

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC „TRAIAN VUIA”-TIMISOARA
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

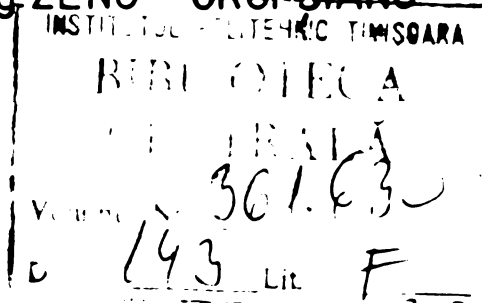
Ing. ȘERBAN-ION BLEJOIU

RELATII INTRE CONDITIILE DE OBTINERE SI
PROPRIETATILE CATALIZATORULUI DE $Fe_2O_3-Cr_2O_3$
PENTRU CONVERSIA OXIDULUI DE CARBON
DETERMINAREA CU AJUTORUL RAZELOR X A EFECTELOR
PRESIUNII INALTE ASUPRA STRUCTURII CRISTALINE A
CATALIZATORULUI

TEZĂ DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

CONDUCATOR ȘTIINTIFIC:
Prof. Dr. Ing. ZENO GROPSIANU



- 1978 -

Mulțumesc și pe această cale Profesorului Dr. Docent I.V. Nicolescu pentru ajutorul și pentru atenta îndrumare în domeniul catalizei și al catalizatorilor, pe care mi le-a acordat la efectuarea acestei lucrări.

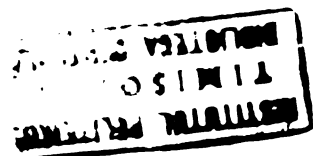
Mulțumesc, de asemenea, Profesorului Dr. Ing. Zeno Gropșianu pentru ajutorul și pentru îndrumările primite de la domnia sa la studierea efectelor presiunilor înalte asupra materialelor solide policristaline.

C U P R I N S

Introducere	1
Capitolul 1. Date de literatură	5
1.1. Generalități	5
1.2. Influența condițiilor de obținere asupra proprietăților catalizatorului de $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ pentru conversia oxidului de carbon	8
1.3. Catalizatorii industriali de $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ pentru conversia oxidului de carbon.	11

LUCRARI EXPERIMENTALE

Capitolul 2. Influența condițiilor de calcinare asupra proprietăților catalizatorului de $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ pentru conversia oxidului de carbon	17
2.1. Tehnici experimentale utilizate	18
2.2. Descrierea materialului pentru studiul calcinării.	22
2.3. Alegerea domeniului temperaturilor de studiu	24
2.4. Pregătirea probelor	26
2.5. Rezultate și discuții	28
2.5.1. Pierderile la calcinare	28
2.5.2. Densitățile aparente și densitățile reale.	31
2.5.3. Porozitatea	33
2.5.4. Suprafața specifică	40
2.5.5. Rezistența mecanică	40
2.5.6. Analiza de fază calitativă	41
2.5.7. Dimensiunile medii ale cristalitelor.	45
2.5.8. Activitatea catalitică	47



2.6. Concluzii	50
Capitolul 3. Influența presiunii de tabletare asupra proprietăților catalizatorului de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ pentru conversia oxidu- lui de carbon	52
3.1. Tehnici experimentale utilizate.	55
3.2. Descrierea materialului pentru studiu.	55
3.3. Pregătirea probelor	56
3.4. Determinarea coeficienților efectivi de difuzie	58
3.5. Efectuarea testelor de activitate ca- talitică	60
3.6. Determinarea tensiunilor remanente induse prin tabletare	61
3.6.1. Determinarea macrotensiunilor	69
3.6.2. Determinarea microtensiunilor	79
3.7. Rezultate și discuții	83
3.8. Concluzii	109
Concluzii generale	112
Bibliografie	114
Anexe	123

I N T R O D U C E R E

Dezvoltarea actuală a chimiei are la bază elaborarea unor tehnologii moderne, în care procesele catalitice ocupă primul loc. Aceste procese cunosc o extindere din ce în ce mai mare. Se apreciază că cca. 80 % din totalul producției chimice pe plan mondial se realizează prin procese catalitice. Importanța catalizatorilor și a proceselor catalitice este reflectată atât în publicațiile de specialitate, cât și în comunicările făcute la simpozioane, conferințe și congrese. Anual se publică un număr de aproximativ 2000 articole referitoare la catalizatori și la procese catalitice; numărul brevetelor în legătură cu acest subiect este impresionant / 1 /.

Eficiența mare a cercetărilor urmărind dezvoltarea obținerii de catalizatori pentru cele mai diverse procese chimice este explicată de ponderea scăzută a costului catalizatorului în costul produsului finit.

Intr-un proces de transformare, în funcție de complexitatea acestuia, participă unul sau mai mulți catalizatori. Astfel, pentru obținerea amoniacului într-o instalație modernă, plecând de la metan sau de la benzină, se utilizează opt catalizatori. În ceea ce privește prognozele pentru producția de catalizatori, nu sînt date publicate, totuși, folosind datele din statistici, se pot face prognoze pentru unele produse de bază, luînd ca referință anul 1970. Consumul de catalizatori pentru producția amoniacului va crește de 10 ori pînă în anul 2000 /1/.

Consumul ridicat de catalizatori justifică cercetările

amplu întreprinse în lume pentru descoperirea unor catalizatori mai eficienți, mai selectivi și mai activi.

Producția de catalizatori din țara noastră a început în anul 1965 la Combinatul Chimic Craiova și a avut ca obiectiv fabricarea catalizatorilor pentru industria amoniacului și a unor catalizatori pentru industria organică de sinteză. În prezent această producție s-a diversificat și s-a concentrat mai ales asupra sortimentelor de catalizatori necesari instalațiilor moderne de amoniac. Acum la Craiova se fabrică toți cei opt catalizatori necesari fabricilor de amoniac din Centrala Industrială de Ingrășăminte Chimice. O parte din producția de catalizatori pentru amoniac este destinată exportului.

Tehnologiile pentru obținerea catalizatorilor necesari industriei amoniacului au fost elaborate, în totalitate de către colective de cercetători din țara noastră. Un rol important în elaborarea acestor tehnologii l-a avut colectivul de cercetători din cadrul Combinatului Chimic Craiova.

În lucrarea de față m-am ocupat de aspectele privind fabricarea unuia din catalizatorii pentru amoniac și anume a catalizatorului de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, tabletat, pentru conversia oxidului de carbon cu vapori de apă la temperatură înaltă.

Cu toate că lucrările de elaborare a tehnologiei de fabricare a acestui catalizator s-au încheiat încă din anul 1971 iar producția industrială a catalizatorului tabletat a început deja din anul 1972, până în prezent nu s-a făcut un studiu amplu privind fiecare din operațiile principale ale procesului tehnologic de fabricație.

Literatura de specialitate ne oferă un mare număr de exemple din care rezultă că nu există metode de fabricare a catalizatorilor general valabile și că pentru fiecare tehnologie de obținere a unui catalizator trebuie găsite condițiile concrete

specifice tehnologiei respective, care să conducă la obținerea unor caracteristici optime ale catalizatorului.

În ceea ce privește fasonarea prin tabletare a catalizatorilor, publicațiile apărute sînt în număr foarte redus. În țara noastră pînă acum nu s-au întreprins lucrări de cercetare aprofundate privind operația de tabletare. Una din cauze este și faptul că fabricarea catalizatorilor și mai ales fabricarea lor prin tabletare, au început relativ recent, în prezent obținerea prin tabletare fiind practică la scară industrială numai la Combinatul Chimic Craiova.

Din aceste motive îmi propun să abordez două din operațiile principale ale procesului tehnologic și anume, calcinarea și tabletarea catalizatorului, și să găsesc condițiile optime în care trebuie să se desfășoare aceste operații pentru obținerea unui catalizator cu cele mai bune proprietăți catalitice. Îmi propun, de asemenea, să elaborez metode de studiu al acestor operații care să poată fi aplicate și celorlalți catalizatori din industria amoniacului, care se fasonază prin tabletare.

Lucrarea cuprinde două părți; partea întâi conține date de literatură privind procesul și catalizatorii pentru conversia oxidului de carbon cu vapori de apă, iar partea doua descrie lucrările experimentale pentru găsirea condițiilor optime de calcinare și de tabletare a catalizatorului.

Partea experimentală cuprinde două capitole. În primul din cele două capitole s-a examinat influența condițiilor de calcinare asupra proprietăților catalizatorului de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ pentru conversia oxidului de carbon și s-a stabilit regimul optim de calcinare ca urmare a corelării activității catalitice cu proprietățile fizico-structurale.

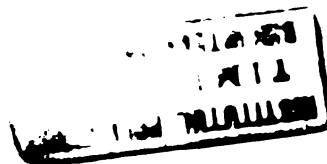
Un mare volum din partea experimentală, capitolul 3 al tezei, a fost consacrat fenomenelor care au loc în interiorul

tabletelor de catalizator sub influența presiunii la care se efectuează operația de tabletare. Pentru prima dată s-au determinat experimental, utilizând metode moderne de investigație, tensiunile reziduale interne induse prin tabletare în catalizator și influența lor asupra altor proprietăți ale catalizatorului. Domeniul presiunilor de studiu a fost cuprins între 1 și 14 Kbari , și corespunde domeniului de presiuni din practica industrială de fabricare a catalizatorilor. S-a urmărit modificarea activității catalitice, a coeficientului efectiv de difuzie, a proprietăților texturale, a rezistenței mecanice și a tensiunilor remanente în funcție de presiunea de tabletare. De asemenea, s-au corelat apariția și creșterea tensiunilor remanente din tablete cu datele privind rezistența mecanică și structura poroasă a catalizatorului. Pe baza tuturor acestor corelații s-a stabilit presiunea de tabletare optimă în cazul catalizatorului studiat.

Lucrarea se încheie cu concluziile generale rezultate din interpretarea datelor experimentale.

Tabelele care au cuprins date reprezentate și grafic au fost anexate la sfârșitul lucrării.

Pe măsura efectuării experiențelor, rezultatele obținute au fost comunicate tehnologilor instalațiilor de catalizatori productive și au fost utilizate direct în procesul tehnologic industrial.



Capitolul 1.

DATE DE LITERATURA

1.1. Generalități.

Conversia catalitică a oxidului de carbon cu vapori de apă pentru a obține hidrogen și bioxid de carbon este strâns legată de aceea a sintezei amoniacului. Primul proces industrial pentru conversia catalitică a oxidului de carbon a fost elaborat de Bosch și Wild în 1912 și pus în aplicare de către BASF la Opau câțiva ani mai târziu / 2 /. Procesul face parte din aproape toate instalațiile existente de amoniac și din multe alte instalații care utilizează hidrogenul pentru sinteze.

Gazul pentru sinteza amoniacului se produce în mod obișnuit din materii prime care conțin carbon. Oxizii de carbon, care dezactivează catalizatorul pentru sinteza amoniacului, trebuie deci îndepărtați înainte de utilizarea gazului de sinteză. Instalațiile moderne de amoniac, după reformarea cu abur a hidrocarburilor, convertesc oxidul de carbon la bioxid în două etape (la înaltă temperatură și la joasă temperatură), absorb bioxidul de carbon într-un scrubber și final purifică gazul de sinteză prin metanarea oxizilor de carbon reziduali până la nivel de urme / 3-5 /.

Conversia oxidului de carbon cu vapori de apă la înaltă temperatură (300 - 500 °C), conducând la formarea hidrogenului și a bioxidului de carbon, crește eficiența utilizării hidrogenului și, în consecință, este utilizată în aproape toate instalațiile de amoniac.

Conversia oxidului de carbon la joasă temperatură

(200 - 250 °C), este un proces relativ nou care necesită gaze pure și tehnologii moderne de obținere a catalizatorilor. El oferă un mic câștig în hidrogen, însă avantajul său principal este de a scădea la un nivel redus conținutul oxidului de carbon.

Oxidul de carbon și aburul, cu catalizatori adecvați, pot fi convertiți în bioxid de carbon și hidrogen:



Această reacție exotermă este reversibilă, conversia maximă fiind limitată la echilibru, pe considerente termodinamice. Catalizatorii corespunzători trebuie căutați printre metalele grupei 1 b și printre oxizii și sulfurile grupei a VIII - a / 3 /.

Restricții suplimentare, de stabilitate în gazele de reacție, limitează alegerea la cupru metalic, magnetită și sulfură feroasă. În plus, forma sulfurată a molibdatului de cobalt are proprietăți adecvate. În practică, magnetita este un bun catalizator, care are avantajele: preț scăzut, stabilitate și rezistență mare la otrăvire. Dezavantajul magnetitei este că sînt necesare temperaturi relativ mari (de obicei peste 350 °C) pentru o activitate suficient de mare. Activitatea cuprului metalic este mult superioară celeia a magnetitei. Catalizatorii de cupru pentru conversia CO la joasă temperatură constau din particule de cupru fin divizate; operația, prin urmare, este condusă la o temperatură limitată, peste care activitatea se pierde rapid.

Din acest motiv, conversia la joasă temperatură, pentru a limita creșterea de temperatură, este precedată de conversia convențională la temperatură înaltă. În catalizatorii pentru conversia CO cu vapori de apă la temperatură înaltă compusul catalitic activ este Fe_3O_4 , însă adăugarea Cr_2O_3 inhibă creșterea cristalelor în timpul lucrului, crescînd mult viața utilă a catalizatorului.

Catalizatorii proaspeți conțin Fe_2O_3 , / 6 /, care este redus la Fe_3O_4 în convertoarele industriale, cu gaz de proces, care conține amestecuri de CO , H_2 și abur / 3, 7 /.

Constanta de echilibru pentru procesul de conversie a CO cu vapori de apă are expresia / 8 / :

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

și este independentă de presiune / 3 /. Datele referitoare la constanta de echilibru sînt cuprinse în literatura de specialitate / 3, 9 - 13 /.

În ceea ce privește cinetica reacției de conversie a oxidului de carbon cu vapori de apă pe catalizatori de Fe - Cr, literatura de specialitate este abundentă. / 2, 14 - 49 /. Prima trecere în revistă a ecuațiilor de viteză deduse de diverși autori a fost făcută în 1968 / 16 /, cînd s-a publicat o colecție de 22 ecuații. Au urmat o a doua evaluare a ecuațiilor de viteză în 1969 / 2 / și o ultimă trecere în revistă în 1974 / 17 /, care a cuprins expresiile ecuațiilor de viteză publicate pînă în 1972. Studiind toată această literatură, rezultă că expresiile cinetice pentru conversia oxidului de carbon cu vapori de apă pe catalizatori de Fe - Cr sînt foarte diferite. Aceasta deoarece cinetica depinde într-o anumită măsură de compoziția catalizatorului și depinde foarte mult de procedeul de obținere a sa și de impuritățile prezente în gaz. În plus, este posibil ca în multe cazuri condițiile experimentale să nu fi fost satisfăcătoare, în particular în ceea ce privește izotermicitatea, absența restricțiilor de difuzie și utilizarea unui domeniu suficient de larg de concentrații.

Reacția de conversie pe catalizatorii de Fe - Cr are ordinul zero în raport cu hidrogenul și cu vaporii de apă, în

raport cu oxidul de carbon ordinul reacției este +1, iar ordinul global al reacției este -0,5. Față de bioxidul de carbon ordinul variază de la -0,56 la 380 °C, până la -0,3 la 500 °C / 34 /.

1.2. Influența condițiilor de obținere asupra proprietăților catalizatorului de $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$ pentru conversia oxidului de carbon.

Influența condițiilor de obținere, fie asupra activității catalitice, fie asupra proprietăților fizico-mecanice ale acestui catalizator au fost studiate de mulți autori / 50 - 67 /. Aceste studii au demonstrat clar că proprietățile catalizatorului depind accentuat de condițiile de obținere și că fiecare tehnologie specifică conduce la catalizatori cu caracteristici diferite.

În lucrarea / 51 / s-au urmărit condițiile în care se poate crește rezistența mecanică a catalizatorului obținut prin tabletare și prin extrudare. În cazul catalizatorului tabletat procedeul utilizat a fost micșorarea porozității prin creșterea presiunii de tabletare, care a avut ca efect distrugerea macroporilor din structura inițială bidispersă a pulberii. Rezistența maximă obținută la tabletare în condiții de laborator (200 Kg/cm^2) a avut-o mostra la care macroporii au fost distruși în întregime, structura de micropori rămânând nedeformată. Rezistența tabletelor nu a depins de dimensiunea lor. Obținerea catalizatorului tabletat în condiții industriale a condus la rezistențe mecanice de cca. 4 ori mai mici decât cele obținute în laborator. Acest fapt a fost explicat de autori prin apariția tensiunilor interne în timpul operației de tabletare. În cazul catalizatorului extrudat, obținut în condiții de laborator, s-a constatat dependența rezistențelor mecanice de volumul macroporilor și de diametrul

extrudatelor. Modificarea structurii poroase a catalizatorului extrudat s-a realizat prin schimbarea umidității pastei.

Aceiași autori, reluând studiul privind influența condițiilor de obținere asupra rezistenței mecanice a catalizatorului tabletat / 68 /, ajung la concluzia că calcinarea prealabilă a materialului destinat tabletării conduce la tablete mai puțin rezistente decât în cazul tabletării materialului necalcinat, urmată de calcinarea tabletelor. Și de această dată se apreciază că apariția tensiunilor interne la tabletare micșorează rezistența mecanică a tabletelor, în special la tabletarea materialului calcinat în prealabil.

În lucrarea / 58 / s-a studiat influența condițiilor de precipitare, a reactivilor de precipitare și a condițiilor de lucru asupra caracteristicilor catalizatorului. Catalizatorii calcinați la 435 °C conțin numai faza α -Fe₂O₃. Dimensiunea medie a cristalitelor magnetitei din catalizatorii pe care s-au efectuat teste de activitate este, după caz, de 200 sau de 300 Å. Deși conținutul de Cr₂O₃ în probele studiate a fost de 10 % pe imaginile de difracție a razelor X nu au apărut liniile caracteristice acestui compus. Acest fapt, precum și valorile constantei de rețea ale magnetitei i-au condus pe autori la concluzia că oxidul de crom a format soluție solidă cu oxidul de fier. Suprafața specifică a probelor studiate a variat de la 16 la 230 m²/g, iar volumul de pori de la 0,06 la 0,33 cm³/g. Nu s-au investigat proprietățile mecanice ale catalizatorilor obținuți.

În lucrările / 59 - 60 / s-a studiat influența condițiilor de precipitare și a condițiilor de tratament termic asupra compoziției de fază și asupra activității catalitice a catalizatorului. S-au coprecipitat hidroxizii de fier și de crom dintr-o soluție de sulfat de fier și de anhidridă cromică cu o soluție de hidroxid de sodiu la pH 8, la pH 8,5 și la pH 9, la tem -

peraturile de 50, 60 și 80 °C. Precipitatele au fost uscate 5, 8 și 16 ore la 110 °C, și calcinate 4 și 7 ore la 480 °C. În toate probele obținute s-au identificat Cr_2O_3 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 și soluție solidă $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$. Analiza termică diferențială a pus în evidență mai multe efecte exoterme atribuite recristalizării componentelor la 130, 220 și la 330 °C. Activitatea catalitică cea mai bună a avut-o catalizatorul precipitat la pH 8. Creșterea temperaturii de precipitare și scurtarea timpului de uscare și de calcinare au condus la scăderea activității. Toți catalizatorii preparați prin coprecipitare au avut o activitate catalitică mai bună decât catalizatorul industrial extrudat.

Intr-o altă lucrare / 61 / s-a stabilit corelația între distribuția după mărime a cristalitelor de magnetită și activitatea a doi catalizatori de Fe - Cr, obținuți prin metode diferite. A rezultat că activitatea cea mai bună o are catalizatorul ale cărui cristalite au dimensiunea de 160 - 240 Å.

O cercetare mai amplă privind efectul condițiilor de preparare asupra structurii catalizatorului a cuprins studiul a 35 probe diferite / 50 /. Cele 35 probe au fost preparate prin adăugarea simultană a unei soluții de FeSO_4 , a unei soluții de azotat de crom sau de acid cromic și a unei soluții de amoniac de 25 %, la pH 9. Parametrii variabili au fost: raportul molar Fe/Cr , temperatura de precipitare și timpul de îmbătrânire în soluția mună. Pentru comparație au fost preparați și catalizatori fără crom din soluții de FeSO_4 și amoniac, precum și hidroxid de crom din soluție de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ și apă amoniacală. Asupra celor 35 probe au fost efectuate analize de raze X, analize termogravimetrice și măsurători de suprafețe specifice. Prin analizele de raze X în toate probele de catalizator necalcinat, cu sau fără crom, s-au identificat Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și $\alpha\text{-Fe OOH}$

(goethită). Toate diagramele de raze X, atât pentru probele de catalizator necalcinate, cât și pentru cele calcinate, nu au indicat prezența compușilor de crom. Cantitatea de goethită a scăzut cu creșterea temperaturii de precipitare. Adăugarea cromului a influențat compoziția de fază a catalizatorilor, goethita dispărând la temperaturi mai înalte în cazul probelor cu Cr^{3+} , sau fiind foarte mică în cazul preparărilor cu Cr^{6+} . Cu creșterea adăugării Cr^{6+} , intensitatea liniilor de raze X a descrescut datorită faptului că preparatele au devenit din ce în ce mai amorfice. Nu s-au observat diferențe între probele cu diferite durate de îmbătrânire în soluția mamă. Suprafața specifică a probelor fără crom a depins de temperatura de precipitare. Catalizatorii precipitați la 40°C au avut o suprafață specifică de $60\text{ m}^2/\text{g}$, care a scăzut la $29\text{ m}^2/\text{g}$ când precipitarea s-a făcut la 70°C . Adăugarea Cr^{6+} a afectat clar suprafața specifică care a crescut considerabil cu creșterea conținutului de Cr^{6+} . Suprafața specifică a probelor precipitate în prezența ionilor Cr^{6+} a fost practic independentă de temperatura de precipitare.

1.3. Catalizatorii industriali de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ pentru conversia oxidului de carbon.

Catalizatorii comerciali conțin oxid de fier și oxid de crom / 6 /, proporțiile celor doi oxizi variind în limite relativ înguste: de la 73 la 86 % Fe_2O_3 și de la 7 la 12 % Cr_2O_3 . Tehnologiile de obținere sînt variate, literatura de specialitate cuprinzînd numeroase descrieri / 50, 51, 69 - 84 /, produsele rezultate prezentîndu-se fie sub formă de tablete, fie sub formă de extrudate. Deoarece în prezent conversia oxidului de carbon cu vapori de apă se realizează mai ales la presiune, fabricarea prin tabletare tinde să devină generală, datorită rezis-

tenței mecanice și activității catalitice mai mari la catalizatorul tabletat în comparație cu cel extrudat.

Catalizatorii tabletați se fabrică, de obicei, prin reacția dintre sulfatul feros sau altă sare de fier și alcalii; oxidul de crom poate fi adăugat ca bicromat sau ca anhidridă cromică înainte sau după precipitare. Precipitatul este spălat, după caz, amestecat cu compusul de crom, uscat, calcinat, granulat și tabletat. În unele cazuri tabletarea se efectuează înainte, fiind urmată de calcinare. Tabletele de catalizator sînt de formă cilindrică, dimensiunile obișnuite fiind 6 - 13 mm diametrul și 3 - 13 mm lungimea. Dimensiunile tabletelor sînt determinate ca un compromis între căderea de presiune pe patul catalitic și de costul producției pe de o parte, și de gradul de utilizare a materialului catalitic pe de altă parte.

Catalizatorii extrudați se obțin de obicei prin precipitarea carbonatului de fier din sulfat feros și carbonat de amoniu, filtrarea, spălarea, uscarea și calcinarea carbonatului de fier; oxidul de fier format se amestecă cu soluție de anhidridă cromică, pasta rezultată se fasonază într-o presă hidraulică cu piston, se usucă și se calcinează.

Vor fi prezentate, în cele ce urmează, cîteva exemple de tehnologii diferite de obținere a catalizatorilor tabletați. Conform tehnologiei descrise în lucrările / 51, 82, 83 / s-a utilizat ca materie primă o soluție de sulfat feros, precipitînd carbonatul de fier cu ajutorul unei soluții de carbonat de amoniu. Precipitatul rezultat a fost supus operațiilor de filtrare, spălare și calcinare pentru obținerea oxidului de fier. Oxidul de fier s-a omogenizat apoi într-un malaxor împreună cu o soluție de anhidridă cromică. Masa omogenizată s-a uscat, s-a granulat la particole cu dimensiunea de 0,25 mm, s-a umectat cu 4 % apă, s-a amestecat cu 1 % grafit și s-a tabletat. Tabletele

obținute s-au calcinat 5 ore la 500 °C.

Intr-o altă tehnologie / 81 /, s-a utilizat, de asemenea, sulfatul feros (heptahidrat), care s-a uscat inițial pentru pierderea a 85 % din apă, s-a măcinat și s-a calcinat în aer la 350 °C, pînă la eliminarea totală a apei și pînă la obținerea unui raport de aproximativ 2/1 între Fe^{3+} și Fe^{2+} .

Materialul rezultat în urma calcinării a fost amestecat cu o soluție apoasă de sulfat de crom, apoi s-au precipitat hidroxizii corespunzători cu o soluție diluată de amoniac. Precipitatul s-a filtrat, s-a spălat, s-a uscat, s-a măcinat, s-a spălat suplimentar, s-a uscat din nou, s-a amestecat cu grafit și s-a tabletat. Tabletele au fost calcinate 2 ore la 450 °C, cînd tot fierul prezent în catalizator a trecut sub formă de Fe_2O_3 .

După tehnologia descrisă în / 84 /, sulfatul feros heptahidrat și anhidrida cromică se dizolvă în apă în vase din oțel inoxidabil prevăzute cu agitator, apoi sînt amestecate intens într-un alt vas, cu ajutorul aerului comprimat. De asemenea, sub agitare, se precipită hidroxizii de fier și de crom cu o soluție de hidroxid de sodiu. Suspensia de hidroxizi este alimentată într-un vas cu agitator cu turbină, unde este încălzită cu abur direct și spălată prin decantare pentru eliminarea impurităților. Suspensia finală este filtrată pe un filtru presă.

Turta rezultată este uscată, apoi calcinată în aer la 450 - 500 °C. Pulberea de oxizi de fier și de crom se omogenizează cu grafit într-un malaxor, se granulează și se tabletează sub formă de tablete cilindrice cu diametrul 9 - 12 mm.

În conformitate cu procedeul descris în brevetul / 73 / se utilizează carbonat de fier umed, proaspăt precipitat, care se omogenizează prin malaxare cu anhidridă cromică, cu azotat de aluminiu cristalizat sau ca soluție concentrată și cu oxid de fier sau cu praf de catalizator. Materialul omogenizat se usucă,

BUPT

se calcinează la 400 °C, se granulează, se amestecă cu grafit și se tablează.

În R.S.R., primele cantități de catalizator au fost produse, începând cu anul 1965, la Combinatul Chimic Craiova după o tehnologie din import. Catalizatorul era obținut sub formă de extrudate și era utilizat în instalațiile de amoniac, care efectuau, în acea vreme, conversia oxidului de carbon cu vapori de apă la presiune atmosferică, într-o singură treaptă. O dată cu construirea în R.S.R. a unor instalații moderne de fabricare a amoniacului, a devenit necesară elaborarea unui nou catalizator pentru conversia oxidului de carbon la temperatură înaltă, capabil să funcționeze la presiuni de cca. 30 at., să aibă o activitate catalitică ridicată și caracteristici fizico - mecanice corespunzătoare, condiții satisfăcute numai de catalizatorii tabletați. Primele încărcături de catalizatori tabletați pentru echiparea noilor instalații de amoniac au fost aduse din import.

Pe baza cercetărilor efectuate la Combinatul Chimic Craiova, finalizate prin elaborarea procesului tehnologic descris în brevetele / 79, 80 /, catalizatorul tabletat pentru conversia oxidului de carbon la înaltă temperatură s-a fabricat din 1972 la Craiova, pentru toate instalațiile de amoniac ale Centralei Industriale de Îngrășăminte Chimice. Este sugestivă compararea, la scară de laborator, a activității catalitice a catalizatorului românesc, cu aceea a unui catalizator străin, de calitate recunoscută / 85 /.

Determinările s-au efectuat pe un reactor integral, în condiții izoterme, utilizând 25 cm³ catalizator cu granulația 1,25 - 2,00 mm (diluat la 150 cm³ cu material inert de aceeași granulație), la o viteză volumară de 1200 h⁻¹, raport abur/gaz = 0,6/1, pe intervalul de temperaturi 330 - 450 °C. S-a utilizat gaz industrial cu compoziția (în % volume): CO 19,5 ; CO₂ 11;

H₂ 67,5; N₂ 2,5; CH₄ 0,5.

Pentru compararea celor doi catalizatori s-a exprimat activitatea catalitică, la fiecare temperatură, prin numărul de moli de oxid de carbon transformați într-o oră de un gram de catalizator (fig. 1), sau de un cm³ catalizator (fig. 2).

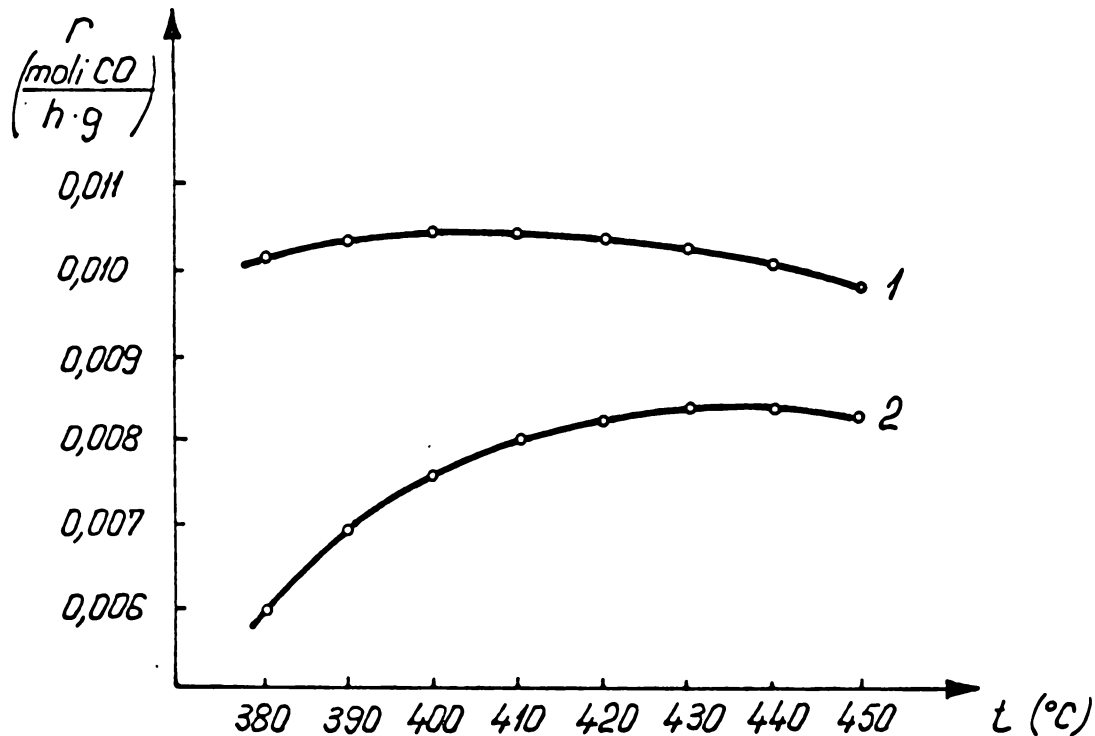


Fig.1. Viteza aparentă de reacție, în moli CO convertiți de 1 gram catalizator într-o oră. 1-catalizator românesc; 2-catalizator standard.

Din figurile 1 și 2 rezultă că pe tot domeniul de temperaturi studiat, același cu cel din reactoarele industriale, curbele de activitate au aceeași alătură, activitatea catalizatorului românesc fiind mai mare decât aceea a catalizatorului străin.

Catalizatorul românesc a fost fabricat după procedeul descris în / 79, 80 / pînă în anul 1977, cînd s-a realizat un nou proces tehnologic, perfecționat, / 86 /, avînd ca efecte imediate mărirea capacității de producție a instalației, fără efort de investiții și îmbunătățirea unor caracteristici funcțio-

nale ale catalizatorului: sporirea rezistenței mecanice la compresiune axială cu cca. 30 % și a celei la uzură cu 40 %.

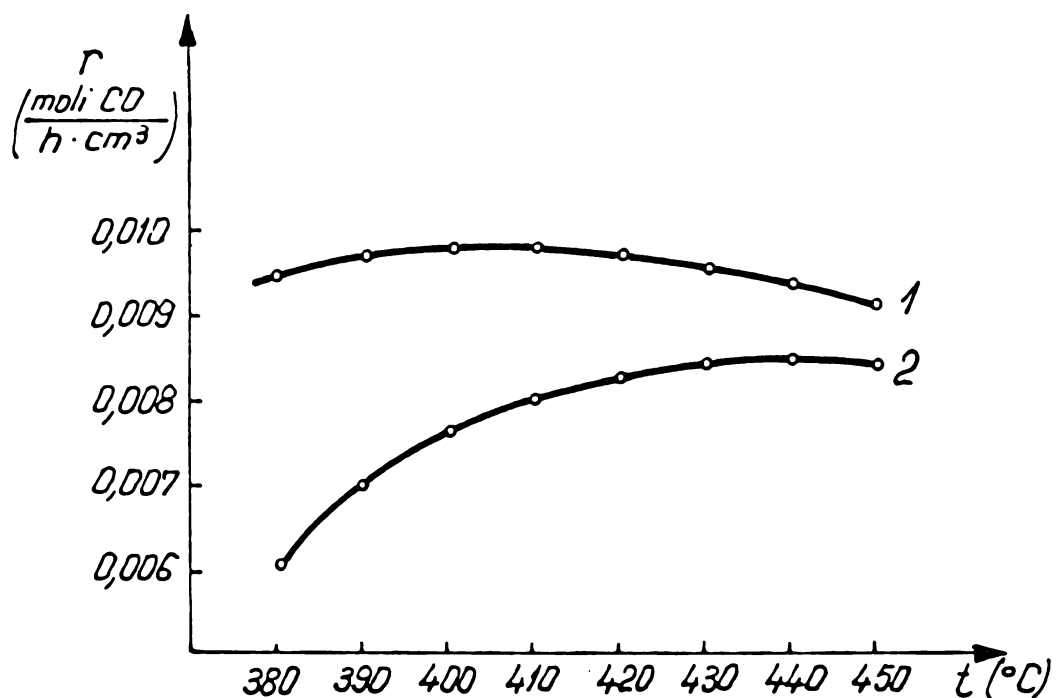


Fig.2. Viteza aparentă de reacție, în moli CO convertiți de 1 cmc. catalizator într-o oră. 1 - catalizator românesc; 2 - catalizator standard.

LUCRARI EXPERIMENTALE

Capitolul 2.

INFLUENTA CONDITIILOR DE CALCINARE ASUPRA
PROPRIETATILOR CATALIZATORULUI DE Fe_2O_3 -
 Cr_2O_3 PENTRU CONVERSIA OXIDULUI DE CARBON

Un catalizator solid trebuie să aibă trei proprietăți fundamentale pentru a fi avantajos folosit la scară industrială, definite drept "proprietăți catalitice". Acestea sînt: activitatea, selectivitatea și stabilitatea. Fiecare dintre ele trebuie să fie cît mai mare posibil. Nu este suficient ca activitatea și selectivitatea să fie mari la început, ci este necesar ca ele să rămîină mari cît mai mult timp posibil. Aceasta depinde nu numai de rezistența la otrăvire și la sinterizare, ci, de asemenea, în foarte mare măsură și de rezistența mecanică.

Proprietățile catalitice depind substanțial de natura și de compoziția chimică a catalizatorului, cît și de proprietățile sale fizice. După ce se aleg componenții chimici, este adesea posibil să schimbăm proprietățile fizice și catalitice ale unui catalizator variînd adecvat tehnica de preparare.

În ceea ce privește tehnica de preparare, se pot distinge trei etape principale: procesele chimice, tratamentele termice și formarea. Fiecare dintre ele poate include mai multe procese unitare. Dintre acestea calcinarea și formarea au o deo-

361.630 / 143 F

sebită importanță. Prin calcinare se înțelege încălzirea unui catalizator, înainte sau după formare, în aer sau în gaz inert, la o temperatură nu mai mică decât cea de lucru. În cursul acestui tratament au loc adesea una sau mai multe descompuneri termice cu eliminare de produse gazoase. În multe cazuri au loc și tranziții de fază și formarea unor faze noi.

Calcinarea este un proces foarte important nu numai pentru proprietățile catalitice, ci în mod special pentru structura poroasă și pentru rezistența mecanică.

În această parte a lucrării am efectuat un studiu de corelație a activității catalitice cu proprietățile fizico-structurale ale catalizatorului tabletat, de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, pentru conversia oxidului de carbon cu vapori de apă, în scopul stabilirii regimului optim de calcinare a catalizatorului.

S-a urmărit influența timpului și a temperaturii de tratament termic asupra pierderilor la calcinare, densităților aparente și reale, porozității, suprafeței specifice, rezistenței mecanice, compoziției de fază, dimensiunii cristalitelor și activității catalitice / 87 /.

2.1. Tehnici experimentale utilizate.

- Analiza termodiferențială și termogravimetrică.

La cercetarea catalizatorilor prin această metodă se evidențiază schimbările semnificative în catalizatorul supus tratamentului termic, conducând nu numai la date specifice, dar și la o privire de ansamblu despre natura fazelor existente în catalizator / 83 - 96 /. Experiențele s-au efectuat pe o termobalanță SETARAM tip 1128 B 70. Viteza de creștere a temperaturii a fost de $7^\circ\text{C} / \text{min}$, iar viteza de deplasare a diagramei de $0,0025 \text{ cm} / \text{s}$. Analizele termice s-au efectuat în aer, în inter-

valul 20 - 800 °C.

- Determinarea densităților aparente și reale.

Densitățile aparente s-au măsurat prin metoda cu mercur, iar densitățile reale prin metoda picnometrului.

- Determinarea suprafețelor specifice s-a făcut prin metoda BET prin adsorbția azotului la temperatura azotului lichid.

- Determinarea volumului de pori și a distribuției porilor după dimensiuni s-a făcut prin metoda de penetrare sub presiune a mercurului, cu un porozimetru Carlo-Erba, model 70 H. S-au măsurat volumele de pori și distribuțiile porilor după dimensiuni în domeniul 37,5 - 75.000 Å.

- Determinarea rezistențelor mecanice la compresiune axială și la compresiune radială s-a efectuat pe un aparat Wolpert, tip ZR 60 / 300.

- Determinarea compoziției de fază și a dimensiunilor medii ale cristalitelor s-a făcut prin metoda difracției razelor X pe probe montate pe un suport plan de 20 x 10 x 1,5 mm. Înregistrările s-au făcut pe un difractometru Philips PW 1410, echipat cu goniometru vertical. S-a utilizat un tub cu anod de cupru lucrând la 24 mA și 40 KV. Pentru înregistrarea semnalului s-a utilizat un contor proporțional. Radiația a fost monocromatizată cu ajutorul unui monocromator cu cristal curbat, din grafit, montat în fascicolul difractat. Deoarece separarea dubletului $K\alpha_1 - K\alpha_2$ este mică în comparație cu lărgimea observată experimental, s-a neglijat contribuția acestei separări la

lărgimea profilelor. Viteza de explorare a fost de $1/8$ (2θ), iar viteza de deplasare a hîrtiei, 5 mm/min .

Am aproximat funcția ce descrie influența aparatului asupra maximelor de difracție, precum și funcția ce descrie profilul real al probei, prin funcții Lorenz / 97 /. În acest caz, între semilărgimea profilului observat $B_{1/2}$, semilărgimea profilului probei etalon, $b_{1/2}$, și semilărgimea profilului adevărat, $\beta_{1/2}$, există relația simplă:

$$B_{1/2} = b_{1/2} + \beta_{1/2}$$

Mărimile $\beta_{1/2}$ calculate cu această relație se introduc în formula Scherrer:

$$K \lambda$$

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

cu ajutorul căreia am calculat dimensiunea medie de cristalit, D_{hkl} , pe o direcție perpendiculară pe planul descris de indicii Miller (hkl). În formula Scherrer λ este lungimea de undă a radiației, θ , unghiul Bragg, iar K , o constantă care depinde de forma cristalitelor și de indicii Miller. Am adoptat pentru această constantă valoarea de $0,9 / 98 /$.

- Efectuarea testelor de activitate catalitică.

Testele de activitate catalitică au fost făcute utilizînd instalația a cărei schemă este redată în fig. 3.

Accesul gazelor se face prin ventilul cu ac (1), se dozează cu flowmetrul (2) și se usucă în vasul cu clorură de calciu (3). Prin ventilul (4), gazul trece spre gazanalizorul (5) tip URAS-2, unde se măsoară concentrația oxidului de carbon, apoi gazul precum vaporii de apă prin barbotare în saturatorul

(6). Amestecul abur-gaz se aduce la o temperatură apropiată de aceea a reacției în preîncălzitorul (7), și intră în reactorul catalitic (8).

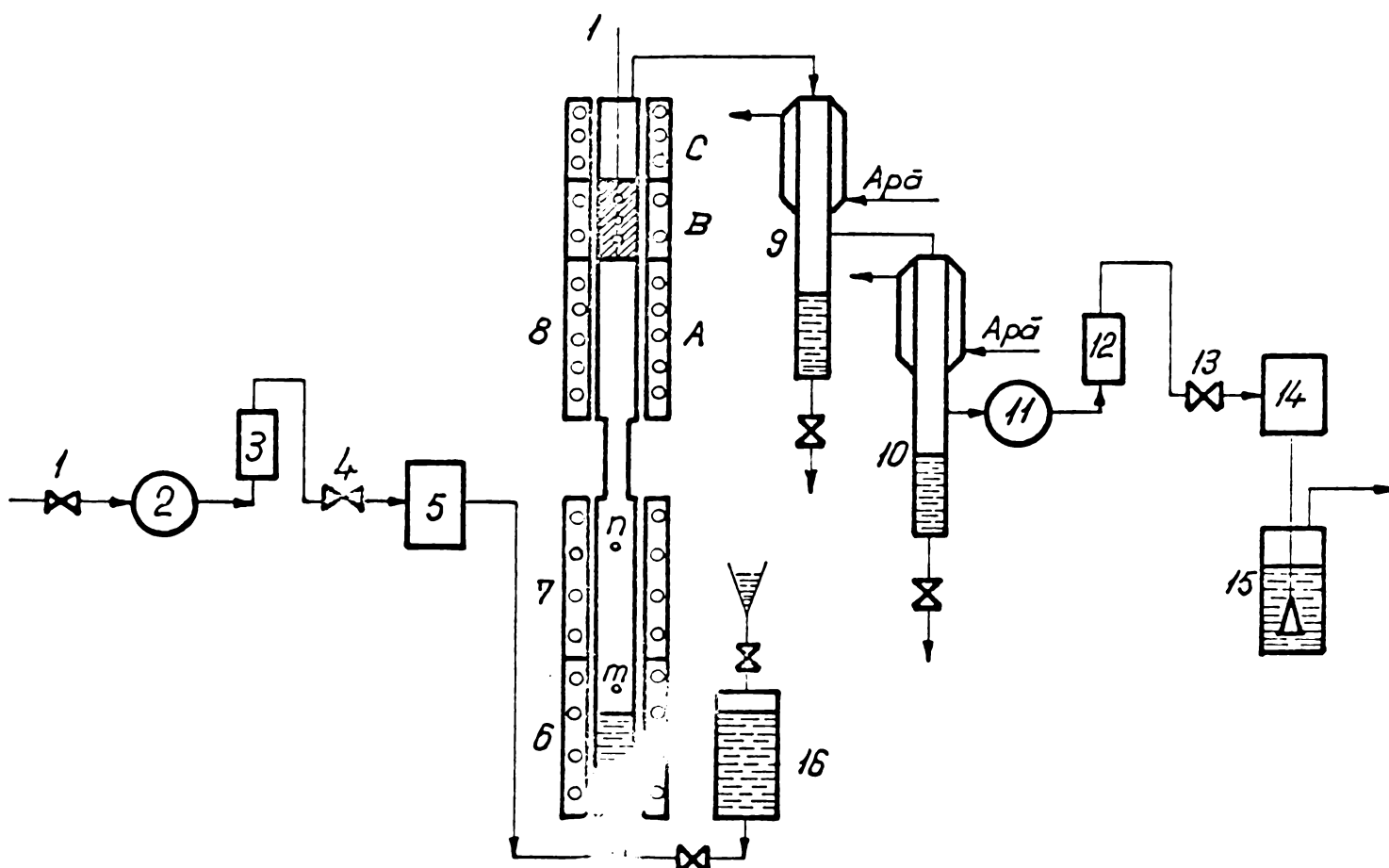


Fig.3. Schema instalației pentru efectuarea testelor de activitate catalitică.

