

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMISOARA

Ing. IANCU VASILE

ROLUL SUPORTULUI CATALIZATORILOR  
PE BAZA DE PENTOXID DE VANADIU  
UTILIZATI  
LA OXIDAREA BIOXIDULUI DE SULF

Coordonator stiintific:  
Prof.dr.docent CORIOIAN DRAGULESCU  
MEMBRU al ACADEMIEI R.S.R.

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMIȘOARA	
BIBLIOTECA CENTRALĂ	
Volume Nr.	2274
Dulap	87 Lit 9

Timișoara - 1973

## C U P R I N S

	pag.
INTRODUCERE . . . . .	1
 <u>CAPITOLUL I</u>	
Stadiul actual referitor la studiul rolului suportului și al mecanismului de reacție la oxidarea SO <sub>2</sub> . . . . .	3
 <u>CAPITOLUL II</u>	
Metode folosite pentru studiul rolului supor- tului catalizatorului pe bază de pentoxid de vanadiu la oxidarea bioxidului de sulf . . .	
a) Metode cinetice . . . . .	
Metode structurale:	
b) Analiza röntgenstructurală a catalizatorilor	33
c) Analiza porozimetrică . . . . .	35
d) Analiza termodiferențială . . . . .	39
e) Măsurători de conductibilitate electrică	41
f) Metode RES în studiul catalizei eterogene	48
 <u>CAPITOLUL III</u>	
Partea experimentală . . . . .	61
Modul de preparare a probelor 1-4 . . . . .	61
Date experimentale pentru probele de catali- zatori I-IV . . . . .	64
Modul de preparare a probelor 5-12 . . . . .	69
Date experimentale pentru probele de catalizatori 2-12 . . . . .	74
 <u>CAPITOLUL IV</u>	
Discuția rezultatelor . . . . .	94
 <u>CAPITOLUL V</u>	
Concluzii . . . . .	123
Bibliografie . . . . .	128
Anexa I . . . . .	137
Anexa II . . . . .	149
Anexa III . . . . .	154
Anexa IV . . . . .	169

## I n t r o d u c e r e

Catalizatorii pe bază de pentoxid de vanadiu pe suport, utilizați la fabricarea acidului sulfuric, au fost și mai sînt obiectul a numeroase cercetări. Aceste cercetări au scopul, pe de o parte, de a clarifica anumite mecanisme de reacție propuse de diferiți autori, și pe de altă parte de a aduce o îmbunătățire calitativă în ceea ce privește comportarea lor în exploatare.

Astfel s-au făcut numeroase cercetări cu privire la rolul anumitor elemente sau compuși /1, 2, 3, 4, 5, 14/ asupra eficienței catalizatorilor, sau cercetări care se referă la diferitele proprietăți ale suprafeței /6, 7, 8, 9/, proprietăți care influențează într-un anumit fel diferitele caracteristici ale catalizatorilor cum ar fi: gradul de conversie /7/, capacitatea de adsorbție /9/, rezistența termică /10/.

Concomitent cu cercetările amintite mai sus s-au făcut și se fac cercetări privitoare la mecanismul și cinetica reacției de oxidare a  $SO_2$ , folosindu-se diverse metode: termogravimetrice /11, 12, 13/, spectroscopice /16, 21, 23/, conductimetrice /17, 18/ cinetice /24, 25, 26, 27, 28/ schimb izotopic /15, 29/ etc.

Pînă în prezent s-a ajuns la anumite concluzii cu privire la influența diferitelor adaosuri în masa catalitică, scoțîndu-se în evidență efectul acestora ca promotori, dar în ceea ce privește importanța suportului referitoare la proprietățile și rolul său atît la formarea catalizatorilor cît și la participarea sa la mecanismul de reacție al oxidării  $SO_2$ , părerile sînt diferite.

Astfel unii cercetători au atribuit  $SiO_2$  folosit ca

suport un rol de dispersant [1, 29/ iar alții au presupus că suportul participă în mod efectiv la reacția de oxidare a  $\text{SO}_2$  /40/.

În lucrarea efectuată cu privire la Rolul suportului catalizatorilor s-a adus câteva elemente în plus pentru a încerca să se clarifice rolul suportului și mecanismul de reacție în procesul de oxidare al bioxidului de sulf. În acest scop au fost preparate o serie de modele de catalizatori pe suporturi diferite. Cu aceste modele s-au făcut determinări de: activități catalitice, suprafețe specifice, porozități, spectre de raze X, microscopie electronică, conductibilități electrice și rezonanță electronică de spin.

