag.61, 1976.
- 146.- K.utto și M.Shelef, *Z.Phys.Chem.Neus Folge*, 85, pag.308, 1973.
- 147.- R.ulina și E.Schigoya, *React.Kinet.Catal.Lett.*; 4, nr.3, pag.295, 1976.
- 148.- H.Arai și H.Tominaga, *J.Catalysis*, 43, pag.131, 1976.
- 149.- S.Kasooka ș.a., *J.Chem.Soc.Jap.*, pag.907, 1977.
- 150.- S.Kasooka ș.a., *J.Chem.Soc.Jap.*, pag.874, 1978.
- 151.- K.Taraka, ș.a., *React.Kinet.Catal.Lett.*, 11, nr.2, pag.149, 1979.
- 152.- A.Gajevski, S.Kupiek și J.Zigadlo, *Przem.Chem.*, 51, pag. 44, 1972.

153. — Brevet Japonéz, 8.073(331), 3 iun.1980.
154. — N.Sommers, Gas-Fasserfach: Gas/Brdgas, 121, nr.2, pag. 65-70, 1980.
155. — G.A.Skvorcov, A.P.Zeborin și A.J.Fodjarski, Him.From., 46, pag.435, 1970.
156. — Brevet SUA, 2.975.025, 5 nov.1957.
157. — V.I.Atroșcenko, O.N.Kuliș și V.N.Bilinkin, Him.TehnoI., (Kiev), 4, pag.60, 1971.
158. — Brevet Francez, 1.233.712, 3 iun.1959.
159. — Brevet Belgian, 877.183, 15 oct.1979, (C.A.92(16) P 134.574g, 1980).
160. — K.Otto, M.Shelef și J.I.Kummer, J.Phys.Chem., 74, pag. 2690, 1970.
161. — Ibidem, 75, pag.875, 1971.
162. — Brevet Englez, 1.074.794, 14 oct.1964.
163. — Brevet SUA, 3.279.884, 18 oct.1966.
164. — Brevet Japonéz, 8.011(020), 25 ian.1980 (C.A.93(8), 78845n, 1980).
165. — Brevet Japonéz, 8.008(876), 22 ian.1980 (C.A.93(8), 78805f, 1980).
166. — A.Masumi ș.a., Mitsubishi Juko Giho, 17, nr.4, pag.547-554, 1980 (C.A.94(24), 196767, p.1981).
167. — Brevet Japonéz, 79.124(884), 28 sept.1979.
168. — Brevet Japonéz, 8018(245), 8 febr.1980 (C.A.93(8) 78806g, 1980).
169. — Brevet Japonéz, 7990(091), 17 iul.1979.
170. — Brevet Japonéz, 79.110(971), 30 aug.1979.
171. — Brevet Japonéz, 79.142(173), 6 nov.1979.
172. — Brevet Japonéz, 8.013(102), 30 ian.1980, (C.A.93/8, 78.839v, 1980).
173. — K.Kagai și I.Hama, Hitachi Zosen Giho, 40, nr.2, pag.72-74, 1979, (C.A.92/6, 46.714p, 1980).
174. — Brevet Japonéz, 877(183), 30 sept.1978.
175. — Brevet Japonéz, 8127(286), 11 oct.1977.
176. — Brevet SUA, 4.131.643, 26 dec.1978.
177. — Brevet Polonez, 91.413, 15 dec.1977.
178. — Brevet R.F.G., 3.017, 896, 20 nov.1980.
179. — Brevet Japonéz, 167(025), 26 dec.1980. (C.A.95/8, 67209e, 1981).