În zona A a reactorului amestecul se încălzește la temperatura de reacție, în zona B străbate patul catalitic, iar în zona C iese din catalizator. Amestecul rezultat trece succesiv prin două condensatoare răcite cu apă (9) și (10). Gazul la ieșire este măsurat prin flowmetrul (11) uscat în uscătorul (12) și prin ventilul (13) trece prin gazanalizorul URAS (14), unde se măsoară din nou concentrația oxizului de carbon. Înainte de eliminarea în atmosferă, gazele barbotează prin barbotorul cu frită (15). Controlul temperaturilor în vaporizator, în preîncălzitor și în reactor se face cu termocuplele m, n și p. Încălzirea saturatorului, a preîncălzitorului și a reactorului este electrică, instalația dispunând pentru fiecare zonă a sa de posibilități de

programare a temperaturii. Nivelul apei în saturator se menține constant cu ajutorul vasului de nivel (16), situat lângă saturator și legat de acesta printr-un tub flexibil.

Gazul utilizat pentru experiențe a avut următoarea compoziție (în % vol.): CO 19-23; CO₂ 9-11; H₂ 65-67; N₂ 2-3; CH₄ 0,1-0,2; O₂ 0,1-0,2.

Reducerea catalizatorului s-a făcut astfel: s-a încălzit în curent de gaz cu compoziția de mai sus cu 60 °C/h până la 360 °C, începând cu 180 °C adăugându-se și vapori de apă; s-a menținut la 360 °C 24 ore pentru reducere, apoi temperatura s-a ridicat la 450 °C pentru stabilizare.

2.2. Descrierea materialului pentru studiul calcinării.

Materialul folosit pentru studiul calcinării a fost obținut din sulfat feros, carbonat de amoniu și anhidridă cromică, prin precipitare, filtrare, spălare, malaxare și uscare la 110 °C / 80 /. Acest material a fost preluat din fluxul tehnologic industrial.

-Compoziția chimică (% greutate):

Fe₂O₃ : 74,25

Cr₂O₃ : 7,54

FeO : 0,85

CrO₃ : 0,55

Volatile + impurități : 16,81

-Analiza termică.

S-au înregistrat curbele TG, DTA și DTG în intervalul 20 - 800 °C (fig. 4). Se constată o pierdere în greutate de 15,5 procente, astfel: între 20 și 600 °C 12,5 % și între 600 și 800

numai 3 %. Scăderea în greutate a probei este însoțită de două efecte endoterme, la 110 °C, datorită eliberării apei adsorbite de probă din atmosferă, și la 300 °C, datorită descompunerii la oxizi.

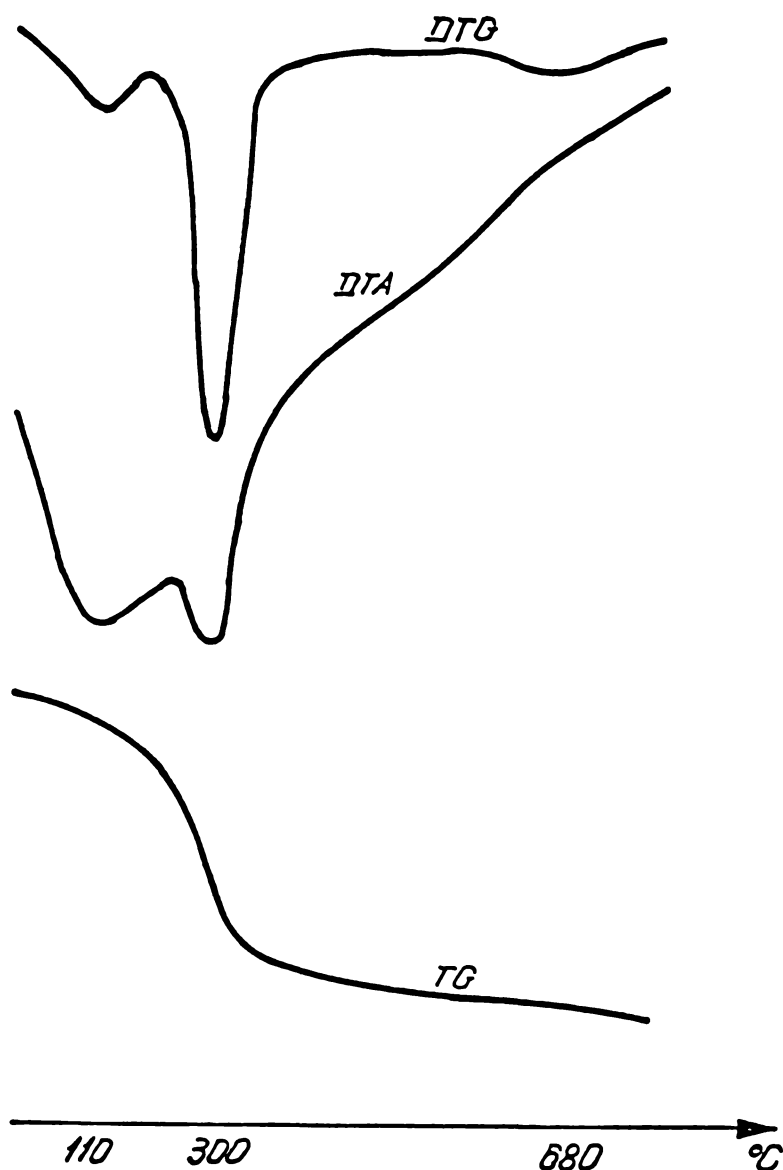


Fig. 4. Curbele TG, DTA și DTG obținute de la materialul pentru studiul calcinării.

-Analiza de fază calitativă.

Difractograma materialului pentru studiu este reprezentată schematic în fig. 5. S-au identificat următoarele faze cristaline: α -Fe₂O₃·H₂O ; α -Fe₂O₃; ϵ -Fe₂O₃ ; α -FeO(OH) ;

δ - $\text{FeO}(\text{OH})$. Nu s-au identificat maximele fazei Cr_2O_3 .

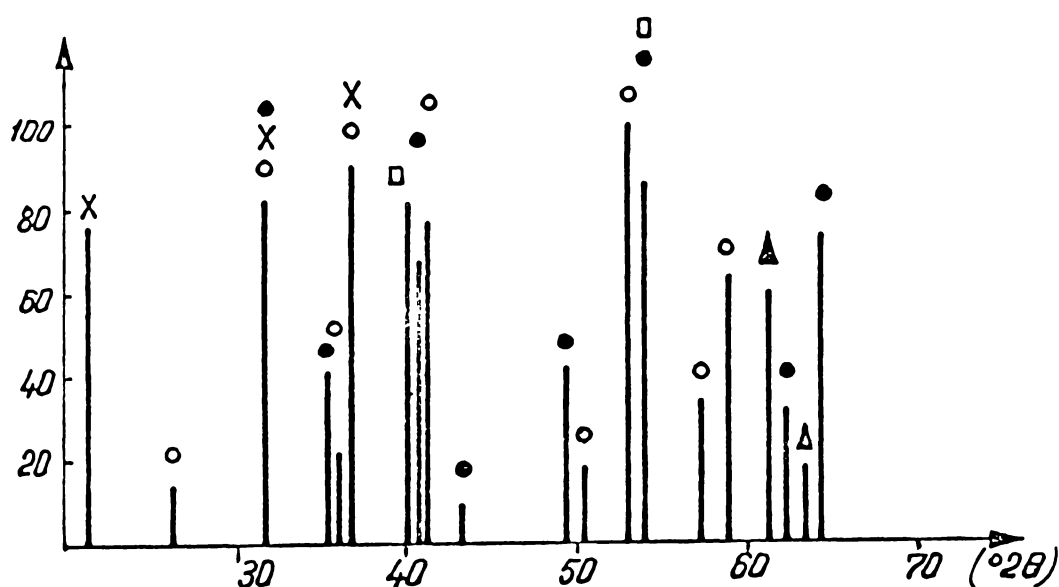
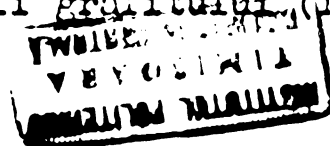


Fig.5. Schema difractogramii de raze X obținută de la materialul pentru studiul calcinării.
● α - Fe_2O_3 ; ▲ ϵ - Fe_2O_3 ; ○ α - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; x α - $\text{FeO}(\text{OH})$;
□ δ - $\text{FeO}(\text{OH})$.

2.3. Alegerea domeniului temperaturilor de studiu.

Domeniul temperaturilor de calcinare pentru studiu (350-600 °C) a fost ales după efectuarea analizelor termogravimetrică și termodiferențială asupra materialului uscat (fig.4), și asupra unei mostre de catalizator românesc industrial (fig.6), în intervalul 20-800 °C.

Pentru mostra de catalizator industrial se obțin două perechi de vîrfuri pe curbele DTA și DTG, indicînd efecte endotermice la temperaturile 110 și 300 °C, precum și o pereche de vîrfuri la temperatura de 680 °C, corespunzînd unui efect exoterm. Ca și la analiza termică a materialului uscat, efectele de la 110 °C și de la 300 °C corespund eliminării apei adsorbite, și respectiv, descompunerii materialului la oxizi. Efectul exoterm de la 680 °C trebuie atribuit arderii grafitului (fig. 7), el a-



părînd numai pe termogramele probelor cu conţinut de grafit.

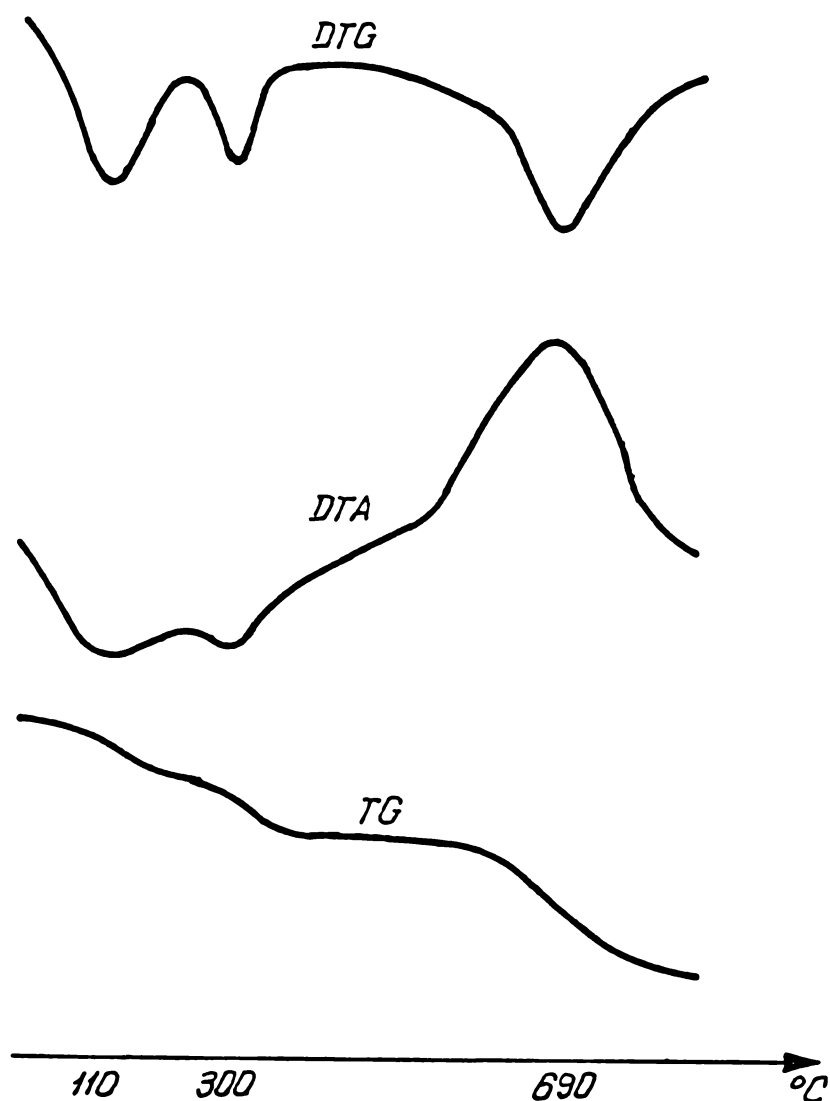


Fig.6. Curbele TG, DTA și DTG pentru catalizatorul românesc industrial.

Pierderea totală în greutate, a catalizatorului industrial a fost de 10,5%, contribuția grafitului fiind de aproximativ 3,5 %. Această analiză a indicat o calcinare incompletă a catalizatorului industrial.

Avînd în vedere că materialul uscat pierde în greutate numai 3 % în intervalul 600 - 800 °C și că domeniul temperaturilor de lucru în reactorul industrial este 350 - 500 °C, s-a ales ca domeniu de temperaturi pentru studiul calcinării, inter-

valul 350 - 600 °C.

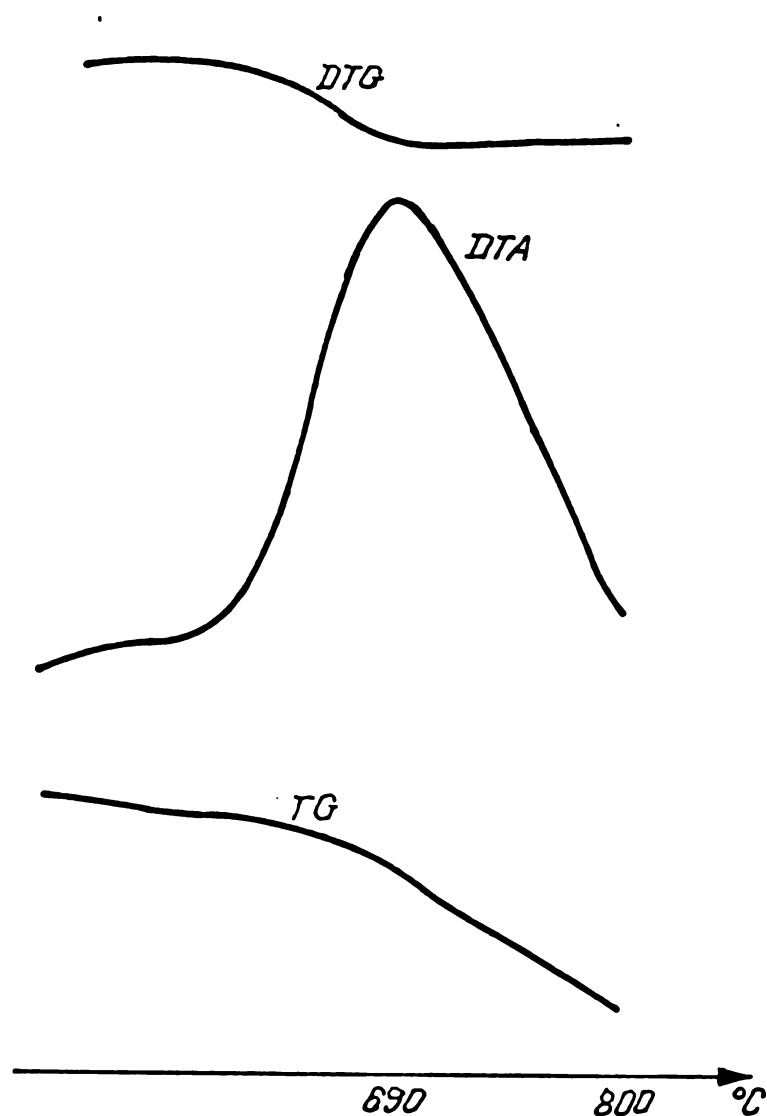


Fig.7. Curbele TG, DTA și DTG pentru grafitul utilizat ca lubrefiant la tabletare.

2.4. Pregătirea probelor.

Cantități egale din materialul pentru studiul calcinării (câte 150 grame), s-au calcinat la temperaturile: 350, 400, 450, 500, 550 și 600 °C, timp de 1,2,4,6 și 8 ore la fiecare temperatură, obținându-se 30 de probe (tabelul 1). Calcinarea s-a făcut într-un cuptor electric de laborator, viteza de creștere a temperaturii fiind de 100°C/h. Pierderile la calcinare s-au ex-

primat procentual față de cantitatea inițială.

TABELUL Nr. 1.

Nr. probă	Calcinare timp, ore	temp, °C	probă	Calcinare timp, ore	temp, °C	probă	Calcinare timp, ore	temp, °C
1	1	350	11	1	450	21	1	550
2	2	350	12	2	450	22	2	550
3	4	350	13	4	450	23	4	550
4	6	350	14	6	450	24	6	550
5	8	350	15	8	450	25	8	550
6	1	400	16	1	500	26	1	600
7	2	400	17	2	500	27	2	600
8	4	400	18	4	500	28	4	600
9	6	400	19	6	500	29	6	600
10	8	400	20	8	500	30	8	600

După calcinări, din fiecare probă o parte s-a menținut sub formă de pulbere, iar alta, după omogenizare prealabilă cu 2 % grafit, s-a tabletat cu o presă hidraulică de laborator, de 20 tf, la presiunea de 4 Kbari, utilizând dispozitivul redat schematic în fig. 8.

Presiunea a fost aplicată pe pastila metalică superioară (1) și a fost menținută câte două minute pentru fiecare probă. Creșterea și relaxarea presiunii au fost făcute treptat. S-au obținut tablete cilindrice cu diametrul de 8 mm și cu masa de un gram.

Pulberile au fost utilizate la efectuarea analizelor de fază și la măsurarea dimensiunilor medii ale cristalitelor, iar pe probele tabletate au fost efectuate determinări de densi-

tate aparentă, densitate reală, suprafață specifică, porozitate și rezistență mecanică.

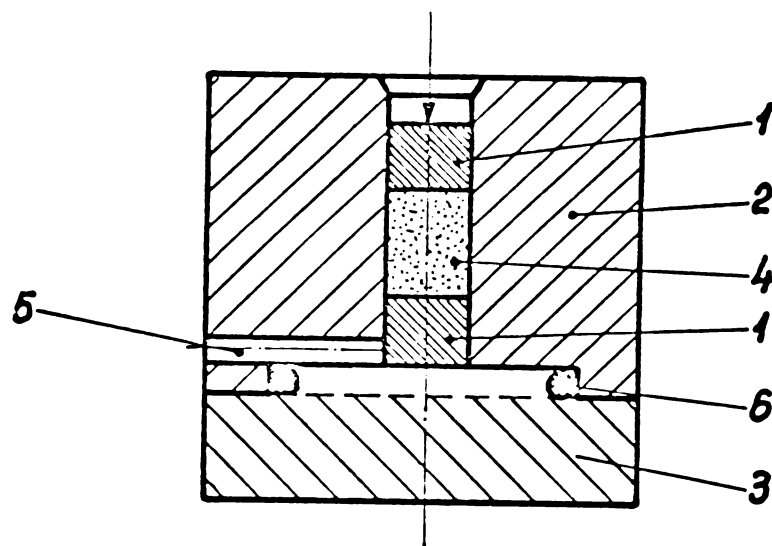


Fig.8. Schema dispozitivului folosit pentru tabletarea pulberii catalitice. 1 - pastile metalice; 2 - corp superior; 3 - corp inferior; 4 - proba de tabletat; 5 - orificiu pentru evacuarea aerului; 6 - garnitură de cauciuc.

2.5. Rezultate și discuții.

2.5.1. Pierderile la calcinare.

În figurile 9 și 10 și în anexa 1 sînt reprezentate pierderile la calcinare în funcție de timpul și de temperatura de calcinare.

Pierderile la calcinare cresc clar cu timpul pentru o anumită temperatură, pînă la 4 ore, după care rămîn constante. Influența temperaturii de calcinare asupra pierderilor la calcinare se manifestă, de asemenea, pe domeniul de temperaturi studiat: pentru un anumit timp de calcinare, pierderile la calcinare cresc continuu cu creșterea temperaturii. Variația concentrațiilor oxizilor de fier și de crom urmărește, așa cum era de aș-

teptat, evoluția pierderilor la calcinare (fig. 11 și 12 și anexele 2 și 3).

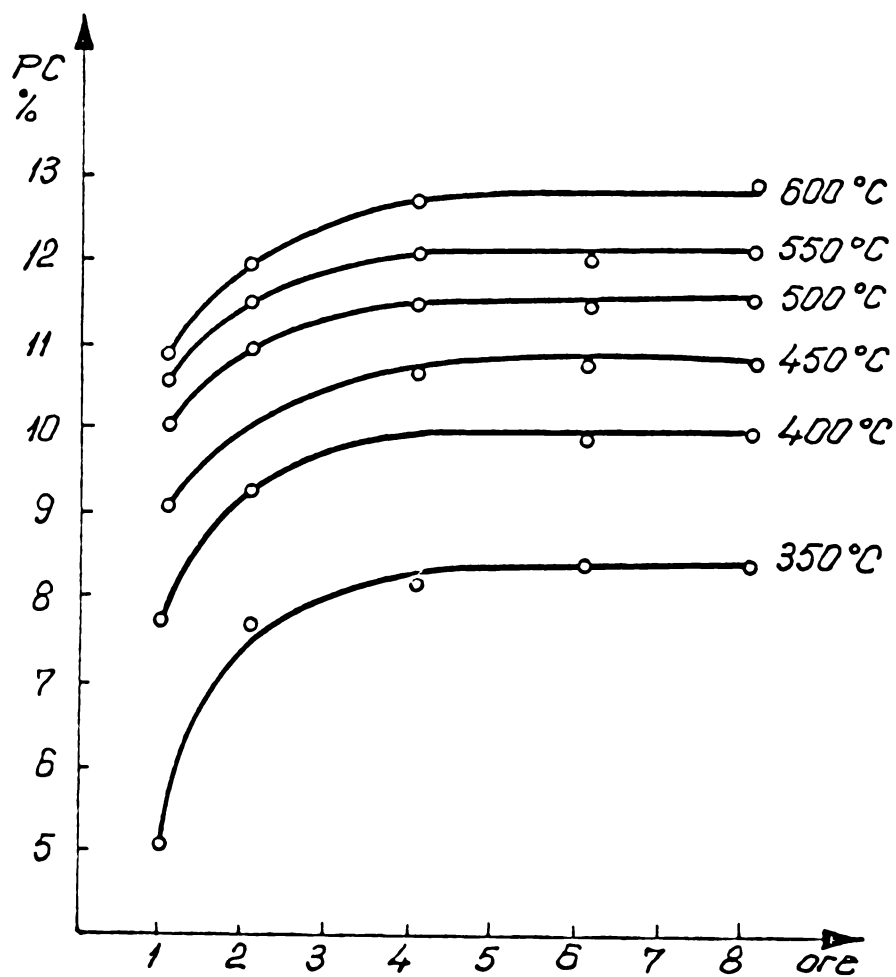


Fig.9. Pierderile la calcinare în funcție de timpul de calcinare pentru șase temperaturi de calcinare diferite.

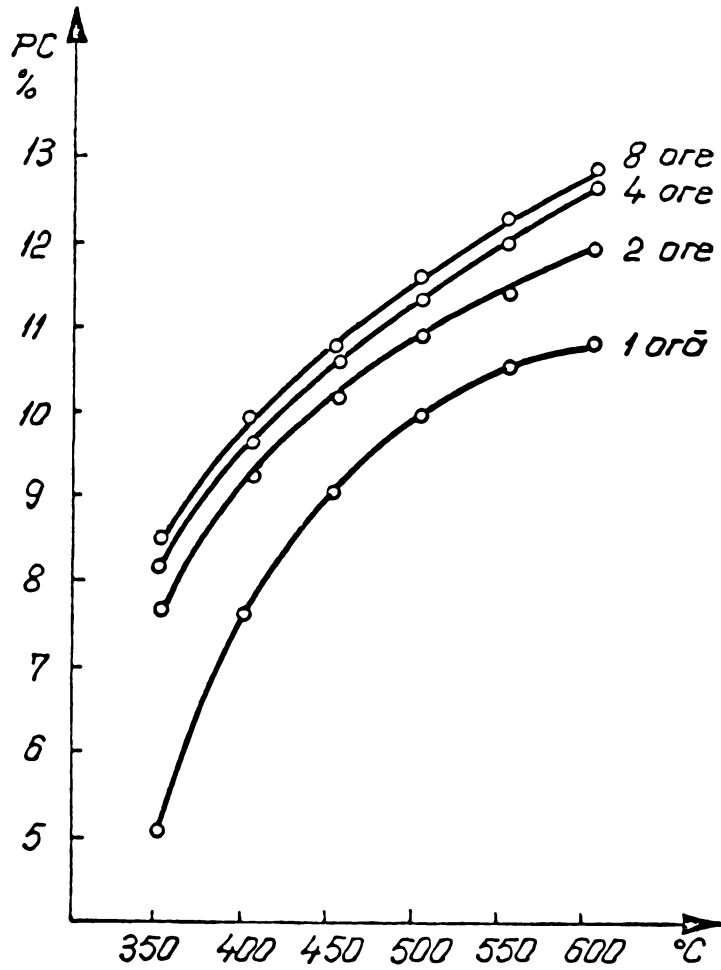


Fig. 10. Pierderile la calcinare în funcție de temperatura de calcinare.

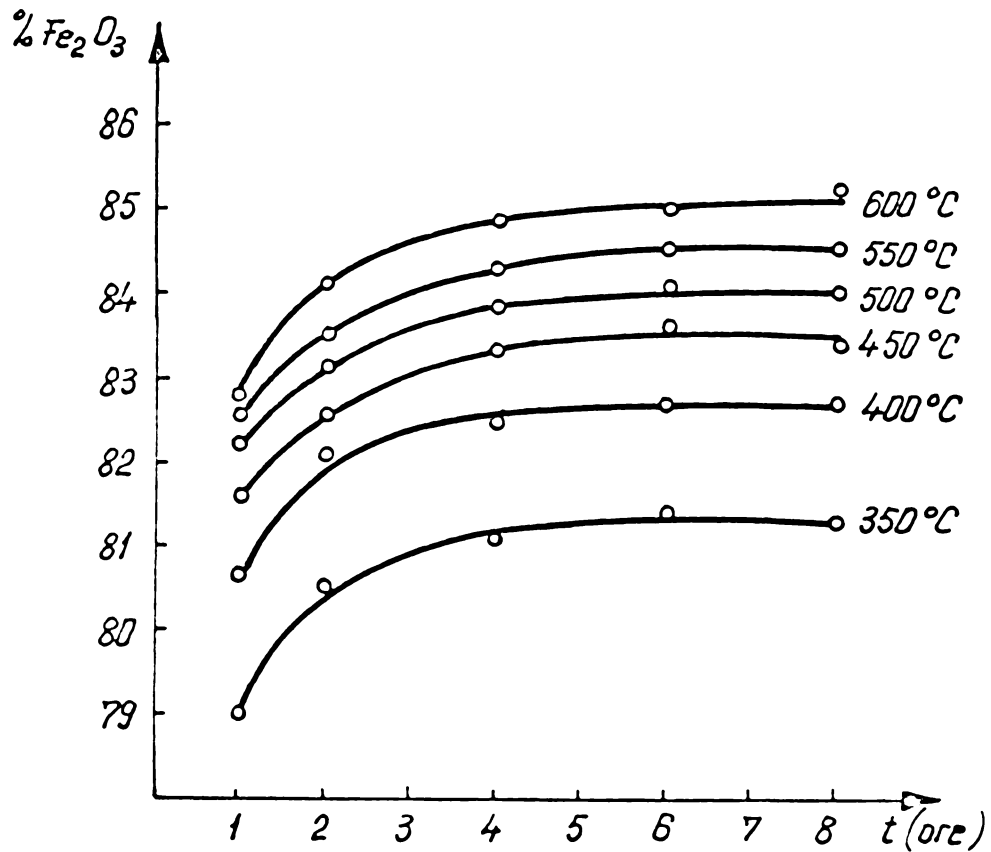


Fig. 11. Variația concentrației Fe_2O_3 în funcție de timpul de calcinare.

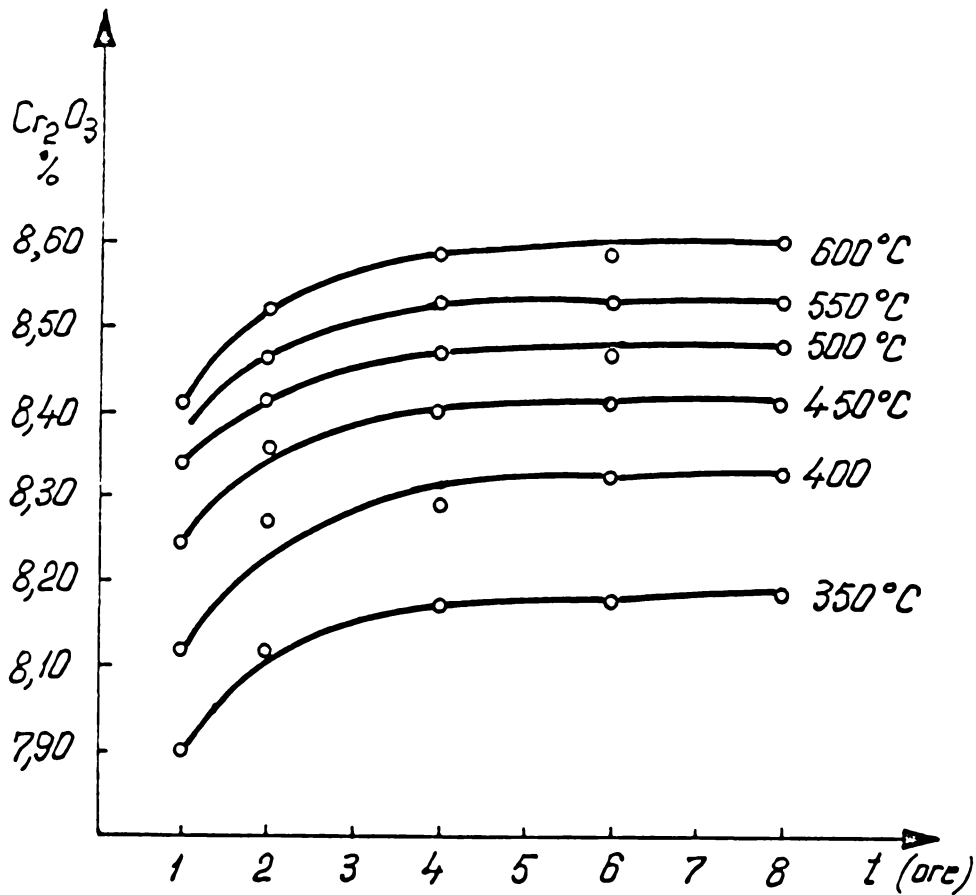


Fig.12. Variația concentrației Cr_2O_3 în funcție de timpul de calcinare.

2.5.2. Densitățile aparente și densitățile reale.

Nu s-au observat variații evidente ale densității aparente cu timpul de calcinare. Acestea variază liniar cu temperatura de calcinare, așa cum reiese din fig. 13.

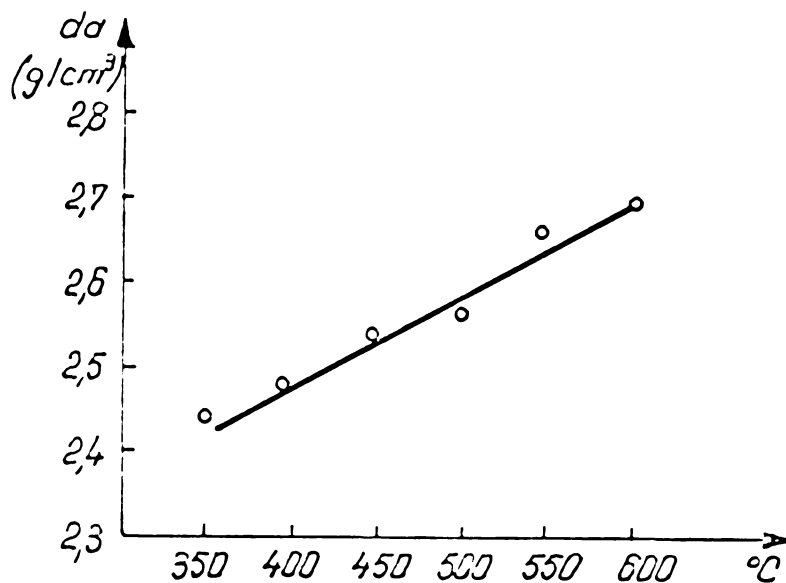


Fig.13. Densitatea aparentă în funcție de temperatura de calcinare.

Densitatea reală crește cu temperatura (fig.14), și, spre deosebire de densitatea aparentă, crește, de asemenea, și cu timpul de calcinare pînă la 4 ore, după care rămîne constantă (fig. 15), ceea ce este logic avînd în vedere modul în care variază pierderile la calcinare (fig. 9, 10) și compoziția chimică (fig. 11, 12).

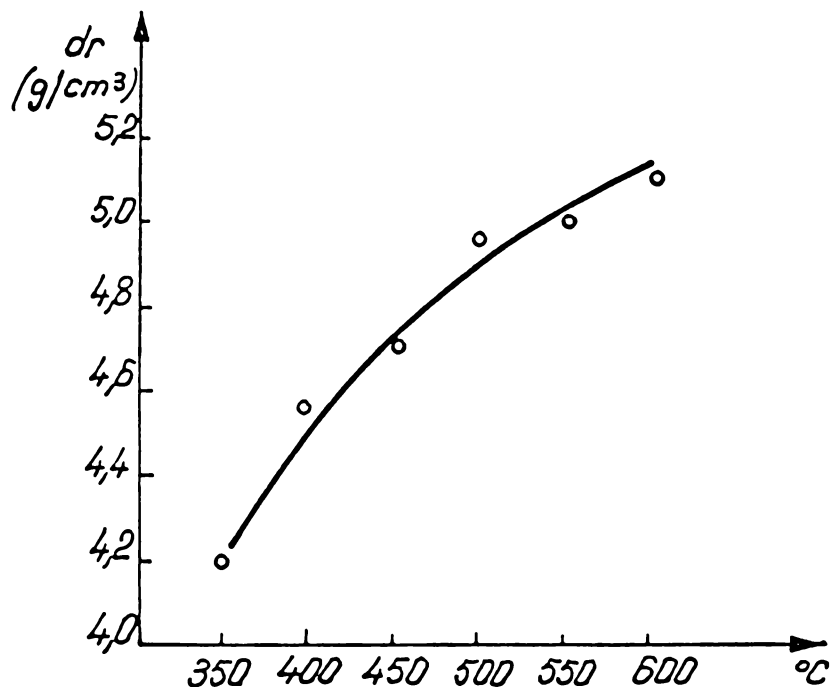


Fig.14. Densitatea reală în funcție de temperatura de calcinare.

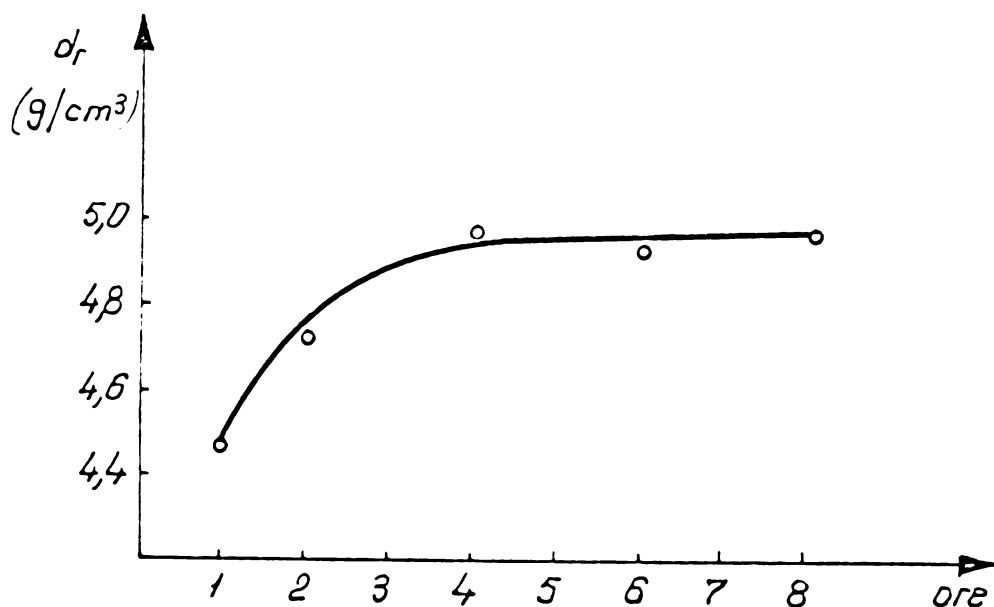


Fig.15. Densitatea reală în funcție de timpul de calcinare.

2.5.3. Porozitatea.

Din valorile densităților aparente și reale s-au calculat fracția de goluri, θ , volumele aparente și reale și volumul total de pori pentru probele calcinate câte 4 ore la 350, 400, 450, 500, 550 și 600 °C și pentru probele calcinate 1, 2, 4, 6 și 8 ore la 500 °C (anexa 4).

Dependența volumului total de pori de temperatura, respectiv de timpul de calcinare, este ilustrată în fig. 16.

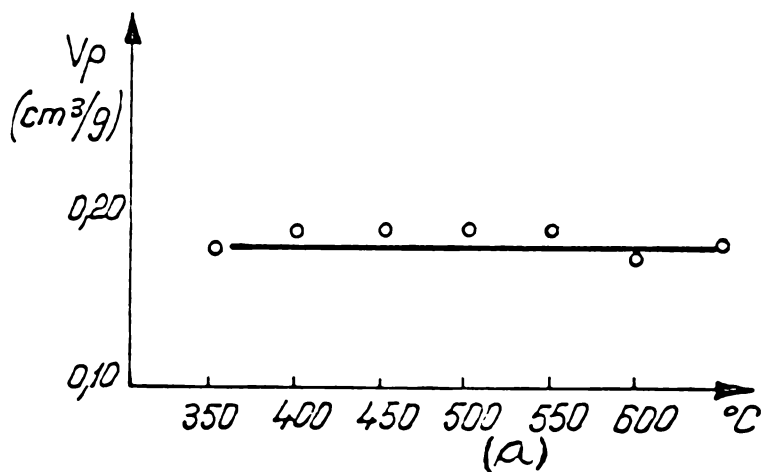
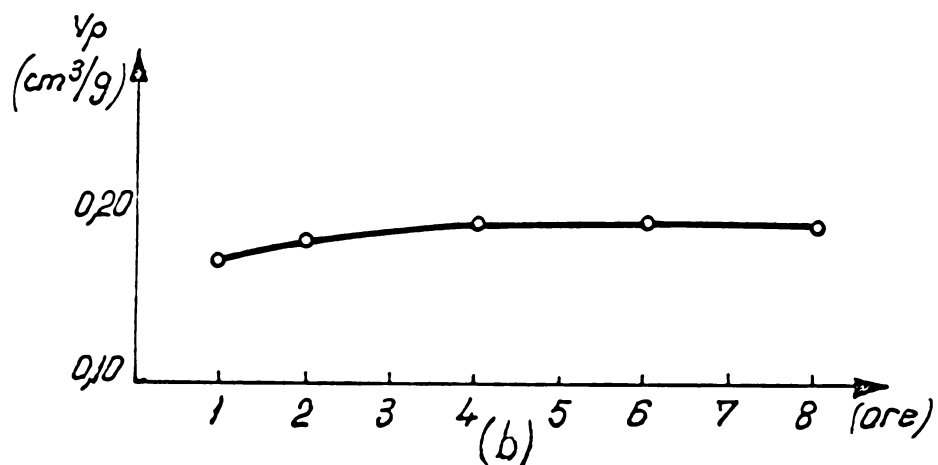


Fig.16. Dependența volumului total de pori de temperatura de calcinare (a) și de timpul de calcinare (b).

Volumul de pori variază cu temperatura de calcinare (fig.16 a) și crește foarte puțin cu creșterea timpului de calcinare, această creștere observându-se pînă la 4 ore (fig. 16 b).

Distribuțiile porilor după raze pentru probele calcinate 4 ore la 350, 400, 450, 500 și 600 °C și calcinate 1, 2 și 8 ore la 500 °C sînt reprezentate în fig. 17 - 24.

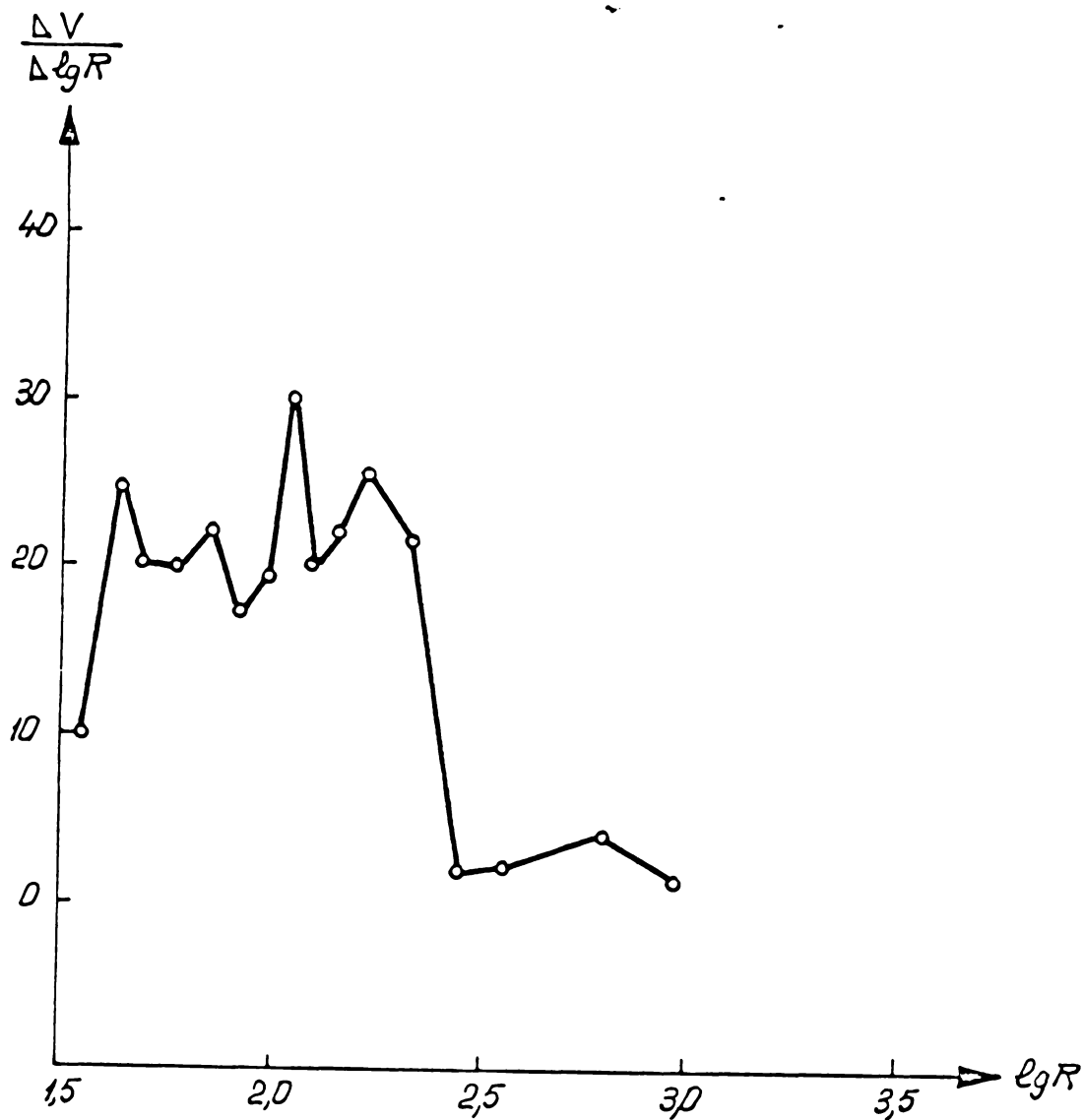


Fig.17. Distribuția porilor după raze pentru proba calcinată 4 ore la 350 °C.