## C A P I T O L U L I.

### STADIUL ACTUAL REFERITOR LA STUDIUL ROLULUI SUPPORTULUI SI AL MECANISMULUI DE REACTIE LA OXIDARE SO<sub>2</sub>

Fină în prezent s-au adus unele lămuriri cu privire la efectul suportului asupra eficienței catalitice a catalizatorilor, pe bază de pentoxid de vanadiu pe suport, folosiți la oxidarea catalitică a SO<sub>2</sub>.

Lucrările le putem grupa în două categorii și anume:

Intr-o primă categorie se pot considera lucrările care studiază eficiența catalitică a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pur și a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cu adausură de promotori.

Iar în a doua categorie, lucrările, care se ocupă de mecanismul oxidării SO<sub>2</sub><sup>(1)</sup> catalizatori de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /21-29/ Neuman /30, 35, 36/ prezintă o schemă în urma căreia trage concluzia că "procesul de sulfatizare (VOSA<sub>4</sub>) este responsabil de activitatea catalitică mică a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pur.

Si alți autori au ajuns în final la concluzia că V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pur are o activitate mică, dând diferite explicații, dintre care mai interesantă este aceea bazată pe studiul cineticii chimice /31/ care spune că etapa de limitare a procesului este formarea SO<sub>3</sub>, ca rezultat al interacțiunii SO<sub>2</sub> adsorbit cu atomii de oxigen, care se află pe suprafața catalizatorului.

In urma acestor lucrări s-a ajuns la concluzia că V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are o activitate catalitică mică datorită instabilității sale și

s-a pus problema găsirii unor compuși de vanadiu cu activitate catalitică bună și stabili în condițiile oxidării  $\text{SO}_2$ .

În acest scop s-a preparat diferite probe dopate cu di-deriți oxizi ai metalelor alcaline și s-a găsit că 0,1 mol  $\text{K}_2\text{O}$  pentru 1 mol  $\text{V}_2\text{O}_5$  are ca efect reducerea practic completă a  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Același efect îl are și adaosul de 0,1 mol  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . În urma acestor tratamente  $\text{V}_2\text{O}_5$  trece în  $\text{VOSO}_4$  /32,33/.

Este interesant faptul că în probele de catalizator de  $\text{V}_2\text{O}_5$  promotați cu  $\text{K}_2\text{O}$ , pe suport de  $\text{SiO}_2$  în condiții identice de lucru, vanadiul sub formă pentavalentă este prezent în procent de 75-80%. De aici s-a tras concluzia că această deosebire se datorează celei de a treia componente a catalizatorului și anume  $\text{SiO}_2$ . Compararea activității catalizatorilor preparați din  $\text{V}_2\text{O}_5$  și  $\text{SiO}_2$  cu activitatea catalizatorilor preparați din  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  și  $\text{K}_2\text{O}$  arată că metalele alcaline au o acțiune categorică de promotor. Astfel la  $475^\circ\text{C}$  activitatea catalizatorilor cu compoziție  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{SiO}_2 \cdot 0,1 \text{K}_2\text{OSO}_3$  este de 250 ori mai mare decât a catalizatorilor având compoziția  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{SiO}_2$  (fără promotor de metal alcalin). Activitatea catalizatorilor continuă să crească aproximativ proporțional până la 1 mol sulfat alcalin/1 mol  $\text{V}_2\text{O}_5$  /34/.

Sînt diferite păreri cu privire la acțiunea de promotor a compușilor metalelor alcaline asupra  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Astfel unii cercetători /35/ consideră că vanadații alcalini formează componentul activ și nu  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Unii cercetători au presupus că rolul de activator al metalelor alcaline constă în protejarea compusului de vanadiu pentavalent de a nu trece în sulfat de vanadiu și că acest lucru este posibil prin creșterea presiunii de disociere a  $\text{VOSO}_4$ , în urma adaosului de  $\text{Na}_2\text{O}$  /36/.

Bioxidului de siliciu nu i se acordă o importanță mare.

Pînă la 650°C,  $V_2O_5$  nu interacționează cu  $SiO_2$  și acestuia i se atribuie rolul de a feri vanadații alcalini de aglutinare și topire.