- 180.- Brevet URSS, 793.933, 7 ian.1981.
- 181.- L.Marzo s.a., Ing.Chim., 11(129), pag.13-17, 1979.
- 182.- Brevet Japonez, 80.165(132), 23 dec.1980. (C.A.95/4, 2958n, 1981).
- 183.- Brevet Japonez, 8.003(872), 11 ian.1980.(C.A.93/8, 78814e, 1980).
- 184.- Brevet Japonez, 8.115(841), 16 febr.1981. (C.A.95/4, 31110b, 1981).
- 185.- Brevet Japonez, 79.142(174), 6 nov.1979.
- 186.- Brevet Japonez, 73.329(080), 3 iun.1980.(C.A.94/2, 7208y, 1981).
- 187.- Brevet Japonez, 79.115(673), 8 sept.1979.
- 188.- Brevet Japonez, 8.124(031), 7 mai 1981. (C.A.95/12 102501t, 1981).
- 189.- Brevet Japonez, 8.008(875), 22 ian.1980. (C.A.92/20, P 170.023b, 1980).
- 190.- Brevet Japonez, 80.121(835), 19 sept.1980.(C.A.94/22, 179.960d, 1981).
- 191.- Brevet Japonez, 79.119(384), 9 mart.1979.
- 192.- Brevet Japonez, 80.139(832), 1 nov.1980. (C.A.95/2, 12.038t, 1981).
- 193.- Brevet Japonez, 80.142(532), 7 nov.1980. (C.A.94/26, 21365r, 1980).
- 194.- Brevet Japonez, 877(181), 15 oct.1979. (C.A.92/16, P 134.576a, 1980).
- 195.- M.Iminari s.a., Stud.Surf.Sci.Catal., nr.7, pag.841-852, 1981.-
- 196.- Brevet Japonez, 80.134(633), 20 oct.1980. (C.A.94/26, 213656w, 1981).
- 197.- Brevet Japonez, 8.107(636), 26 ian.1981 (C.A.95/4, 29.595n, 1981).
- 198.- A.Kato și Sh.Matsudo, J.Phys.Chem., 85, nr.12, pag.1710-1713, 1981.
- 199.- Brevet Japonez, 80.138(838), 1 nov.1980. (C.A.94/8, 53642h, 1981).
- 200.- Brevet Japonez, 80.167(028), 26 dec.1980. (C.A.95/8, 67.206b, 1981).
- 201.- Brevet Japonez, 7.928(229), 20 sept.1979.
- 202.- V.I.Sosnovski și A.F.Malshotkin, Massobronie i rotesni Appar.Him.Tehnol., nr.29, pag.31, 1980.

- 203.- I.Sato și I.Kubota, Sohen Hokoku, nr.25, pag.158-62,1980, (C.A. 94/22, 179778a, 1981).
- 204.- Brevet Japonez, 8.022(305), 18 febr.1980. (C.A.93/12, 119.566g, 1980).
- 205.- Brevet Japonez, 8.020(641), 14 febr.1980. (C.A.93/12, 119.567a, 1980).
- 206.- Brevet R.F.G., 3.000.383, 31 iul.1980. (C.A.94/6, 35.635d, 1981).
- 207.- Brevet Japonez, 7.995(970), 28 iul.1979.
- 208.- Brevet Japonez, 79.132(592), 25 sept.1979.
- 209.- Brevet Japonez, 79.126(683), 2 oct.1979. (C.A.92/18, P 152.305r, 1980).
- 210.- Brevet Japonez, 8.013(106), 30 ian.1980 (C.A.93/10, F.100.816j, 1980).
- 211.- Brevet Japonez, 8.118(247), 27 apr.1981 (C.A.95/18, 174.788q, 1981).
- 212.- J.Marubo și F.Kozaki, Nippon Kagaku Kaishi, nr.11, pag. 1673-8, 1980. (C.A.94/14, 21068j, 1981).
- 213.- Sh.Nanto, J.Chem.Soc., Chem.Comm., nr.23, pag.1101-2,1979.
- 214.- Fu Chim Min s.a., Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 19, nr.3, pag.299-304,1980.
- 215.- S.Echigoya, Kaisen Gihutsu, B 43- R 32 - 6, pag.19-22, 1980. (C.A.93/10, 100715a, 1980).
- 216.- Brevet Japonez, 8.011(079), 25 ian.1980. (C.A.93/8, 78844t, 1980).
- 217.- M.Yamanato s.a. Matsubishi Juko Goho, 16, nr.4, pag.398-404, 1979. (C.A.92/18, 152.121e, 1980).
- 218.- Brevet Japonez, 79.141(383), 2 nov.1979.
- 219.- H.Mitsubishi s.a., Toshito Kaikibutsu, 10, nr.2,1980, (C.A.93/12, 119.438g, 1980).
- 220.- Brevet Japonez, 80.159(842), 12 dec.1980. (C.A.95/4, 29587a, 1981).
- 221.- Brevet Japonez, 79.139(879), 30 oct.1979.
- 222.- Brevet Japonez, 79.151(557), 28 nov.1979.
- 223.- Brevet Japonez, 79.151 (555), 28 nov.1979.
- 224.- Brevet Japonez, 79.134(073), 18 oct.1979. (C.A.92/20, F 168 A23p, 1980).
- 225.- Brevet SUA, 4.246.234, 20 ian.1981. (C.A.94/20, 162.040f, 1981).