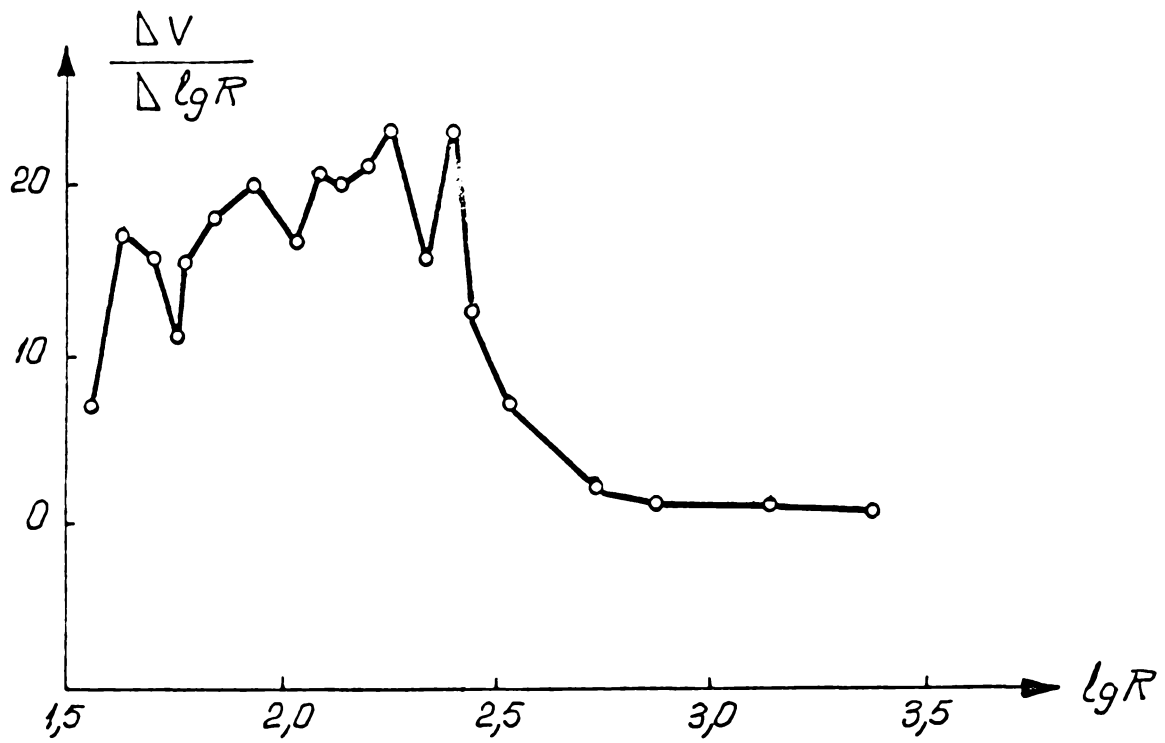


Fig.18. Distribuția porilor după rază pentru proba calcinată 4 ore la 400 °C.

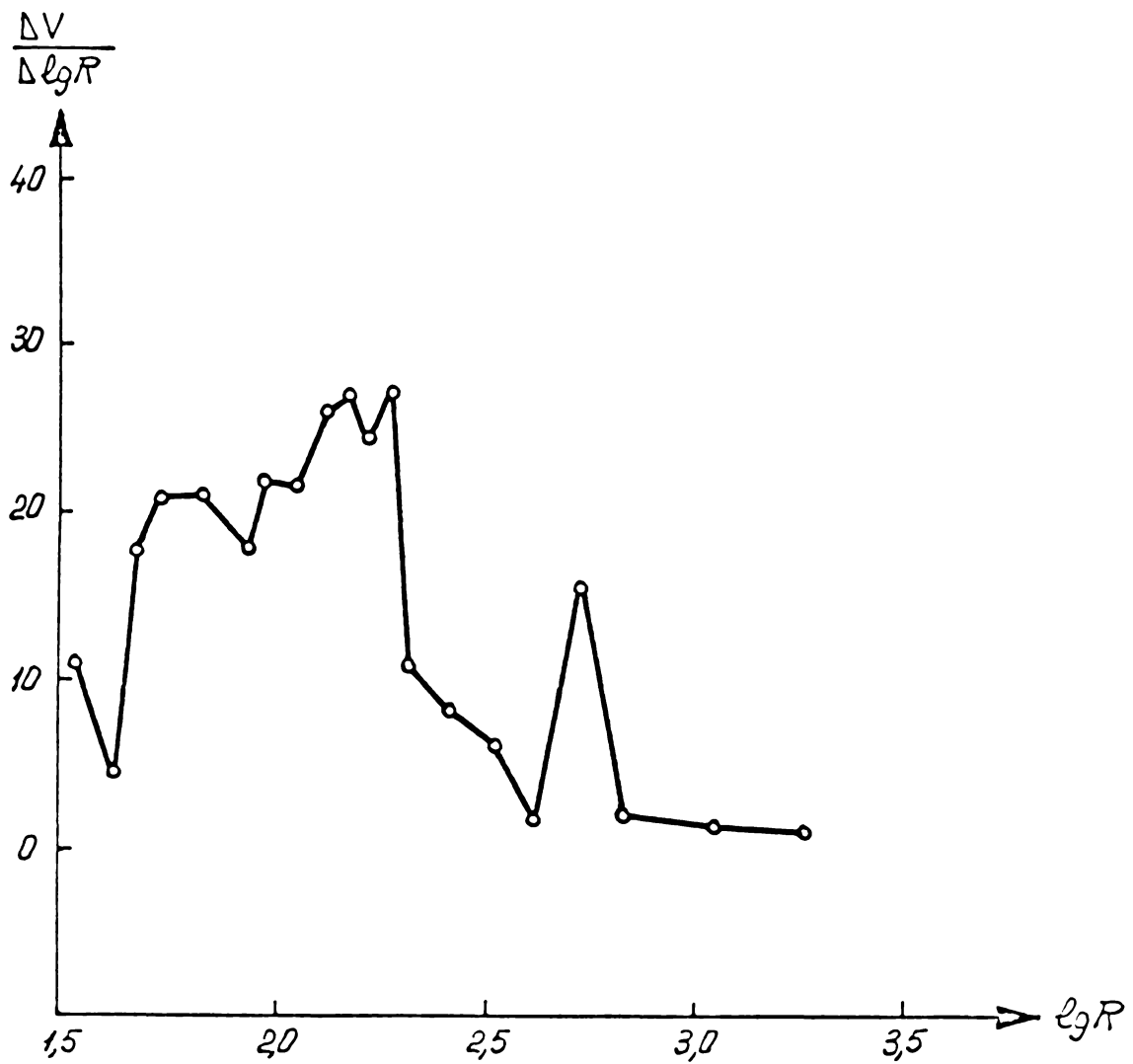


Fig.19. Distribuția porilor după rază pentru proba calcinată 4 ore la 450 °C.

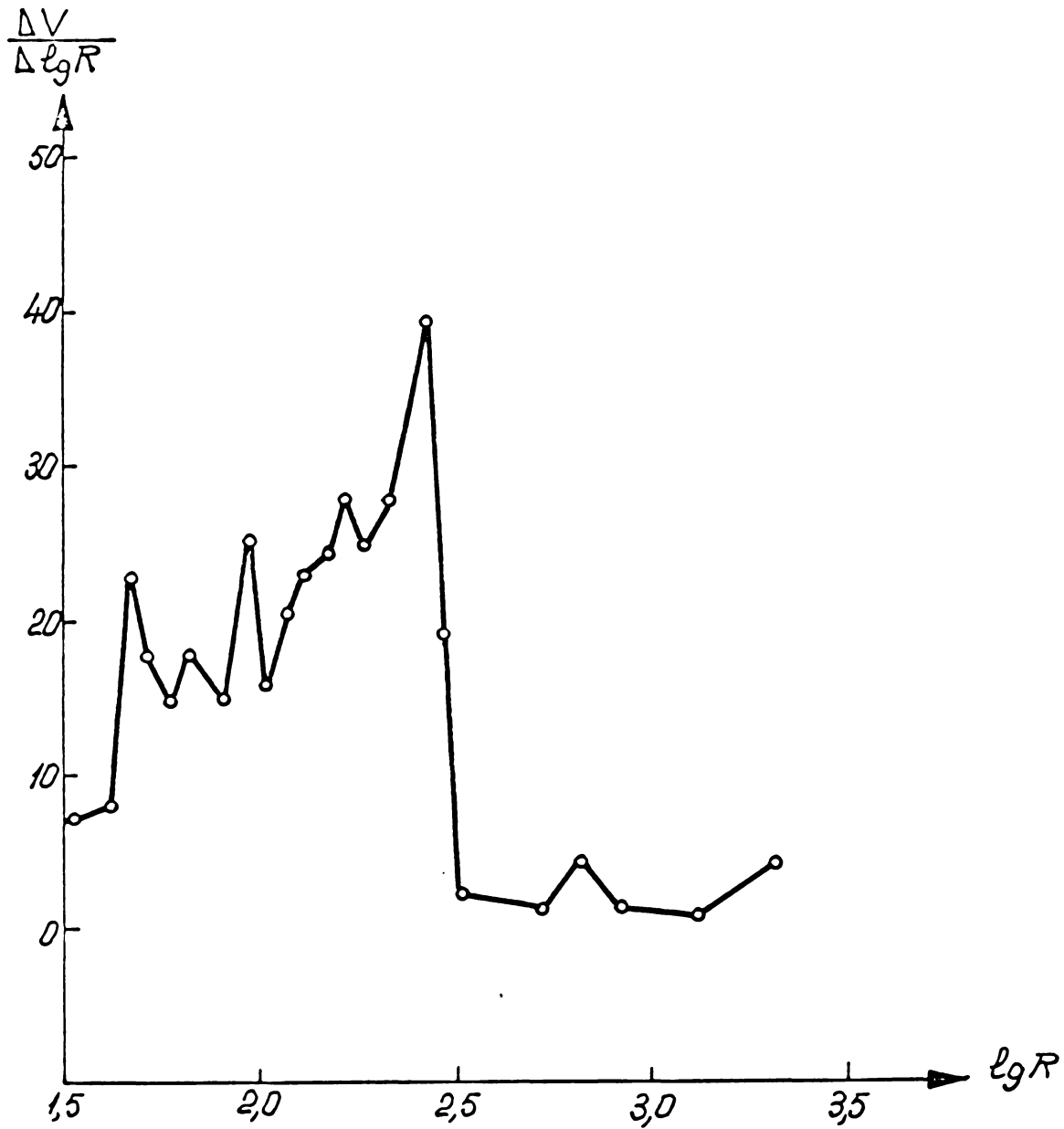


Fig.20. Distribuția porilor după rază pentru proba calcinată 4 ore la 500 °C.

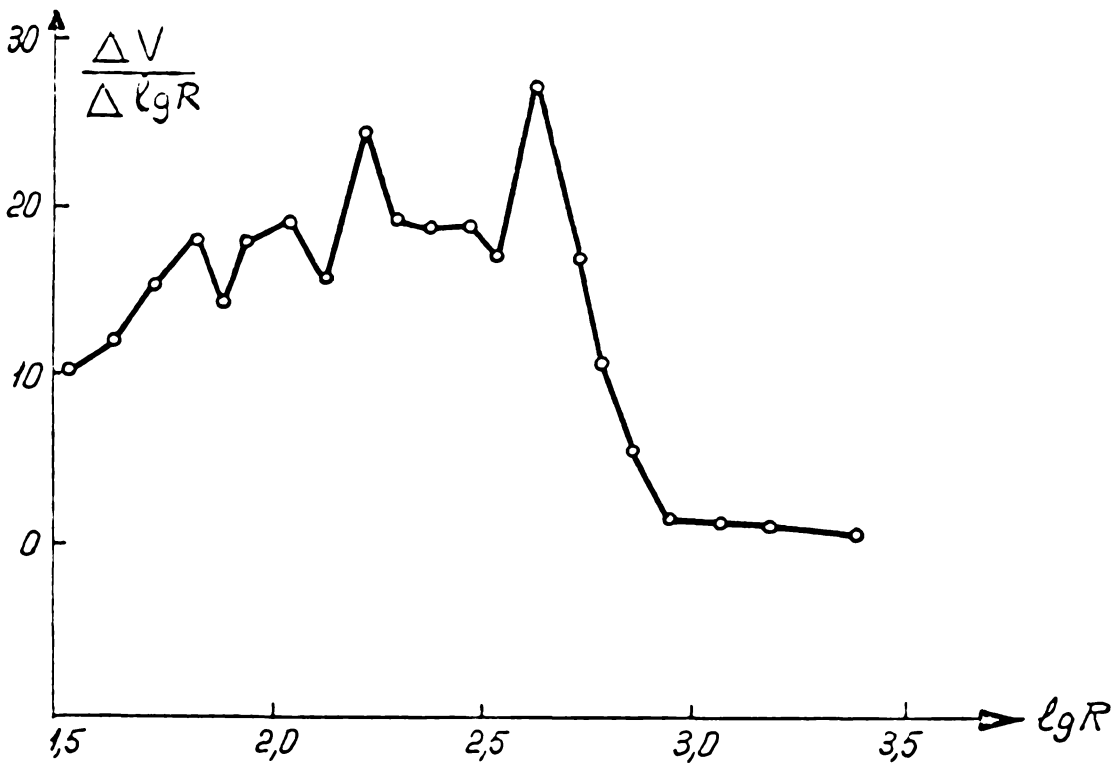


Fig.21. Distribuția porilor după rază pentru proba calcinată 4 ore la 600 °C.

$$\frac{\Delta V}{\Delta \lg R}$$

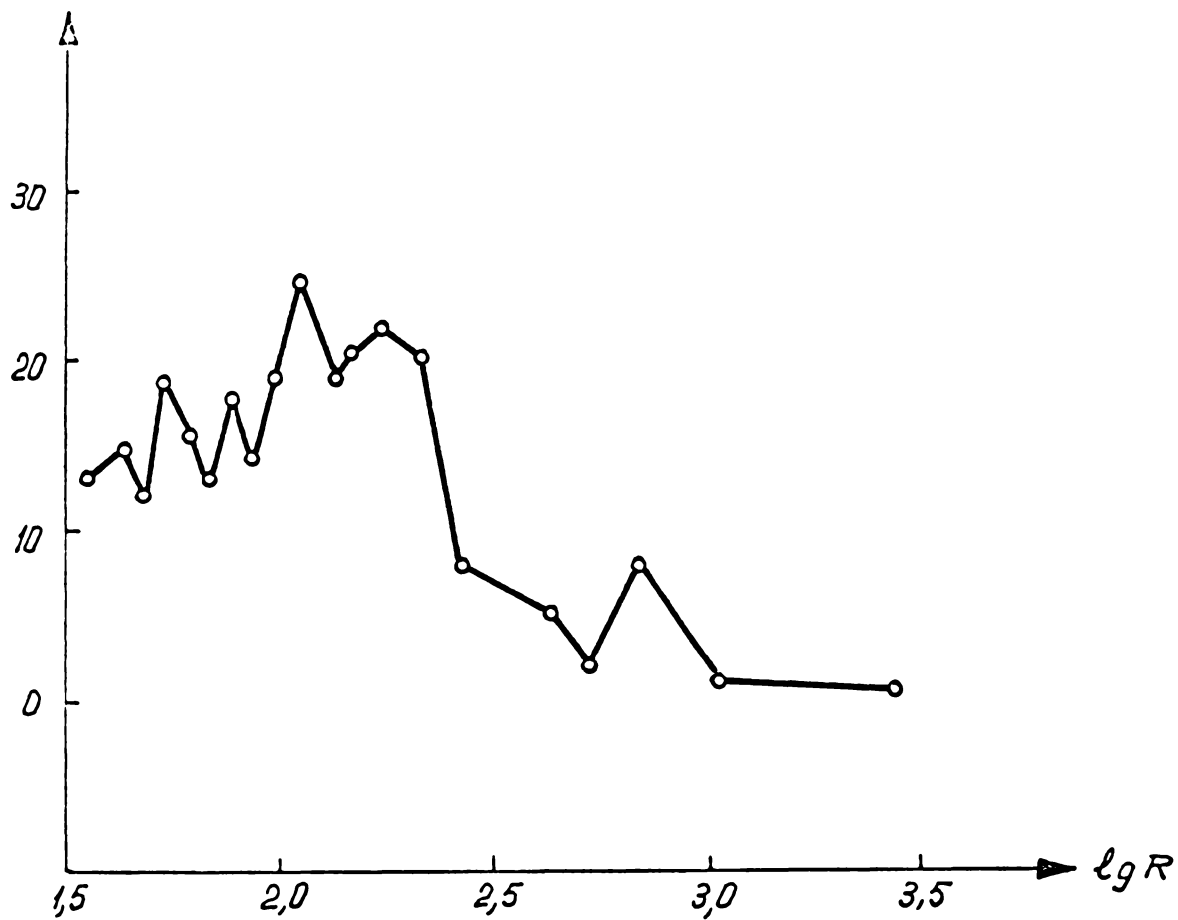


Fig.22. Distribuția porilor după rază pentru proba calcinată o oră la 500 °C.

$$\frac{\Delta V}{\Delta \lg R}$$

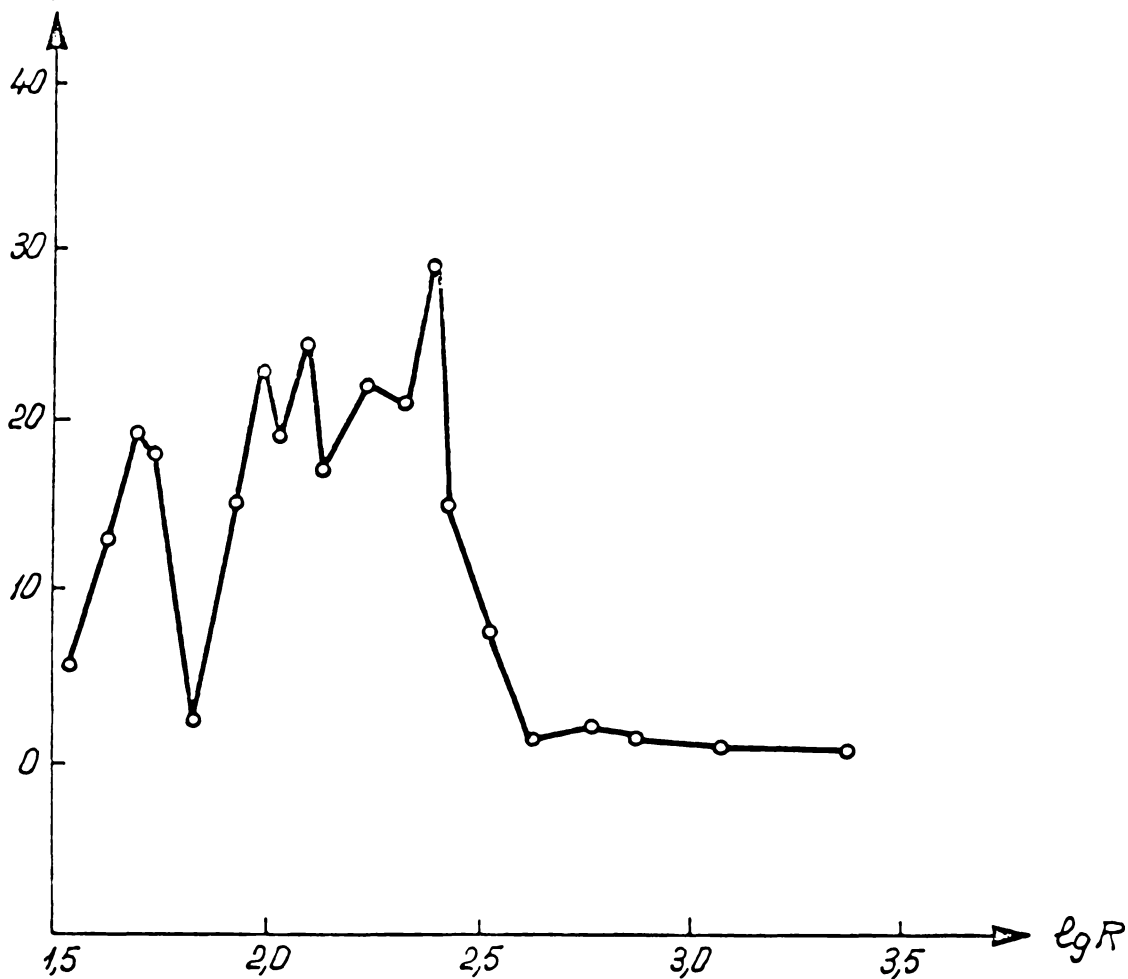


Fig.23. Distribuția porilor după rază pentru proba calcinată 2 ore la 500 °C.

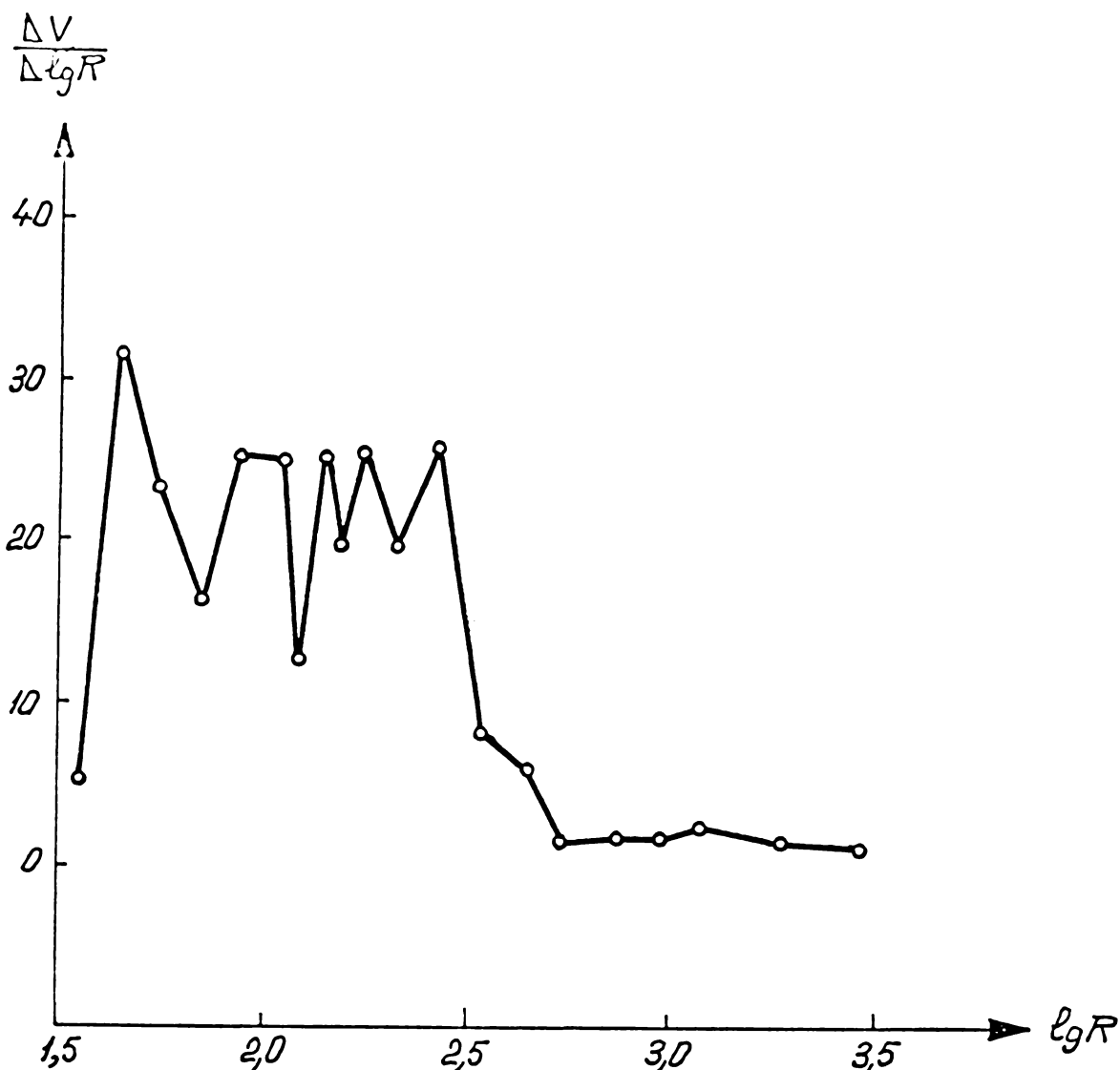


Fig. 24. Distribuția porilor după raze pentru proba calcinată 8 ore la 500 °C.

Influența timpului, respectiv a temperaturii de calcinare asupra ponderilor relative ale porilor după raze se prezintă în fig.25. Ponderea relativă a porilor de raze 37,5 - 200 Å scade pînă la 4 ore de calcinare, concomitent cu creșterea celei a porilor de raze 200 - 700 Å, ambele rămînînd constante între 4 și 8 ore (fig.25 a), pe cînd în cazul porilor de dimensiuni mari 700 - 75.000 Å, nu se modifică cu timpul de calcinare. Ponderea relativă a porilor de raze 37,5 - 200 Å scade continuu între 350 și 600 °C, concomitent cu creșterea ponderii volumului porilor de dimensiuni 200 - 700 Å (fig.25 b). Pe același interval de temperaturi, ponderea relativă a porilor cu raze 700 - 75.000 Å crește cu numai 3 %.

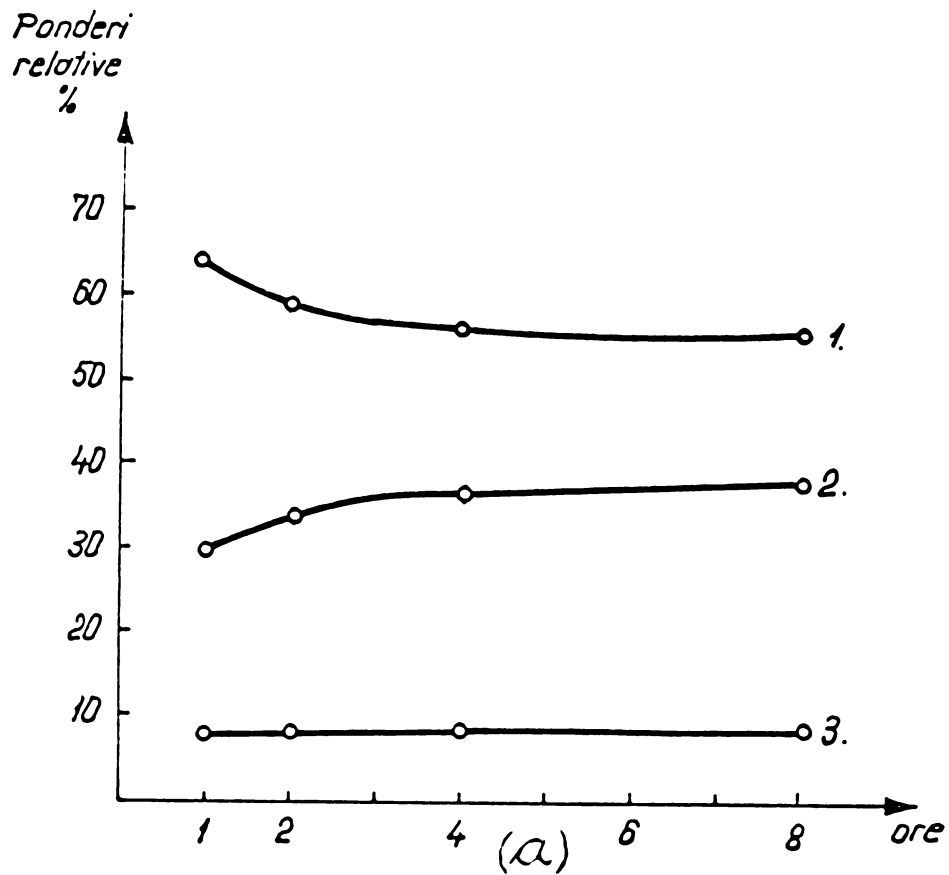
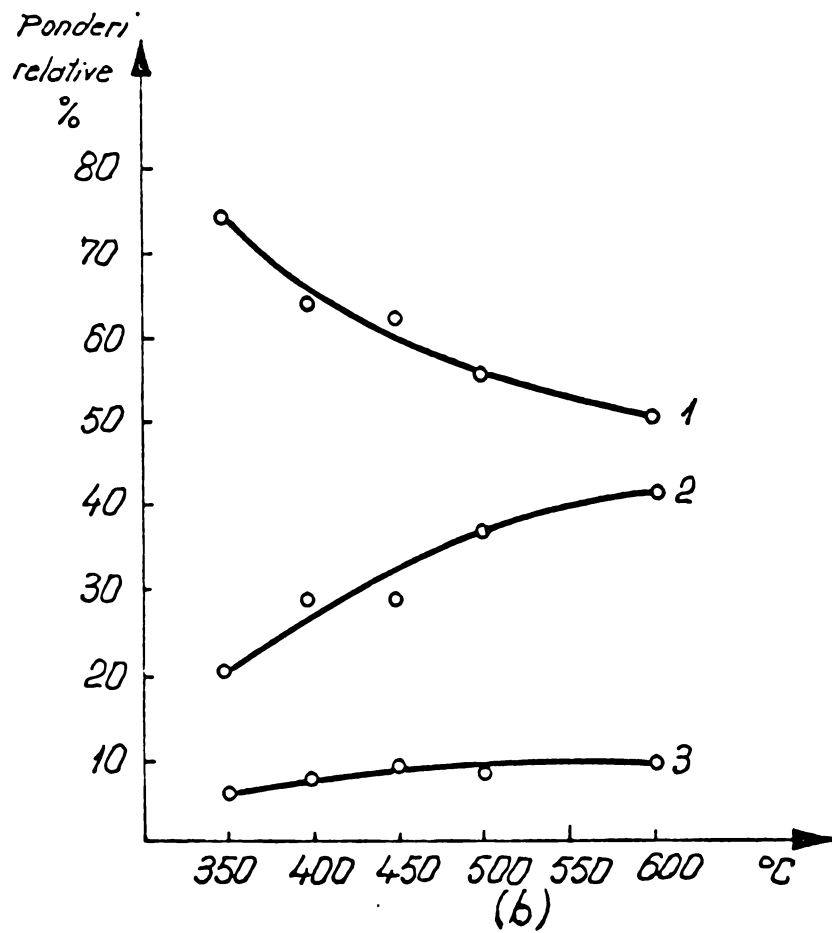
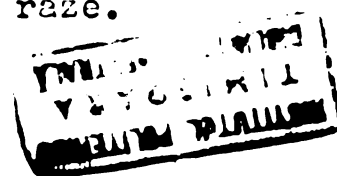


Fig.25. Influența timpului (a) și influența temperaturii de calcinare (b), asupra ponderilor relative ale porilor după raze.



2.5.4. Suprafața specifică.

Din măsurătorile de suprafață specifică, (anexa 4), se constată o diferențiere clară a probelor în funcție de tratamentul termic. Suprafața specifică crește continuu cu timpul de calcinare pentru temperaturile de 350 și 400 °C și scade cu timpul, pentru temperaturi de calcinare mai ridicate. Pentru aceeași durată de calcinare suprafața specifică crește până la 500 °C după care scade. Spre exemplu, suprafața maximă, 65 m²/g, se obține calcinând materialul o oră la 500 °C, iar cele mai mici valori ale suprafeței specifice, 33 și 32 m²/g, le au probele calcinate câte 4 ore la 350 °C și respectiv la 600 °C. Probele calcinate la 500 °C, 4 și 8 ore, au 55 și respectiv 40 m²/g.

2.5.5. Rezistența mecanică.

Din măsurătorile de rezistență mecanice la compresiune axială și la compresiune radială, nu se constată variații evidente ale acestora cu timpul de calcinare (tabelul 1 și anexa 5). Se constată totuși o scădere ușoară a acestora cu temperatura de calcinare (fig. 26).

Scăderea rezistenței mecanice cu temperatura de calcinare se datorește apariției tensiunilor interne, tensiuni cu atât mai mari, cu cât materialul supus tabletării este mai calcinat /51,83/. Asupra acestei probleme voi mai reveni într-un alt capitol.

Se remarcă totuși, că pe întreg domeniul de temperaturi studiat, rezistența mecanică are valori ridicate, indicând proprietăți bune de tabletare a materialului /3,51/.

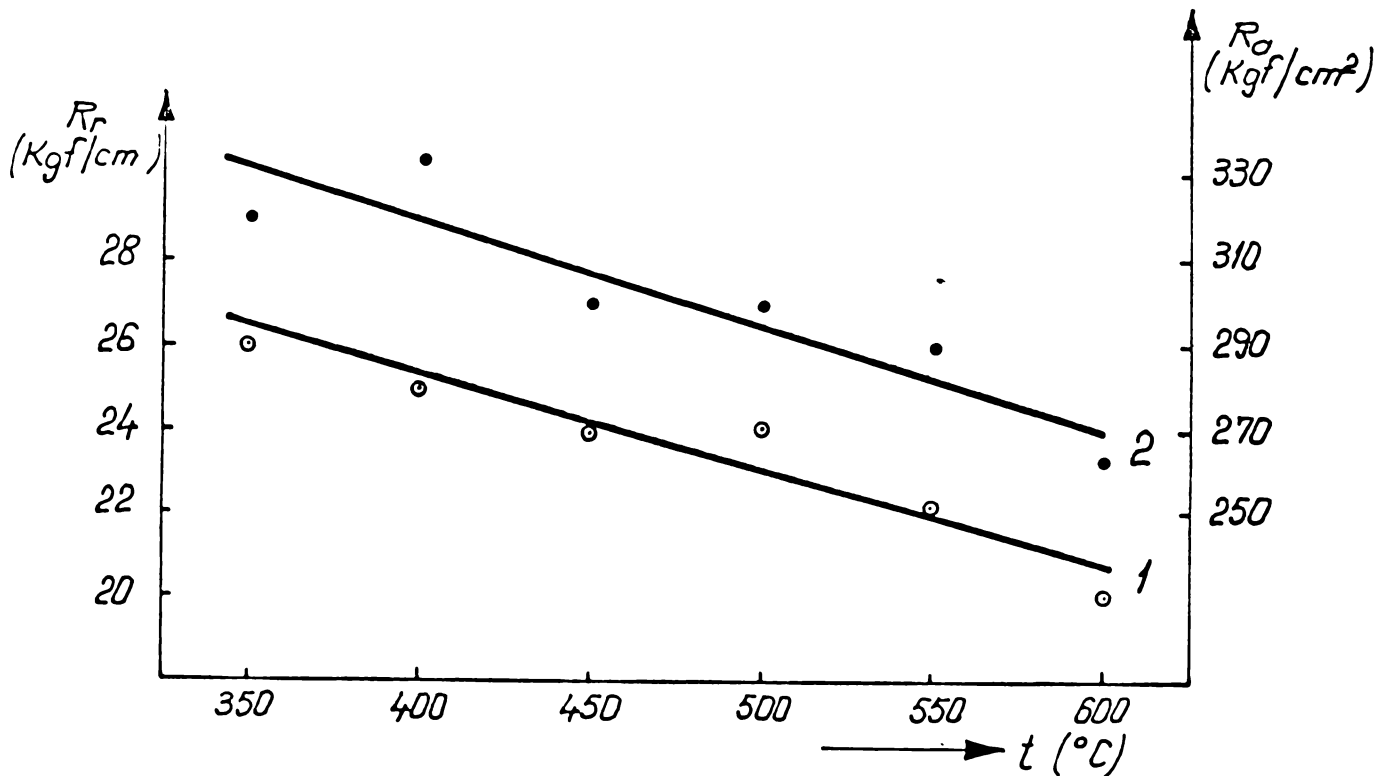


Fig.26. Variațiile rezistențelor mecanice ale tabletelor în funcție de temperatura de calcinare. 1 - rezistența mecanică la compresiune radială, Kgf/cm ; 2 - rezistența mecanică la compresiune axială, Kgf/cm^2 .

2.5.6. Analiza de fază calitativă.

S-au obținut difractogramele de raze X pentru probele calcinate la diferite temperaturi, la mai multe durate de calcinare.

Figura 27 reprezintă difractograma unui material calcinat sub 500°C , iar figura 28, pe aceea a unui material calcinat la temperaturile 500 , 550 și 600°C .

În imaginile de difracție obținute în scopul determinării evoluției dimensiunilor cristalitelor în funcție de timpul și de temperatura de calcinare, s-au identificat maximele fazelor cristaline $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pentru probele calcinate la $350 - 450^{\circ}\text{C}$ (fig. 27), și numai maximele fazei $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pentru probele calcinate la temperaturile 500 , 550 și 600°C (fig. 28).

În toate aceste imagini nu au apărut maximele caracte-

ristice fazei Cr_2O_3 . Acest fapt poate avea mai multe cauze și anume: formarea de soluții solide de oxid de fier și oxid de crom, intensitatea slabă a reflexelor compuşilor de crom în comparație cu acelea ale oxizilor de fier, sau existența cromului sub formă de hidroxid de crom amorf. În cazul materialului necalcinat, ultima ipoteză este mai probabilă, deoarece hidroxidul de crom precipitat este de obicei amorf și cristalizarea Cr_2O_3 are loc la 400°C /99/.

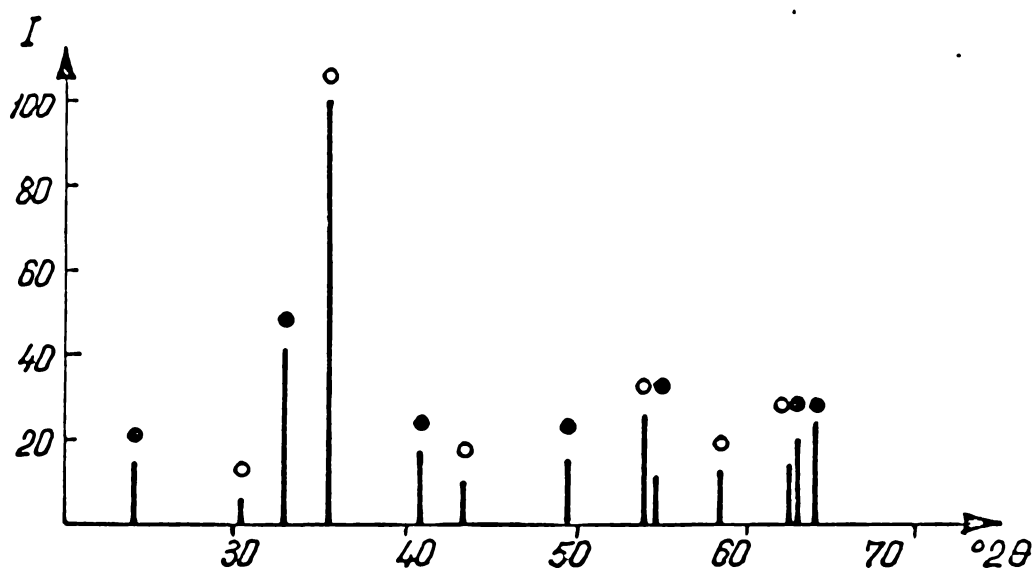


Fig.27. Reprezentarea schematică a difractogramelor de raze X pentru probele calcinate la temperaturile $350, 400$ și 450°C . • $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; ○ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

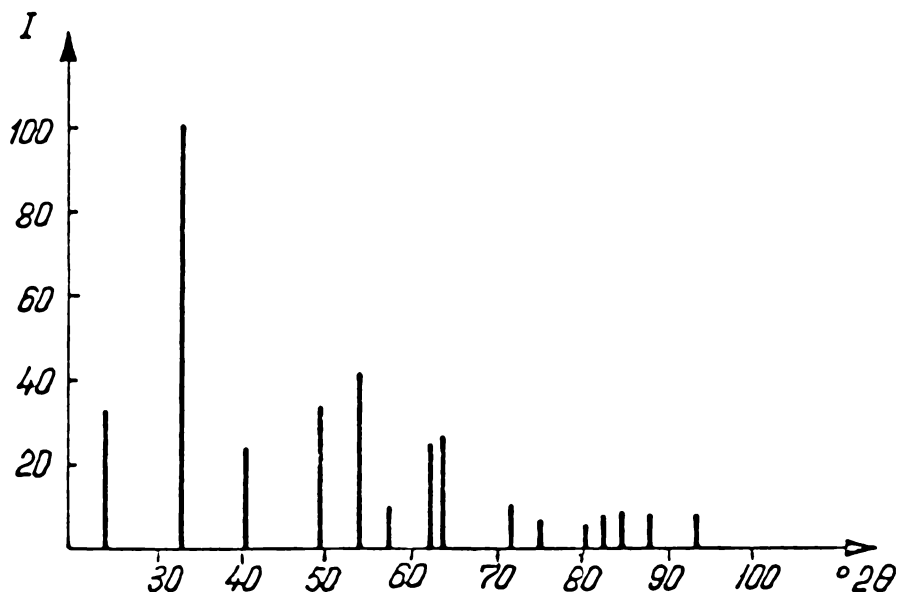


Fig.28. Reprezentarea schematică a difractogramelor de raze X pentru probele calcinate la temperaturile $500, 550$ și 600°C .

În cazul probelor calcinate la peste 400 °C, pot fi implicate celelalte cauze. Pentru elucidarea lipsei maximelor Cr_2O_3 din imaginile de difracție ale probelor calcinate, am ales probele calcinate la peste 500 °C, ale căror imagini de difracție conțin numai maximele fazei $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Structura hematitei ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) poate fi descrisă atât în sistemul hexagonal, cât și în cel romboedric, trecerea de la un sistem la altul putându-se face cu ușurință. În cazul de față am ales sistemul romboedric.

Structura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a fost studiată de mulți cercetători. În lucrarea pentru determinarea formei de echilibru a cristalelor de hematită, Bessieres și colab. /100/ raportează pentru parametrii de rețea valorile: $a_r = 5,420 \text{ \AA}$ și $\alpha = 55^\circ 17'$.

Folosind, de asemenea, sistemul romboedric pentru descrierea compusului, Shull și colab. au determinat parametrii celulei elementare și modul de umplere /101/. În cazul hematitei ionii de fier sînt distribuiți de-a lungul diagonalei celulei romboedrice (fig.29).

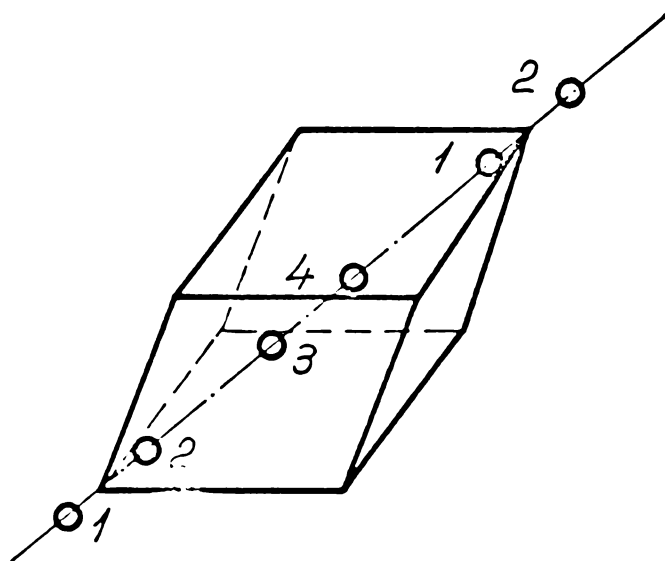


Fig.29. Distribuția spațială a ionilor de fier în celula romboedrică de hematită.
O - Fe^{+++} .

Pentru α - Fe_2O_3 pur, Mirkin / 102 / indică următoarele valori: $a_0 = 5,4243 \text{ \AA}$
 $\alpha = 55^\circ 17'$

Măsurarea parametrilor de rețea, pentru probe de catalizatori preparate foarte asemănător cu cele din această lucrare, a condus la următoarele valori / 103 /:

proba 1	$a_0 = 5,413_6 \text{ \AA}$	$\alpha = 55^\circ 18'$
proba 2	$a_0 = 5,413_1 \text{ \AA}$	$\alpha = 55^\circ 18'$
proba 3	$a_0 = 5,413_4 \text{ \AA}$	$\alpha = 55^\circ 18'$

Aceste trei probe au avut un conținut de Cr_2O_3 de 8 %.

Comparând valorile parametrilor rețelei pentru α - Fe_2O_3 pur cu parametrii celor 3 probe cu conținut de Cr_2O_3 , rezultă clar că constanta de rețea se micșorează, iar unghiul crește. Având în vedere și că în imaginile de difracție nu apar maximele oxidului de crom, putem trage concluzia că în catalizator, oxidul de crom formează soluție solidă cu oxizii de fier. De altfel, în sprijinul afirmațiilor de mai sus vine și faptul că cei doi compuși sînt izomorfi și că există o diferență mai mică de 15 % între raza ionului Fe^{3+} (0,64 \AA) și aceea a ionului Cr^{3+} (0,69 \AA). Ținînd seama și de proprietățile chimice, sînt îndeplinite toate condițiile pentru posibilitatea formării unei soluții solide.

Revenind la imaginile de difracție ale materialelor calcinate la 350, 400, 450, 500, 550 și 600 $^\circ\text{C}$ timp de 1, 2, 4, 6, și 8 ore, constatăm că faza α - Fe_2O_3 se identifică în toate probele, fiind însoțită de faza γ - Fe_2O_3 numai pînă la 450 $^\circ\text{C}$. Imaginile de difracție ale probelor calcinate la 500, 550 și 600 $^\circ\text{C}$ contin în exclusivitate maximele fazei α - Fe_2O_3 . Mărind temperatura de calcinare progresiv de la 350 la 500 $^\circ\text{C}$, pe imaginile de difracție se observă diminuarea continuă a fazei γ - Fe_2O_3 și sporirea fazei α - Fe_2O_3 .

La 500 °C maximele fazei γ -Fe₂O₃ dispar complet.

2.5.7. Dimensiunile medii ale cristalitelor.

Datorită faptului că faza α -Fe₂O₃ apare în toate probele calcinate, am urmărit numai evoluția dimensiunii medii a cristalitelor acestei faze. Modificarea dimensiunii medii în funcție de timpul de calcinare la diferite temperaturi (tabelul 1, anexa 6 și fig. 30 a - 30 e) evoluează asemănător pentru direcțiile cristalografice [110], [210], [220], [321], și [2 $\bar{1}\bar{1}$].