Presupunerile de mai sus și altele asemănătoare au fost infirmate de experiențe. Metavanadații metalelor alcaline sînt instabili în condițiile oxidării catalitice a  $SO_2$  și prin urmare nu pot fi considerați compuși catalitic activi ai catalizatorilor de vanadiu promotați. Activitatea catalitică mică a  $V_2O_5$  nu este rezultatul trecerii sale în  $VOSO_4$ , trecere care se face foarte încet. Adăosul de compuși ai metalelor alcaline nu numai că nu încetinește această trecere, ba dimpotrivă o accelerează.

Este adevărat că la compoziția  $V_2O_5$ , 0,1  $Me_2O$  și la 510°C activitatea catalitică este de cca 10 ori mai mare decît a  $V_2O_5$  pur, dar la scăderea temperaturii și la trecerea în domeniul de stabilitate al  $VOSO_4$ , activitatea catalizatorului de acest tip scade brusc și se stabilește la o valoare sensibil mai mică decît a  $V_2O_5$  pur.

S-au dat diferite explicații cu privire la rolul metalelor alcaline în catalizatorii promotați. Astfel în urma unor studii /37/ s-a tras concluzia că polivanadații metalelor alcaline care sînt alcătuiți din  $Me_2O$  și  $V_2O_5$  în raportul  $Me_2O/V_2O_5 = 1$  și sulfovanadații metalelor alcaline sînt stabili în condițiile oxidării  $SO_2$ .

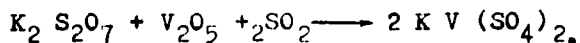
Alți autori /38/ consideră că activitatea catalitică mare este datorită mobilității mari a oxigenului din vanadații metalelor alcaline, vanadații de Ag sau Tl, în comparație cu mobilitatea oxigenului din  $V_2O_5$  pur. Această presupunere la acea dată se baza pe posibilitatea vanadaților de a elibera oxigen la cristalizarea lor, cu formare de vanadil-vanadat. Si această ipoteză s-a dovedit a nu fi verificată de experiență, care a arătat că formarea vanadil-vanadaților nu poate fi privită decît

a un proces secundar care conduce la scăderea ireversibilă a activității catalitice și în nici un caz ca etapă a reacției catalitice de oxidare a  $\text{SO}_2$ .

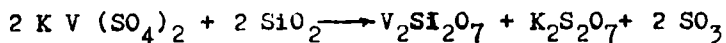
S-au mai făcut și alte afirmații cu privire la mecanismul de oxidare a  $\text{SO}_2$ . Astfel Kijoura /39/ consideră că în toți catalizatorii de vanadiu, în aceeași măsură și în catalizatorii promotați cu oxizi ai metalelor alcaline, compusul catalitic activ este  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; compuşii metalelor alcaline nu iau parte direct la procesul catalitic; rolul lor se rezumă la creșterea dispersiei  $\text{V}_2\text{O}_5$  la prepararea catalizatorului. Adsorbția vanadatului pe suport ajută la păstrarea lui în stare fin dispersată chiar la temperaturi ridicate; de asemenea prezența compusului de metal alcalin împiedică creșterea cristalelor de  $\text{V}_2\text{O}_5$  pe suport din  $\text{SiO}_2$ . Această părere este neîntemeiată și netemeinicia ei a fost dovedită prin obținerea de catalizatori activi prin tablețarea unui amestec de vanadat și silicagel sub formă de pulbere.

Alți cercetători /40/ explică mecanismul acțiunii catalizatorilor complecși de vanadiu prin trecerea  $\text{V}^{5+}$  nu în  $\text{V}^{4+}$  și în  $\text{V}^{3+}$ .

Autorii consideră că metalele alcaline trec în piro-sulfatați și că  $\text{V}_2\text{O}_5$  se dizolvă în pirofosfați topiți iar soluția formată se distribuie pe suprafața  $\text{SiO}_2$ . Pentoxidul de vanadiu solvit în piro-sulfatul de potasiu este redus de  $\text{SO}_2$  până la un compus de vanadiu trivalent,

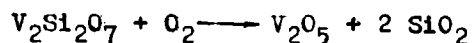


Iar sulfatul format reacționează mai departe cu  $\text{SiO}_2$  formînd silicat de vanadiu trivalent.



și apoi, silicatul de vanadiu trivalent este oxidat, regenerîndu-se astfel  $\text{V}_2\text{O}_5$  și  $\text{SiO}_2$





Din schema prezentată mai sus reese că  $SiO_2$  joacă un rol activ, cu participarea directă în reacții catalitice intermediare.

Studiile experimentale ale autorilor nu au confirmat această schemă.