- 226.- Brevet Japonoz, 80.134(645), 20 oct.1980. (C.A.94/26, 213.653t, 1981).
- 227.- Brevet Japonoz, 80.134(644), 20 oct.1980. (C.A.94/26, 213655v, 1981).
- 228.- Brevet Japonoz, 79.132(467), 15 oct.1979. (C.A.92/20, P 168.414m, 1980).
- 229.- Brevet Japonoz, 79.118(382), 13 sept.1979.
- 230.- Brevet Japonoz, 79.143(769), 9 nov.1979. (C.A.92/20, P 168.456b, 1980).
- 231.- A.F.Carley ș.a., J.Catalysis, 60, nr.3, pag.385-93, 1979.
- 232.- G.I.Price și B.G.Baker, Surf.Sci., 91, nr.2-3, pag.571-80, 1980.
- 233.- Y.Sakisaka ș.a., Surf.Sci., 93, nr.2-3, pag.327-37, 1980.
- 234.- T.Gonzales, M.Fabregat Martinez și J.L.Garcia, Rev.Port. Quim., 19, nr.1-4, pag.116-20, 1977.
- 235.- Van den Blech ș.a., J.Chem.Tehnol.Biotechnol., 30, nr.9, pag.467-75, 1980.
- 236.- C.De Soete, Rev.Gen.Therm., 19, nr.222-223, pag.545-54, 1980.
- 237.- R.Baker și Joerr, Ind.Eng.Process.Des.Develop., 4, pag. 189, 1965.
- 238.- M.Shelef, K.Otto și H.Gandhi, J.Catalysis, 12, pag.361, 1968.
- 239.- Iu.A.Lohov, I.N.Morozov și A.A.Davidov, Kin. i Kat., 21, nr.5, pag.1295-8, 1980.
- 240.- G.Morikawa ș.a., Nenryo Kyokaiishi, nr.60, pag.111-116, 1981. (C.A.95/24, 8130d, 1981).
- 241.- K.Shelef și K.Otto, J.Catalysis, 10, pag.408, 1968.
- 242.- Iu.A.Lohov și A.A.Davidov, Kin. i Kat., 20, nr.6, pag.1468, 1979.
- 243.- J.F.London și A.T.Bell, J.Catalysis, 31, pag.96, 1973.
- 244.- E.I.Foros și R.J.tyen, A.I.Ch.E. Symp.Ser., 68, pag.80, 1972.
- 245.- G.L.Bauerle, G.R.Services și K.Nobe, Ind.Eng.Chem.Frod.Res. Develop., 11, pag.54, 1972.
- 246.- Brevet RFG, 1.937.552, 11 febr.1971.
- 247.- Brevet RFG, 2.023.813, 25 nov.1971.
- 248.- T.G.Alhazov ș.a., Kin. i Kat., 16, nr.5, pag.1230, 1975.
- 249.- Brevet Japonoz, 79.134(072), 18 oct.1979. (C.A.92/26, P 168422u, 1980).

XII.

- 250.- Brevet Japonese, 79.137(495), 25 oct.1979. (C.A.92/20, P 168.449b, 1980).
- 251.- C.A.Zdobnova ș.a., Ghig.i Sanit., 11, pag.85-6, 1979.
- 252.- Brevet Englez, 1.558.167, 19 dec.1979.
- 253.- R.Nakamura ș.a., Bull.Chem.Soc.Jpn., 54, nr.7, pag.1950-53, 1981.-
- 254.- F.Polymosi ș.a., J.Magy.Kem.Polyóirat, 87, nr.10, pag.433-41, 1981.
- 255.- G.T.Campbell, Microfilm. (C.A.92/16, 135861b. 1980).
- 256.- L.H.Dubois ș.a., J.Catalysis, 65, nr.2, pag.318-27, 1980.
- 257.- Brevet URSS, 833.306, 30 mai 1981.
- 258.- Brevet Japonese, 3.922(234), 25 nov.1975.
- 259.- Brevet Japonese, 3.953(363), 27 apr.1976.
- 260.- Carolina Hăgiu, C.Calistru și I.Grigoriu, Bul.Inst.Jolit. Iași, Sect.2, Chim.Ind.Chim., 1979.
- 261.- Carolina Hăgiu ș.a., Cercetări asupra procesului de reducere a oxizilor de azot din gazele reziduale ale instalațiilor de acid azotic. (Comunicare la Simpozionul de Inginerie a proceselor chimice, 12-14 oct.1978, Piatra-Neamț).
- 262.- G.Z.Hassan-Zade, ș.a., React.Kinet.Catal.Lett., 12, nr.4, pag.525-9, 1979.
- 263.- E.W.Roberts și R.S.C.Smart, Surf.Sci., 100, nr.3, pag.590-604, 1980.
- 264.- D.V.Sokoliskii ș.a., React.Kinet.Catal.Lett., 6, nr.1, pag.59, 1977.
- 265.- M.Niwa ș.a., Bull.Chem.Soc.Jpn., 54, nr.4, pag.975-79, 1981.
- 266.- F.Nasaki ș.a. Chiba Daigaku, nr.4, pag.17-18, 1979, (C.A.92/2, 119476v, 1980).
- 267.- Brevet Japonese, 7.939(825), 30 nov.1979. (C.A.93/6, 52.933w, 1980).
- 268.- I.S.Sazanova ș.a., Kin. i Kat., 18, nr.2, pag.441, 1977.
- 269.- G.T.Alhazov, G.Z.Hassan-Zade, M.Iu.Sultanov, Kin.i Kat., 17, nr.3, pag.699, 1976.
- 270.- M.Shelef, J.T.Kummer, Chem.Eng.Progr.Symp.Ser., nr.67, pag.74, 1971.
- 271.- M.Nasaki, Hokkaido Gijutsu Joho, nr.8, pag.18-21, 1981. (C.A.95/8, 67111s, 1981).