Se constată că la temperaturile de calcinare 350, 400, 450 și 500 °C, cristalitele fazei α -Fe₂O₃ nu cresc cu timpul de calcinare; la 600 °C ele cresc cu timpul de calcinare pînă la 4 ore și nu se mai modifică între 4 și 8 ore. Din datele prezentate rezultă că putem utiliza pentru fiecare din aceste temperaturi niște valori medii. Făcînd media valorilor obținute pentru mai multe durate de calcinare, pentru temperaturile 350, 400, 450 și 500 °C s-a trasat graficul din fig. 30 f.

Rezultă o creștere preferențială a cristalitelor cu temperatura de calcinare. Ele cresc mai puțin pe direcția [220] și cresc accentuat pe direcția [110], creșterile pe direcțiile [321], [2 $\bar{1}\bar{1}$], și [110] fiind asemănătoare între ele și plasîndu-se între acelea ale direcțiilor [220] și [210]. Această tendință de creștere preferențială după direcția [210] a fost remarcată și la formarea monocristalitelor de α -Fe₂O₃ pur la cristalizarea din faza gazoasă / 100, 104 /.

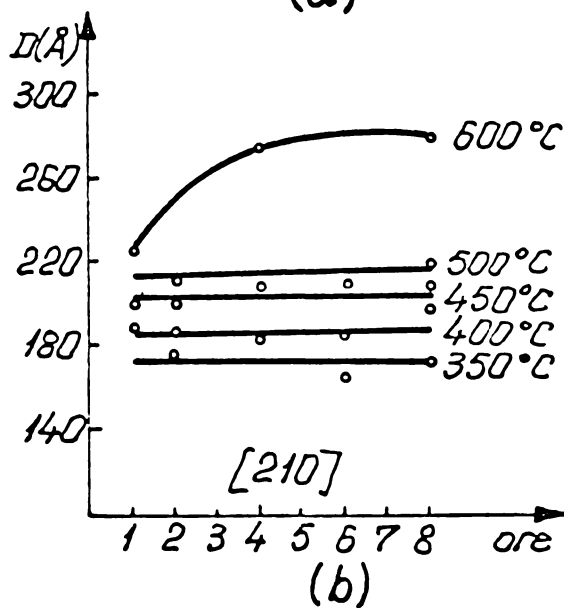
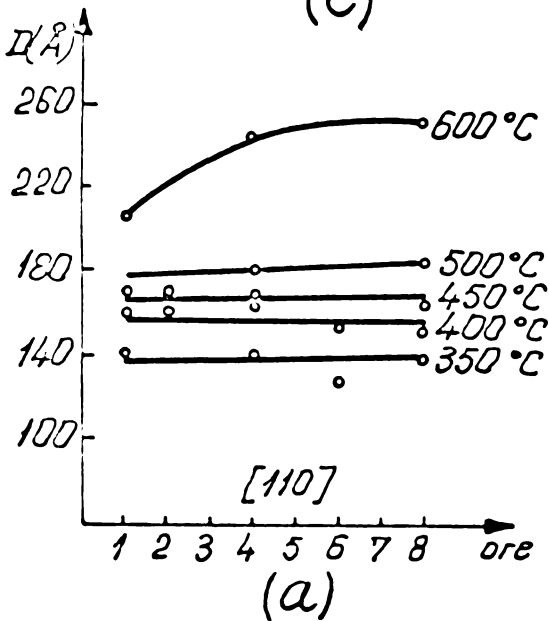
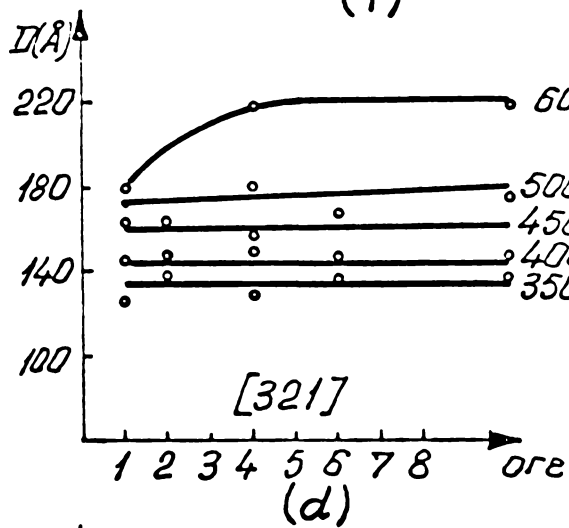
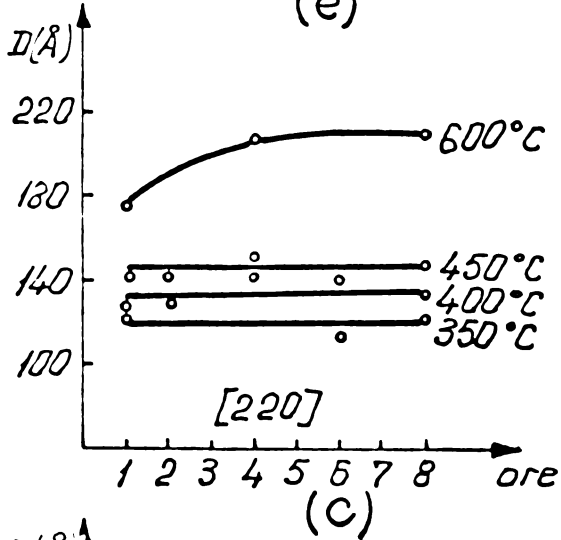
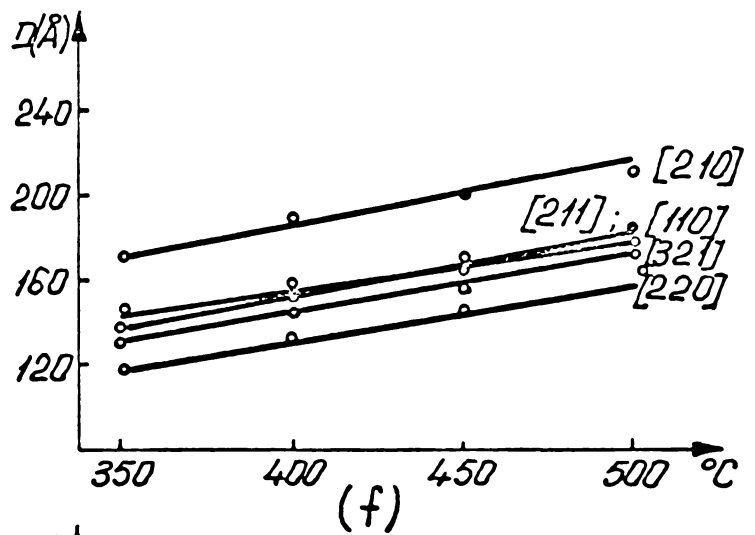
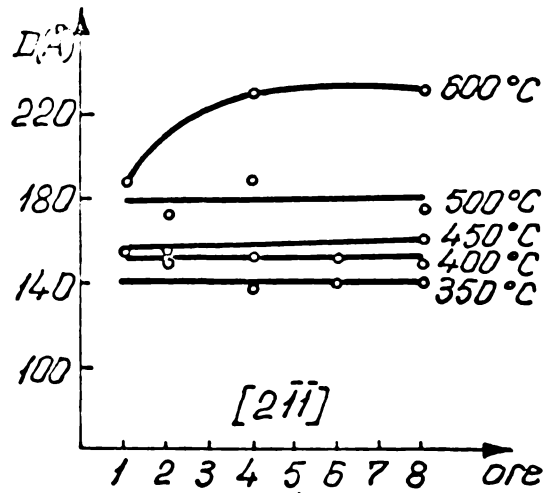


Fig.30. Modificarea dimensiunii medii a cristalitelor fazei $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ în funcție de timpul de calcinare pentru direcțiile cristalografice: (a) - $[110]$, (b) - $[210]$, (c) - $[220]$, (d) - $[321]$, (e) - $[2\bar{1}\bar{1}]$, și în funcție de temperatura de calcinare pentru aceleasi direcții cristalografice, (f).

2.5.8. Activitatea catalitică.

Dacă activitatea unui catalizator pentru o reacție specifică este definită drept cantitatea de produs transformată în unitatea de timp de unitatea de masă de catalizator, activitatea crește pe măsură ce suprafața specifică crește.

Totuși, frecvent, între activitate și suprafața specifică nu există o directă proporționalitate. Unul din motive este inaccesibilitatea interiorului datorită dimensiunilor mici ale porilor. O proporționalitate există atunci când se compară șarje ale aceluiași catalizator cu aceeași reacție / 7 /.

Avînd în vedere cele de mai sus și considerînd și celelalte proprietăți determinate în această lucrare, am selectat pentru testele de activitate acele probe care prezintă valori diferite ale acestor proprietăți și anume, probele 3, 16, 18, 20 și 28 (tabelul 1).

Pentru testele de activitate tabletele s-au sfărîmat și s-au sortat, alegîndu-se fracția de 0,5 - 0,8 mm pentru a elimina fenomenele de difuzie internă / 35 /. Volumul granulelor de catalizator a fost de 2 cm^3 și s-a diluat cu 3 cm^3 ceramică de aceeași granulație, pentru a uniformiza stratul catalitic din punct de vedere termic. Testele de activitate s-au efectuat la vitezele volumare, 2500 și 5000 h^{-1} , în domeniul de temperaturi $360 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$, la un raport volumar abur/gaz de 0,93 - 0,98/1.

În figurile 31 și 32 este redată dependența vitezei aparente de reacție de temperatura de lucru, pentru vitezele volumare 2500 și respectiv 5000 h^{-1} .

Analizînd figurile 31 și 32 rezultă că o diferențiere netă a probelor în ceea ce privește activitatea lor catalitică, se poate face numai la temperaturi mai mari de $380 \text{ }^\circ\text{C}$. Activitatea maximă o are proba 16; probele 3 și 28 au activitatea cea mai scăzută.

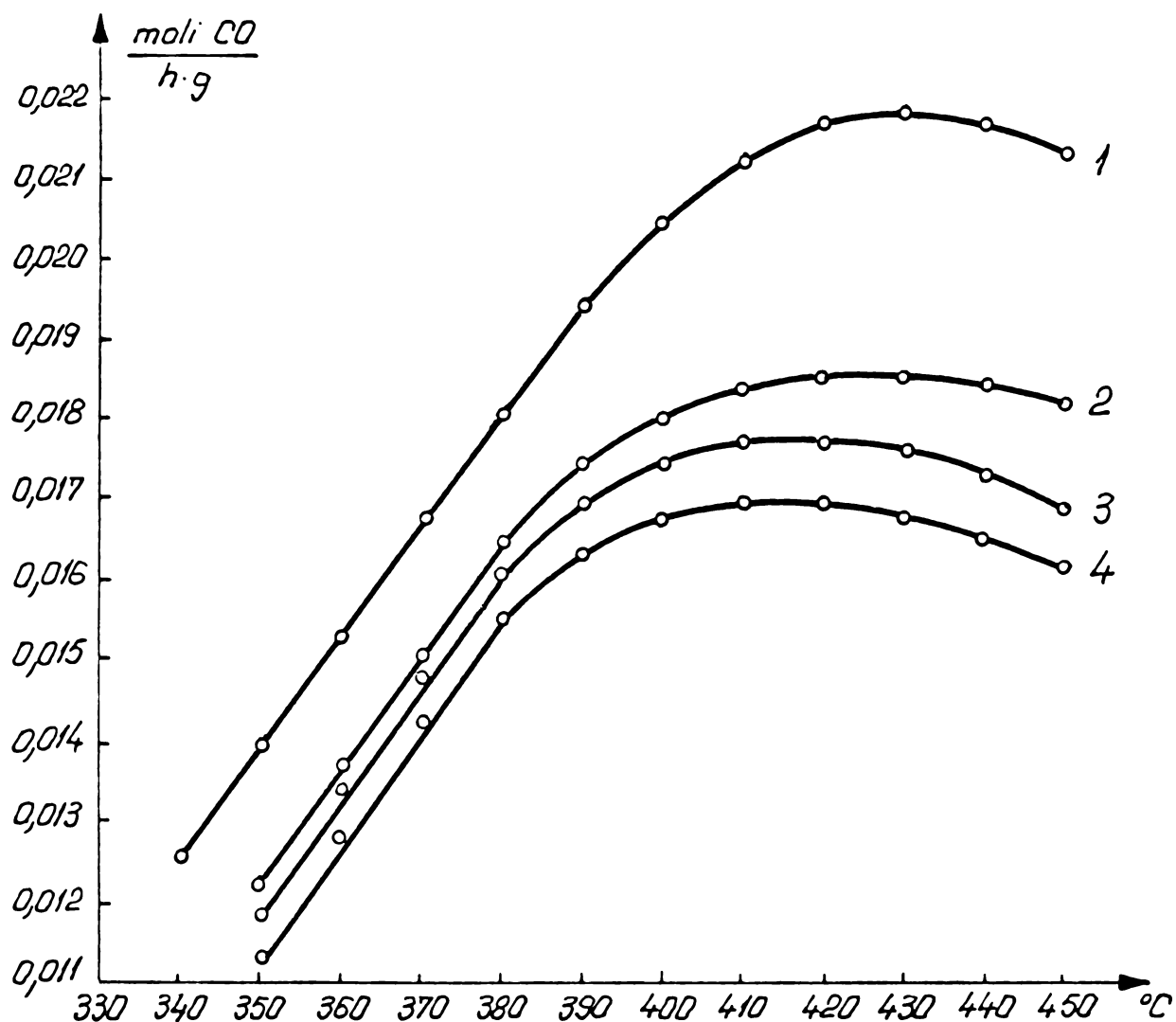


Fig.31. Dependența vitezei aparente de reacție de temperatura de lucru pentru viteza avolumetrică de 2500 h^{-1} . 1 - proba 16; 2 - probele 18, 20; 3 - proba 3; 4 - proba 28.

Se constată, pentru toate probele, o deplasare a maximumului de activitate de la 420 la $440 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$, atunci când viteza volumară crește de la 2500 la 5000 h^{-1} . Probele 18 și 20 se plasează, ca activitate, între proba cu cea mai mare activitate și probele cu cea mai mică activitate. Diferența relativă de activitate se păstrează la ambele viteze volumare.

După cum rezultă din datele de activitate catalitică, comportarea cea mai bună o prezintă proba 16, în concordanță cu faptul că această probă prezintă suprafața specifică cea mai mare ($65 \text{ m}^2/\text{g}$).

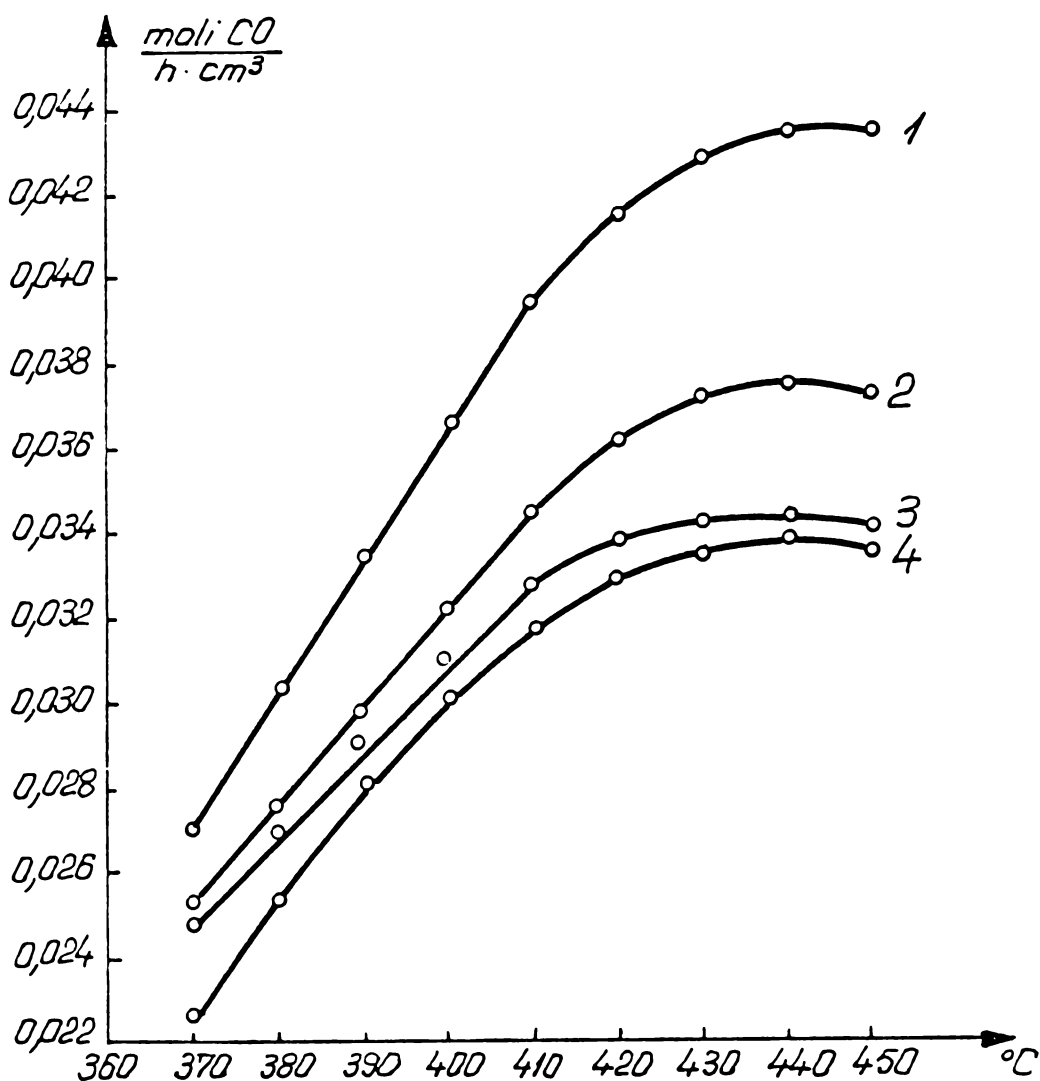


Fig. 32. Dependența vitezei aparente de reacție de temperatura de lucru pentru viteza volumetrică de 5000 h^{-1} . 1 - proba 16; 2 - probele 18, 20; 3 - proba 3; 4 - proba 28.

Din analiza dimensiunilor medii ale cristalitelor fazei $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se ajunge la constatarea că probele calcinate la 500°C , indiferent de timpul de calcinare (probele 16 - 20), au mărimea cristalitelor cuprinsă între 160 și 200 Å.

Urmărind datele prezentate în figurile 30, 31 și 32 se constată că probele ale căror dimensiuni de cristalite au valori în jur de 130 Å, au activitatea cea mai ridicată, fapt semnalat și în literatura de specialitate pentru acești catalizatori [60, 61]. Probele calcinate la temperaturile de 350 și 600°C (probele 3 și 28), care au cristalite de alte dimensiuni, precum și supra-

fete specifice mai mici, au și cea mai mică activitate.

Pentru alegerea unei variante optime de tratament termic al unui catalizator este necesară evaluarea tuturor caracteristicilor enumerate pînă în prezent.

Deoarece caracteristicile funcționale ale catalizatorilor sînt de cea mai mare importanță, în lucrarea de față stabilim regimul optim de calcinare în funcție de rezistența mecanică la compresiune și de activitatea catalitică. Catalizatorul obținut prin varianta optimă de regim de calcinare va fi definit prin toate celelalte caracteristici: volumul de pori, distribuția porilor după dimensiuni, suprafața specifică, densități, compoziție de fază și dimensiuni ale cristalitelor.

Constatînd că rezistența mecanică este bună pentru toate variantele de calcinare (fig. 26 și anexa 5), considerăm că sînt corespunzătoare condițiile de calcinare pentru probele 16, 18 și 20, varianta 16 apărînd ca variantă optimă, avînd activitatea catalitică cea mai mare.

2.6. Concluzii.

1. Influența temperaturii de calcinare:

- Cu excepția rezistenței mecanice, care scade puțin cu creșterea temperaturii, toate celelalte proprietăți se modifică accentuat cu creșterea temperaturii de calcinare.

- Pierderile la calcinare, densitățile aparente și reale și dimensiunile medii ale cristalitelor cresc accentuat cu creșterea temperaturii de calcinare.

- Pondere relativă a porilor de rază $37,5 - 200 \text{ \AA}$, scade pe măsură ce temperatura de calcinare crește, concomitent cu creșterea ponderii relative a porilor de raze $200 - 700 \text{ \AA}$.

- Suprafața specifică crește cu creșterea temperaturii, apoi scade, avînd valoarea maximă pentru $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Compoziția de fază evoluează, pe măsură ce temperatura de calcinare crește, de la faza γ - Fe_2O_3 , către faza α - Fe_2O_3 .

- Activitatea catalitică crește cu creșterea temperaturii de calcinare, avînd valoarea maximă pentru 500 °C, apoi scade.

2. Influența timpului de calcinare:

- Pierderile la calcinare și densitățile reale cresc accentuat cu creșterea timpului de calcinare, pînă la 4 ore, după care rămîn constante.

- Volumul de pori crește foarte puțin cu timpul de calcinare, pînă la 4 ore, apoi rămîne constant.

- Densitatea aparentă, rezistența mecanică și compoziția de fază nu se modifică cu creșterea timpului de calcinare.

- Dimensiunile cristalitelor cresc cu timpul numai pentru temperaturi mari de calcinare.

- Suprafața specifică și activitatea catalitică, pentru temperatura de calcinare de 500 °C, scade continuu pe măsură ce timpul de calcinare crește.

3. Regimul optim de calcinare.

- Activitatea catalitică este cu atît mai mare, cu cît este mai mare suprafața specifică.

- Probele calcinate o oră la 500 °C au cea mai bună activitate catalitică.

- Probele cu cea mai bună activitate catalitică au dimensiunile medii ale cristalitelor fazei α - Fe_2O_3 cuprinse între 160 și 200 Å.

- Condițiile optime de calcinare sînt acelea aplicate probei 16 și anume:

- timpul de calcinare : o oră;

- temperatura de calcinare : 500 °C

Capitolul 3.

INFLUENTA PRESIUNII DE TABLETARE ASUPRA
PROPRIETATILOR CATALIZATORULUI DE $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$
PENTRU CONVERSIA OXIDULUI DE CARBON.

Realizarea industrială a proceselor catalitice eterogene pune o serie de probleme dificile, dintre care cea mai importantă este aceea a cuplării reacției chimice cu fenomenele de transport de materie și de căldură. Această cuplare a cineticii chimice cu cea fizică a determinat studii din ce în ce mai numeroase în decursul ultimilor ani și constituie acum un capitol important al cercetărilor asupra posibilităților de extrapolare a proceselor de la faza de laborator la aceea de aplicare practică / 105 - 112 /.

În literatura de specialitate au fost publicate o serie de date referitoare la caracteristicile de porozitate ale unor catalizatori industriali corelate cu fluxurile de difuzie a gazelor prin porii catalizatorilor / 113 - 115 /. Aceste date pun în evidență posibilitatea elaborării unor modele structurale simple de pori, pe baza cărora să poată fi calculate fluxurile de difuzie ale gazelor în concordanță cu datele experimentale.

Nu există însă un model general valabil, pe baza căruia să poată fi explicate cantitativ toate fenomenele observate și datele înregistrate, și aceasta, atât datorită complexității structurii de pori a materialelor solide folosite drept catalizatori, cât și datorită caracterului relativ complex al mecanismului de difuzie.

Toate aceste variabile sînt atât de complex influența-

te de parametrii de regim, încât de multe ori se solicită determinarea coeficienților de difuzie în condiții apropiate de cele de reacție. Până acum însă, nu a fost elaborată o metodă dinamică suficient de sigură care să permită studiul acestor sisteme în condițiile de lucru. De aceea, în mod obișnuit se determină valorile coeficienților de difuzie în condiții obișnuite, prin metode clasice, urmînd ca aceste valori să stea la baza unor extrapolări ulterioare, realizate prin calcule matematice.

Este cunoscut faptul că majoritatea proceselor de cataliză eterogenă în care intervine difuzia ca etapă obligatorie sînt caracterizate printr-un mecanism de tranziție. În foarte multe cazuri, catalizatorii industriali se obțin prin presare, ceea ce determină apariția unor structuri de pori bi sau poli disperse, fapt ce ne face să presupunem că există o corelație strînsă între modificările în structura de pori a catalizatorilor (determinată de presiunea de tabletare), valoarea fluxului de difuzie și activitatea acestora în procesul catalitic.

Pe de altă parte, o serie de cercetători au studiat modul în care deformările induse prin diverse tehnici în materiale policristaline conduc la modificări în activitatea catalitică a acestor materiale în cazul unor procese catalitice specifice. Astfel, deformarea plastică a cuprului și a nichelului metalic au dus la creșterea activității acestor metale / 116 /, iar viteza de descompunere catalitică a apei oxigenate pe suprafața unor folii de platină s-a corelat evident cu prelucrarea prin deformare la rece a platinei / 117 /. Examinarea, cu ajutorul razelor X, a platinei prelucrate la rece a indicat o considerabilă lărgire a maximelor de difracție, însă autorii nu au încercat să explice această lărgire.

carbon la temperatură înaltă depinde accentuat de condițiile în care se efectuează tabletarea. Valoarea scăzută a rezistenței mecanice a tabletelor obținute industrial, este atribuită deformării puternice care are loc la aplicarea prin șoc a presiunii, ceea ce conduce la apariția tensiunilor în tabletele obținute.

Intr-o lucrare mai recentă / 83 /, se reia studiul sistematic al influenței condițiilor de tabletare asupra rezistenței mecanice a aceluiași catalizator și se atrage, din nou, atenția asupra apariției tensiunilor interne în tablete, mai ales în cazul presiunilor de tabletare mari.

În capitolul 2 al acestei lucrări, s-a examinat influența condițiilor de calcinare asupra proprietăților catalizatorului de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, pentru conversia oxidului de carbon și s-a stabilit regimul de calcinare optim.

În această parte a lucrării îmi propun să studiez influența presiunii de tabletare asupra proprietăților aceluiași catalizator și anume asupra activității catalitice, asupra structurii poroase și a caracteristicilor difuzionale, precum și asupra rezistenței mecanice a tabletelor obținute. Îmi propun să evaluez, de asemenea, tensiunile remanente induse la tabletare, măsurând deformațiile reziduale, asociate cu tensiunile respective.

Voi urmări modificarea activității catalitice, a coeficientului efectiv de difuzie, a proprietăților texturale, a rezistenței mecanice și a tensiunilor remanente, în funcție de presiunea de tabletare.

Voi corela apariția și creșterea tensiunilor remanente cu datele privind rezistența mecanică și structura poroasă a tabletelor de catalizator. Analizând toate aceste date, în final, voi stabili presiunea de tabletare optimă în cazul catalizatorului studiat. / 118, 119 /.

3.1. Tehnici experimentale utilizate.

Densitățile aparente ale tabletelor s-au calculat din datele obținute prin cântărire la balanța analitică și prin măsurarea dimensiunilor cu micrometrul. Determinarea densității reale, a suprafeței specifice, a distribuției porilor după dimensiuni, a rezistenței mecanice și a activității catalitice s-a făcut utilizând procedeele descrise în paragraful 2.1. din capitolul 2.

Tehnicile experimentale folosite la determinarea coeficienților efectivi de difuzie și a tensiunilor remanente n-au putut fi tratate separat de descrierea fenomenelor respective, astfel încât aceste tehnici vor fi tratate ulterior, în cadrul paragrafelor 3.4 și 3.6.

3.2. Descrierea materialului pentru studiu.

Materialul utilizat pentru studiul tabletării a fost preluat din fluxul tehnologic industrial și a fost obținut din sulfat feros, carbonat de amoniu și anhidridă cromică, prin precipitare, filtrare, spălare, malaxare, uscare și calcinare / 80 /.

- Compoziția chimică (în % greutate):

Fe_2O_3 : 81,50

Cr_2O_3 : 8,15

Grafit: 3,50

- Analiza termică.

Pierderea în greutate a materialului pe intervalul 20 - 300 °C, a fost de 10 %, contribuția grafitului fiind de 3,5 %.

Curbele TG, DTA și DTG sînt cele ilustrate în fig. 6 și indică 2 efecte endoterme la 110 și respectiv la 300 °C și un efect exoterm la 680 °C, datorat arderii grafitului.

- Suprafața specifică: 50 m²/g.

- Densitatea reală: $4,35 \text{ g/cm}^3$.

- Analiza de fază calitativă.

Difractograma obținută de la materialul pentru studiul tabletării a conținut numai maximele fazei cristaline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (fig. 28).

3.3. Pregătirea probelor.

- Pregătirea probelor pentru determinarea coeficienților efectivi de difuzie.

Pentru tabletare s-au utilizat o presă hidraulică de laborator de 20 tf și dispozitivul descris în fig. 8.

S-au obținut tablete pentru 10 presiuni de tabletare diferite (între 0,8 și 9 Kbari). La fiecare presiune de tabletare au fost obținute trei grupe de probe de grosimi diferite, cîntărind 0,4 ; 0,7 și 1,0 g. La obținerea fiecărei tablete, presiunea a fost menținută cîte 2 minute. Creșterea și relaxarea presiunii s-au efectuat treptat. S-au obținut tablete cilindrice cu diametrul de 10 mm. Pentru catalizatorul obținut la presiunea de 3,8 kbari, au fost pregătite suplimentar trei probe avînd polizate fețele paralele plane ale tabletelor, pentru îndepărtarea luciului superficial format prin tabletare (notate 3,8 a).

- Pregătirea probelor pentru efectuarea testelor de activitate catalitică.

S-au obținut tablete cilindrice în mod similar cu cele pentru determinarea coeficienților efectivi de difuzie, cu deosebirea că diametrul tabletelor a fost de 13 mm și masa 1 gram. Pentru efectuarea testelor de activitate a catalizatorilor tablete s-au obținut la diferite presiuni, s-au folosit cîte 25 cm^3 de granule cu diametrul de 1,25 - 2,00 mm, obținute din tablete prin sfărîmarea și sortare. Acest volum de granule a fost diluat cu 130 cm^3 cera-

mică de aceeași granulație.

În vederea stabilirii diferențelor de activitate pentru diferitele zone ale tabletelor obținute la o anumită presiune de tabletare și pentru urmărirea influenței peliculei lucioase formate pe suprafața externă a tabletelor, s-au pregătit din catalizatorul tabletat la 3,8 Kbari (diametrul tabletelor a fost de 10 mm și greutatea 2 grame), trei probe care să conțină fracții diferite din suprafața externă lucioasă a tabletelor. Cele trei probe au fost obținute astfel:

- proba I (interior): s-a îndepărtat prin polizare exteriorul tabletelor pe o adâncime de 1 mm, astfel încât s-au obținut tablete cu toate dimensiunile micșorate cu 1 mm;

- proba M (medie): tablete din catalizatorul tabletat la 3,8 Kbari, neprelucrate;

- proba E (exterior): s-a îndepărtat interiorul tabletelor, astfel încât s-au obținut inele Raschig cu grosimea peretelui de 1 mm.

Pentru testele de activitate, toate cele 3 probe (I, M și E) s-au mărunțit la granulația de 1,25 - 2,00 mm. 25 cm³ de granule s-au amestecat cu 130 cm³ ceramică de aceeași granulație.

- Pregătirea probelor pentru determinarea tensiunilor remanente.

S-au obținut tablete cilindrice cu diametrul de 13 mm și masa de 0,5 grame pentru 14 presiuni de tabletare diferite, în intervalul 1 - 14 Kbari, în mod similar cu obținerea tabletelor pentru determinarea coeficienților de difuzie și pentru testul de activitate catalitică.

3.4. Determinarea coeficienților efectivi de difuzie.

Coeficienții efectivi de difuzie au fost determinați cu aparatul din fig. 33, pe instalația redată schematic în fig. 34.

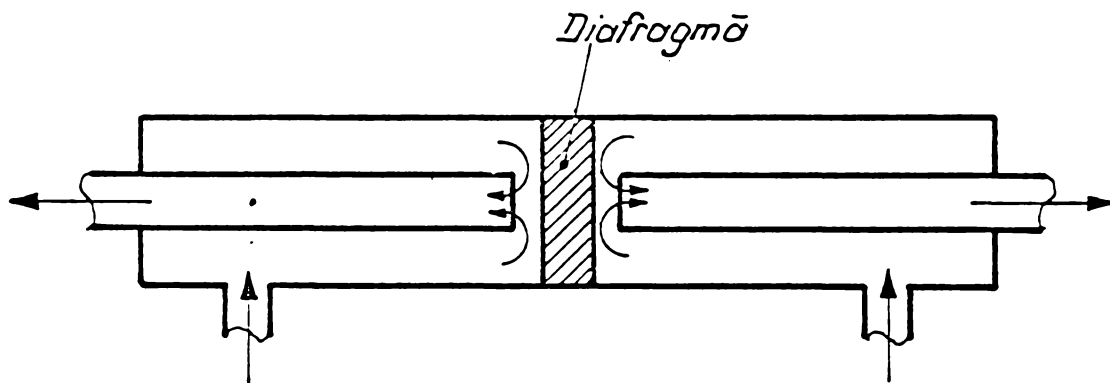


Fig.33. Schema aparatului pentru determinarea coeficienților defectivi de difuzie.

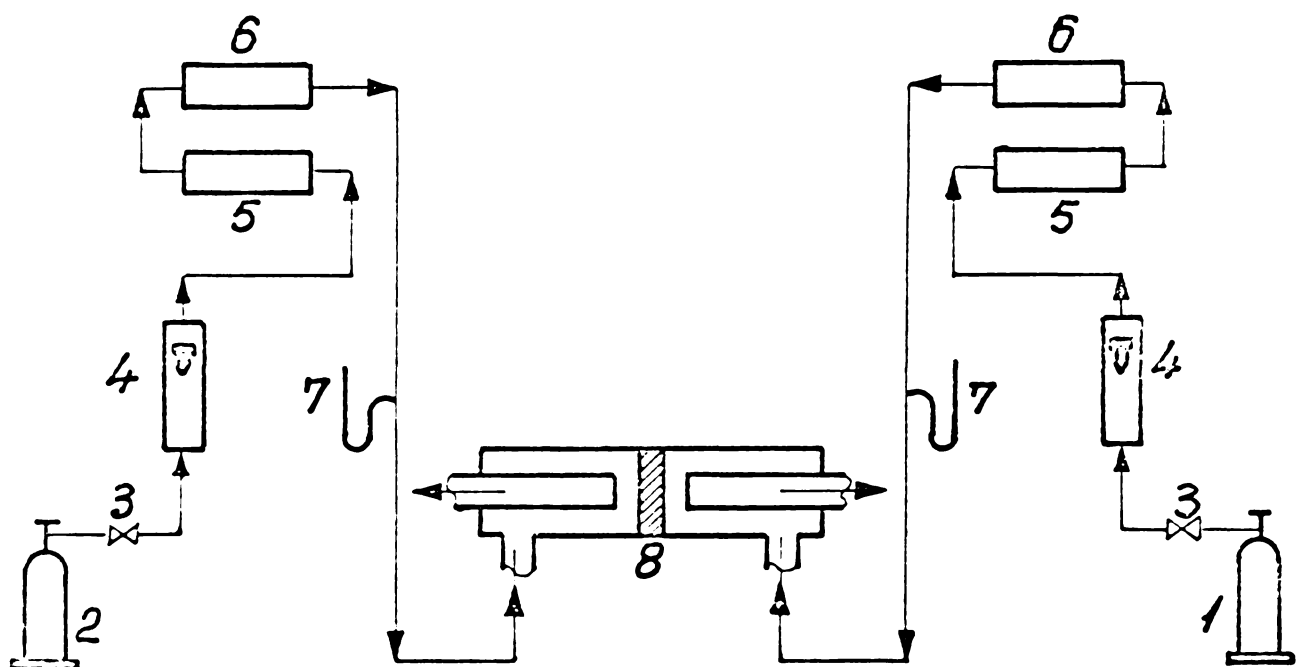


Fig.34. Schema instalației pentru determinarea coeficienților efectivi de difuzie. 1 - butelie de azot; 2 - butelie de hidrogen; 3 - ventile cu sc; 4 - rotometre; 5 - vase de uscare cu silicagel; 6 - vase de uscare cu site moleculare; 7 - manometre; 8 - aparat pentru determinarea coeficienților de difuzie.

Instalația a fost realizată pe baza metodei de studiu al difuziei în regim staționar / 120 - 122 /.

Principiul metodei constă în introducerea catalizatorului sub formă de placă plană în aparat; această placă are rolul unei diafragme care împarte vasul în două părți. Fiecare dintre cele 2 părți ale vasului constituie o cameră independentă în care poate circula un gaz de o anumită compoziție. Presiunile în ambele camere se mențin întotdeauna egale și, prin urmare, schimbul de substanțe între camere se poate produce numai datorită difuziei gazelor prin diafragmă. Instalația realizată permite studiul difuziei gazelor prin tablete poroase cu diametrul de 10 mm și grosimi între 2 și 8 mm. Aparatul funcționează în condiții izoterme, la temperatura ambiantă.

Pentru efectuarea determinărilor s-a ales sistemul binar $H_2 - N_2$. În literatura de specialitate sînt publicate multe date referitoare la caracteristicile de difuzie ale acestor gaze în medii poroase / 123 - 125 / și se poate considera, fără a face erori mari, că, în condiții obișnuite (20 °C , 1 at), abaterea lor de la comportarea ideală este nesemnificativă.

Pentru a efectua determinările coeficienților efectivi de difuzie s-au testat, pentru fiecare probă de catalizator, cîte trei tablete de grosimi diferite, care au fost montate pe rînd ca diafragmă în aparatul de difuzie.

Condițiile de efectuare a determinărilor au respectat principiul de utilizare a instalației și anume:

- menținerea unor presiuni egale în cele două circuite, cel al hidrogenului și cel al azotului, pe toată durata unei determinări;

- menținerea constantă a debitelor celor două gaze.

Azotul și hidrogenul din buteliile (1) și (2) (fig.34), se dozează cu ajutorul ventilelor cu ac (3), prin rotanetrele (4), sînt uscate în vasele cu silicagel (5) și cu site moleculare (6), apoi sînt introduse în aparatul pentru determinarea coe-

ficienților de difuzie (8).

Presiunea pe cele două fluxuri este măsurată cu manometrele (7).

Valoarea coeficientului efectiv de difuzie a fost calculată utilizând relația / 122 /:

$$D_{\text{ef}} = \frac{m \cdot d}{(c - c_0) S}, \quad [\text{cm}^2/\text{s}],$$

în care, m , reprezintă cantitatea de hidrogen difuzat în unitatea de timp (moli/s), d , grosimea tabletei (cm), c , și c_0 , concentrațiile hidrogenului la cele două fețe ale tabletei (moli/cm³), iar S , suprafața tabletei expusă gazelor (cm²).

Analiza gazelor s-a efectuat cu un cromatograf "Cromatron 18.3", prevăzut cu programare de temperatură, avînd o coloană de 1 m, umplută cu silicagel cu granulația 40 - 60 mesh, și folosind argonul ca gaz purtător.

3.5. Efectuarea testelor de activitate catalitică.

Pentru determinarea diferențelor de activitate pentru probele tabletate la diferite presiuni, testele s-au făcut în domeniul de temperaturi 330 - 450 °C, la o viteză volumară de 1200 h⁻¹ și la un raport volumetric abur/gaz = 0,93 - 0,98 / 1.

În vederea stabilirii diferențelor de activitate ale diferitelor zone ale tabletelor obținute la o anumită presiune de tabletare, presupunînd diferențe mici în activitatea celor trei probe, s-a lucrat la viteza volumară de 3000 h⁻¹, restul condițiilor și domeniul de temperatură fiind identice cu acelea de la testarea catalizatorilor obținuți la presiuni de tabletare diferite.

3.6. Determinarea tensiunilor remanente induse prin tabletare.

Efectul presiunii asupra parametrilor de rețea ai Cr_2O_3 și ai $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s-a măsurat încă din 1966 / 126 /. Pentru $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ măsurătorile s-au efectuat pînă la 230 Kbari, iar pentru Cr_2O_3 , pînă la 300 Kbari. Ambii compuși au structura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ iar rezultatele au fost comparate cu datele obținute anterior pentru corindon / 127 /. Pentru obținerea datelor experimentale s-a utilizat tehnica de raze X la presiune înaltă. În figura 35 este reprezentată variația raportului V/V_0 în funcție de presiune pentru $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 și pentru $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / 126 /. Prin V , s-a notat volumul celulei elementare la presiunea P , iar prin V_0 , volumul celulei elementare la presiune atmosferică.

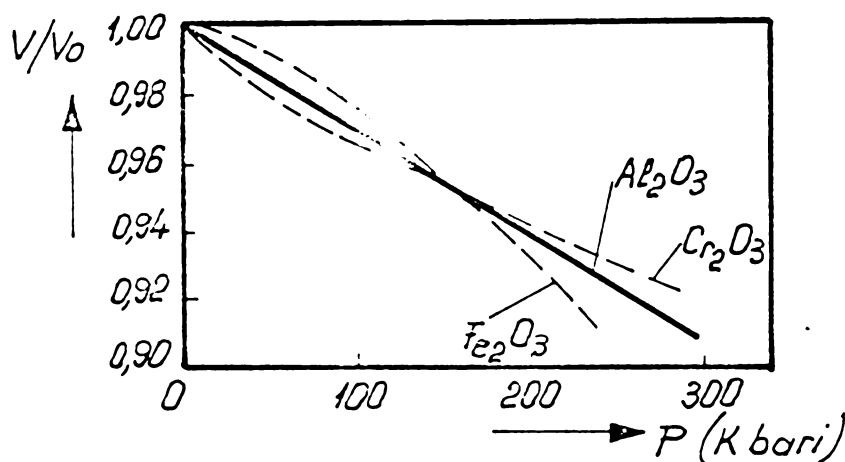


Fig.35. Variația raportului V/V_0 în funcție de presiune pentru $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 și pentru $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

În timpul acestor studii nu s-au observat tranziții polimorfe la nici-unul din cei trei oxizi.

Tabelul 2, / 126 /, cuprinde variația parametrilor de rețea ai $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, precum și variația raportului V/V_0 , în funcție de presiunea aplicată, pentru indexurile în sistemele

romboedric și hexagonal.

TABELUL Nr. 2.

V/V_0	a_R	α	a_H	c_H	P Kbari
1,000	5,427	55,27	5,035	13,749	0
0,990	5,409	55,26	5,017	13,705	48
0,980	5,392	55,24	5,000	13,661	79
0,970	5,374	55,22	4,982	13,617	106
0,960	5,356	55,20	4,964	13,574	130
0,950	5,338	55,18	4,946	13,530	154
0,940	5,320	55,17	4,928	13,487	176
0,930	5,302	55,15	4,910	13,444	198
0,920	5,284	55,14	4,893	13,400	220
0,915	5,275	55,13	4,884	13,375	230

Tehnica de raze X la presiune înaltă, utilizarea marcatorelor pentru a măsura presiunea și datele pentru marcatori, au fost descrise în multe articole / 128 - 149 /. În toate încercările descrise în această literatură / 126 - 149 /, nu s-au efectuat măsurători și după relaxarea presiunii.

Primele încercări făcute la Combinatul Chimic Craiova de autorul acestei lucrări au fost îndreptate spre studiul modificărilor structurale induse de presiuni înalte (20 - 100 Kbari), în materiale policristaline, chiar în timpul aplicării presiunii. În acest scop a fost realizat un aparat pentru studii cu raze X, pe principiul realizării presiunii cu ajutorul unui resort / 137, 138, 143, 149 /, după modelul descris de Jamieson și Lawson /129/.