Catalizatorii de vanadiu promotați diferă după proprietățile catalitice, de ale catalizatorilor de  $V_2O_5$  pur; ei sînt de 100-1000 ori mai activi și energia de activare a oxidării  $SO_2$  pe catalizatorii promotați este de 2 ori mai mică decît pe  $V_2O_5$ . În intervalul de temperatură de 440-490°C activitatea catalitică a catalizatorilor promotați scade brusc ca rezultat al formării sulfatului de vanadiu, în timp ce compoziția pentoxidului de vanadiu pur la oxidarea catalitică a  $SO_2$  rămîne neschimbată într-un interval larg de temperatură. Aceasta conduce la concluzia că partea componentă activă a catalizatorilor promotați nu este  $V_2O_5$  liber ci compuşii lui cu oxizii metalelor alcaline. Astfel componenții catalitic activi ai catalizatorilor de vanadiu promotați pot fi sau polivanadații metalelor alcaline cu raportul  $M_2O: V_2O_5 < 1$  sau sulfavanadații metalelor alcaline (analiza termică a dovedit existența compusului  $K_2O \cdot V_2O_5 \cdot SO_3$  și mai puțin sigur a compusului  $K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2 SO_3$ .)

Indiferent de forma în care se află inițial în catalizator compusul dintre oxidul metalului alcalin și pentoxidul de vanadiu, ulterior, prin oxidarea catalitică a  $SO_2$ , acest compus trece în sulfavanadatul metalului alcalin sau poate să fie un amestec de polivanadați și sulfat (la temperaturi joase pot fi piro-sulfatați).

Deoarece acești compuşii în formă curată se topesc la temperaturi relativ joase (sulfovanadatul are punct de topire liberă ca  $500^\circ C$ , iar cu un exces de  $K_2SO_4$  se formează un eutectic la tem-

peratura de aproximativ  $430^{\circ}\text{C}$ ) nu pot fi folosiți la oxidarea catalitică a  $\text{SO}_2$ . Pentru ca acești compuși să poată fi folosiți în calitate de catalizatori ei trebuie să fie depuși pe <sup>un</sup> suport cu o suprafață destul de mare.

Ca suport se folosește  $\text{SiO}_2$ , dar rolul său nu se limitează la a crea o suprafață suficient de dezvoltată pentru componentul <sup>activ</sup>.

În prezența  $\text{SiO}_2$ , temperatura de transformare a componentului activ în  $\text{VO}_4$  scade considerabil și în același timp se micșorează și viteza de formare a vanadil vanadaților. Se poate spune că rolul  $\text{SiO}_2$  în catalizatorii de vanadiu promotați se manifestă și prin stabilizarea sulfovanadaților.

Datele cu privire la temperatura de topire a amestecurilor de  $\text{V}_2\text{O}_5$  cu sulfații și pirosulfații de potasiu permit a presupune că sulfovanadații activi formează o topitură, dar nu se exclude ipoteza că datorită interacțiunii cu  $\text{SiO}_2$  pe suprafața suportului să se stabilizeze sulfovanadații solizi.

Activitatea catalitică mărită a sulfovanadaților metalelor alcaline se pune pe seama mobilității mai mari a oxigenului în acești compuși, în  $\text{V}_2\text{O}_5$  <sup>decît</sup> iar viteza procesului de oxidare catalitică a  $\text{SO}_2$  depinde și de concentrațiile reactanților /41/.

În această direcție și alte lucrări /4, 41, 43/ au demonstrat că la oxidarea  $\text{SO}_2$  etapa de limitare a procesului este adsorbția oxigenului. Astfel a fost studiată reacția schimbului monomolecular a izotopilor oxigenului  $\text{O}_2^{16} + \text{O}_2^{18} = 2\text{O}^{16}\text{O}^{18}$  pe pentoxid de vanadiu promotat cu sulfații metalelor alcaline.

Cu privire la influența sulfaților alcalini asupra activității catalizatorilor de pentoxid de vanadiu la oxidarea catalitică <sup>cu</sup>  $\text{SO}_2$  Pavel Jirn /1/ trage concluzia că la oxidarea bioxidului de sulf cu catalizatori de pentoxid de vanadiu promotați cu Rb sau Cs, în anumite condiții se formează un compus

nou de tipul  $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{Me} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) și că activitatea acestor catalizatori este de nouă ori mai mare decât aceea a compusului  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ . De asemenea activitatea compusului Rb sau  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  este mai mare față de compuși cu litiu și sodiu.