- 272.- Ia.A.Jorfman s.a., React.Kinet.Catal.Lett., 16, nr.1, pag.55-60, 1981.
- 273.- H.C.Andersen, W.J.Green și D.R.Steele, Ind.Eng.Chem., 53, pag.199, 1961.
- 274.- Brevet SUA, 3.454.355, 8 iul.1969.
- 275.- O.J.Adhart, S.G.Hindin și R.E.Kenson, Chem.Eng.Progress, 67, pag.73, 1971.
- 276.- Brevet SUA, 3.467.491, 16 sept.1969.
- 277.- Brevet Cehoslovac, 130.175, 15 dec.1968.
- 278.- Brevet R.F.G., 2.045.487, 25 martie 1971.
- 279.- S.I.Briazgina și V.V.Belomitoeva, Him.Prom., nr.423, pag. 73-80, 1981.
- 280.- J.W.Ault și R.J.Agen, A.I.Ch.E.J., 17, pag.265, 1971.
- 281.- A.Martinez și J.Blanco, Rev.Port.Quim., 19, nr.1-4, pag. 130-2, 1977.
- 282.- Brevet SUA, 4.233.183., 10 ian.1980. (C.A.94/20, 162.027g, 1981).
- 283.- Z.Dziewiecki și I.Szapert, Ochr.Powietrza, 14, nr.4, pag. 85-8, 1980.
- 284.- R.A.Baker și R.C.Doerr, Ind.Eng.Chem.Proc.Design.Develop., 4, pag.188, 1965.
- 285.- E.Cristescu, I.Horescu, V.Medeleanu și N.Doca, Reduzierung der Stickstoffoxydenmenge aus dem von Herstellung der Salpetersäure stamenden Abgas. (Comunicare la Simpozionul internațional privind protecția mediului. Varșovia, decembrie 1973).
- 286.- V.Medeleanu, N.Doca, M.Stefănescu, Mășurarea noxelor de oxizi de azot din gazele reziduale de la fabricarea acidului azotic, prin reducerea catalitică, pe catalizatori neplatinici. (Comunicare la al V-lea Simpozion privind protecția mediului ambiant, Acad.R.S.R., București, 29 nov.1977).
- 287.- V.Medeleanu, N.Doca și M.Stefănescu, Studiul comparativ al reducerii oxizilor de azot cu hidrocarburi pe catalizatori platinici și neplatinici. (Comunicare la a IV-a Conf.Republ.de Ch.Fizică generală și aplicată, București, 2-5 sept.1974).
- 288.- G.K.Alexeeva s.a. Trufi Inst.Org.Katal.i Electrohim., A.N. Kas. S.S.R., 13, pag.182-197, 1976.

XIV.

- 289.- Brevet URSS, 216.644, 3 iul.1970.
- 290.- Brevet URSS, 280.456, 3 sept.1970.
- 291.-Brevet Japonez, 79.142(190), 6 nov.1979.
- 292.- Brevet Japonez, 8067(334), 21 mai 1980. (C.A.94/6, 35643e, 1981).
- 293.- Brevet Japonez, 79.133(482), 17 oct.1979.
- 294.-S.I.Breazghina, Him.prom., nr.1, pag.41-42, 1976.
- 295.- K.C.Taylor și R.L.Klimisch, J.Catalysis, 30, pag.478, 1973.
- 296.- Brevet R.F.G., 2.242.183, 1 mart.1973.
- 297.- F.Nozaki și S.Foshiaki, Koukyo Kagaku Kenkyu Hokoku, 4, pag.18-21, 1979. (C.A.93/12, 119.478x, 1980).
- 298.- Brevet Japonez, 8.110(323), 2 febr.1981. (C.A.95/8, 67219h, 1981).
- 299.- Brevet Japonez, 7.631(691), 17 mai 1976.
- 300.- Brevet URSS, 778.752, 5 nov.1980.
- 301.- Brevet SUA, 3.674.423, 4 iul.1972.
- 302.- Brevet Japonez, 8.086(531), 30 iun.1980. (C.A.94/4, 19.871x, 1981).
- 303.- Brevet Cehoslovac, 130.165, 15 dec.1968.
- 304.- Brevet R.F.G., 2.018.518, 4 nov.1971.
- 305.- F.Solymosi s.a., Rev.Port.Quim., 19, nr.1-4, pag.121-5, 1977.
- 306.- Brevet Japonez, 8.044(355), 28 mert.1980. (C.A.93/10, F 100.859a, 1980).
- 307.- E.Echigoya, Sekiyu Gakkaishi, 23, nr.4, 1980. (C.A. 94/10, 70.429a, 1981).
- 308.- Brevet Japonez, 79.132(472), 15 oct.1979.
- 309.- Y.Mori s.a., Nippon Kihai Gakkai Ronbunshu, nr.398, pag. 1549-56, 1979. (C.A.92/20, 168.251f, 1980).
- 310.- A.S.Furmanov s.a. Him.prom., 7, pag.41, 1968.
- 311.- Brevet Japonez, 79.135(688), 22 oct.1979. (C.A.92/16, P 134.577b, 1980).
- 312.- R.Sulima, React.Kinet.Catal.lett., 4, nr.2, pag.235, 1976.
- 313.- V.Medeleanu s.a., Contribuții la elaborarea unei tehnologii de reducere catalitică a NO_x cu amestec de gaze reducătoare. (Comunicare la Simpozionul de Inginerie a proceselor chimice, 12-14 oct.1978, Piatra-Neamt).
- 314.- K.Tsuji s.a., J.Catalysis, 9, pag.389-98, 1980.