Figura 36 arată schematic dispozitivul realizat,

utilizând o geometrie pentru presarea probei descrisă în fig.37

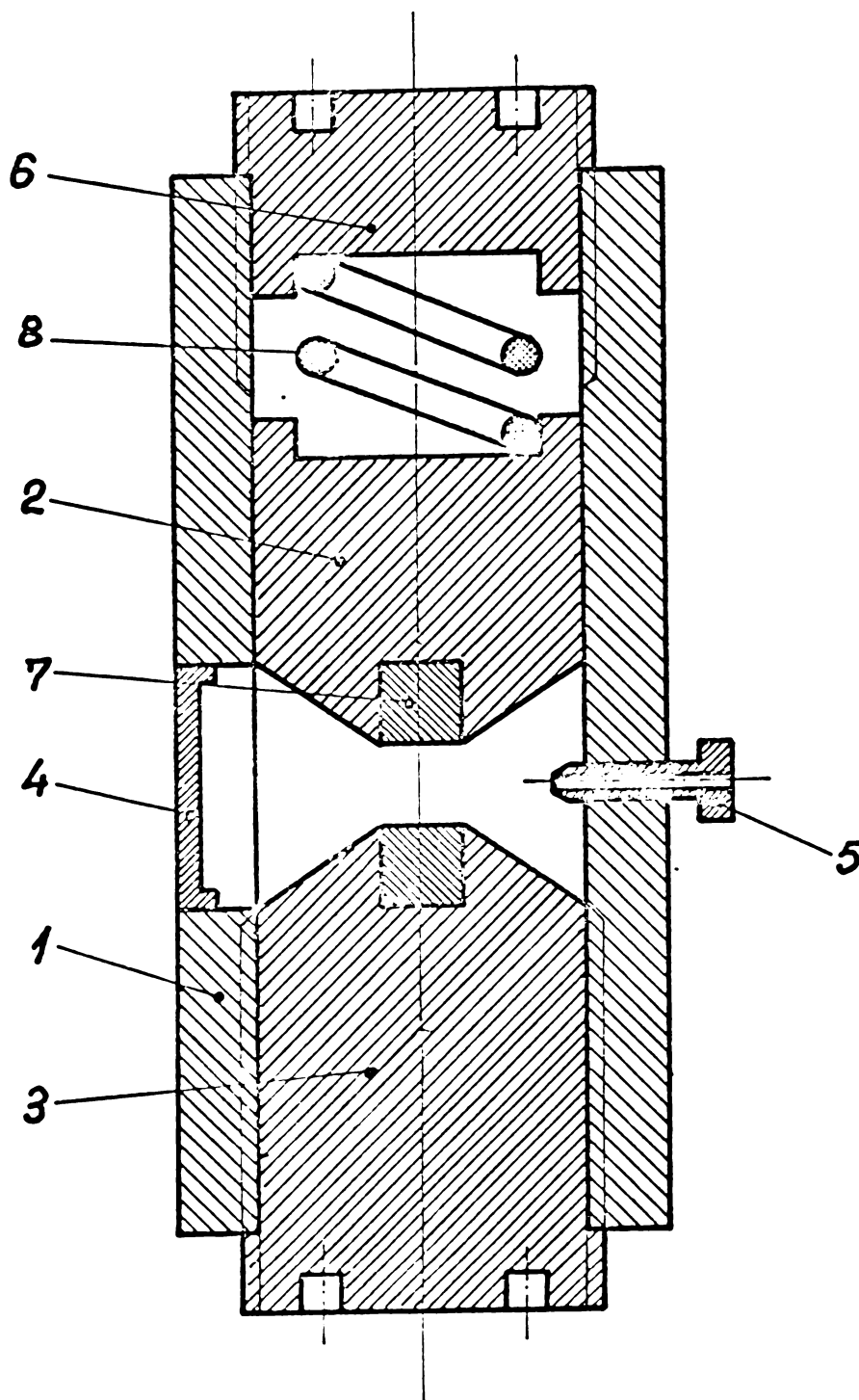


Fig.36. Dispozitiv pentru studiul cu raze X al transformărilor ce au loc la presiuni înalte în materiale policristaline. 1 - cilindru metalic; 2 - suport superior; 3 - suport inferior; 4 - suport film foto; 5 - colimator de raze X; 6 - corp de presare; 7 - pastile din carbură de wolfram; 8 - resort;

Cu acest dispozitiv s-a încercat obținerea unor imagini de difracție ale α - Fe_2O_3 în timpul aplicării presiunii. Rezultatele obținute nu au dat satisfacție, datorită imperfecțiunilor în construcția dispozitivului, deci și în construcția camerei de

raze X incluse în dispozitiv.

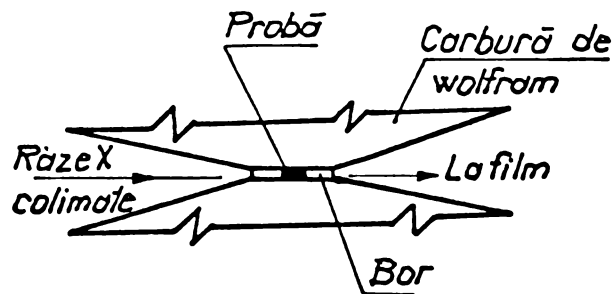


Fig.37. Geometrie pentru presarea probei, utilizând capsulă din bor amorf.

Avînd în vedere dificultățile foarte mari în realizarea unui echipament adecvat pentru studierea cu ajutorul razelor X a transformărilor induse de presiune, în timpul aplicării presiunii, în solidele cristaline, am abandonat acest mod de abordare a problemei și am reluat studiul, cu ajutorul razelor X, al modificărilor induse de presiune, după relaxarea presiunii. În acest caz, presarea materialului cristalin s-a efectuat cu un echipament separat, iar studiul materialului obținut după presare s-a făcut pe un echipament de raze X standard, fără aplicarea vreunei modificări. De asemenea, domeniul presiunilor de studiu s-a coborît la 0 - 14 Kbari, avînd în vedere că la formarea prin tabletare a catalizatorilor solizi, intervalul presiunilor aplicate, fie în studii de laborator, fie în producția industrială, nu depășește 15 Kbari.

Tensiunile remanente reprezintă un sistem de tensiuni care pot exista într-un corp atunci cînd acesta nu este sollicitat de nici o forță externă. Ele mai poartă numele de tensiuni

interne reziduale. Tensiunile remanente se nasc ori de câte ori un corp capătă deformații plastice neuniforme / 150 /.

Pentru înțelegerea fenomenului, să considerăm un cilindru laminat în astfel de condiții încît deformarea plastică să apară numai la suprafața acestuia. Materialul aflat la suprafața cilindrului este deformat plastic și tinde să se alungească, în timp ce zona centrală a cilindrului rămîne nemodificată.

Materialul din centrul cilindrului tinde să împiedice alungirea materialului de la suprafață, în timp ce materialul de la suprafață caută să întindă materialul din centru. Rezultatul constă în apariția unui spectru de tensiuni remanente în interiorul cilindrului, care constă din tensiuni de compresiune în zona suprafeței și din tensiuni remanente de întindere în centrul cilindrului.

În general, tensiunile remanente care sînt produse de către o deformare neomogenă vor fi de semn opus deformației plastice care a dat naștere tensiunilor reziduale. Astfel, în cazul unui cilindru laminat, materialul de la suprafață care a fost alungit prin laminare în direcție longitudinală, este supus unei stări de tensiune remanentă la compresiune atunci cînd se îndepărtează sarcina exterioară.

Sistemul de forțe produs de către tensiunile remanente trebuie să fie în echilibru static, adică forța totală ce acționează asupra unui plan oarecare din corp și momentul total trebuie să fie nule.

Cînd sistemul de forțe produs de către tensiunile remanente iese din echilibru, adică atunci cînd forța totală devine diferită de zero, influența acestui fenomen asupra proprietăților mecanice ale unui material se manifestă printr-o instabilitate dimensională accentuată. Prin instabilitate dimensională se înțelege modificarea dimensională care apare fără îndepărtarea

vreunei părți din materialul tensionat. Această modificare este urmarea deformării necesare pentru a menține echilibrul, atunci când distribuția tensiunilor remanente se schimbă datorită relaxării tensiunilor ce apar într-un anumit timp la temperatura normală. Acesta este și cazul distrugerii frecvente a tabletelor de catalizatori când prin tabletare s-au indus tensiuni remanente.

Tensiunile remanente trebuie considerate numai ca tensiuni elastice. Valoarea maximă pe care o poate atinge tensiunea remanentă este egală cu limita de elasticitate a materialului.

Este important să se facă deosebirea între macrotensiuni remanente și microtensiuni remanente. Macrotensiunile remanente variază continuu în tot volumul corpului și acționează asupra unor zone de dimensiuni mari în raport cu dimensiunile atomice. Microtensiunile acționează asupra unor zone având dimensiunea de ordinul de mărime al câtorva celule, deși efectul lor se poate extinde chiar pe mai mult de un cristalit. Din cauza proprietăților elastice anizotrope ale cristalelor, microtensiunile pot varia mult de la un cristalit la altul.

Pentru a înțelege fenomenul de apariție a tensiunilor remanente în tabletele de catalizator, să studiem succint mecanismul de obținere a tabletelor într-o mașină de tabletat industrială / 151 /.

Tabletarea implică compresia pulberilor, astfel încât se realizează legături adecvate între particule pentru a forma o structură de formă și de dimensiuni prestabilite. Compresia este făcută cu diferite tipuri de echipament mecanic, care au toate, trei elemente fundamentale: matrițele, poansoanele de acțiune și poansoanele de reacțiune. Componenta C a forței totale A, transmisă de poansonul de acțiune, este absorbită de pereții matriței, iar componenta D, este neutralizată prin efectele de frecare și deci, forța de compresie eficace pe pulbere este numai rezultan-

ta B (fig.38).

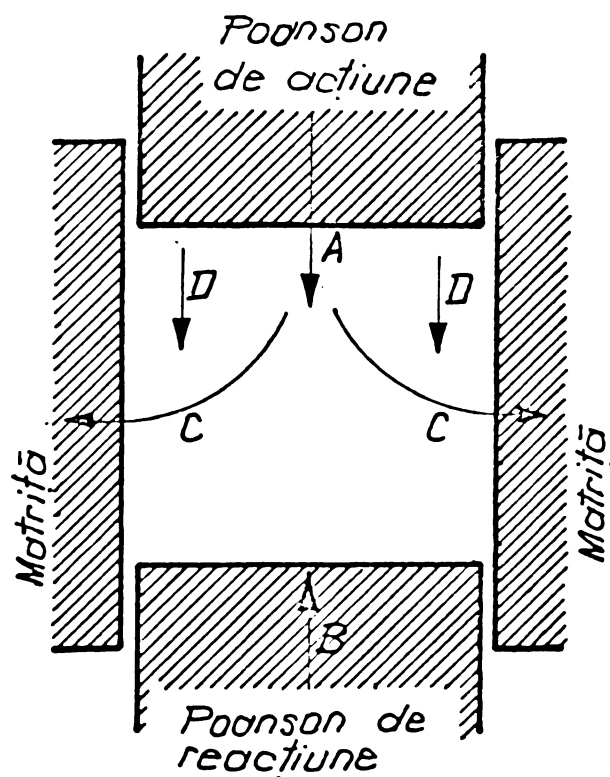


Fig.38. Distribuția forțelor în timpul tabletării.

Datorită unei astfel de distribuții neomogene, apar arii de densități diferite în interiorul tabletei.

Etapetele procesului de tabletare pot fi schematizate ca în fig. 39 / 151 /.

Depinzând de proprietățile pulberii, etapa de deformare poate să aibă loc continuu (deformare elastică și deformare plastică), sau discontinuu, datorită fisurării și spargerii granulelor. În primul caz, deci, presiunea eficace, B, crește continuu, în timp ce în al doilea caz pot apărea deviații.

Tensiunile interne în tabletele de catalizator apar în etapa de deformare, dar numai când aceasta este plastică sau se produce cu spargerea granulelor. Având în vedere rapiditatea cu care se succed etapele procesului de tabletare și datorită distribuției neomogene a forțelor în interiorul tabletelor, deformările plastice pot fi neuniforme, condiție necesară și suficientă

pentru apariția tensiunilor reziduale interne.

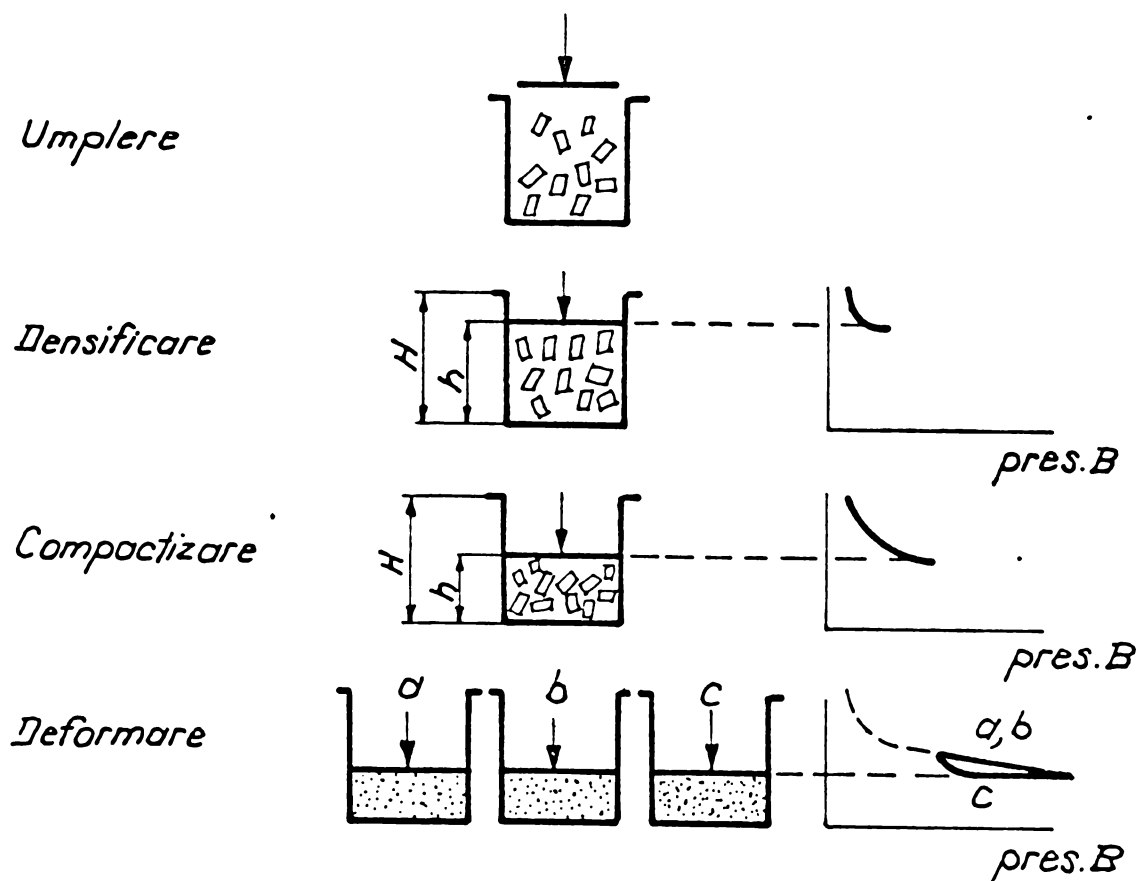


Fig.39. Reprezentarea schematică a fazelor fundamentale ale procesului de tabletare și comportarea corespunzătoare a presiunii.

Măsurarea tensiunilor remanente nu se poate face direct, ci se calculează pe baza măsurării deformațiilor remanente produse. Pentru determinarea tensiunilor remanente în metale se utilizează diferite procedee mecanice, precum și metoda difracției razelor X / 98, 150, 152 /. Măsurarea tensiunilor remanente s-a făcut pînă în prezent numai la metale. Difracția razelor X are marele avantaj de a fi o metodă nedestructivă, datorită posibilităților de efectuare a măsurătorilor numai pe materialul tensionat.

Macrotensiunile se manifestă în imaginea de difracție a razelor X prin deplasarea pozițiilor maximelor de difracție, în timp ce microtensiunile determină modificări în profilele maximelor respective.

Pînă în prezent metoda nu a fost utilizată la măsurarea tensiunilor remanente induse în timpul operației de tabletare în tabletele de catalizatori.

Am aplicat pentru prima dată această metodă la evaluarea tensiunilor remanente din tabletele de catalizator de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ pentru conversia oxidului de carbon.

Efectuînd un prim experiment, informativ, am obținut imaginile de difracție, ale catalizatorului tabletat la 10 Kbar și ale catalizatorului necomprimat. Examinarea comparativă a celor două imagini de difracție a arătat lărgirea maximelor de difracție, precum și deplasarea pozițiilor acestora în cazul probei comprimate la 10 Kbar . Am corelat modificările apărute în spectrul de difracție al catalizatorului comprimat la 10 Kbar , cu existența, în tabletele respective a unor tensiuni reziduale interne.

3.6.1. Determinarea macrotensiunilor.

În obținerea imaginilor de difracție de la un material cristalin, relația dintre fasciculele de raze X incident și difractat și planul difractant $(h\ k\ l)$ este ilustrată în figura 40 / 98 /.

În cazul unui cilindru din material policristalin în care s-au indus prin laminare tensiuni remanente, schema fenomenului difracției razelor X obținut de la suprafața materialului respectiv este redată în fig. 41 / 98 /.

Prin aplicarea sarcinii, materialul aflat la suprafața cilindrului s-a deformat plastic și tinde să se alungească, în timp ce zona centrală a cilindrului rămîne nemodificată. Efectul rezultat asupra fiecărei cristalite individuale de la suprafața cilindrului este o extensie în direcție paralelă cu

axa barci și o compresie în direcția perpendiculară. Planele cristaline perpendiculare pe aceste forțe de extensie sau de compresie vor avea distanțele interplanare d , modificate prin mărimile $\pm d$, și determinarea acestor modificări furnizează o măsură a deformației și prin urmare, o măsură a tensiunii remanente.

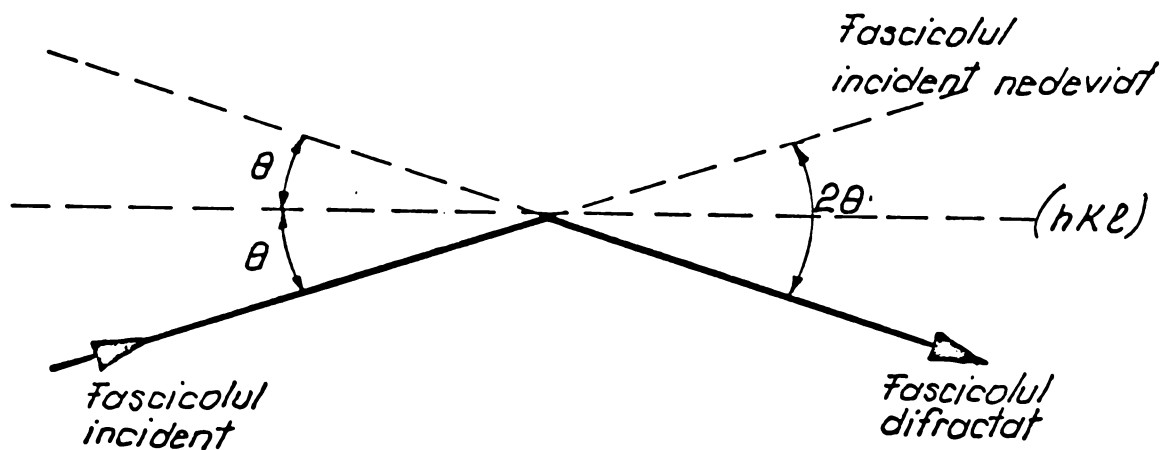


Fig.40. Relația dintre fascicolele de raze X incident și difractat și planul difractant ($h k l$).

Teoria clasică a elasticității consideră că materialele sînt perfect elastice, omogene și izotrope și că se comportă în conformitate cu legea lui Hooke / 153 /.

Nici un material nu satisface toate aceste condiții, însă unele se apropie bine de comportarea conform legii lui Hooke. O altă limitare este ca deformațiile să fie mici, astfel încît obiectul să nu-și schimbe apreciabil dimensiunile sau forma.

Deformația, e , este definită astfel:

$$e = \Delta l / l ,$$

unde Δl este schimbarea lungimii corpului sub sarcină, a cărui

lungime inițială a fost l . Dacă se consideră că această deformație a fost produsă de o întindere, σ , acționând într-o singură direcție, legea lui Hooke cere ca:

$$e = \sigma / E ,$$

unde E este modulul lui Young.

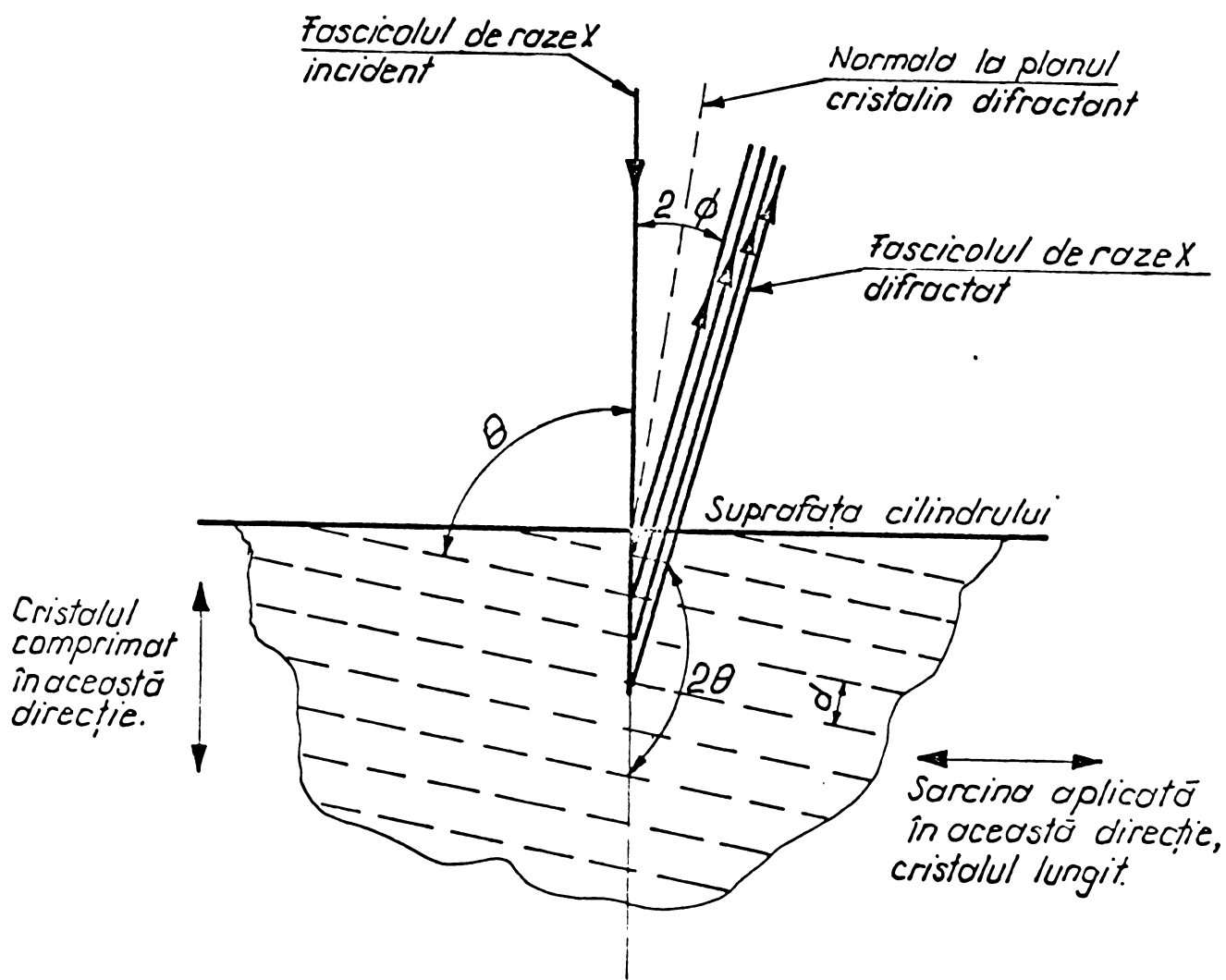


Fig.41. Fenomenele de tensiuni-deformații și reflexia înapoi a razelor X de la suprafața unei bare din material cristalin.

Dacă se aplică o sarcină de întindere, σ_z , în lungul axei Z a unei prisme tetragonale (fig. 42), corpul se alungește

în direcția Z și deformația este:

$$e_z = \sigma_z / E$$

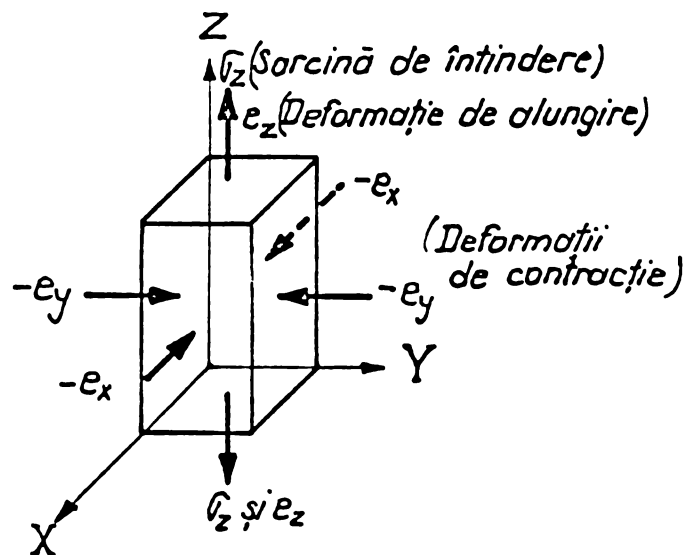


Fig.42. Direcțiile deformațiilor în timpul unei sarcini de întindere într-o prismă tetragonală.

În același timp, corpul se contractă egal în lungul axelor sale X și Y, și aceste tensiuni sînt legate de e_z prin raportul lui Poisson, astfel:

$$-e_x = -e_y = \nu e_z = \nu \sigma_z / E ,$$

unde semnele negative arată contracția.

Pentru sistemele de sarcini tridimensionale, deformațiile au următoarele expresii:

$$e_x = \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu (\sigma_y + \sigma_z)] ,$$

$$e_y = \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu (\sigma_z + \sigma_x)] ,$$

$$e_z = \frac{1}{E} \left[\sigma_z - \nu (\sigma_x + \sigma_y) \right].$$

-Determinarea macrotensiunilor remanente
într-o suprafață -

Sînt două posibilități de măsurare cu ajutorul difracției razelor X a macrotensiunilor remanente într-o suprafață. Prima posibilitate este aplicarea metodei reflexiei înapoi a razelor X, utilizînd echipamentul de lucru special asociat acestei metode.

a) Metoda reflexiei înapoi a razelor X.

Dacă o probă dintr-un material este supusă sarcinilor principale σ_1 și σ_2 în planul suprafeței sale (fig. 43) / 98 /,

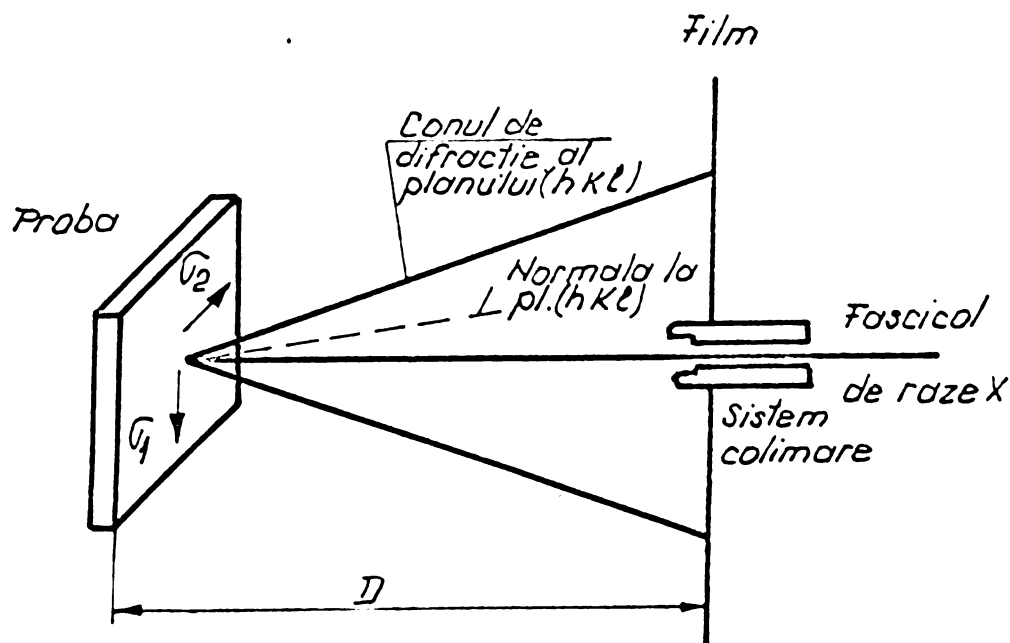


Fig.43. Reflexia înapoi a razelor X obținută de la o probă plană.

sarcina, σ_3 , normală la suprafață, este zero.

Deformația normală, e_3 , perpendiculară pe suprafață este:

$$e_3 = - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2)$$

și reprezintă o contracție dacă σ_1 și σ_2 sînt sarcini de întindere. Pentru a determina ϵ_3 este necesar să se măsoare modificările în distanțele interplanare, d , ale planelor paralele cu suprafața probei, obținînd imagini de difracție cu reflexie înapoi pentru probele tensionată și netensionată. Măsurătorile de precizie făcute pe imaginile de difracție furnizează d_t (tensionat) și d_n (netensionat), pentru utilizare în relația:

$$\sigma_1 + \sigma_2 = - \frac{E}{\nu} \cdot \frac{\Delta d}{d} = - \frac{E}{\nu} \left(\frac{d_t - d_n}{d_n} \right)$$

Un avantaj important al metodei reflexiei înapoi este ușurința și precizia cu care pot fi măsurate schimbări mici în "d" cînd θ este apropiat de 90° . Pentru măsurătorile de tensiuni trebuie selectate un plan (h k l) și o radiație, astfel încît combinația să dea un inel de difracție la un unghi θ cît mai mare posibil (numai în felul acesta se poate considera că se măsoară distanțele interplanare pentru un plan paralel cu suprafața probei și că fascicolul incident este perpendicular pe acest plan). Cu cît unghiul θ pentru planul selectat este mai mic, cu atît mai mare este eroarea în determinarea tensiunilor remanente.

Probele de catalizatori tensionată și netensionată pot fi obținute prin tabletare astfel : prima, la presiunea de studiu, a doua, la presiuni sub 1 Kbar.

Proba netensionată se poate obține, de asemenea și prin aplicarea unui tratament termic corespunzător probei tensionate.

b) Metoda determinării tensiunilor pe o direcție dată / 152, 154 /.

Suma tensiunilor, $\sigma_1 + \sigma_2$, pe o suprafață, nu este de utilitate prea mare. O mărime mai utilă este tensiunea din supra-

față pe o direcție dată, iar metoda permite determinarea macroten-
siunilor mai comod și mai precis decât prin metoda descrisă ante-
rior. Se fac două difractograme, ambele pe materialul tensionat,
una cu fascicolul perpendicular pe suprafață și alta cu fascico-
lul inclinat la un unghi cu suprafața, cunoscut, și fiind conți-
nut în planul vertical fixat de direcția de interes din suprafa-
ță. Din aceste motive, pentru determinarea macrotenziunilor in-
duse în tabletele de catalizator am utilizat această din urmă me-
todă.

Să considerăm că este necesară determinarea tensiunii
remanente σ_{\emptyset} din suprafața probei (fig. 44) / 150, 152 /.

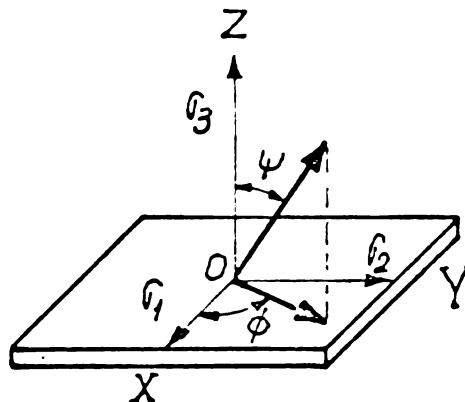


Fig.44. Relațiile unghiulare pentru determina-
rea componentei tensiunii în direcția \emptyset din
suprafața probei.

Ea se poate obține din imaginile de difracție luate în
lungul direcției Z și în lungul direcției Ψ . În acest caz, va-
loarea tensiunii σ_{\emptyset} este dată de relația / 152 / :

$$\sigma_{\emptyset} = (2 \theta_1 - 2 \theta_{\Psi}) \cdot \frac{\text{ctg } \theta}{2} \cdot \frac{E}{1 + \nu} \cdot \frac{1}{\sin^2 \Psi},$$

în care $2 \theta_{\perp}$ este valoarea unghiului Bragg pentru $\Psi = 0$ (obținută cu fascicolul incident de raze X perpendicular pe suprafața plană a probei), $2 \theta_{\psi}$ este valoarea unghiului Bragg corespunzător aceleiași plan cristalin (h k l), dar obținut într-un montaj în care fascicolul incident face un unghi Ψ cu normala la suprafața plană a probei ; E reprezintă modulul lui Young, iar ν , constanta lui Poisson.

În determinarea macrotensiunilor remanente prin această metodă există o oarecare imprecizie, datorită valorilor modulului de elasticitate E și a constantei lui Poisson, știindu-se că aceste constante elastice variază sensibil în funcție de direcția cristalografică. Deoarece metoda se bazează pe măsurarea micșorării sau alungirii rețelei pe anumite direcții cristalografice, se pune problema dacă se pot utiliza valori medii ale mărimilor E și ν , determinate experimental sau existente în literatură.

Majoritatea cercetărilor care au utilizat metodele bazate pe razele X pentru determinarea tensiunilor remanente au considerat că utilizarea unor valori medii pentru E și ν nu introduce erori mari / 150 /.

Din aceste motive, voi introduce mărimile E, $\text{ctg } \theta$ și $\sin^2 \Psi$ într-o constantă K, voi rescrie relația anterioară astfel:

$$\sigma_{\theta} = K (2 \theta_{\perp} - 2 \theta_{\psi}) = K \cdot \Delta 2 \theta.$$

În acest fel voi evalua pe σ_{θ} în unități arbitrare, care pot fi utilizate în mod corespunzător la determinarea apariției macrotensiunilor remanente și a evoluției acestora pe măsura creșterii presiunii de tabletare.

Pentru determinarea precisă a poziției maximelor de difracție am utilizat metoda parabolei prin trei puncte / 155 /. În conformitate cu această metodă, poziția maximelor este obți-

nută cu relația :

$$2 \theta_p = x_1 + \frac{c}{2} \left(\frac{3a + b}{a + b} \right)$$

Mărimile care intră în această relație au semnificația din fig. 45 :

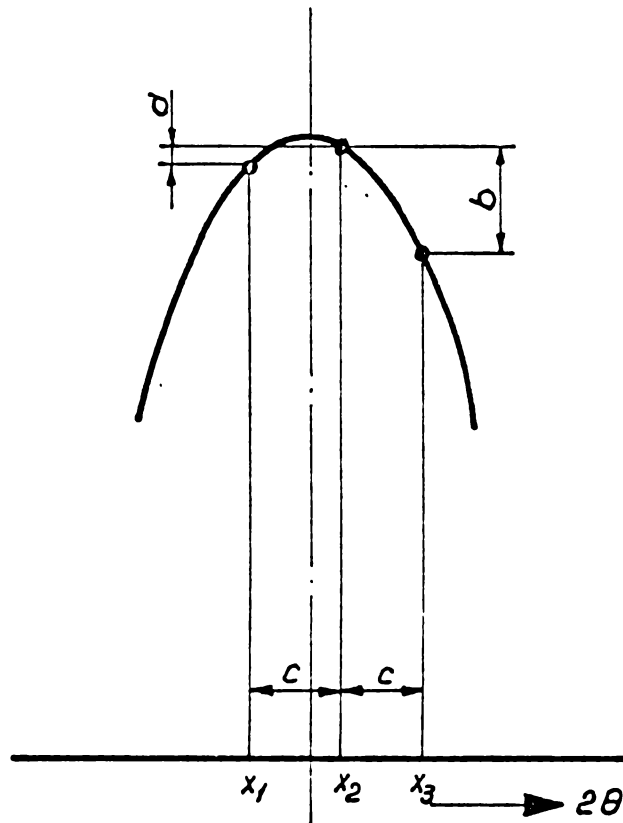


Fig.45. Semnificația mărimilor a, b, c, și x_1 pentru determinarea poziției maximelor de difracție prin metoda parabolei prin trei puncte.

Pentru a asigura o precizie mare pentru măsurători, s-a utilizat radiația $\text{CrK}\alpha$ și maximul de difracție (218) al fazei cristaline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la care corespunde un unghi de difracție $2\theta = 148,35^\circ$. Cele două geometrii de montaj al unei probe (fig.46) / 152 /, au corespuns la unghiurile $\psi = 0$ și $\psi = 45^\circ$. Pentru cele două geometrii de montaj s-a utilizat un echipament special care permite modificarea unghiului ψ de la 0 la 60° .

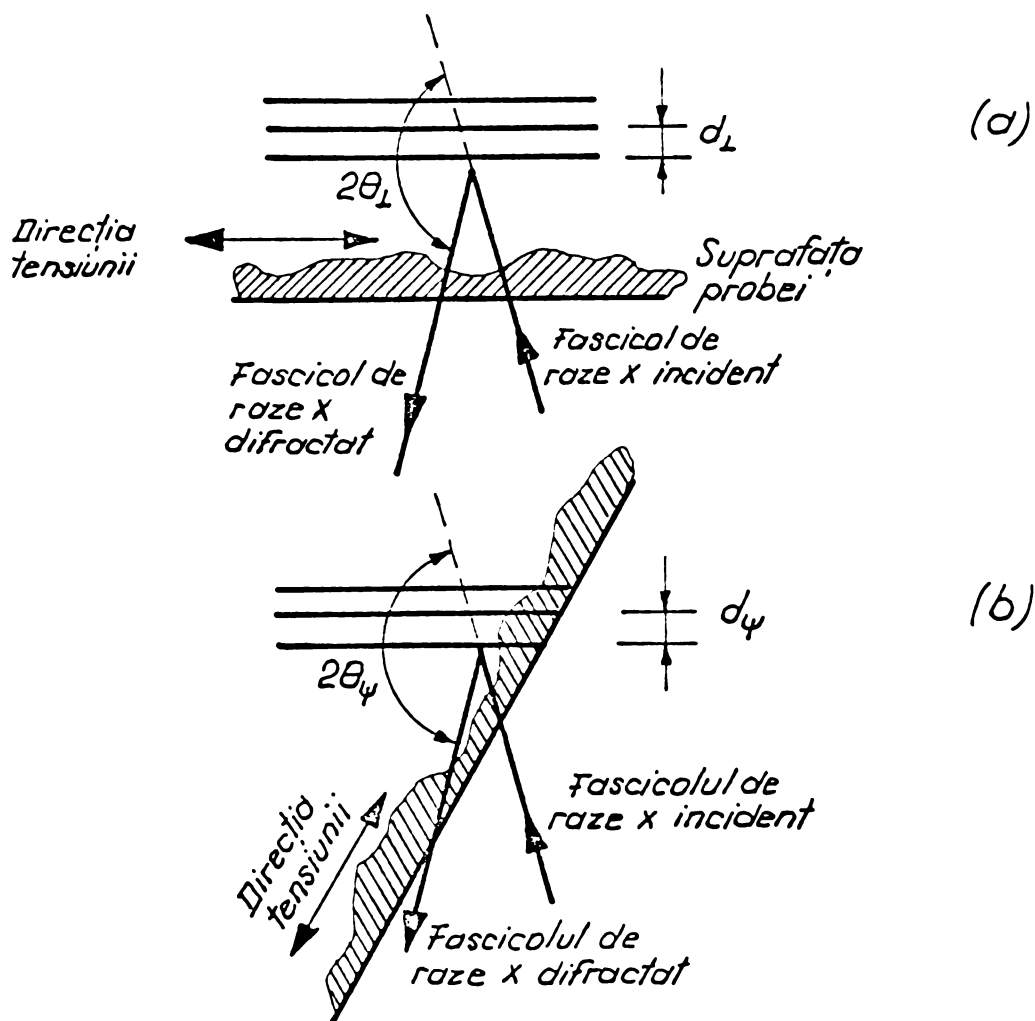


Fig.46. Cele două geometrii de montaj al probei față de fascicolul incident. a) Măsurarea planelor paralele cu suprafața probei. b) Măsurarea planelor care fac un unghi ψ cu suprafața probei. d_1 - distanța interplanară pentru planele paralele cu suprafața probei. d_ψ - distanța interplanară pentru planele care fac un unghi ψ cu suprafața probei.

Determinările s-au făcut pe un difractometru Philips PW 1410, la care înalta tensiune și curentul prin tub au fost ultrastabilizate. Pentru detecția semnalului s-a utilizat un contor proporțional legat la un sistem de analiză a distribuției impulsurilor după amplitudine. Forma maximului de difracție a fost determinată făcând determinări la un număr fix de impulsuri (10.000), la intervale de $0,02^\circ$ (2θ). În pozițiile alese pentru determinarea maximelor după metoda parabolei prin trei puncte au fost făcute înregistrări la 200.000 impulsuri. Condițiile de lucru pentru tubul roentgen au fost următoarele: înalta tensiune 23 KV și

curentul anodic 20 mA. Pentru ca fascicolul incident să se încadreze în dimensiunile probelor s-a folosit o fantă de divergență de 1° , iar fanta de recepție a fost de $1/2^\circ$. Monocromatizarea radiației s-a făcut cu un monocromator de cristal curbat, montat în fascicolul difractat.

3.6.2. Determinarea microtensiunilor.

Pentru evaluarea microtensiunilor remanente induse în tabletele de catalizator în timpul operației de tabletare, am utilizat metoda lărgimii integrale, elaborată de Williamson și Hall / 156 /.

Din maximele de difracție analizate s-a folosit numai componenta $K\alpha_1$, pe care am separat-o din profilele observate ale maximelor prin metoda Rachinger / 157 /.

Valorile lărgimii integrale s-au obținut prin împărțirea ariei profilului maximului de difracție la înălțimea maximă a sa.

Corecția pentru eliminarea lărgirii instrumentale s-a făcut utilizând relația / 156 /:

$$\beta_c^x = \beta_M^x - \frac{(\beta_I^x)^2}{\beta_M^x}$$

în care β_c^x este lărgimea integrală corectată prin extragerea lărgirii instrumentale, β_I^x și β_M^x sînt lărgimile integrale pentru o probă etalon și respectiv pentru proba din materialul studiat.

β_I^x și β_M^x s-au calculat cu relațiile:

$$\beta_I^x = \beta_I \frac{\cos \theta}{\lambda}$$

$$\beta_M^x = \beta_M \frac{\cos \theta}{\lambda}$$

în care β_I și β_M sînt lărgimile integrale măsurate.

Proba aleasă drept etalon a fost $\text{OC-Fe}_2\text{O}_3$, calcinat 40 ore la 900°C , care a furnizat o imagine de difracție cu maxime foarte înguste.

În conformitate cu metoda Williamson și Hall / 156 /, contribuțiile dimensiunilor cristalitelor și ale microdeformațiilor la mărimea lărgimii integrale β_c^x , se pot separa utilizând relația:

$$\beta_c^x = \frac{1}{D} + 2\varepsilon \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

în care D reprezintă dimensiunea cristalitelor, iar ε , microdeformațiile.

Reprezentând grafic dreptele $\beta_c^x = f\left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)$ pentru două ordine diferite ale unui reflex, pantele dreptelor ne dau valoarea 2ε , din care rezultă ε , mărimea microdeformațiilor, iar ordonatele la origine ne furnizează valorile $\frac{1}{D}$, din care se calculează dimensiunile medii ale cristalitelor (fig. 47 - 50).

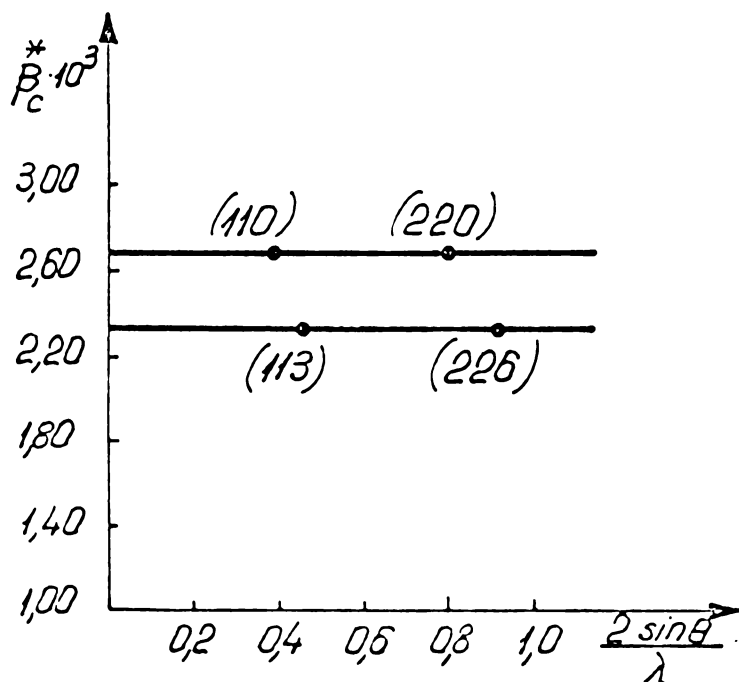


Fig.47. Reprezentarea grafică a dependenței $\beta_c^x = f\left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)$ pentru presiunea de tabletare de 1 Kbar.

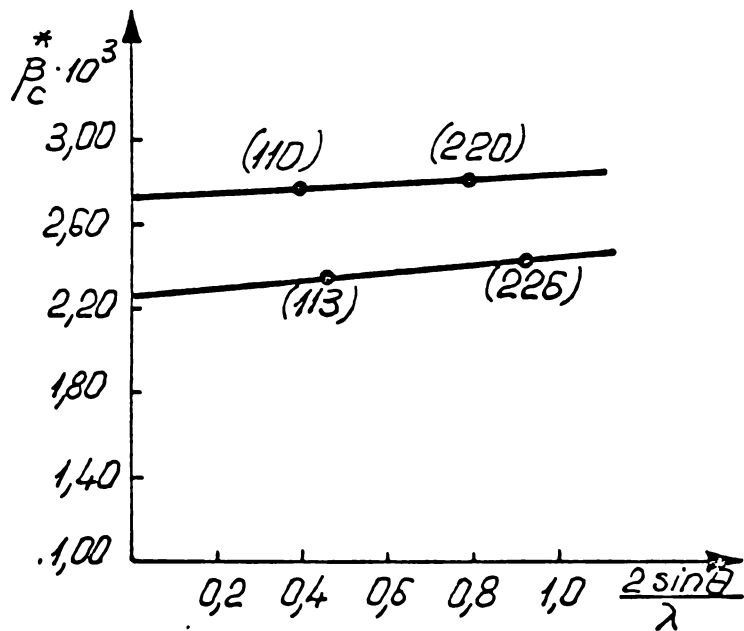


Fig. 48. Reprezentarea grafică a dependenței $\beta_c^* = f \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)$ pentru presiunea de table-tare de 7 Kbari.