- 315.- V.Medeleanu, N.Doca, Ana Ritivoi. Protocol la contractul de cercetare științifică nr.S-3/1978, încheiat cu C.I.Ch. Tg.Mureș.
- 316.- A.Iovi, Tehnologia îngrășămintelor minerale, Ed.diă.și ped. București, pag.208, 1977.
- 317.- V.Medeleanu, N.Doca, Ana Ritivoi, Protocol la contractul de cercetare științifică nr.S-90/1980, încheiat cu ICSITBMR-București.
- 318.- F.F.Dunn ș.a. Avail-NTIS From Energy Res.Abstr., 6, nr. 11, (C.A.95/20, 172.575n, 1981).
- 319.- A.Y.Sistino, Avail NTIS From Energy Res.Abstr., 6, nr.18, 1981 (C.A.96/2, 11.043z, 1982).
- 320.- F.F.Lewis ș.a., Chem.Phys.Processes Combust., nr.11, 1980.
- 321.- Brevet Japonez, 8.020(603), 14 febr.1980. (C.A.93/10, 100.829r, 1980).
- 322.- Brevet Japonez, 8.051(705), 15 apr.1980. (C.A.93/10, 97.844j, 1980).
- 323.- C.Rotaru ș.a., Brevet românesc, 64.445, 15 aug.1978.
- 324.- M.H.Karapetianț, Termodinamica chimică, Ed.Tehnică, București, 1956.
- 325.- M.H.Karapetianț, Termodinamica chimică, Ed.Tehnică, București, 1956.
- 326.- R.L.Burwell, Chem.and Eng.News, 44, nr.34, pag.56-67, 1973.
- 327.- V.Medeleanu ș.a., Protocol la contractul de cercetare științifică, nr.S-1934/1975, încheiat cu C.I.Ch.Tirgu-Mureș.
- 328.- x x x , Kataliz i metodi izucenia katalizatorov, Ed."Nauka", Alma-Ata, pag.135, 1967.
- 329.- x x x , Metodi issledovania katalizatorov i kataliceskih reacții, Ed."Nauka", Novosibirsk, pag.77, 1971.
- 330.- G.K.Boresoov, în culegerea "Problemi kinetiki i kataliza", Ed.AN SSSR, vol.XI, pag.65, 1964.
- 331.- W.R.Hatfield, "The purification of gaseous waste streams from nitric acid plants which contain nitrogen oxides", 1971 (buțat de UIISO, xerocopie în bibl.M.I.Ch.).
- 332.- x x x , Norme de prevenirea și stingerea incendiilor la exploatarea instalațiilor și construcțiilor din industria chimică, Editat M.I.Ch., București, 1972.

- 333.- P. Săulescu, Cauzele tehnice ale incendiilor și prevenirea lor, Ed. Tehnică, București, pag. 195, 1971.
- 334.- Nota documentară No. 740-63-71, INRS, Paris, France, Inflammabilité et explosivité des gaz, liquides et solides volatils usuels, 1972.
- 335.- C. D. Kenițescu, Chimie Organică, vol. I, Ed. Tehnică, București, pag. 597, 1960.
- 336.- I. I. Ioffe și L. M. Pisman, "Cataliza eterogenă în ingineria chimică", Editura Tehnică, București, 1967.
- 337.- C. Gh. Macaroviici și D. Macaroviici, "Chimia oxizilor dubli și utilizările lor", Editura Academiei R. S. R., București, 1975.
- 338.- A. Michel, "Phénomènes magnétiques et structure", Editura Masson, Paris, 1966.
- 339.- D. K. Todor, "Analiza termică a mineralelor", Editura Tehnică, București, 1972.
- 340.- I. Horescu și V. Medeleanu, Brevet nr. 57.265, 26 aug. 1974. ✓
- 341.- G. K. Borescov, în culegerea "Kaucinfe osnovi potbora katalizatorov", vol. XI, pag. 52, Editura Nauka, Moscova, 1966.
- 342.- E. M. Nekrici și N. G. Grebinicenco, J. Priel. Him., 47, nr. 12, pag. 2756, 1974.
- 343.- J. E. Germain, "Catalyse hétérogène", Editura Dunod, Paris, 1959.
- 344.- Suzana Gâdea, M. Protopopescu și J. Driner, "Metalurgia fizică a materialelor semiconductoare", Editura Academiei R. S. R., București, 1966.
- 345.- V. Medeleanu ș. a., "Reducerea catalitică a NO_x cu H_2 pe catalizatori oxidici". Comunicare la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7-10 sept. 1981.
- 346.- J. R. Anderson, Structure of Metallic Catalysts, Academic Press, London, 1975.
- 347.- V. Medeleanu ș. a., Rev. Chim., 30, nr. 8, pag. 751-53, 1979. ✓
- 348.- V. Medeleanu ș. a., Rev. Chim., 30, nr. 9, pag. 864-67, 1979. ✓
- 349.- Y. Ogino și S. Nakajima, J. Catal., 9, pag. 251, 1967.
- 350.- V. Medeleanu ș. a., Rev. Chim., 30, nr. 4, pag. 382, 1979. ✓
- 351.- W. L. Morgan ș. a., J. Catal., 31, nr. 1, pag. 140, 1973.
- 352.- x x x, Environ. Sci. and Technol., 11, nr. 3, pag. 226, 1977.
- 353.- R. K. Lyon și A. K. Tenner, Proc. Annu. Meet. Air Pollut. Control Assoc., 1, nr. 71, pag. 78, 1978. (C. A. 92/20, 168202r, 1980).

- 354.- C.Flores și C.Szigelschi, Calcule de operații și utilaje în industria chimică, cap.III, Ed.Tehnică, București, 1966.
- 355.- V.M.Ramm, Absorbționie procesi v himicesei promislennosti, Izd.Goskhimizdat, Moskva, pag.203-7, 1951.
- 356.- K.Sinnacker și L.Küchler, Tehnologia chimică anorganică, vol.II, pag.271, Ed.Tehnică, București, 1962.
- 357.- A.G.Boisocov ș.a., Him.prom.nr.8, pag.630, 1968.
- 358.- V.M.Ramm, Absorbția gazov, Izd."Himia", Moskva, pag.183, 1976.
- 359.- S.M.Ganz ș.a., Izv. V.U.Z. Him. i him. tehn., 7, nr.3, pag.441, 1964.
- 360.- C.J..Thorpe, Report nr.68 1-33 NPIS, 1968 (C.A.70/9, 83.621b, 1969).
- 361.- N.A.Gogol și G.J.Smirnova, Izv.Akad.Nauk Kaz.S.S.R., Ser. Him., 22, nr.1, pag.60, 1972.
- 362.- M.Roschbauer, Tonind.-Ztg.nr.103, pag.638-42, 1979. (C.A. 92/16, 134.407w, 1980).
- 363.- M.B.Jacobs și S.Hochmeister, Anal.Chem., 30, pag.426, 1958.
- 364.- B..Saltzman, Anal.Chem., 26, pag.1949, 1954.
- 365.- F.O.Warner, Analysis of Air pollutants, Ed.John Wiley & Sons, N.-Y, pag.120-136, 1975.
- 366.- S.A.Greene și H.Fust, Anal.Chem., 30, pag.1039, 1958.
- 367.- C..Joering ș.a., Acta Chim.Acad.Sci.Hung., 75, nr.2, pag. 89, 1973.
- 368.- R.F.Muraco ș.a., Anal.Chem., 41, pag.295, 1969.
- 369.- Z.S.Mekeev ș.a., Izv.Akad.Nauk Kaz.S.S.S., Ser.Him., 22, nr.1, pag.1-5, 1972.
- 370.- A.Lanson și H.G.MoAdie, J.Chromatogr.Sci., 8, nr.12, pag. 731, 1970.
- 371.- I.A.Ustinovskaja ș.a., Izv.Sib.Otd.Akad.Nauk S.S.S.R., Ser. Him.Nauk, 1, nr.103, 1972.
- 372.- C..Joering ș.a., Acta Chim.Acad.Sci.Hung., 73, nr.4, pag. 399, 1972.
- 373.- Z.A.Alperin și V.V.Cerniakov, Zavod.Lab.38, nr.6, pag.643, 1972.
- 374.- Brevet SUA, 3.512.937, 10 mai 1970.
- 375.- M.Beylin, Chem.Eng.News, 49, pag.78, 1971.