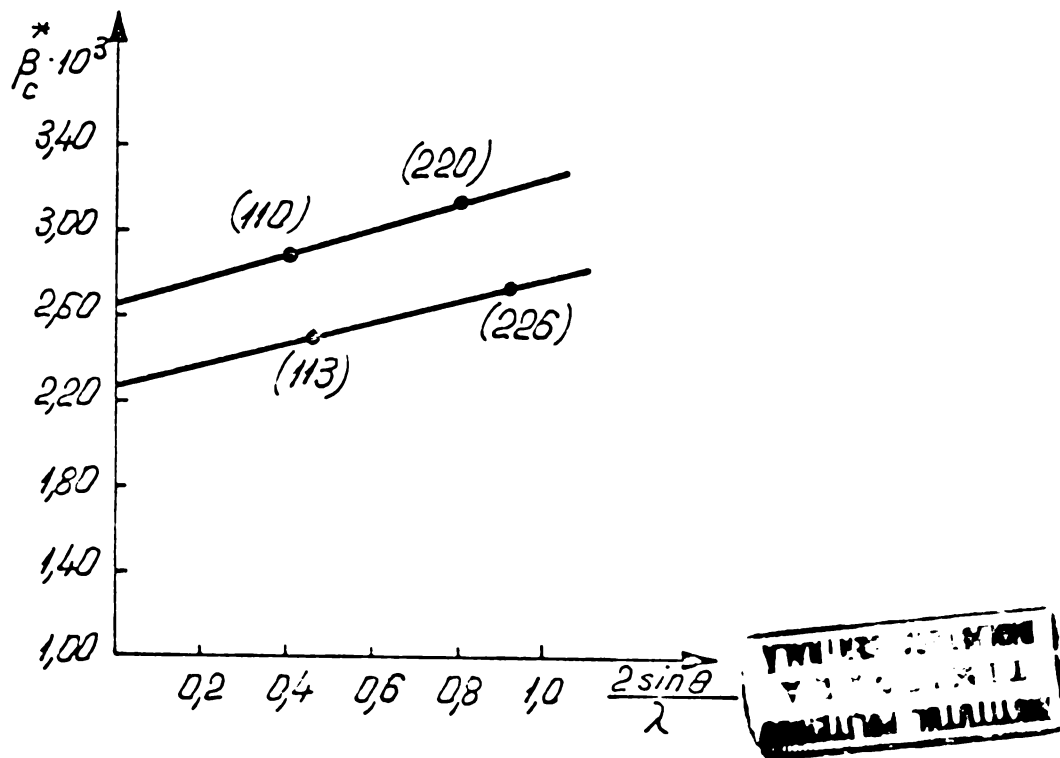


Fig. 49. Reprezentarea grafică a dependenței $\beta_c^* = f \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)$ pentru presiunea de table-tare de 10 Kbari.

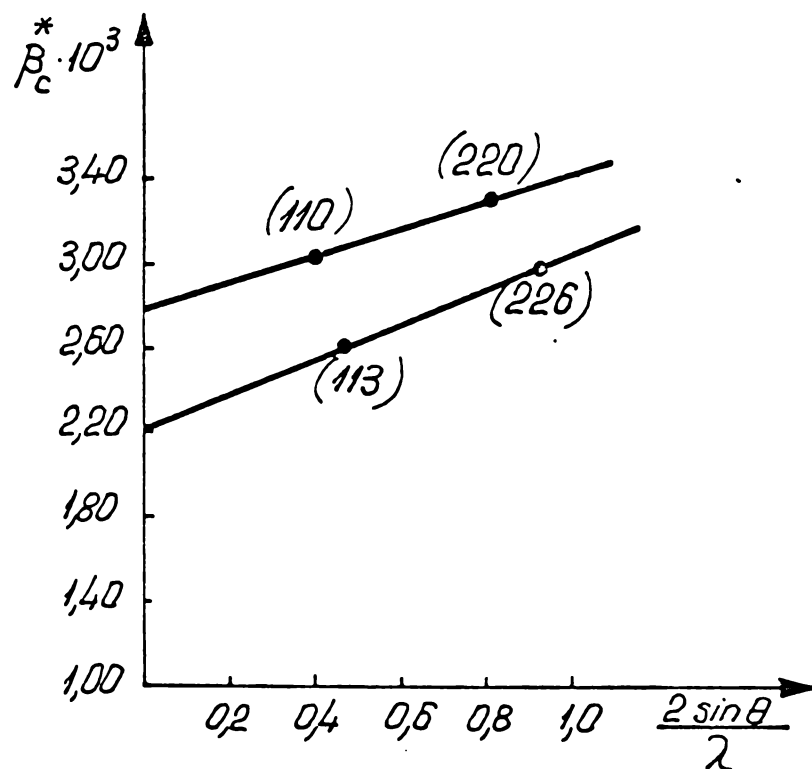


Fig.50 Reprezentarea grafică a dependenței $\beta_c^* = f \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)$ pentru presiunea de table-tare de 12 Kbari.

Pentru determinarea acestor mărimi s-au utilizat pere-chile de reflexe (110) - (220) și (113) - (226).
 Indexarea s-a făcut în sistemul hexagonal, ceea ce ne permite să aplicăm teoria lui Warren / 158 /, conform căreia lărgimea refle-xelor, pentru care $h - k = 3N$, (unde N are valorile 0,1,2,3,..) nu este afectată de defectele de împachetare, astfel încît rela-ția de mai sus ne furnizează dimensiunile cristalitelor și micro-deformațiile.

Maximele de difracție selectate pentru determinarea microdeformațiilor au fost obținute cu același aparat de raze X ca și pentru determinarea macrotensiunilor, dar s-a utilizat ra-diația Cu K α .

Înalta tensiune a fost de 40 kV, curentul anodic, 24 mA, diver-gența fascicolului incident 1° , fanta de recepție $1/4^\circ$.

Explorarea maximelor (110) - (220) și (113) - (226) s-a făcut acumulând un număr fix de impulsuri (10.000), ceea ce a asigurat o eroare statistică a vitezei de numărare de 1 % pe întreg parcursul maximelor.

Din datele astfel colectate s-au obținut intensitățile integrale, înălțimile maximelor, și din raportul lor, lărgimile integrale.

3.7. Rezultate si discutii.

În figurile 51 - 58 și în anexa 7 sînt redată distribuțiile porilor după raze ale catalizatorilor în funcție de presiunea aplicată la tabletare.

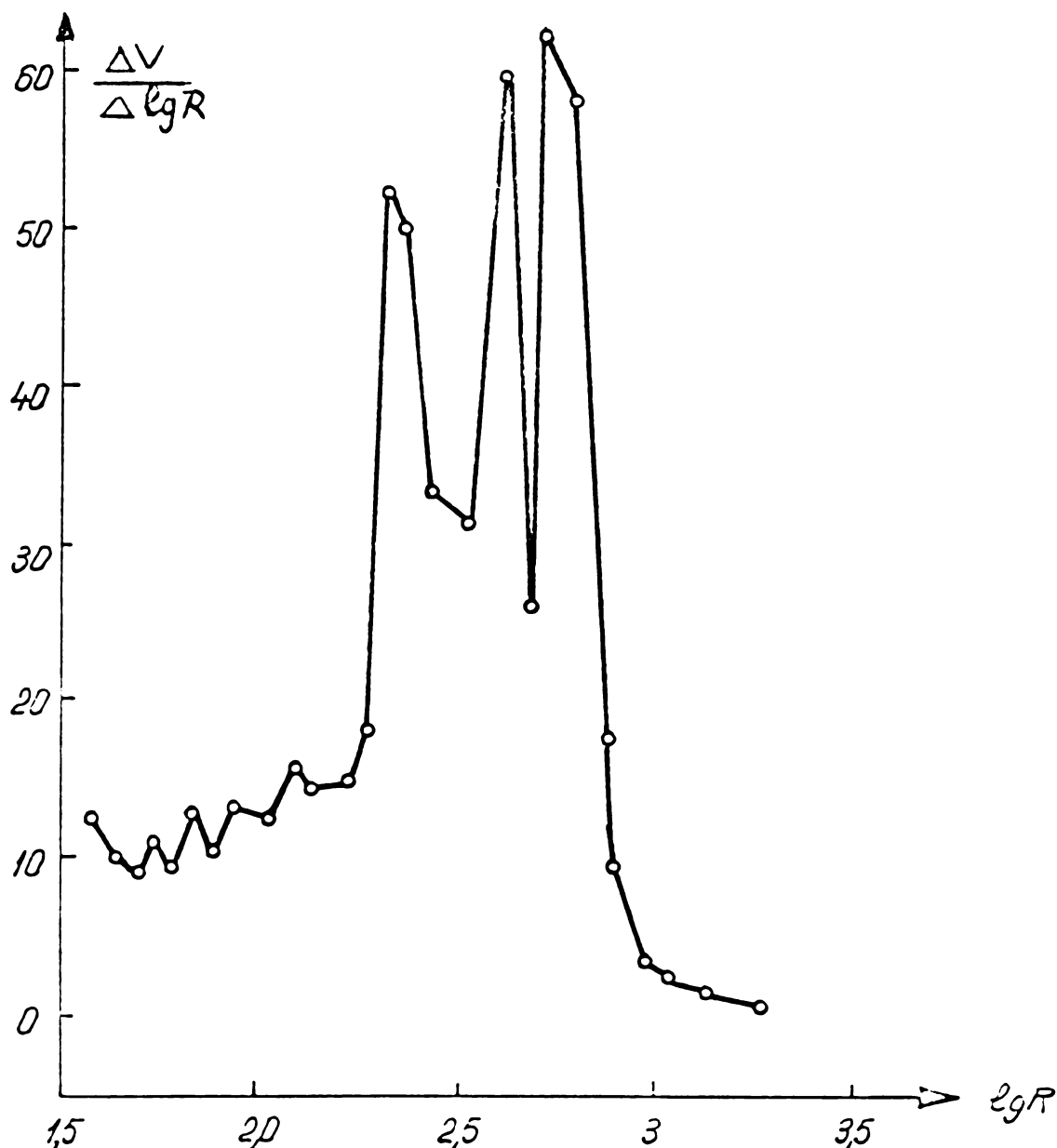


Fig. 51. Distribuția porilor după raze pentru proba tabletată la 0,8 Mbari.

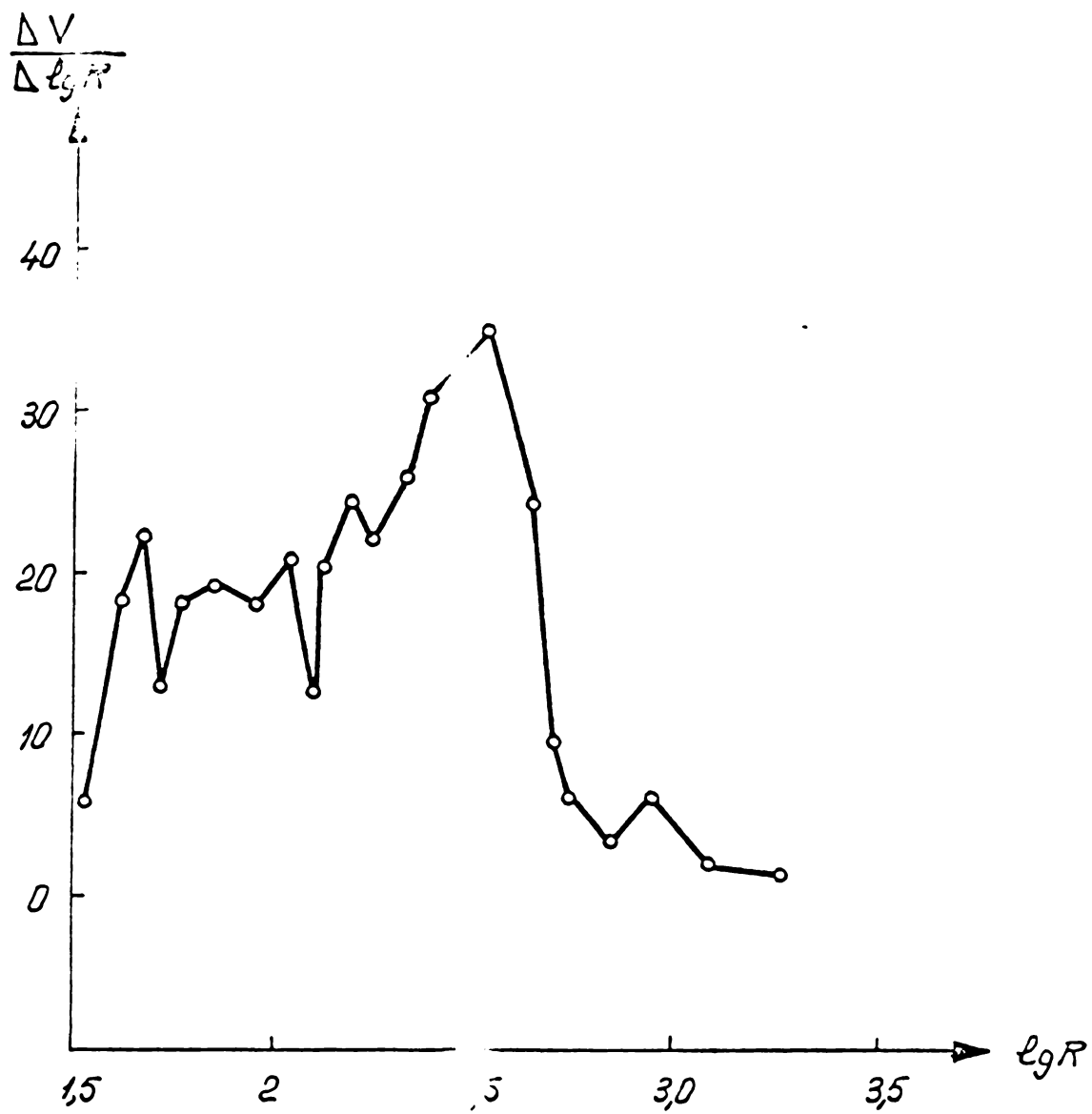


Fig.52. Distribuția porilor după raze pentru proba tabletată la 1,3 Kbari.

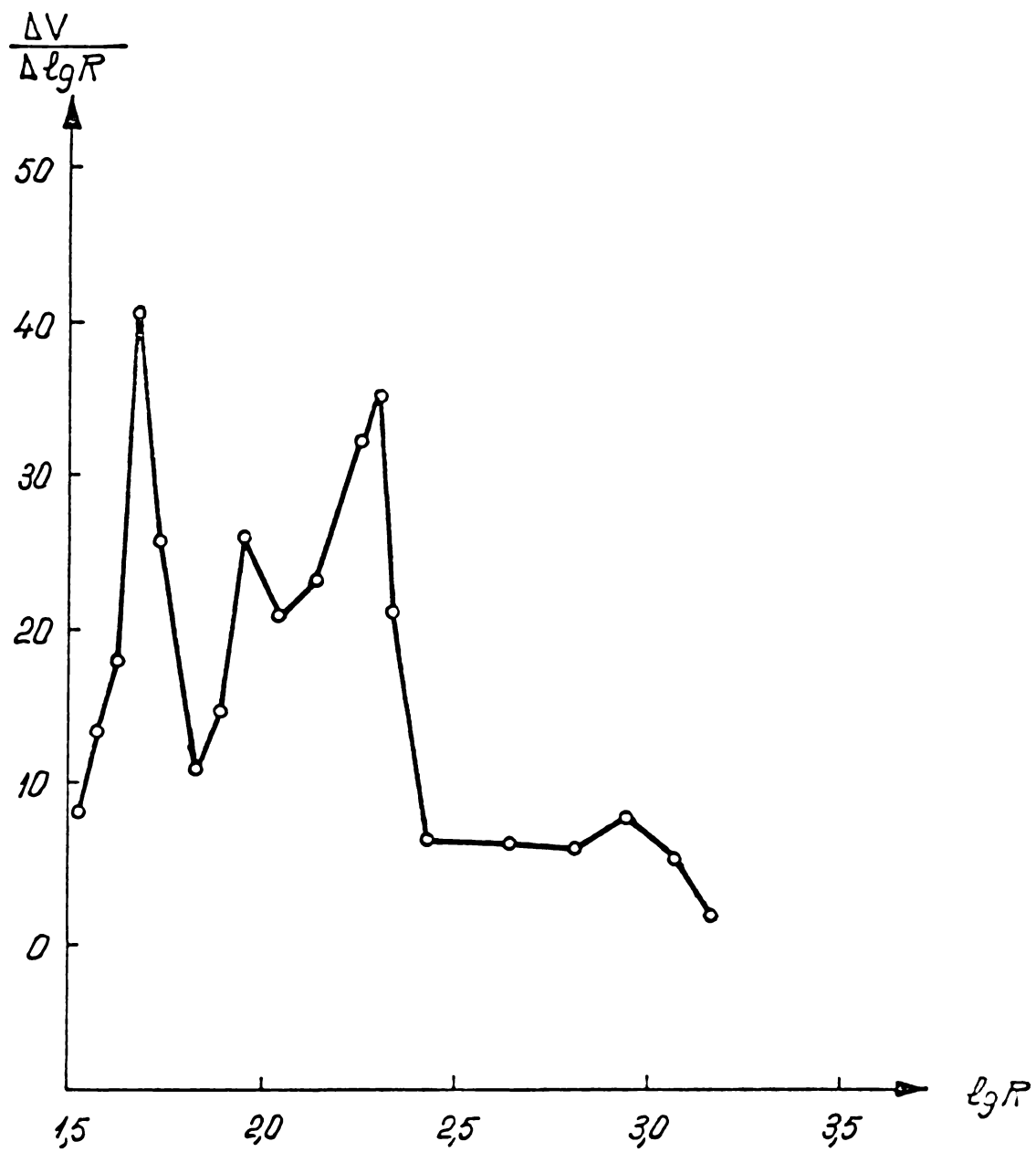


Fig.53. Distribuția porilor după raze pentru proba tabletată la 2,5 Kbari.

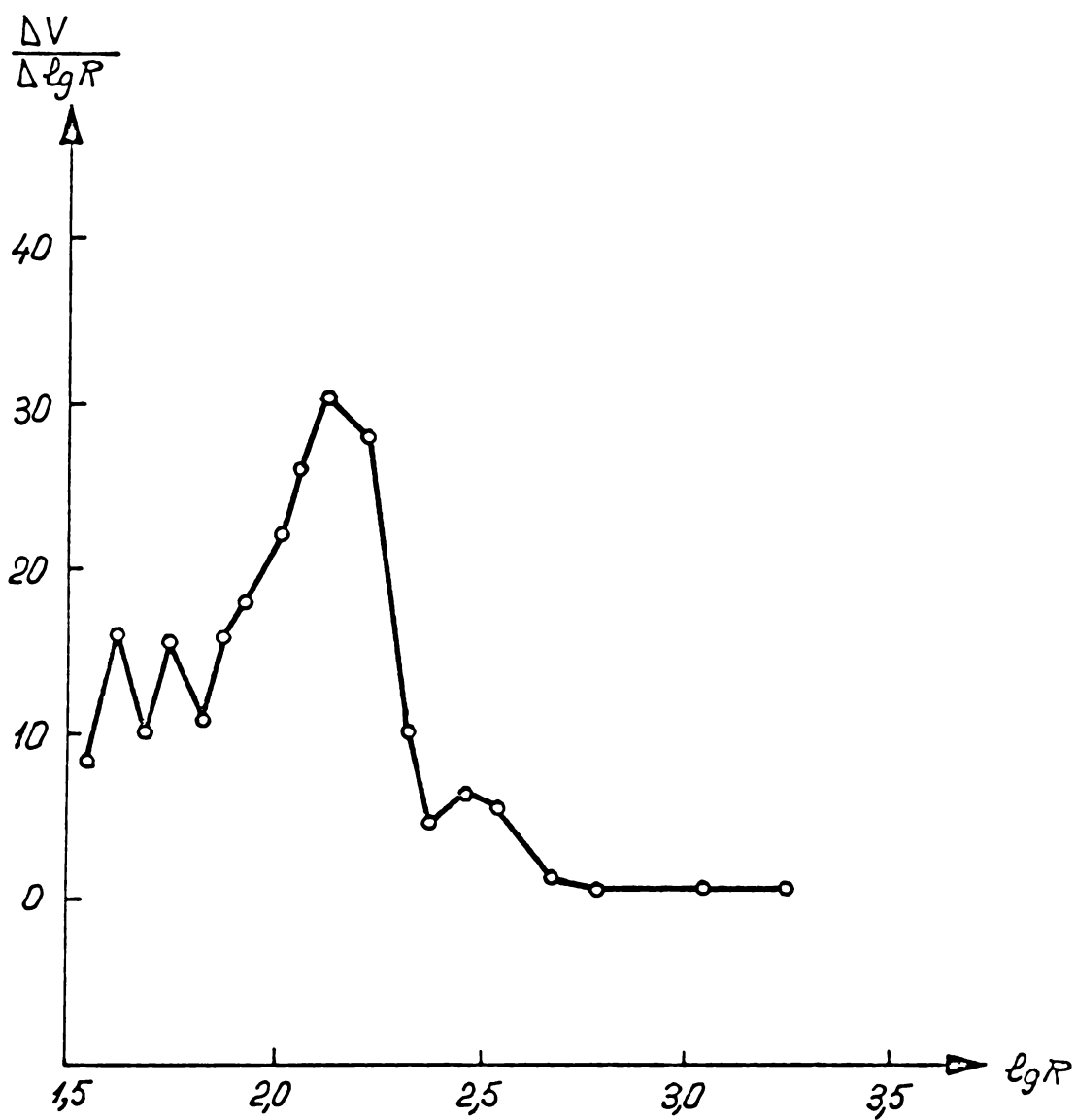


Fig.54 Distribuția porilor după raze pentru proba tabletată la 5,8 Kbari.

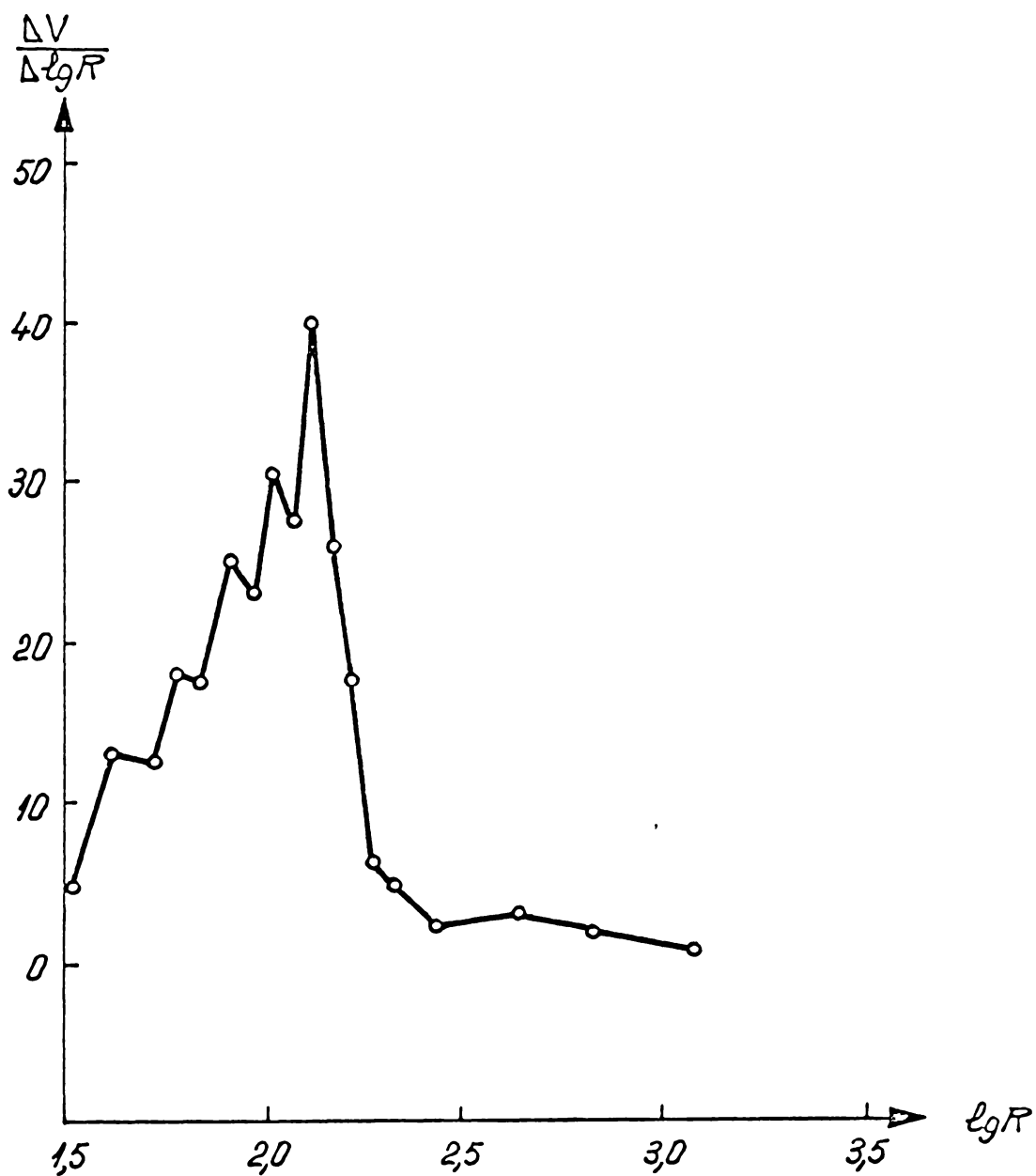


Fig.55. Distribuția porilor după raze pentru proba tabletată la 5,1 Kbari.

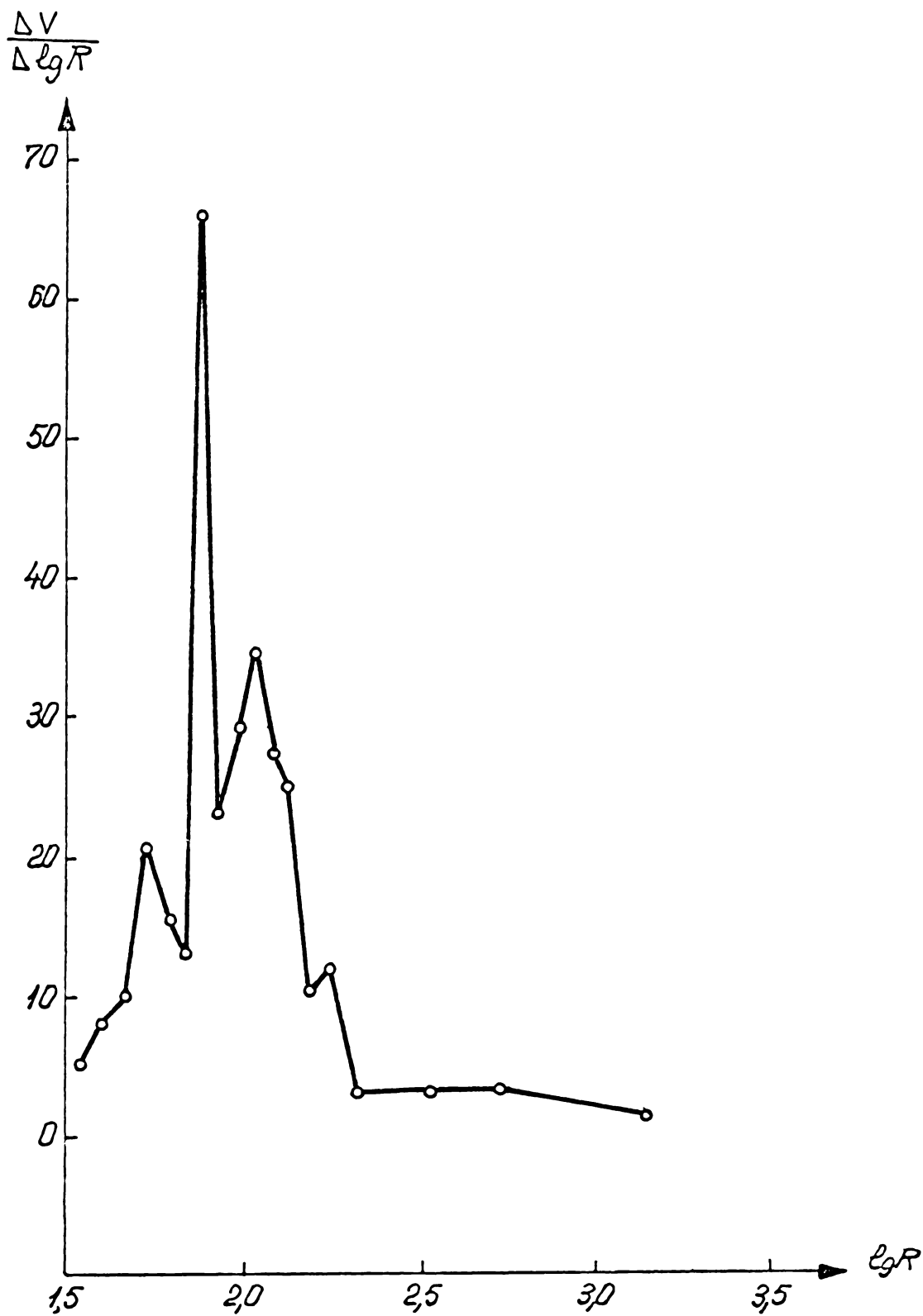


Fig.56. Distribuția porilor după raze pentru proba tabletată la 6,4 Kbari.

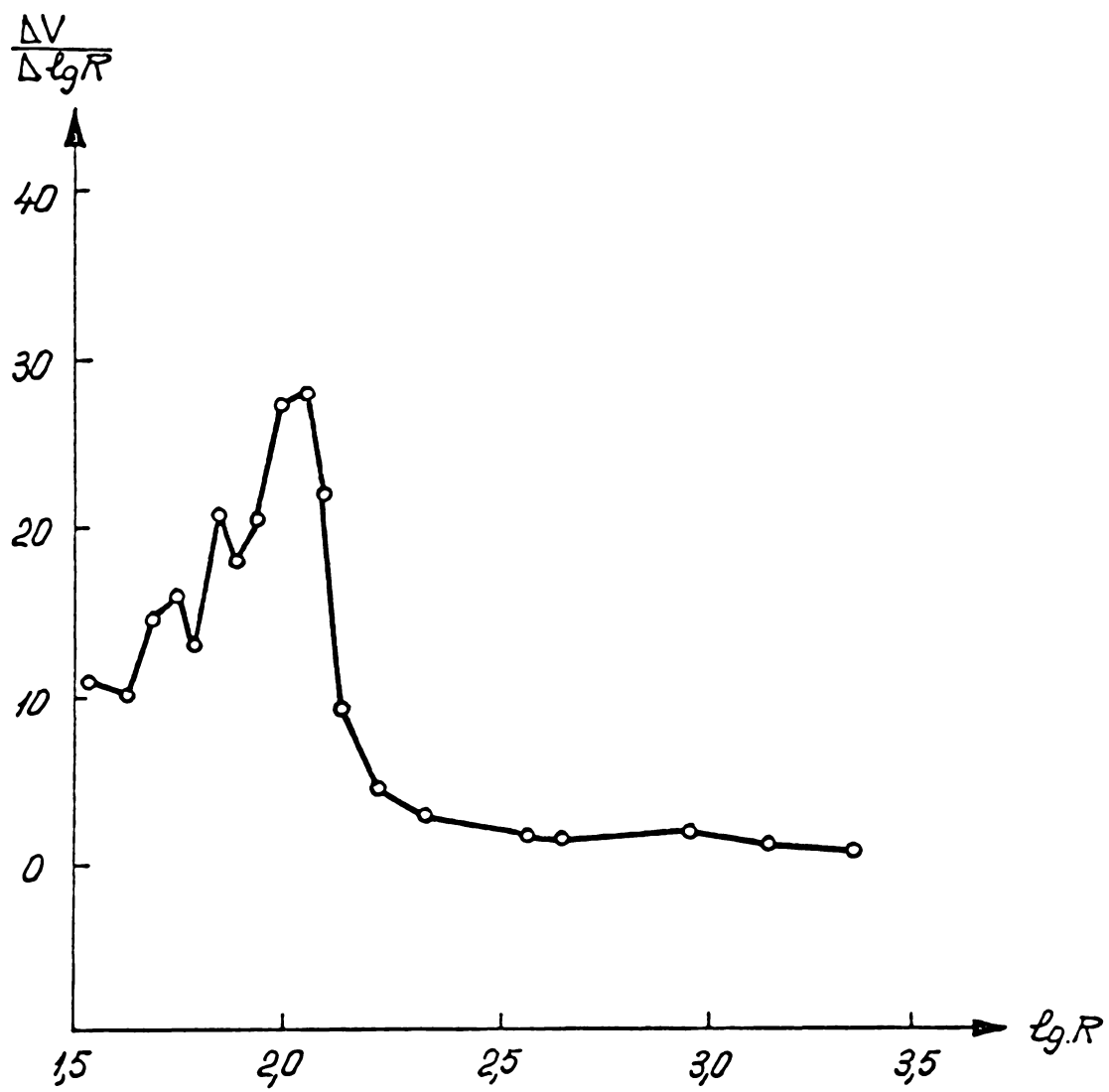


Fig.57. Distribuția porilor după raze pentru proba tabletată la 7,6 Kbari.

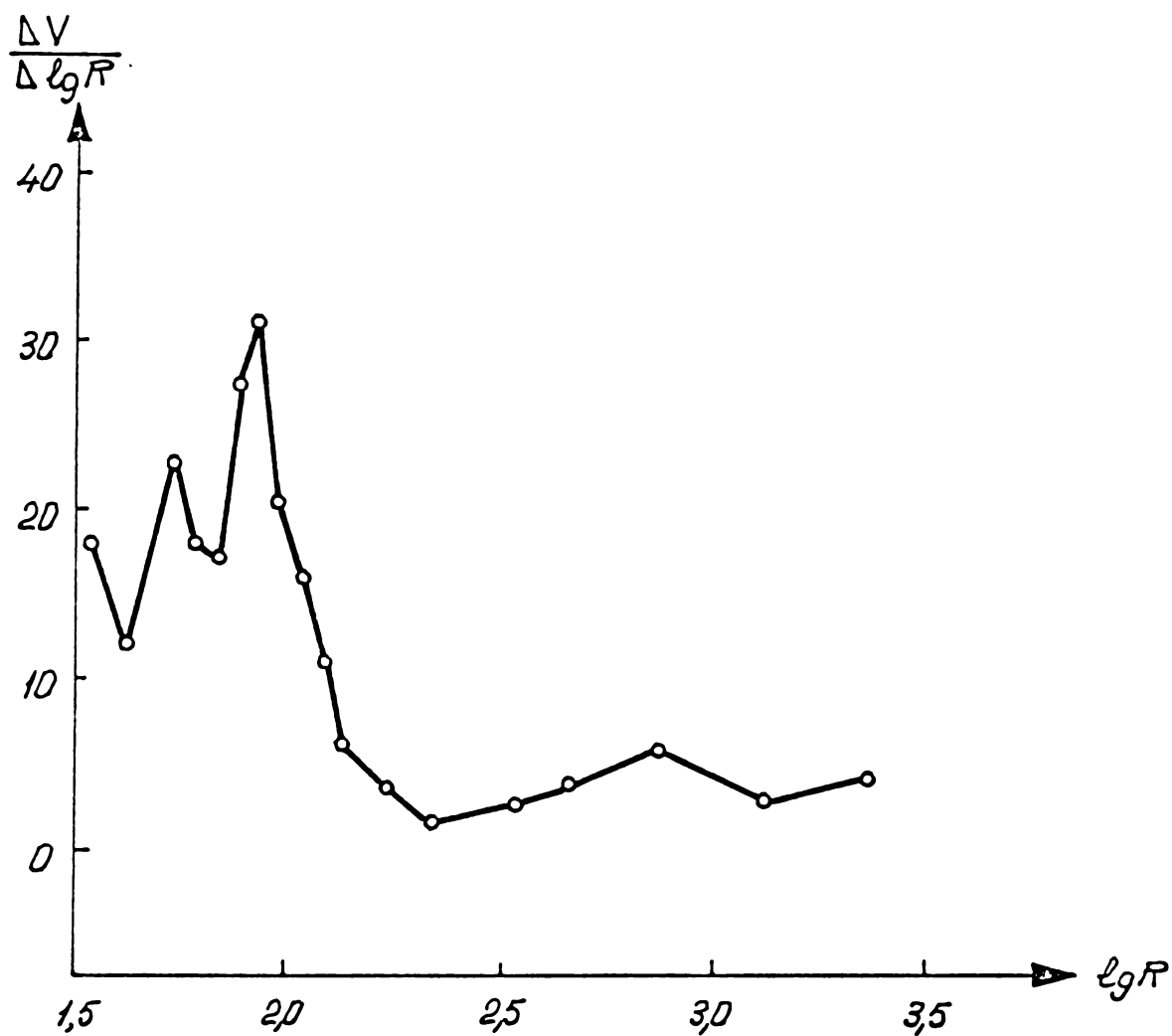


Fig.53. Distribuția porilor după raze pentru proba tabletată la 3,9 Kbari.

In cazul catalizatorului obținut la 0,3 Kbari, 9 % din pori au raze mai mari de 700 Å . Creșterea presiunii de tabletare la 1,3 Kbari micșorează ponderea acestora la 6 %, fără ca o creștere ulterioară a presiunii pînă la 8,9 Kbari să mai aibă o influență evidentă asupra ponderii acestor pori. Creșterea presiunii de tabletare are însă o influență clară asupra distribuției porilor cu razele pînă la 700 Å (fig. 59).

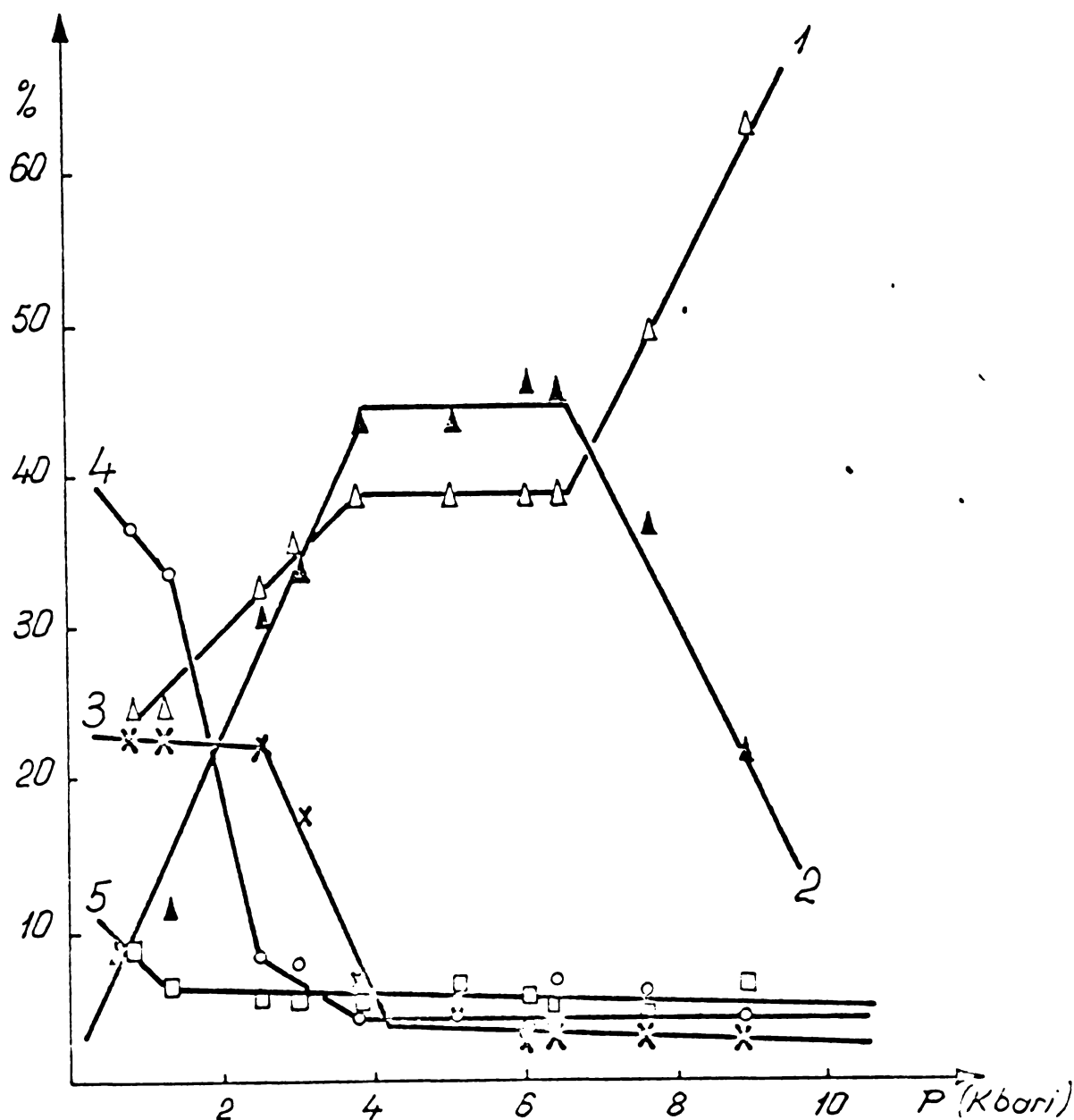


Fig.59. Ponderile relative ale porilor după raze în funcție de presiunea aplicată la tabletare. 1- $r \leq 100 \text{ \AA}$; 2- $100 \leq r \leq 200$; 3- $200 \leq r \leq 300 \text{ \AA}$; 4- $300 \leq r \leq 700 \text{ \AA}$; 5- $700 \leq r \leq 75.000 \text{ \AA}$

Se constată o creștere accentuată a ponderii porilor cu razele sub 200 Å de la 0,8 Kbari (31 %), la 3,8 - 8,9 Kbari (83 - 86 %). La proba obținută la 2,5 Kbari ponderea porilor cu razele cuprinse între 300 și 700 Å scade la 8,7 %, iar la probele tabletate la 3,8 - 8,9 Kbari scade și ponderea porilor cu razele cuprinse între 200 și 300 Å la 3 - 6 %. De asemenea, se poate constata că, de la presiunea de tabletare de 3,8 kbari pînă la 8,9 Kbari, ponderea majoritară (83 - 86 %) o reprezintă porii avînd razele pînă la 200 Å. Pe lîngă această modificare în distribuția de pori a probelor, se mai constată o micșorare a volumului total de pori, o scădere continuă a razei medii a porilor și o creștere a densității aparente ca urmare a creșterii presiunii de tabletare (fig. 60 - 61).

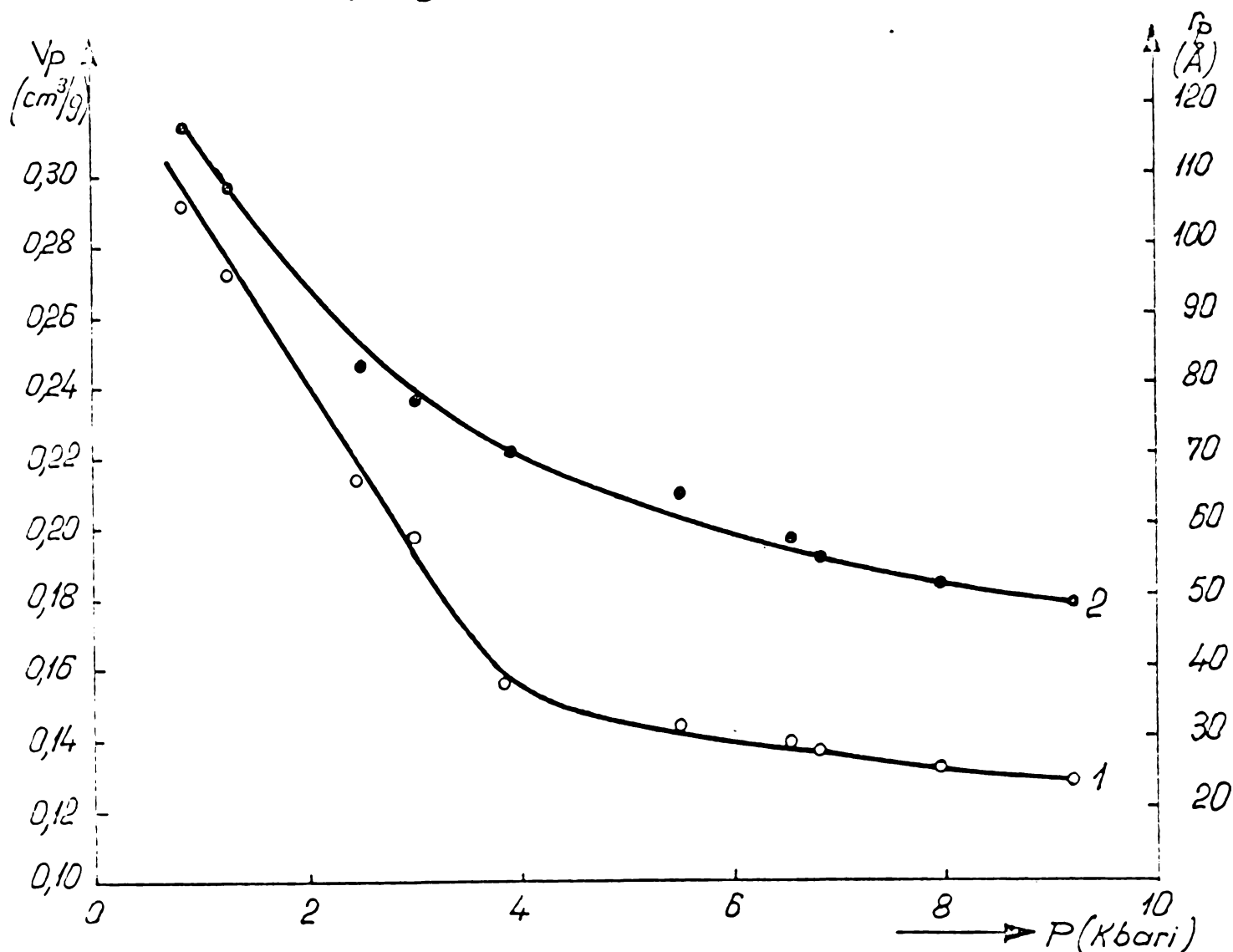


Fig.60. Volumul total de pori (1) și raza medie a porilor (2) în funcția de presiunea de tabletare.