376. — Ts. Sawaya și Y. Sato, Kuki Seije, 8, nr. 6, pag. 1, 1970.
(C.A. 74/11, 123.062u, 1970).
377. — H. Siskierzynska, Zesz. Nauk Politech. Slasoa, Ing. Sanit.,
nr. 15, pag. 169, 1970.
378. — D. A. Lavaggi s.a., Environ. Sci. Technol., 6, nr. 3, pag. 250,
1972.
379. — B. A. Coulehan și H. W. Lang, Environ. Sci. Technol., 5, nr. 2,
pag. 163, 1971.
380. — D. A. Lavaggi s.a., Inst. Environ. Sci. Tech., Meet. Proc., 17,
pag. 353, 1971.
381. — B. F. Rudko și N. I. Vasilova, Spektrosk. At. Mol., nr. 3, pag.
426-30, 1969.
382. — R. Lanzetta s.a., Analysis, 7, nr. 11, pag. 489-93, 1979.
383. — E. Rozus, Ohr. Ovzduši, 11, nr. 9, pag. 129-32, 1979.
384. — C. J. Holstead s.a., Analyst, 97, (1150), pag. 55, 1972.
385. — V. Medeleanu și N. Doca, Rev. Chim., 26, nr. 2, pag. 169-70,
1975.
386. — H. J. Greuelius și V. Forweg, Staub, 30, nr. 7, pag. 294, 1970,
(C.A. 74/6, 27.724d, 1971).
387. — C. Firingher și E. Tătaru, Cromatografie în fază gazoasă, Ed.
Tehnică, București, pag. 195, 1969.
388. — W. Hecker și A. Bell, Anal. Chem., 53, pag. 817-20, 1981.
389. — V. Medeleanu, N. Doca și M. Ștefănescu, Protocol la contrac-
tul de cercetare științifică nr. 1934/1975, încheiat cu
C. I. Ch. Tg. Mureș.
390. — R. J. Laidler, Absolute Rates of Surface Reactions, cap. 5,
Reinhold Publishing Corp., N-Y, 1954.
391. — R. J. Laidler s.a., J. Chem. Phys., 8, pag. 667, 1955.
392. — V. Medeleanu și N. Doca, Dinamica proceselor energetice pe
suprafețe catalitice. (Comunicare la a V-a Conferință
Republicană de Chimie Fizică, București, 1-4 sept. 1976).
393. — V. Medeleanu, N. Doca, M. Ștefănescu și A. Bibolaru, Relații
liniare de energie liberă în cataliză eterogenă: per-
spective și limite. (Comunicare la I-ul Congres Națio-
nal de Chimie, București, 11-14 sept. 1978).
394. — V. Medeleanu și N. Doca, Bul. St. Tehn. Inst. Politehnic Timi-
șoara, 22(36), pag. 350, 1977.
395. — N. Doca, I. Moțoc și V. Medeleanu, ibid., 23(37), pag. 50, 1978.

- 396.- N. Joca, V. Sasca, V. Medeleanu și A. Ritivoiu, Reacții catalitice la diluții mari. Influența gazelor de diluție în reacția hidrogen-oxizi de azot. (Comunicare la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7-10 sept. 1981).
- 397.- B. Stevens, Collisional Activation in Gases, Ed. Oxford, London, pag. 130, 1967.
- 398.- A. Wojnowski și J. Chmiel, React. Kinet. Catal. Lett., 4, nr. 4, pag. 443-9, 1976.

CUPRINS

	pag.
INTRODUCERE	1
<u>PARTEA I</u>	
Cap.1. OXIZII DE AZOT - POLUANTI AI ATMOSFEREI	4
1.1. Oxizii de azot din atmosferă - surse de emisie	4
1.2. Acțiunea toxică și corozivă a oxizilor de azot	5
1.3. Structura oxizilor de azot (NO și NO_2) și cinetica formării lor	9
1.3.1. Oxidul de azot	9
1.3.2. Dioxidul de azot	12
1.4. Oxizii de azot din gazele reziduale de la fabricarea acidului azotic	17
1.5. Oxizii de azot din gazele de ardere ^{de la centrale} sau generator M.H.O.	20
Cap.2. METODE DE ELIMINARE A OXIZILOR DE AZOT DIN GAZE REZIDUALE	24
2.1. Metode necatalitice	27
2.1.1. Metode bazate pe absorbție	27
2.1.2. Metode bazate pe adsorbție	28
2.1.3. Metode de reducere termică	30
2.2. Metode catalitice	30
2.2.1. Metode de descompunere	30
2.2.2. Metode de reducere	34
2.2.2.1. Reducerea NO_x cu H_2	34
2.2.2.2. Reducerea NO_x cu NH_3	36
2.2.2.3. Reducerea NO_x cu CO	40
2.2.2.4. Reducerea NO_x cu hidrocarburi	42
2.2.2.5. Reducerea NO_x cu amestecuri de gaze reducătoare	44
2.3. Observații și discuții asupra metodelor prezentate	46