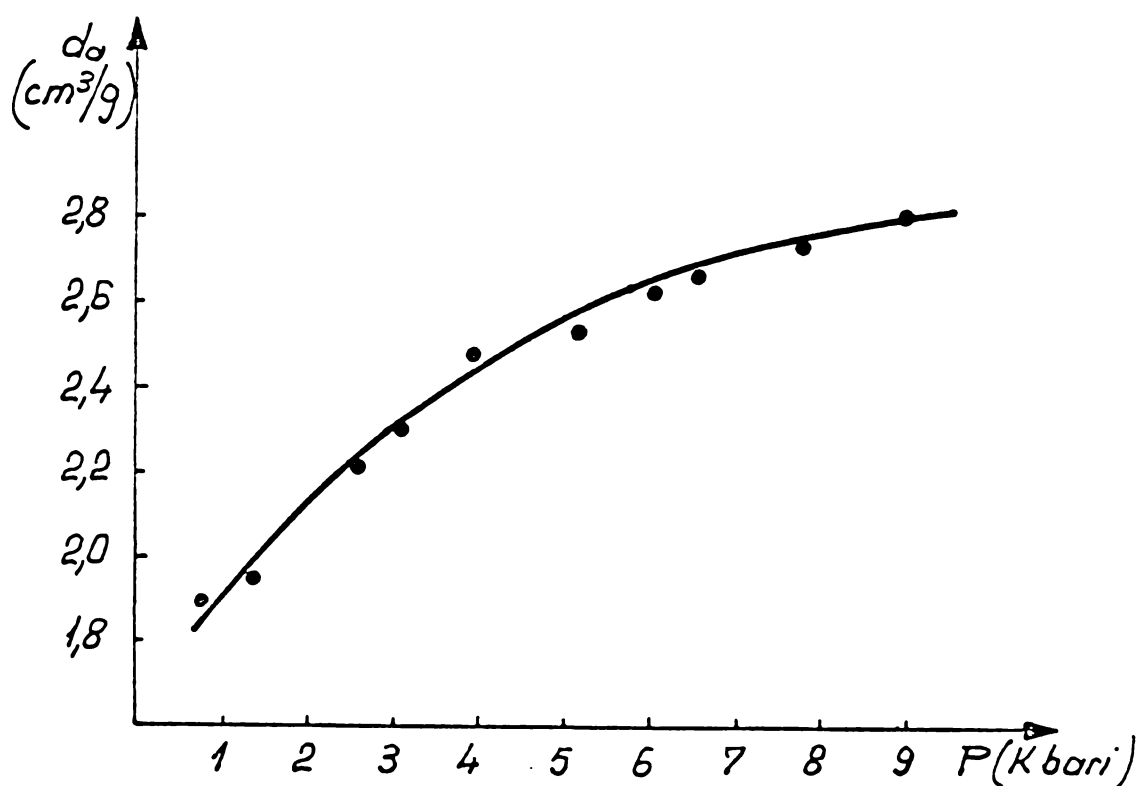


Fig.61. Variația densității aparente în funcție de presiunea de tabletare.

Luând în considerare creșterea presiunii de tabletare, aceste efecte pot fi explicate prin:

- micșorarea reală a razei porilor;
- micșorarea falsă a razei porilor prin creșterea frecvenței fenomenelor de gîtuire a porilor, care devin astfel inaccesibili penetrației mercurului / 159 / ;
- obturarea porilor sau distrugerea lor.

Variația coeficientului efectiv de difuzie cu creșterea presiunii de tabletare (fig. 62 și anexa 8) indică la început o scădere bruscă (la catalizatorii obținuți la 0,8 - 2,5 Kbari), după care urmează o scădere lentă a acestuia.

Scăderea bruscă a coeficientului efectiv de difuzie se poate explica prin scăderea semnificativă, în prima etapă, a volumului porilor cu razele cuprinse între 300 și 700 Å (catalizatorul obținut la 2,5 Kbari), iar în a doua etapă și a volumului

porilor cu razele cuprinse între 200 și 300 Å .

Scăderea lentă în continuare se datorește probabil și constricțiilor care apar în porii rămași.

Urmărind valorile coeficientului efectiv de difuzie pentru catalizatorii 3,8 și 3,8 a (fig. 62 și anexa 8) se poate observa că îndepărtarea prin polizare a luciului de pe fețele paralele ale tabletelor mărește valoarea coeficientului efectiv de difuzie.

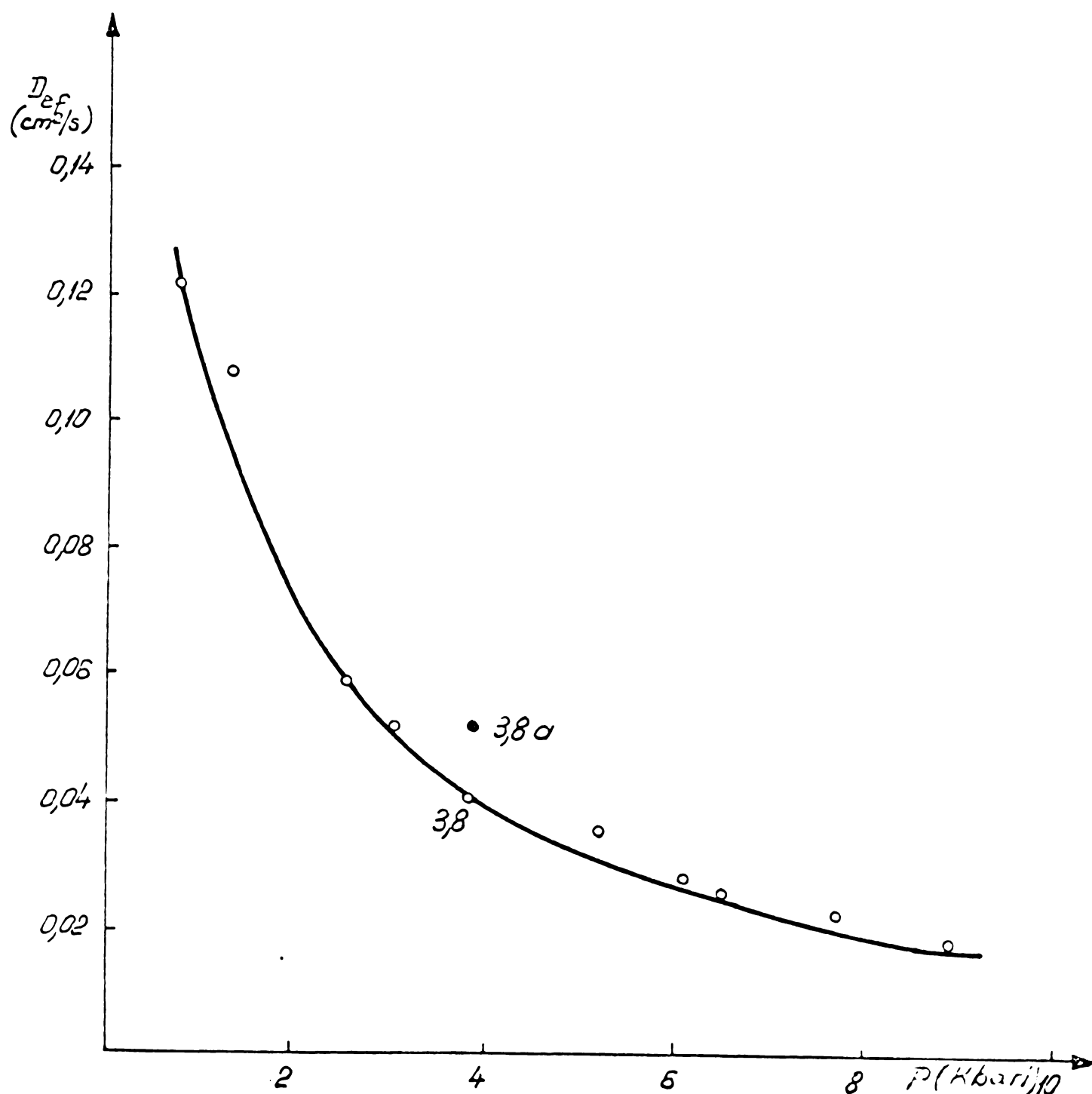


Fig. 62. Variația coeficientului efectiv de difuzie cu creșterea presiunii de tabletare.

Cu datele experimentale obținute pînă acum, putem să extindem calculele pentru a obține valoarea factorului de sinuozitate, ζ , pentru probele tabletate la diferite presiuni, întrucît acesta este o caracteristică a porilor.

Deoarece în timpul determinărilor de difuzie prin analiza cromatografică a gazelor am putut pune în evidență numai difuzia hidrogenului (datorită fluxului scăzut de azot difuzat și datorită influenței perturbatoare a urmelor de aer, care pentru coloana utilizată dau același semnal cromatografic ca și azotul), am calculat valoarea drumului liber mediu, λ , al moleculei de hidrogen, în condițiile ambiante, cu relația / 160 /:

$$\lambda = 3,065 \cdot 10^{-23} \frac{T}{P \cdot d_e^2},$$

în care T este temperatura absolută, P, este presiunea (at) și d_e , diametrul eficace al hidrogenului (cm). Am obținut pentru λ intervalul $1187,5 \text{ \AA} \geq \lambda \geq 997,8 \text{ \AA}$, utilizînd pentru diametrul eficace al hidrogenului $2,75 \text{ \AA} \leq d_e \leq 3,00 \text{ \AA}$.

Pe baza valorii obținute pentru λ , și pe baza datelor existente în literatură pentru acest catalizator / 161 - 163 /, putem împărți spectrul de distribuție a porilor prezentat de probele de catalizator luate în studiu, astfel:

- micropori, $r \leq 100 \text{ \AA}$;
- pori de rază medie, $100 \text{ \AA} \leq r \leq 200 \text{ \AA}$;
- macropori, $700 \leq r \leq 75.000 \text{ \AA}$.

Deoarece în cazul studiat drumul liber mediu al moleculei de hidrogen este de aproximativ 1000 \AA , iar volumul porilor cu raze peste 700 \AA este relativ mic (anexa 7), trebuie să considerăm existența unui mecanism de difuzie Knudsen. Pondera mică a porilor cu raze peste 500 \AA nu poate fi luată în discuție pentru stabilirea mecanismului de difuzie, ci doar din punctul de

vedere al facilitării apropierii reactanților de suprafața majoritară a catalizatorului conținută de porii cu raze mai mici de 500 Å.

După ce am stabilit domeniul de difuzie, am estimat coeficienții de difuzie Knudsen cu relația / 115, 164 /:

$$D_K = 9700 r_p \sqrt{\frac{T}{M}}$$

în care r_p este raza medie a porilor, în cm, T este temperatura absolută, 293 °K, iar M este greutatea moleculară a hidrogenului. r_p a fost calculat cu relația / 163 /:

$$r_p = \frac{2V_p}{S},$$

în care V_p este volumul total al porilor, iar S , suprafața specifică.

Coeficientul de difuzie Knudsen depinzînd de raza medie a porilor, am obținut pentru acesta valori diferite în funcție de presiunea de tabletare.

În continuare, utilizînd caracteristicile de porozitate ale solidului, am calculat valoarea factorilor de sinuozitate utilizînd relația / 115 /:

$$D_{ef} = \frac{D_K \theta}{\tau},$$

în care D_{ef} este coeficientul de difuzie determinat experimental, D_K este coeficientul de difuzie calculat, θ , fracția de goluri din catalizator și τ , factorul de sinuozitate (anexa 8).

Urmărind modificările în valorile factorilor de sinuozitate se constată o creștere a acestora cu creșterea presiunii de tabletare, ceea ce era de așteptat avînd în vedere structura pori-

lor catalizatorilor, precum și obturările și constricțiile care decurg din creșterea presiunii de tabletare.

Pentru determinarea activității catalitice în funcție de presiunea de tabletare au fost selectați catalizatorii obținuți la 0,8 ; 3,0 și 6 Kbari.

Urmărind vitezele aparente de reacție, exprimate în moli de CO convertiți de un gram de catalizator într-o oră, se constată că pe întregul domeniu de temperaturi cercetat (fig. 63), se menține o diferență de activitate între cei trei catalizatori.

Cea mai bună activitate o are catalizatorul tabletat la 0,3 Kbari, urmează catalizatorul obținut la 3 Kbari, iar cea mai slabă comportare o are catalizatorul corespunzător la 6 Kbari. Această ordonare a activității catalitice este normală și explicabilă dacă urmărim valorile coeficienților efectivi de difuzie. Catalizatorul 1 având cel mai mare coeficient efectiv de difuzie, prezintă și cea mai mare activitate. Se constată, de asemenea, că ordinea de variație a activității, $r_{0,8} > r_3 > r_6$, urmează ordinea de scădere a coeficientului efectiv de difuzie:

$$D_{ef\ 0,8} > D_{ef\ 3} > D_{ef\ 6}$$

Aceste rezultate confirmă că în condițiile în care s-a efectuat, reacția catalitică se situează în domeniul de difuzie, iar etapa determinantă de viteză nu este reacția superficială, ci difuzia reactanților în interiorul catalizatorului, această etapă supunându-se, după cum am mai arătat, unui mecanism de difuzie Knudsen.

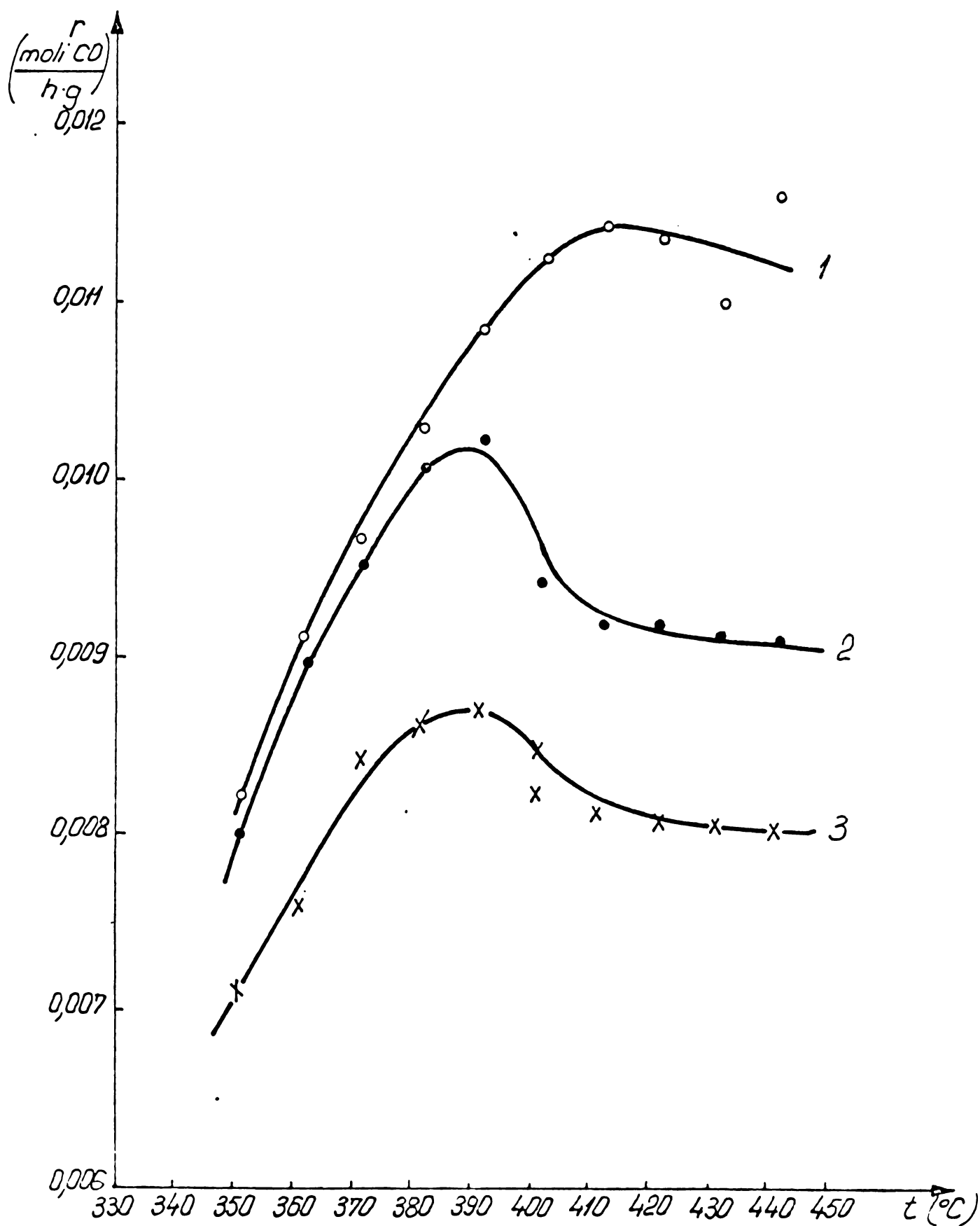


Fig.63. Viteza aparentă de reacție în funcție de temperatura de reacție pentru trei presiuni de tabletare. 1- tabletare la 0,3 Kbari; 2- tabletare la 3 Kbari; 3- tabletare la 6 Kbari.

Dacă urmărim acum productivitățile aceluiași catalizator, exprimate în moli de CO convertiți de un cm^3 catalizator într-o oră (fig. 64), se constată o modificare a ordinii catalizatorilor.

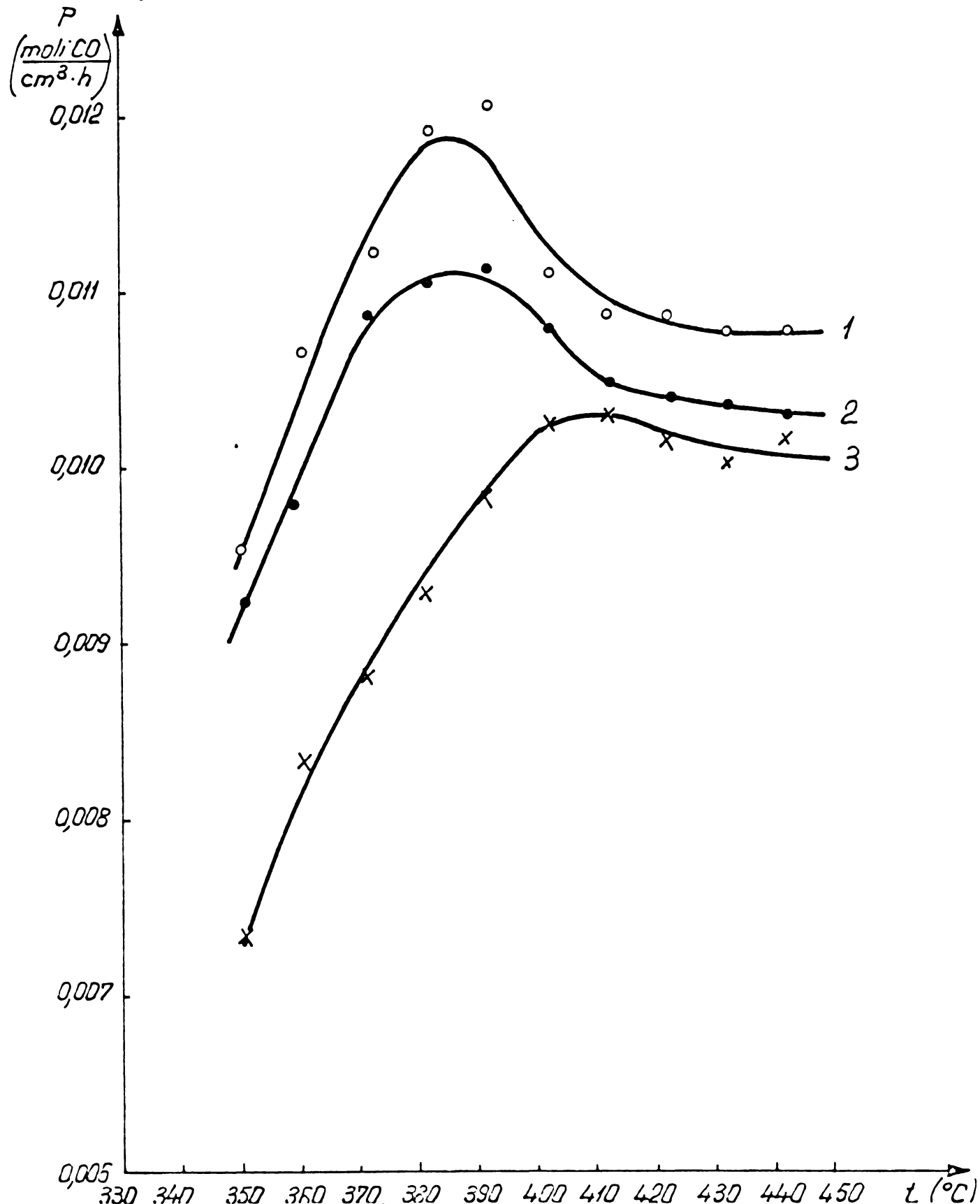


Fig.64. Productivitatea catalizatorilor obținuți la diferite presiuni, în funcție de temperatura de reacție. 1- tabletare la 3 Kbari; 2- tabletare la 6 Kbari; 3- tabletare la 0,8 Kbari.

Avînd în vedere că creșterea presiunii de tabletare conduce la o creștere a densității aparente (anexa 8), deci și la o creștere a densității de strat, ordinea productivității celor trei catalizatori ar trebui să fie $p_6 > p_3 > p_{0,8}$, deoarece cantitatea de substanță activă crește de la catalizatorul tabletat la 0,8 Kbari, la catalizatorul tabletat la 6 Kbari.

După cum reiese din figura 64, ordinea productivității este însă:

$$p_3 > p_6 > p_{0,8}$$

Această modificare se poate explica prin faptul că creșterea productivității pe seama creșterii cantității de substanță activă de la catalizatorul 0,8 Kbari, la catalizatorul 6 Kbari, este mai mare decît scăderea productivității datorită micșorării coeficientului efectiv de difuzie.

Să urmărim productivitatea catalizatorului 3,8 Kbari în cele 3 condiții, notate E (conținînd fracția maximă de suprafață lucioasă), I (granule fără conținut de suprafață lucioasă) și M (granule din proba 3,8 Kbari, considerate ca medie între E și I). Se constată o diferență netă între probele E și I (fig. 65), proba E avînd productivitate mai mică. Urmărind valorile coeficienților efectivi de difuzie (fig.62 și anexa 8) pentru probele 3,8 și 3,8 a, această diferență de productivitate apare normală.

Grafitul utilizat la tabletare are cristalite cu dimensiuni mai mari de 1000 \AA . Se poate presupune că prin tabletare se induce o orientare preferențială a acestor cristalite, conducînd la obturarea sau la micșorarea porilor suprafeței exterioare a tabletelor. Obținerea unor activități catalitice și a unor coeficienți efectivi de difuzie mai mari pentru probele lipsite de stratul lucios format prin tabletare se datorește faptului că această peliculă se comportă ca o diafragmă care îngreunează pă-

trunderea reactanților spre interiorul granulei, conducînd la o micșorare a activității catalitice.

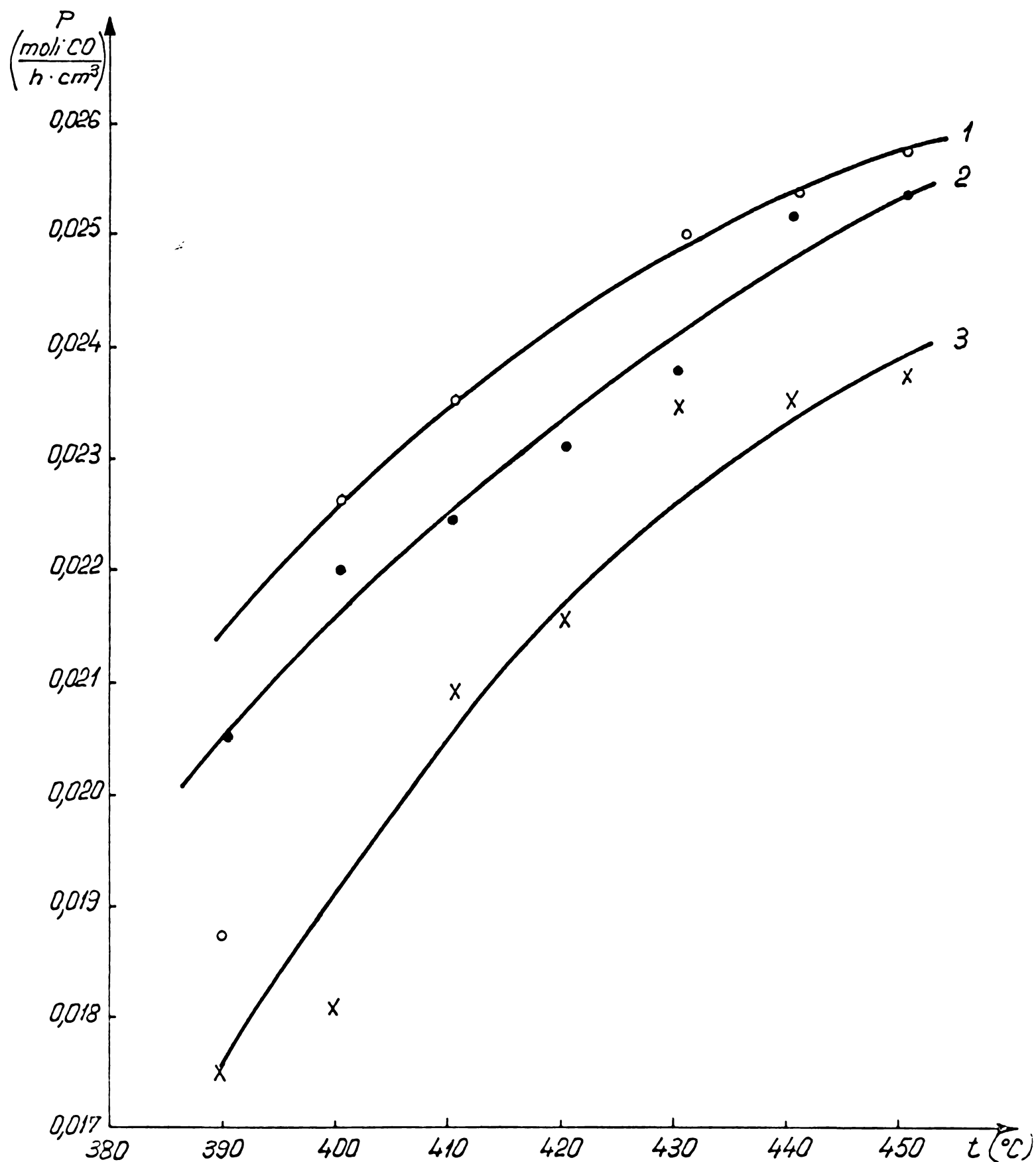


Fig.65. Productivitatea diferitelor zone din tablete de catalizator în funcție de temperatura de reacție: 1- proba I (interior); 2- proba M (medie); 3- proba E (exterior).

Studiind variația rezistenței mecanice cu creșterea presiunii de tabletare de la 0,8 la 5,0 Kbari, se poate constata o creștere liniară, după care rata de creștere a rezistenței mecanice scade tinzând către un palier (fig. 66 și anexa 9)

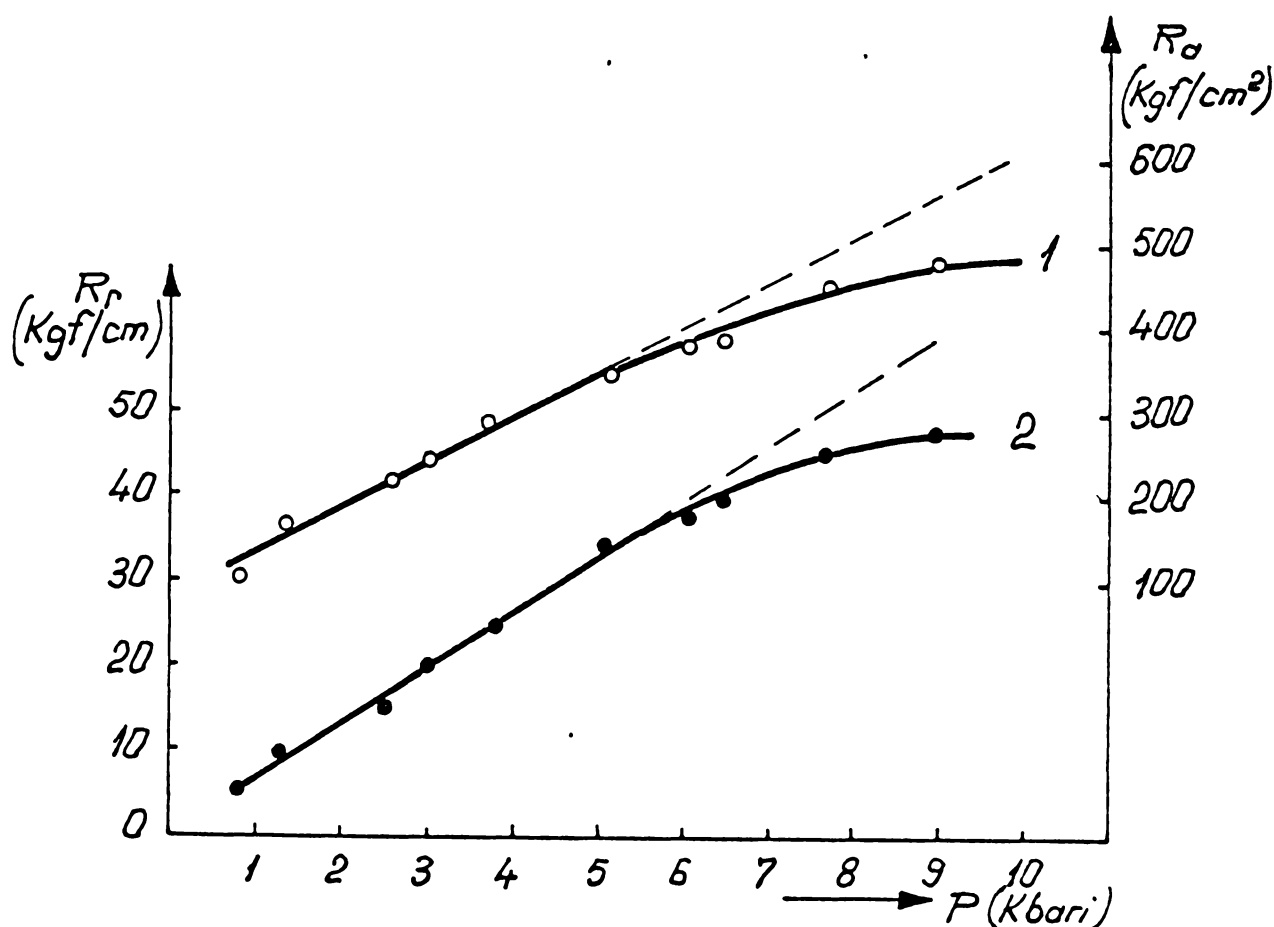


Fig.66. Rezistențele mecanice la compresiune în funcție de presiunea de tabletare. 1- rezistența mecanică la compresiune axială; 2- rezistența mecanică la compresiune radială.

Trebuie menționat că din tabletele care s-au obținut la presiuni de peste 5 Kbari foarte puține au rămas întregi, majoritatea au clivat ori s-au sfărâmat. Creșterea neesențială a rezistenței mecanice la o creștere substanțială a presiunii de tabletare, după depășirea valorii de 5 Kbari, precum și clivajul majorității tabletelor se pot explica prin apariția tensiunilor

reziduale interne.

In tabelul 3 sînt înscrise deplasările $\Delta(2\theta)^\circ$, măsurate experimental, necesare la evaluarea macrotensiunilor induse în tabletele de catalizator, pe domeniul de presiuni 1 - 14 Kbari.

TABELUL Nr. 3

Presiune, Kbari	1	2	3	4	5	6	7
$\Delta(2\theta)^\circ$	+0,011	+0,013	-0,015	+0,012	-0,02	+0,012	-0,018
Presiune, Kbari	8	9	10	11	12	13	14
$\Delta(2\theta)^\circ$	-0,028	-0,035	-0,034	-0,045	-0,054	-0,072	-0,069

In fig. 67 s-a reprezentat dependența macrotensiunilor (exprimate în unități σ arbitrare) de presiunea aplicată.

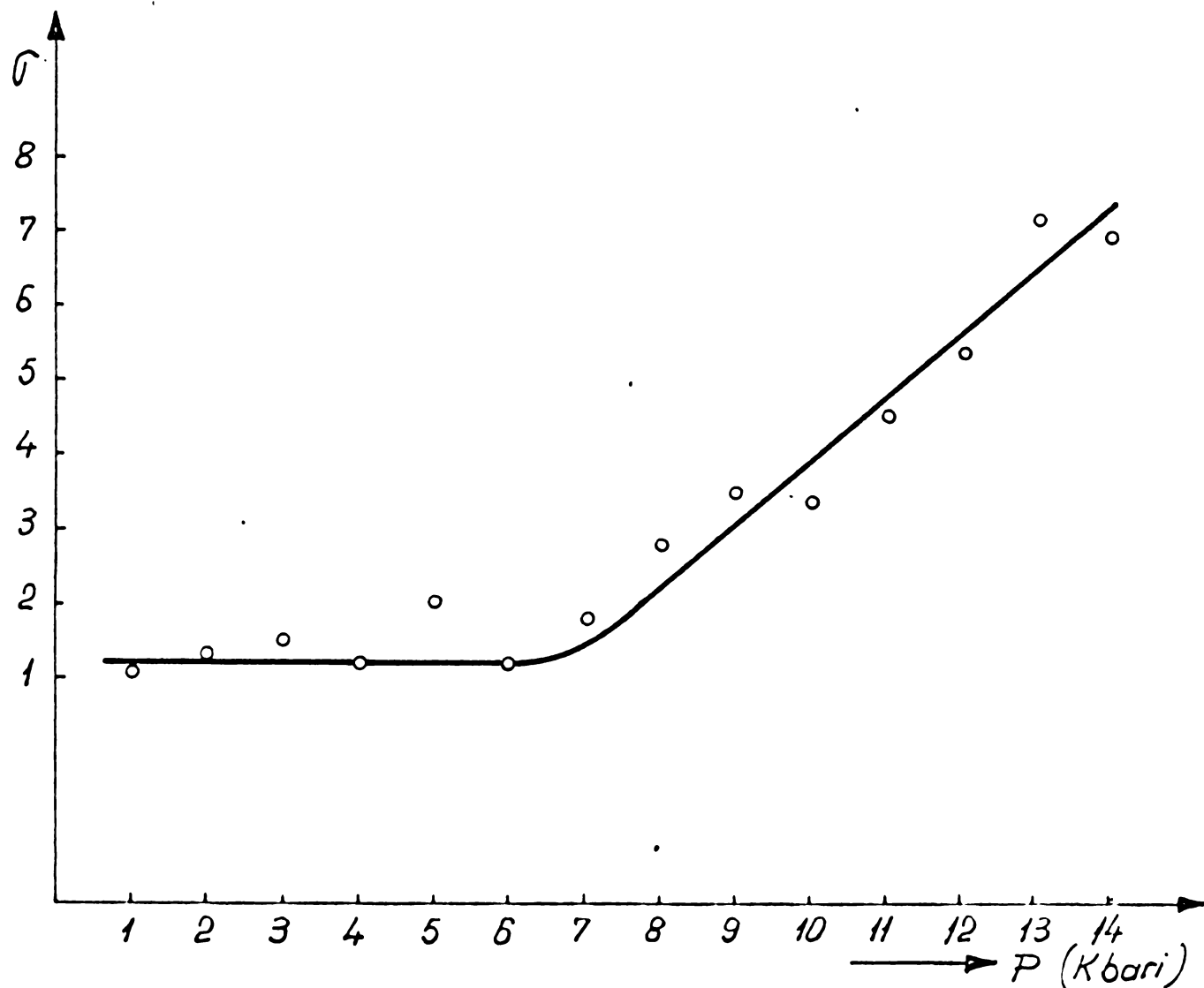


Fig.67. Dependența macrotensiunilor remanente (exprimate în unități σ arbitrare) de presiunea aplicată la tabletare.

Examinând figura 67 se observă că macrotensiunile au valoare scăzută pe întreg intervalul 1 - 5 Kbari. Presiunea de 6 Kbari marchează creșterea bruscă a macrotensiunilor; această creștere continuă pînă la 14 Kbari, limita presiunilor de studiu. Pe domeniul 6 - 14 Kbari, creșterea macrotensiunilor este liniară.

In tabelul 4 sînt înscrise valorile microdeformațiilor, calculate pentru reflexele (110) și (113), pentru patru valori ale presiunii de tabletare.

TABELUL Nr. 4

Presiune, Kbari	$\epsilon(110) \cdot 10^{-3}$	$\epsilon(113) \cdot 10^{-3}$
1	0	0
7	0,04	0,07
10	0,32	0,28
12	0,34	0,44

Rezultă că la 7 Kbari microdeformațiile au valori măsurabile și că ele cresc pe măsură ce crește presiunea de tabletare.

Anexa 10 cuprinde valorile densităților aparente, volumelor aparente, volumelor totale și ale razelor medii ale porilor pentru probele pregătite pentru măsurarea tensiunilor remanente.

In figura 68 sînt înscrise variațiile volumelor de pori, ale razei medii a porilor, ale densităților aparente și ale macrotensiunilor, în funcție de presiunea aplicată la tabletare,

pe intervalul 1 -14 Kbari.

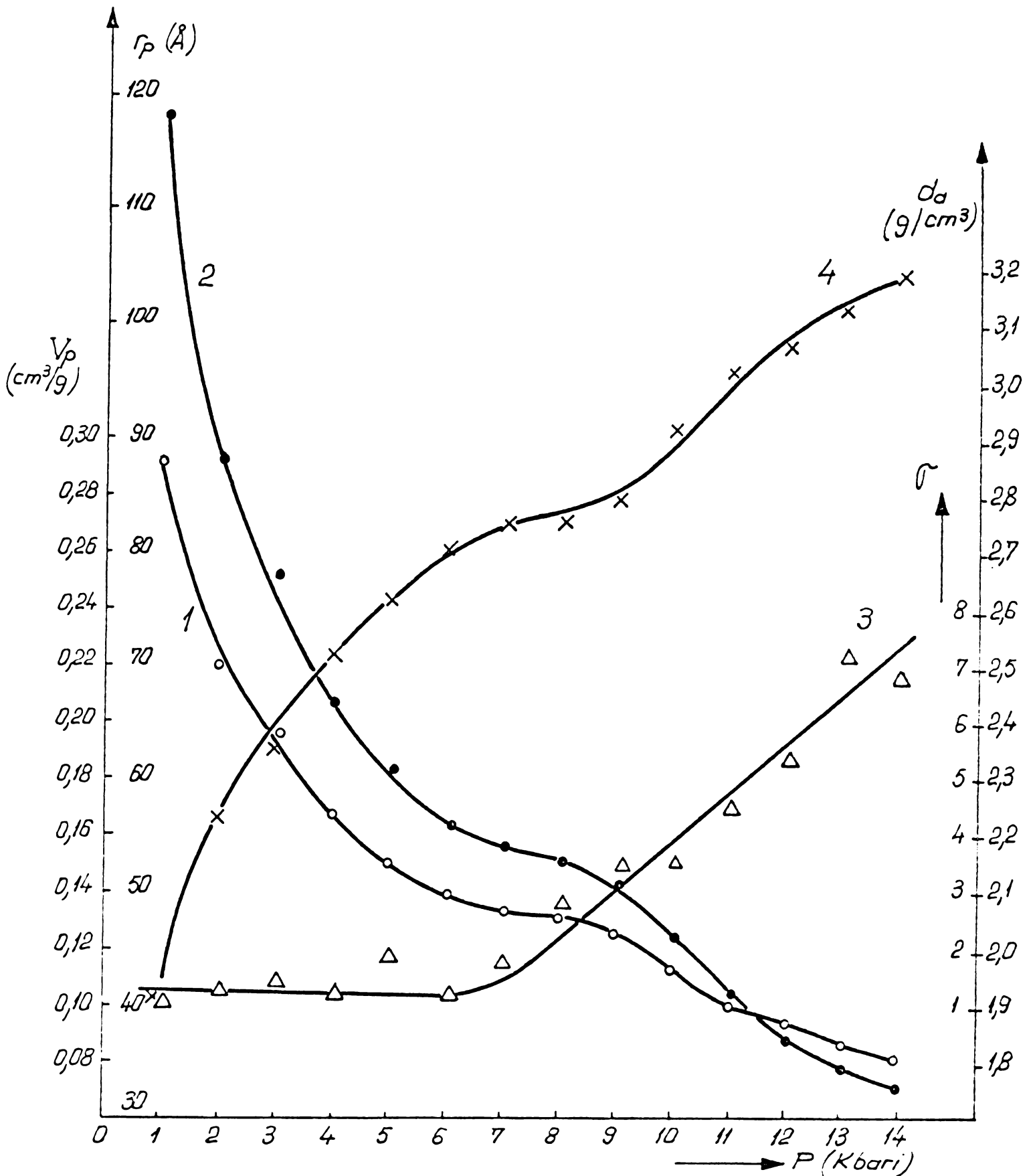


Fig.68. Variațiile volumelor de pori, ale razei medii a porilor, ale densităților aparente și ale macrotensiunilor remanente, în funcție de presiunea aplicată la tabletare. 1- volumele totale ale porilor; 2- raza medie a porilor; 3- macrotensiunile remanente; 4- densitatea aparentă.

Figura 69 conține dependențele rezistenței mecanice la compresiune radială și a macrotensiunilor de presiunea de table- tare, iar fig. 70 cuprinde variațiile ponderilor relative ale po- rilor cu razele 37 - 100 Å și 100 - 200 Å și ale macrotensiunilor în funcție de presiunea de tabletare.

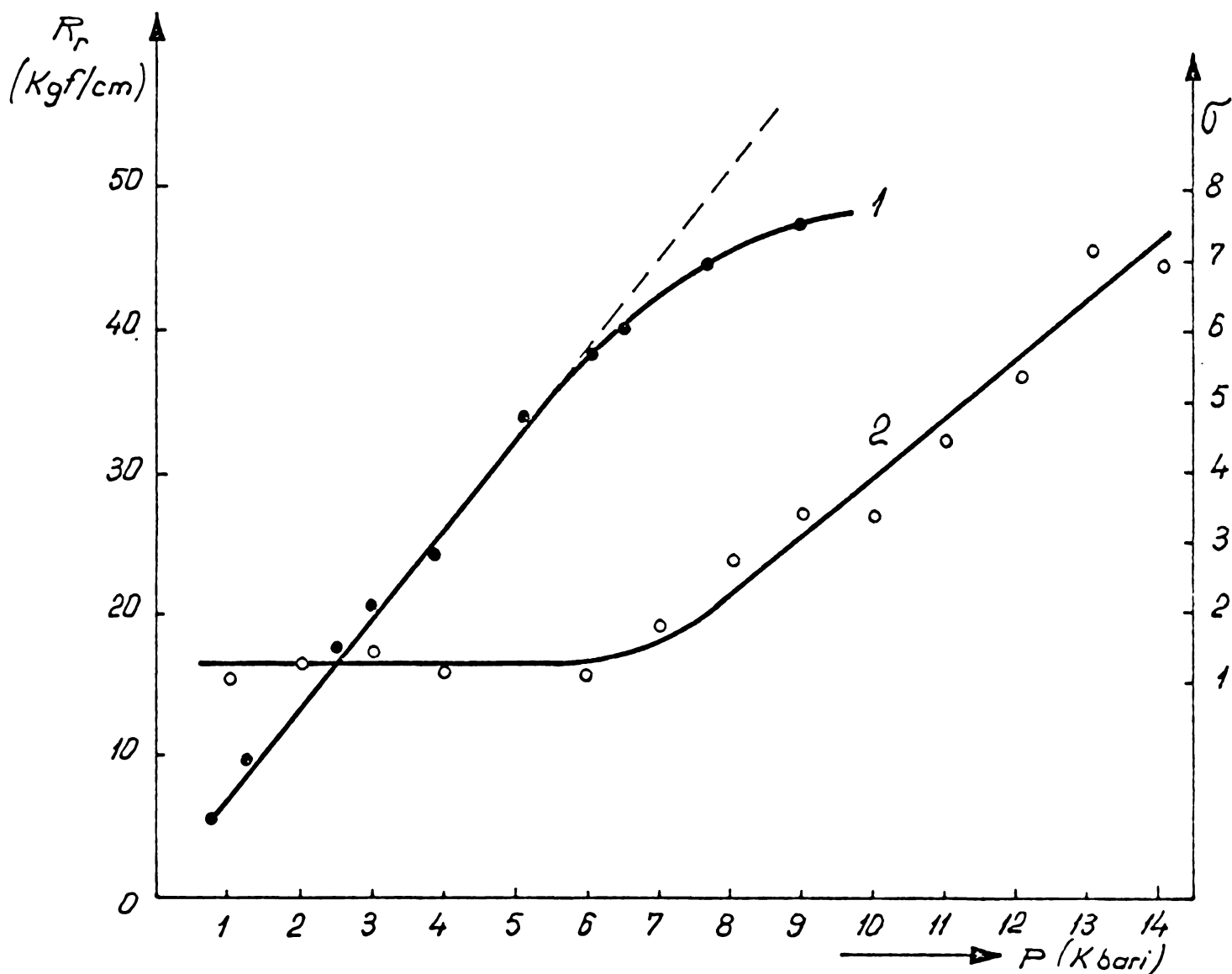


Fig.69. Dependențele rezistenței mecanice la compresiune radială și a macrotensiunilor de presiunea de tabletare. 1 - rezistența mecanică la compresiune radială; 2 - macrotensiunile remanente.

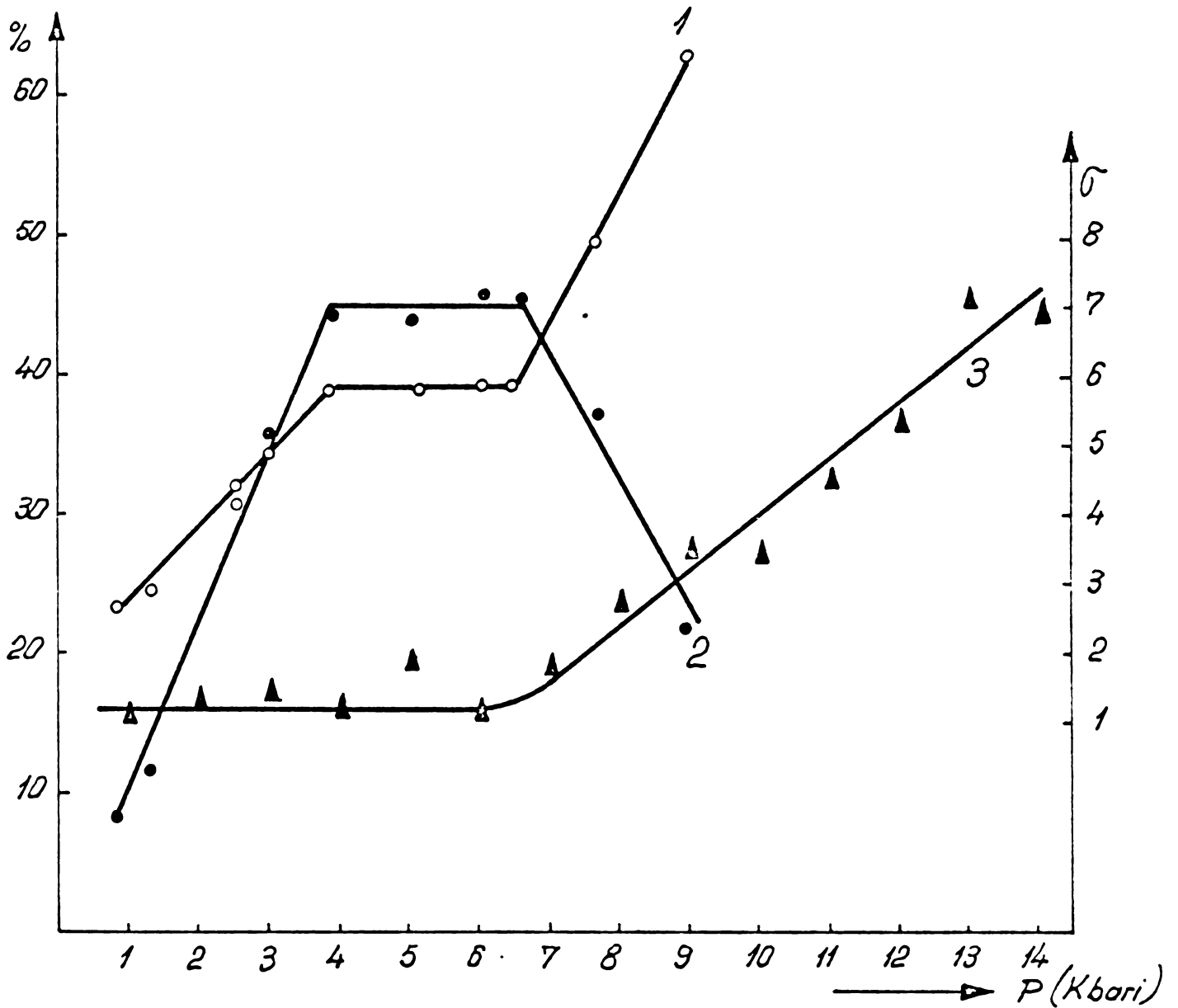


Fig.70. Variațiile ponderilor relative ale porilor cu razele 37 - 100 Å (1) și 100 - 200 Å (2), și ale macrotensiunilor (3), în funcție de presiunea de tabletare.

Rezultă că apariția tensiunilor remanente coincide cu modificarea structurii poroase în domeniul microporilor și al porilor de rază medie, în sensul scăderii ponderii relative a porilor de rază medie și creșterii, în aceeași măsură a ponderii microporilor (fig. 70).

cu modificări în viteza de variație a densității aparente, a volumului total de pori și a razei medii a porilor, variația acestor mărimi tinzând către un palier când presiunea de tabletare depășește 6 Kbari (fig. 68).

Rezistența mecanică crește liniar pînă la 6 Kbari, presiune la care tensiunile remanente cresc brusc, după care viteza de creștere a rezistenței mecanice scade, tinzând către un palier (fig. 66, 69).

3.8. CONCLUZII .

Utilizînd în totalitate rezultatele obținute în această parte a lucrării și urmărind atît activitatea catalitică, cît și principalele caracteristici fizice ca rezistența mecanică (dependentă de apariția și de evoluția tensiunilor remanente), porozitatea și difuzivitatea, în funcție de presiunea de obținere a tabletelor de catalizatori, putem găsi o corelație evidentă, care ne poate conduce la stabilirea condițiilor optime de tabletare. Dacă pentru compararea catalizatorilor considerăm viteza aparentă de reacție la 400 °C, temperatura obișnuită de exploatare a acestui tip de catalizator în reactoarele industriale, este necesar să recalculăm coeficienții efectivi de difuzie pentru această temperatură, utilizînd relația cunoscută / 115 /:

$$D_{ef400} = D_K \frac{\theta}{\zeta} ,$$

în care D_K este coeficientul de difuzie Knudsen pentru temperatura de 400 °C, iar valorile pentru fracția de goluri, θ , și pentru factorul de sinuozitate, ζ , sînt cele din anexa 3.

Din figurile 59 și 71 se poate constata că la presiuni

de tabletare mai mari de 4 Kbari, majoritatea porilor au raze sub 200 Å.

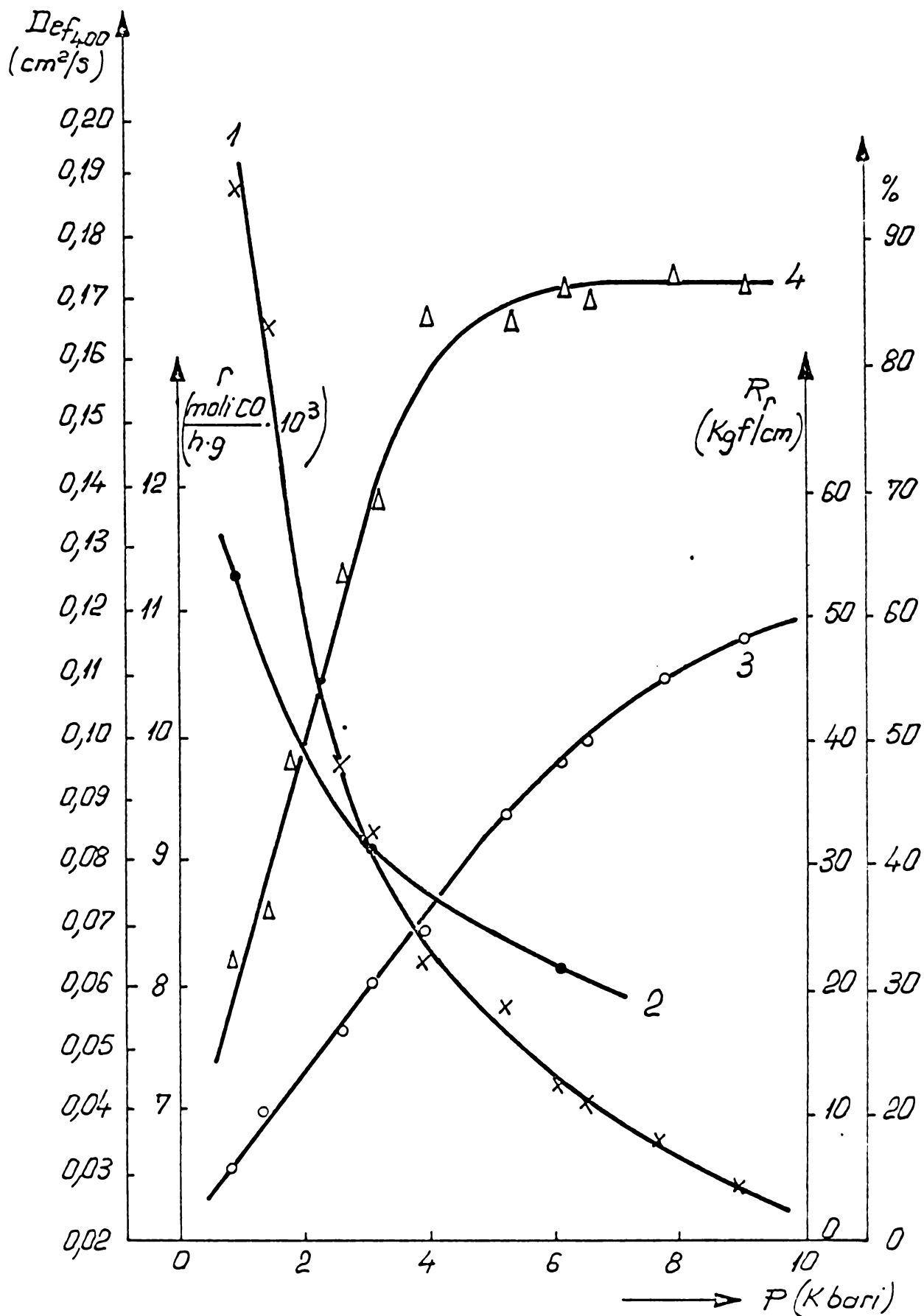


Fig.71. Variațiile coeficienților de difuzie Knudsen la 400 °C (1), a vitezei aparente de reacție la 400 °C (2), a rezistenței mecanice la compresiune radială (3) și a ponderii relative a porilor cu raze mai mici de 200Å (4), în funcție de presiunea de tabletare.

Rezultă, de asemenea, că o mărire în continuare a presiunii de tabletare în vederea creșterii rezistenței mecanice nu are sens, datorită apariției în tablete a unor tensiuni interne care conduc la clivajul sau la sfărâmarea acestora.

Pe lângă aceste argumente, pentru limitarea presiunii de tabletare la maxim 4 Kbari pledează valorile scăzute ale coeficienților efectivi de difuzie ai catalizatorilor obținuți la presiuni mai mari, precum și rezistența mecanică corespunzătoare a tabletelor obținute până la această presiune.

Ca un rezultat al datelor înscrise în fig. 71, putem conchide că domeniul optim al presiunilor de tabletare pentru catalizatorul de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, luat în studiu, este cuprins între 2,0 și 4,0 Kbari.

Dintre catalizatorii cercetați, interesant este catalizatorul obținut la 3 Kbari, având în vedere comportarea în reacție, precum și valorile corespunzătoare ale coeficientului efectiv de difuzie, ale rezistenței mecanice și ale porozității. Considerăm presiunea de 3 Kbari - presiune optimă de tabletare pentru catalizatorul de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ studiat.

O concluzie interesantă a acestei lucrări este și faptul că stratul lucios de la exteriorul tabletelor de catalizator se comportă ca o diafragmă care îngreunează pătrunderea reactanților spre interiorul granulei, conducând la o micșorare a coeficientului efectiv de difuzie și implicit, la micșorarea activității catalitice a tabletelor.

CONCLUZII GENERALE

S-au studiat două din operațiile principale ale procesului tehnologic de obținere a catalizatorului de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ pentru conversia oxidului de carbon cu vapori de apă și anume calcinarea și tabletarea și s-au găsit condițiile optime în care trebuie să se desfășoare aceste operații pentru obținerea unui catalizator cu cele mai bune proprietăți catalitice.

Ca urmare a corelării activității catalitice cu proprietățile fizico - structurale ale catalizatorului, s-a stabilit regimul optim de calcinare: temperatura de calcinare 500°C și durata de calcinare o oră. Pentru a obține aceste rezultate, s-a urmărit influența timpului și a temperaturii de calcinare asupra pierderilor la calcinare, densităților aparente și reale, porozității, suprafeței specifice, rezistenței mecanice, compoziției de fază, dimensiunii cristalitelor și activității catalitice.

De asemenea, s-a determinat, pentru același catalizator, presiunea optimă de tabletare: 3 Kbari. În acest scop, s-a urmărit modificarea activității catalitice, a coeficientului efectiv de difuzie, a proprietăților texturale și a tensiunilor remanente în funcție de presiunea de tabletare și s-au corelat apariția și creșterea tensiunilor din tablete cu datele privind rezistența mecanică și structura poroasă.

Metodele de studiu al celor două operații au fost astfel elaborate, încât se pot utiliza și la optimizarea proceselor tehnologice de obținere a altor catalizatori, de exemplu a catalizatorului pentru conversia oxidului de carbon la joasă tempera-

tură și a catalizatorului de metanare a oxizilor de carbon, catalizatori a căror producție a început la Combinatul Chimic Craiova în anul 1977.

B I B L I O G R A F I E

1. Florescu, M., "Tendințe în dezvoltarea industriei chimice", Ed. Tehnică, București, 1977.
2. Bohlbro, H., "An Investigation on the Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with water Vapour over Iron Oxide Based Catalysts", Ed. Gjellerup, Copenhaga, 1969.
3. xxx "Catalyst Handbook", Ed. Wolfe Scientific Books, London, 1970.
4. Turner, W., ICI Operating Symposium "AMPO 74", paper 1.
5. Iovi, A., "Tehnologia îngrășămintelor minerale", Ed. didactică și pedagogică, București, 1977.
6. xxx "Catalyst Manual", 2, Joint UNIDO - Romania Centre, București, 1977.
7. xxx "Catalyst Manual", 1, Joint UNIDO - Romania Centre, București, 1976.
8. Calistru, C., Siminiceanu, I. și Hagi, C., Rev. Chim. 24, (1973), 785.
9. Rossini, F.D., J. Research Natl. Bur. Standards, 22, (1939), 407.
10. Wagman, D., Kilpatrick, I., Taylor, N., Pitzer, K. și Rossini, F., J. Research Bur. Standards, 34, (1945), 143.
11. Spencer, H.M., J. Am. Chem. Soc., 67, (1945), 1859.
12. xxx "Spravocinik Azotcika", Izd. Himia, Moskva, 1967.
13. Bortolini, P., Chim. et Industrie, 38, (1956), 857.
14. Lupichler, F.G., Ind. Eng. Chem., 30, (1938), 578.
15. Kulikova, N.V. și Temkin, M.I., Zhur. Fiz. Klim, 23, (1949), 695.
16. Glavacek, V., Marek, M. și Korjinkova, M., Kin. i Katal., 9, (1968), 1107.
17. Calistru, C., Siminiceanu, I., Rev. Chim., 25, (1974), 285.

18. Barkley, L.W., Corrigan, T.E., Waintwright, H.W., și Sonds, A.E.,
Ind. Eng. Chem., 44 , (1952), 1066.
19. Kodama, S., Mazume, A., Fucuba, F. și Fukui, K., Bull. Chem.
Soc. Japan, 28 , (1955), 318.
20. Kirilov, I.P., Tr. Ivanovsk him.-tehnolog. inta, 45 , (1956), 5.
21. Paravano, G., Ind. Eng. Chem., 49, (1957), 266.
22. Bibr, B., Cand. diss. Harkovsk. politehn. inta, Harkov, 1957.
23. Popov, B. I., Zhur. fiz. khim., 31, (1957), 1033.
24. Stelling, O. și Krusenstierna, O., Acta Chem. Scand., (1958),
1095.
25. Giona, R., Passino, R. și Tosselli, G., L'ingegnere, 33 , (1959),
631.
26. Ivanovskii, F. P., Braude, G.E. și Semenova, T.A., Tr. GIAP, 2,
(1959), 195.
27. Hulburt, H.M. și Vasan, C.S., Amer. Inst. Chem. Engineers J.,
7, (1961), 143.
28. Bohlbro, H., Acta Chem. Scand., 15, (1961), 502.
29. Atroșcenko, V.I., Jidkov, B.A. și Zasorin, A.P., Kin. i Katal.,
3, (1962), 605.
30. Kagyia, T., Seno, S. și Fukui, K., Kogyo Kagaku Zash., 67,
(1964), 358.
31. Paratella, A., Chimica e Industria, 47, (1965), 38.
32. Scibria, G.G., Morozov, N.M. și Temkin, M.I., Kin. i Katal, 6 ,
(1965), 1057.
33. Scibria, G.G., Morozov, N.M. și Temkin, M.I., Kin. i Katal., 6,
(1965), 1115.
34. Atroșcenko, V.I. și Loboiko, A.Ia., Izv. Vussh. Ucheb. Zaved.,
6, (1971), 957.
35. Atroșcenko, V.I., Ukrain. Khim. Zhur., 3, (1972), 253.
36. Temkin, M.I. și Pijev, V., Acta Fizikohim., 12, (1940), 327.
37. Anohin, V.N., Sarkov, A.V. și Tarasov, L.A., Zhur. Prikl. Khim.,

- 49, (1976), 357.
38. Snagovskii, Iu.S., Malkin, I.I. și Prokopiev, E.P., Kin. i Katal., 9, (1968), 707.
39. Anohin, V.N., Muhlenov, I.P. și Tarasov, L.A., Zh. Priklad. Khim., 46, (1973), 1754.
40. Ivanovskii, F.P., Braude, G.E. și Semenova, T.A., Kin. i Katal., 5, (1964), 563.
41. Atwood, K., Arnold, M.R. și Appel, E. G., Ind. Eng. Chem., 42, (1950), 1601.
42. Atroșcenko, V.I., Bibr, B., J. Prikl. Khim., 32, (1959), 997.
43. Jureva, T.M., Boreskov, G.K., Popovski, V.V., Cirgina, V.A., și Jegorova, L.S., Kin. i Katal., 12, (1971), 140.
44. Jureva, T.M., Boreskov, G.K. și Gruber, W.S., Kin. i Katal., 10, (1969), 862.
45. Cerednik, E.M., Morozov, H.M. și Temkin, M.I., Kin. i Katal., 10, (1969), 603.
46. Strelzoff, S., Chem. Eng. Progress, 11, (1963), 362.
47. Atroșcenko, V.I., Kin. i Katal., 7, (1971), 73.
48. Raskin, A.Ia., Sokolinskii, Iu.A. și Mukosei, V.I., Khim. Prom., 4, (1972), 282.
49. Popov, B.I., Khim. Prom., 7, (1959), 596.
50. Danileczyk, N. și Haber, J., Ann. Soc. Chim. Polonorum, 49, (1975), 1097.
51. Furen, E.L., Gernet, D.V. și Semenova, T.A., Khim. Prom., 4, (1972), 235.
52. Markina, M.I., Boreskov, G.K., Ivanovskii, F.P. și Lučkovskaia, E.G., Kin. i Katal., 11, (1961), 867.
53. Atwood, K. și Arnold, R., Ind. Eng. Chem., 45, (1953), 424.
54. Hoogschagen, J. și Zwietering, P., J. Chem. Phys., 21, (1953), 2224.
55. Hannig, K., Hildebrandt, W., Scheve, J. și Blume, H., Z. Anorg.

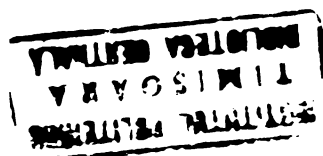
- Chem., 377, (1970), 256.
56. Piesche, L., și Witzmann, H., Chem. Techn., 18, (1966), 482.
57. Laudien, K. și Witzmann, H., Chem. Techn. 19, (1967), 232.
58. Vartolomei, I., Ciobanu, L., Brașoveanu, I., și Melichian, I.,
Rev. Chim., 23, (1972), 217.
59. Ioviță, V.N., Serban, S., Ioviță, C., Popa, A. și Franchy, R.,
Rev. Chim., 23, (1972), 745.
60. Ioviță, V.N., Ioviță, C., Serban, S. și Făclieru, A., Rev. Chim.,
22, (1971), 193.
61. Brașoveanu, I. și Vartolomei, I., Rev. Chim., 23, (1972), 594.
62. Piesche, L., Witzmann, H., Chem. Techn., 20, (1968), 285.
63. Sirokov, Iu.G., Kirillov, I.P. și Safonov, E.K., Izv. Vussh.
Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., 19, (1976), 272.
64. Moskwischewa, A.G. și Tschufarow, G.I., Chem. Zbl., 51, (1956),
13.959.
65. Kurtschatow, M.S., Chem. Zbl., 28, (1964), 0574.
66. Kurtschatow, M.S., Chem. Zbl., 1, (1965), 55.0604.
67. Kawasaki, E. și Sanscrainte, J., Chem. Zbl., 39, (1963), 16.849.
68. Furen, E.L., Ghernet, D.V. și Semenova, T.A., Katal., 13, (1975),
109.
69. Brevet RFG nr. 1235866.
70. Brevet RCC nr. 103455.
71. Brevet Franța nr. 1401007.
72. Brevet Franța nr. 1385442.
73. Brevet SUA nr. 3303001.
74. Brevet URSS nr. 219564.
75. Brevet SUA nr. 3595619.
76. Brevet SUA nr. 3567655.
77. Vartolomei, I., Stefănescu, C., Urziceanu, G., Popa, G., Brevet
RFR n. 51474.
78. Popa, G., Vartolomei, I., Blejoiu, S.I., Artene, G., Urziceanu, G.

- și Dumitrescu, C., Brevet RSR nr.55888.
79. Blejoiu, S.I., Popa, O., Armășel, A., Urziceanu, G., Artene, G., Stoenescu, V., Piscati, G.V., Brevet RSR nr.58613.
80. Popa, O., Blejoiu, S.I., Urziceanu, G., Filip, P., Artene, G., Armășel, O., Piscati, G.V., și Stoenescu, V., Brevet RSR nr.60169.
81. Brevet Anglia nr.940380.
82. Furen, E.L., Ghernet, D.V., Gorosko, O.N. și Gernet, O.D. Kin. i Katal. 12, (1971), 452.
83. Furen, E.L., Ghernet, D.V. și Semenova, T.A., Katal, 13, (1975), 107.
84. Placek, Ch. și Pedigo, Ch., Ind. Eng. Chem., 51, (1959), 94.
85. Popa, O., Rotaru, P., Blejoiu, S.I., Pandele, L., Bunescu, O., Brașoveanu, I. și Marchidan, D.I., Rev. Roum. Chim., în curs de apariție 1978.
86. Blejoiu, S.I., Popa, O., Artene, G., Anghel, C., și Georgescu, G., propunere de invenție 1977, dosar OSIM nr.93549.
87. Blejoiu, S.I., Rotaru, P., Szabo, A., Brașoveanu, I., Nistor, L., Teodorescu, V., Unguru, L., și Nicolescu, I.V., Rev. Chim., în curs de apariție 1978.
88. Reed, R.L., Weber, L. și Gotfried, B.S., Ind. Eng. Chem.-Fundamentals, 4, 1965, p. 38 și 5, (1966), 287.
89. Bhattacharyya, S.K., Ramackandran, V.S. și Gosh, J.C., Adv. Catalysis, 9, (1957), 114.
90. Murphy, C.R., Analyt. Chem., 42, (1970), 268 R.
91. Hodding, W. și Hammell, L., Analyt. Chem., 32, (1960), 657 R.
92. Karokciy, L.G., Kin. i Katal., 5, (1964), 742.
93. Speranskaia, E.I., Rez, I.S., Kozlova, L.V., Skorikov, V.M. și Slavov, V.I., Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel neorg. mat., 1, 1965, p. 232; C.A., 63, (1965), 237.
94. Speranskaia, E.I., Skorikov, V.M., Rode, E. Ia și Terchova, V.A.

- Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel Khim. Nauk, (1965), 905.
95. Bhattacharyya, S.K. și Datta, N.C., J. Thermal Analysis, 1, (1969), 75.
96. Locke, C.E. și Rase, H.F., Ind. Eng. Chem.-Int. Ed., 52, (1960), 515.
97. Bally, D., Beneș, L și Mănăilă, R., "Difracția razelor X și a neutronilor", Ed. Tehnică, București, 1973.
98. Klug, H.P. și Alexander, L.E., "X-Ray Diffraction Procedures", Ed. John Wiley and Sons, New York-London-Sydney, 1966.
99. Deren, J., Haber, J., Podgorecka, A. și Burzyk, J., J. Catalysis, 2, (1963), 161.
100. Bessieres, J. și Baro, R., J. Crystal Growth, 18, (1973), 225.
101. Shull, C.G., Strauser, W.A. și Wollan, E.O., Phys. Rev. 83, (1951), 333.
102. Mirkin, L.I., "Handbook of X-Ray Analysis of Polycrystalline Materials", Consultants Bureau, New York, 1964.
103. Piloti, T., Brașoveanu, I., Doca, I., Blejoiu, S.I., Rotaru, P. și Nicolescu, V.I., Rev. Roum. Chim., în curs de apariție 1978.
104. Bessieres, J. și Baro, R., J. Crystal Growth, 19, (1973), 218.
105. Carberry, J.J., Ind. Eng. Chem., Int. Ed., 61, (1969), 51.
106. Carman, P.C., "Flow of Gases through Porous Media", Butterworths, London, 1956.
107. Scheidegger, A.E., "The Physics of Flow through Porous Media", Univ. Toronto Press, 1963.
108. Gulsen, D. și Smith, J.M., A.I.Ch.E. Journal, 21, (1975), 58.
109. Poltorak, O.M., Priahin, A.N., Saitan, K.V., Vestnik Moskovskovo Universiteta, 5, (1975), 536.
110. Hashimoto, H., Moffat, A.I. și Smith, J.M., A.I.Ch.E. Journal, 22, (1976), 944.
111. Ho, Y.H. și Lee, T.Y., A.I.Ch.E. Journal, 22, (1976), 147.
112. Dullien, F.A., A.I.Ch.E. Journal, 21, (1975), 299.

113. Roberts, W. și Satterfield, C.N., Ind. Eng. Chem., Fundam., 4, (1965), 288.
114. Vacao, N. și Smith, J.E., Ind. Chem., Fundam., 3, (1964), 123.
115. Satterfield, C.N. și Scherwood, T.K., "The Role of Diffusion in Catalysis", Addison Wesley Reading, 1963.
116. Uhara, I., Kishimoto, S., Hikino, T., Kageyama, Y., Maonada, H., și Nuonata, Y., J. Phys. Chem., 67, (1963), 996.
117. Keating, K.B., Rozner, A.G. și Youngblood, J.L., J. Catal., 4, (1965), 608.
118. Blejoiu, S.I., Szabo, A., Rotaru, P., Brașoveanu, I. și Nicolescu, V.I., Rev. Chim., în curs de apariție 1978.
119. Brașoveanu, I., Blejoiu, S.I., Szabo, A., Rotaru, P. și Nicolescu, V.I., Rev. Roum. Chim., în curs de apariție 1979.
120. Wicke, E. și Kallenbach, R., Kolloid Z., 97, (1941), 135.
121. Roiter, V.A. și Korneiciuk, G.P., J. Fiz. Khim., 4, (1950), 459.
122. Ioffe, I.I. și Pismen, L.M., "Cataliza eterogenă în ingineria chimică", Ed. Tehnică, București, 1967.
123. Weisz, P.B. și Schwartz, A.B., J. Catalysis, 1, (1962), 399.
124. Johnson, M.F.L. și Stewart, W.E., J. Catalysis, 4, (1965), 248.
125. Satterfield, C.N. și Cadle, P.J., Ind. Eng. Chem. Process Design. Develop., 7, (1968), 256.
126. Lewis, G.K. și Drickamer, H.G., J. Chem. Phys., 45, (1966), 224.
127. Hart, H.V. și Drickamer, H.G., J. Chem. Phys., 43, (1965), 2265.
128. Mentorff, R.H., "Modern Very High Pressure Techniques", Butterworths, London, 1962.
129. Jamieson, J.C. și Lawson, A.W., J. Appl. Phys., 33, (1962), 776.
130. Perez-Albuerné, E.A., Forsgren, K.F. și Drickamer, H.G., Rev. Scient. Instr., 35, (1964), 29.
131. Bassett, W.A., Takahashi, T., și Stook, P.W., Rev. Scient. Instr., 38, (1967), 37.
132. Mc Han, D.B. și Bond, W.L., Rev. Scient. Instr., 35, (1964), 626.

133. Kabalkina, S.S., Veresciaghin, L.F. și Litiagina, L.M., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 176, (1967), 1044.
134. Barnett, J.D. și Hall, H.T., Rev. Scient. Instr., 35, (1964), 175.
135. Jeffery, R.N., Barnett, J.D., Vanfleet, H.B. și Hall, H.T., J. Appl. Phys., 37, (1966), 3172.
136. Owen, N.B., Smith, P.L., Martin, J.E. și Wright, A.J., J. Phys. Chem. Solids, 24, (1963), 1519.
137. Frolov, A.P., Veresciaghin, L.F., Rodinov, K.P. și Oleinik, M.I. Fizika metallov i metallovedenie, 14, (1962), 80.
138. Kabalkina, S.S., Veresciaghin, L.F. și Sulenin, B.M., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 144, (1962), 1019.
139. Balchan, A.S. și Drickamer, H.G., Rev. Scient. Instr., 32, (1961), 308.
140. Bundy, F.P. și Wentorf, R.H., J. Chem. Phys. 38, (1963), 1144.
141. Decker, D.L., J. Appl. Phys., 36, (1965), 157.
142. Bradley, R.S., "High Pressure Physics and Chemistry", Academic, Press, London-New York, 1963.
143. Mc Whan, D.B., J. Appl. Phys., 38, (1967), 347.
144. Jamieson, J.C. și McWhan, D.B., J. Chem. Phys. 43, (1965), 1149.
145. McWhan, D.B., J. Appl. Phys., 36, (1965), 664.
146. Perez-Albuerne, E.A. și Drickamer, H.G., J. Chem. Phys. 43, (1965), 1381.
147. Mao, H., Bassett, W. și Takahashi, T., J. Appl. Phys., 38, (1967), 272.
148. Lawson, A.W. și Riley, A.N., Rev. Scient. Instr., 20, (1949), 763.
149. Jamieson, S.C., Lawson, A.W. și Nachtrieb, N.D., Rev. Scient. Instr., 30, (1959), 1016.
150. Dieter, G.L., Jr., "Metalurgie mecanică", Ed. Tehnică, București, 1970.



151. Traina, F., Pernicone, N., "Catalysis Symposium", Milan, 1969.
152. Koistinen, D.P., Marburger, R.E. și Semchyshen, M., SAE Technical Report TR-182, "The Measurement of Stress by X-Ray", SAE Inc., New York, 1960.
153. Lee, G.H., "An Introduction to Experimental Stress Analysis", John Wiley and Sons, New York, 1950.
154. Barrett, C.S. "Structure of Metals", McGraw-Hill Book Co. Inc., New York-London, 1943.
155. Christenson, A.L., Koistinen, D.P., Marburger, R.E., Semchyshen, M. și Ewans, W.P., "The Measurement of Stress by X-Ray", SAE Handbook Supplement, SAE Inc., New York, 1960.
156. Williamson, G.K. și Hall, W.H., Acta Met., 1, (1953), 22.
157. Rachinger, W.A., J. Scient. Instr., 25, (1948), 254.
158. Warren, B.E., "X-Ray Diffraction", Addison-Wesley, Massachusetts, 1969.
159. Bradley, D.E. și Brown, L.F., AIChE Journal, 22, (1976), 942.
160. Hirschfelder, J.D., Curtiss, C.F. și Bird, R.B., "Molecular Theory of Gases and Liquids", J. Wiley, New York, 1954.
161. Wheller, A., Adv. Catalysis, 3, (1951), 249.
162. Wheller, A., Catalysis, 2, (1955), 105.
163. Satterfield, C.N., "Mass Transfer in Heterogenous Catalysis", MIT Press Cambridge, Massachusetts, London, 1970.
164. Satterfield, C.N. și Özel, F., Ind. Eng. Chem. Fundam., 16, (1977), 61.

A N E X E

1. Pierderile la calcinare în funcție de timpul și de temperatura de calcinare.
2. Variația concentrației Fe_2O_3 , în funcție de timpul și de temperatura de calcinare.
3. Variația concentrației Cr_2O_3 , în funcție de timpul și de temperatura de calcinare.
4. Volumele aparente și reale, fracțiile de goluri, volumele de pori, suprafețele specifice și razele medii ale porilor, în funcție de timpul și de temperatura de calcinare.
5. Dependentele densităților aparente și ale rezistențelor mecanice la compresiune radială și la compresiune axială de timpul și de temperatura de calcinare.
6. Evoluția dimensiunilor medii ale cristalitelor fazei $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, în funcție de timpul și de temperatura de calcinare, pentru direcțiile cristalografice $[110]$, $[210]$, $[220]$, $[321]$, și $[2\bar{1}\bar{1}]$.
7. Distribuțiile porilor după raze și volumul total de pori în funcție de presiunea de tabletare.
8. Variațiile coeficienților de difuzie, ale densităților aparente, ale razelor medii ale porilor și ale factorilor de sinuozi-tate, în funcție de presiunea de tabletare.
9. Variațiile rezistențelor mecanice la compresiune radială și la compresiune axială, în funcție de presiunea de tabletare.
10. Densitățile aparente, volumele aparente, volumele totale și razele medii ale porilor în funcție de presiunea de tabletare, pentru probele pregătite în vederea măsurării tensiunilor remanente.

ANEXA 1.

Nr. probă	PC, %	Nr. probă	PC, %
1.	5,09	16.	10,06
2.	7,70	17.	10,97
3.	8,20	18.	11,39
4.	8,35	19.	11,45
5.	8,40	20.	11,51
6.	7,69	21.	10,53
7.	9,29	22.	11,49
8.	-	23.	12,04
9.	9,87	24.	12,05
10.	9,97	25.	12,13
11.	9,09	26.	10,83
12.	-	27.	11,95
13.	10,69	28.	12,63
14.	10,73	29.	-
15.	10,83	30.	12,82

ANEXA 2.

Nr. probă	Fe ₂ O ₃ , %	Nr. probă	Fe ₂ O ₃ , %
1.	79,00	16.	82,20
2.	80,50	17.	83,13
3.	81,10	18.	83,87
4.	81,40	19.	84,10
5.	81,32	20.	84,00
6.	80,65	21.	82,55
7.	82,12	22.	83,52
8.	82,50	23.	84,35
9.	82,71	24.	84,55
10.	82,71	25.	84,55
11.	81,60	26.	82,81
12.	82,59	27.	84,10
13.	83,35	28.	84,82
14.	85,60	29.	85,00
15.	85,42	30.	85,22

ANEXA 3.

Nr. probă	Cr ₂ O ₃ , %	Nr. probă	Cr ₂ O ₃ , %
1.	7,90	16.	8,34
2.	8,12	17.	8,42
3.	8,17	18.	8,47
4.	8,18	19.	8,47
5.	8,19	20.	8,48
6.	8,12	21.	8,38
7.	8,27	22.	8,47
8.	8,29	23.	8,53
9.	8,32	24.	8,53
10.	8,33	25.	8,53
11.	8,25	26.	8,41
12.	8,36	27.	8,52
13.	8,40	28.	8,50
14.	8,41	29.	8,59
15.	8,41	30.	8,60

ANEXA 4

Tipul cristalinului, culoare, numar CS	Dens. apare. g/cm ³	Dens. reală, g/cm ³	Fractio θ	Volun aparant, cmc/g	Volun real, cmc/g	Volun total de pori, cmc/g	Suprafata specifică, mp/g	Rază radio, Å
4	2,42	4,20	0,43	0,41	0,23	0,18	33	109
4	2,46	4,56	0,46	0,40	0,21	0,19	-	-
4	2,52	4,71	0,47	0,39	0,21	0,19	-	-
4	2,56	4,96	0,48	0,39	0,20	0,19	55	69
4	2,64	5,00	0,44	0,37	0,20	0,17	-	-
4	2,68	5,10	0,48	0,37	0,19	0,18	32	112
1	2,56	4,50	0,43	0,39	0,22	0,17	65	52
2	2,56	4,73	0,46	0,39	0,21	0,18	-	-
4	2,56	4,96	0,48	0,39	0,20	0,19	55	69
6	2,56	4,93	0,48	0,39	0,20	0,19	-	-
8	2,56	4,95	0,48	0,39	0,20	0,19	40	95

ANEXA 5.

Nr. probă	1	2	3	4	5	Media
R_r	28	25	27	24	26	26
R_a	341	316	322	310	295	320
d_a	2,38	2,46	-	2,43	2,41	2,42
Nr. probă	6	7	8	9	10	Media
R_r	26	25	22	26	26	25
R_a	279	-	-	361	365	333
d_a	2,42	2,46	2,52	2,49	2,44	2,46
Nr. probă	11	12	13	14	15	Media
R_r	25	23	25	25	22	24
R_a	338	-	293	255	322	300
d_a	2,52	2,44	2,47	2,59	2,58	2,52
Nr. probă	16	17	18	19	20	Media
R_r	23	26	21	25	25	24
R_a	340	276	281	326	280	305
d_a	-	2,44	2,64	2,58	2,58	2,56
Nr. probă	21	22	23	24	25	Media
R_r	21	25	19	24	21	22
R_a	269	341	299	280	280	290
d_a	2,65	2,62	2,57	2,69	2,71	2,64
Nr. probă	26	27	28	29	30	Media
R_r	24	18	22	20	16	20
R_a	203	274	244	-	273	262
d_a	2,61	2,65	2,75	-	2,74	2,68

R_r : rezistența mecanică la compresiune radială, Kgf/cm².

R_a : rezistența mecanică la compresiune axială, Kgf/cm².

d_a : densitatea aparentă, g/cm³.

ANLYA 6.

Nr. probă	[110]		[210]		[220]		[321]		[211]	
	β	D	β	D	β	D	β	D	β	D
1	0,58	139	-	-	0,72	121	0,72	124	-	-
2	-	-	0,48	177	-	-	0,65	137	0,64	147
3	0,58	139	-	-	-	-	0,69	129	0,69	136
4	0,63	128	0,52	163	0,75	112	0,65	137	0,68	138
5	0,59	137	0,49	173	0,72	121	0,67	133	0,67	140
6	-	-	0,45	189	0,68	129	0,61	146	-	-
7	0,50	162	0,46	185	0,69	127	0,61	146	0,61	154
8	0,49	165	0,46	185	0,63	139	0,60	149	0,62	152
9	0,53	153	0,46	185	0,64	137	0,62	143	0,62	152
10	0,53	153	0,43	198	0,66	132	0,65	137	0,63	149
11	0,48	169	0,43	198	0,62	141	0,55	162	0,62	152
12	-	-	0,43	198	0,63	139	-	-	-	-
13	0,49	165	0,41	207	0,59	148	0,59	151	0,61	154
14	-	-	0,41	207	-	-	0,53	163	-	-
15	0,51	159	0,41	207	0,59	148	0,61	146	0,58	162
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	0,47	172	0,41	207	-	-	0,55	162	0,55	171
18	0,45	190	0,41	207	-	-	0,50	179	0,50	188
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	0,43	188	0,39	218	-	-	0,51	175	0,54	174
21	0,46	176	0,41	207	0,50	175	0,52	172	0,54	174
22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23	0,46	176	0,41	207	0,50	175	-	-	0,49	192
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	0,39	203	0,38	224	0,49	178	0,50	179	0,50	183
27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	0,33	245	0,31	274	0,42	203	0,41	218	0,41	229
29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	0,32	252	0,30	280	0,42	203	0,40	220	0,41	229

ANEXA 2

Procedura de cablaj	Distribuția de porți după mărime (pondera %)						Volum total porți, cmc/g
	$r < 100 \mu$	$100 \leq r \leq 200 \mu$	$200 \leq r \leq 300 \mu$	$300 \leq r \leq 700 \mu$	$700 \leq r \leq 75000 \mu$		
0,8	23,27	8,42	22,93	36,50	8,88	0,2960	
1,3	24,48	11,77	23,54	33,84	6,37	0,2753	
2,5	32,51	30,85	22,17	8,68	5,79	0,2116	
3,0	34,42	34,24	17,36	8,20	5,78	0,1970	
3,8	38,92	44,67	6,38	4,56	5,47	0,1777	
5,1	38,85	44,08	5,69	4,74	6,64	0,1614	
6,0	39,67	46,34	3,86	4,34	5,79	0,1450	
6,4	39,52	45,61	2,97	6,94	4,96	0,1397	
7,6	49,94	37,42	2,79	5,17	4,68	0,1288	
8,9	63,41	22,33	2,85	4,28	7,13	0,1226	

ANEXA 8

Procedura tabelare, aparanta Kburi	Densitate g/cm ³	Coefficient efectiv de difuzie, cm ² /s	Rază medio porel, Å	Coeficient de difuzie Knudsen, cm ² /s	Fracție de goluri din catalizator	Factor de sinuozitate
0,3	1,8960	0,1214	118	0,1386	0,5611	0,64
1,3	1,9730	0,1071	110	0,1292	0,5433	0,65
2,5	2,2571	0,0589	84	0,0987	0,4775	0,80
3,0	2,3336	0,0533	79	0,0928	0,4598	0,82
3,8	2,4439	0,0389	71	0,0834	0,4343	0,93
3,6	2,4439	0,0474	71	0,0834	0,4343	0,76
5,1	2,5452	0,0349	65	0,0764	0,4108	0,90
6,0	2,6563	0,0275	58	0,0681	0,3851	0,95
6,4	2,6938	0,0255	56	0,0658	0,3764	0,97
7,6	2,7755	0,0221	52	0,0611	0,3575	0,99
8,9	2,8245	0,0173	49	0,0576	0,3462	1,15

ANEXA 9.

Presiunea de tabletare, Kbari.	Rez. mecanică la compres. radială, Kgf/cm.	Rez. mecanică la compres. axială, Kgf/cm ² .
0,8	5,50	110
1,3	9,75	165
2,5	16,56	220
3,0	20,30	250
3,8	24,42	290
5,1	34,12	345
6,0	38,50	380
6,4	40,20	393
7,6	45,20	450
8,9	48,10	480

ANEXA 10.

Presiunea de tabletare, Kbari.	Densitatea aparentă, g/cm ³ .	Volumul aparent, cm ³ /g.	Volumul total de pori, cm ³ /g.	Raza medie a porilor, Å.
1	1,92	0,520	0,290	118
2	2,23	0,450	0,220	83
3	2,36	0,425	0,195	78
4	2,52	0,397	0,167	67
5	2,62	0,381	0,151	61
6	2,70	0,370	0,140	56
7	2,75	0,364	0,134	54
8	2,76	0,362	0,132	53
9	2,80	0,357	0,127	51
10	2,91	0,344	0,114	46
11	3,02	0,331	0,101	40
12	3,07	0,326	0,096	38
13	3,14	0,318	0,088	35
14	3,20	0,313	0,083	33