<u>PARTEA II</u>		pag.
Cap.3.	INSTALAȚII EXPERIMENTALE	51
3.1.	Instalații pentru reducerea catalitică a NO_x	51
3.1.1.	Instalație de laborator cu funcționare discontinuă	52
3.1.1.1.	Descrierea instalației și a principalelor componente	52
3.1.1.2.	Modul de lucru al instalației experimentale	55
3.1.1.3.	Varianta modificată a instalației	56
3.1.2.	Instalație de laborator cu funcționare continuă	59
3.1.2.1.	Descrierea instalației și a principalelor componente	60
3.1.2.2.	Modul de lucru al instalației	62
3.1.3.	Instalația pilot	63
3.2.	Instalația de laborator pentru reducerea termică a NO_x	67
3.3.	Instalații pentru recuperarea și valorificarea NO_x	70
3.3.1.	Instalația de laborator pentru absorbția NO_x	70
3.3.2.	Instalația de laborator pentru adsorbția NO_x	74
Cap.4.	GERĂȚARI EXPERIMENTALE CU PRIVIRE LA REDUCEREA CATALITICĂ A OXIZILOR DE AZOT	77
4.1.	Considerații termodinamice	77
4.2.	Alegerea catalizatorilor	83
4.3.	Reducerea NO_x cu CH_4	85
4.3.1.	Rezultatele experimentale obținute în instalația de laborator	85
4.3.2.	Experimentări în instalația pilot	92
4.3.2.1.	Studiul parametrilor de curgere prin stratul catalitic	93
4.3.2.2.	Influența efectului termic de reacție asupra desfășurării procesului de reducere	96
4.3.2.3.	Rezultate experimentale	97
4.3.3.	Prepararea și caracterizarea fizico-chimică a catalizatorului	105

	pag.	
4.4.	Reducerea NO_x cu un amestec de CO , H_2 și CH_4	111
4.4.1.	Rezultatele experimentale obținute cu instalația de laborator	113
4.4.2.	Rezultatele experimentale obținute în instalația pilot	114
4.4.3.	Prepararea și caracterizarea catalizatorului ternar	119
4.5.	Reducerea NO_x cu H_2	122
4.5.1.	Rezultatele experimentale obținute cu instalația de laborator cu funcționare discontinuă (variante modificată)	123
4.5.1.1.	Reducerea NO_x cu H_2 pe catalizatorul de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	124
4.5.1.2.	Reducerea NO_x cu H_2 pe catalizatori oxidiei	126
4.5.2.	Rezultatele experimentale obținute cu instalația de laborator cu funcționare continuă	131
4.5.3.	Prepararea și caracterizarea fizico-chimică a catalizatorului CuCr_2O_4	134
Cap.5.	CERCETARI EXPERIMENTALE CU PRIVIRE LA REDUCEREA TERMICĂ A OXIZILOR DE AZOT	138
5.1.	Considerații termodinamice	138
5.2.	Rezultatele experimentale	141
5.2.1.	Reducerea termică a NO cu CH_4	141
5.2.2.	Reducerea termică a NO cu NH_3	142
5.3.	Unele observații și discuții asupra reducerii termice a NO	143
Cap.6.	CERCETARI PRIVIND VALORIFICAREA OXIZILOR DE AZOT	145
6.1.	Valorificarea NO_x prin procese de absorbție	145
6.1.1.	Calculul de dimensionare tehnologică a coloanei de absorbție	145
6.1.2.	Rezultatele experimentale	149
6.1.2.1.	Absorbția NO_x în soluție de NaOH (2% masă) la temperaturi ridicate	149

6.1.2.2.	Absorbția NO_x într-o soluție conținând K_2CO_3 , K_2SO_4 și KOH	155
6.2.	Valorificarea NO_x prin procedeul de adsorbție	157
6.2.1.	Prepararea turbei ca adsorbant	157
6.2.2.	Rezultatele experimentale	158
6.3.	Observații și discuții privind procedeele de valorificare a NO_x , experimentate	159
Cap.7.	CONTROLUL DEPOLUĂRII DE OXIZI DE AZOT A GAZELOR REZIDUALE	161
7.1.	Metoda fotocolorimetrică de dozare a NO_x	162
7.2.	Metoda gaz-cromatografică de dozare a NO_x	167
<u>PARTEA III</u>		
Cap.8.	CONTRIBUȚII PRIVIND UNELE ASPECTE CINETICE, ENERGETICE ȘI DE MECANISM ALE REACȚIILOR LA DILUȚII MARI	170
8.1.	Analiza teoretică	171
8.2.	Rezultate experimentale	172
8.3.	Concluzii	178
	CONCLUZII FINALE	179
	BIBLIOGRAFIE	179