Au fost calculate și energiile de activare la sistemele de catalizatori amintite mai înainte și s-a găsit că la temperaturi mai ridicate energia de activare are valori cuprinse între 30-40 Kcal/mol, în schimb la temperaturi mai scăzute energia de activare este de 70-90 Kcal/mol.

Temperatura de trecere de la valori mari ale energiei de activare la valori mai mici, în cazul metalelor alcaline a fost găsită că este 525°C. Această valoare a temperaturii scade pentru catalizatorii care conțin în loc de Na sau K, litiu, rubidiu sau cesiu, la 460°C. Autorul pune acest fenomen pe seama creșterii rezistenței, în prezența Li, Rb, Cs, la acțiunea reductoare a  $\text{SO}_2$  asupra  $\text{V}^{5+}$  care trece în  $\text{V}^{4+}$ .

Tot P. Jirn /3/ se ocupă de stabilizarea combinațiilor vanediului pentavalent. În acest scop pentru prepararea catalizatorilor a folosit săruri alcaline ale heteropoliacidului care conține acid vanadic. Pentru studiul amănunțit a fost ales ca parametru secundar  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ . În urma experimentărilor a ajuns la următoarele concluzii: sarea de potasiu a combinațiilor  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  și  $\text{SiO}_2$  ridică în mod cert activitatea catalizatorilor, preparați pentru fabricarea acidului sulfuric, la temperaturi mai joase. La temperaturi mai ridicate de oxidare catalitică a  $\text{SO}_2$ , combinațiile de mai sus nu au influență pozitivă directă asupra activității catalizatorilor.

Autorii au constatat că activitatea maximă a catalizatorilor care conțin heteropoliacid ( $2-3 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  sau  $2-3 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ ). Rezultatele încercărilor au dovedit justetea presupunerilor privind influența stabilizantă a sărurilor de potasiu

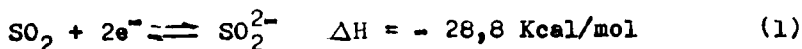
ale heteropoliacizilor asupra combinațiilor pentavalente ale vanadiului în catalizatorii pentru oxidare  $\text{SO}_2$ .

Toudy /44/ a studiat și el rolul sulfatului metalului alcalin în catalizatorii de vanadiu și a observat că punctul de topire a amestecului descrește cu creșterea greutatea atomică a metalului alcalin. De asemenea creșterea în greutate la un raport molar sulfat/ $\text{V}_2\text{O}_5$  = 2,5/1, sugerează formarea piro-sulfatului normal  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_7$  și a  $\text{VOSO}_4$ . Gradul de reducere a  $\text{V}_2\text{O}_5$  este mai mic în prezența metalului alcalin cu greutate atomică mai mare.

Topsoe și Nielson /45/ au confirmat că în timpul oxidării catalitice a  $\text{SO}_2$  catalizatorii de  $\text{V}_2\text{O}_5$  - alcali piro-sulfat conțin o topitură de viscozitate mare, care acoperă suportul.

Calderbank /46/ susține că chemosorbția oxigenului ( $\text{O}_2$ ) implică o reacție a unei molecule de gaz cu un centru activ al substratului. Pe de altă parte, viteza chemosorbției  $\text{SO}_2$  se pare că arată un mecanism de ordinul III, în care o moleculă de gaz reacționează cu doi centri activi. La temperaturi mai mari locurile active sînt suficient de mobile astfel că cinetica de ord. III nu este valabilă mult timp. La o temperatură dată, viteza chemosorbției oxigenului este mult mai mică iar viteza de chemosorbție a  $\text{SO}_2$  este mult mai mare decît viteza de oxidare a  $\text{SO}_2$ .

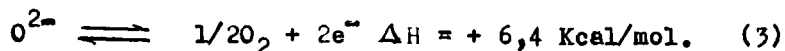
Bazat pe date cinetice și de chemosorbție Calderbank conchide că oxidarea include reacția unei molecule de  $\text{SO}_2$  chemosorbite cu o moleculă de oxigen din fază gazoasă. Oxidarea are loc după schema următoare



gaz      centri      complex  
          activi      chemisorbit



gaz chemisorbit



ecuația (1) este considerată ca o chemosorbție rapidă de ord. III a  $SO_2$ .

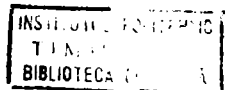
ecuația (2) este o reacție încetă de ordinul 2, iar ecuația (3) reprezintă etapa de desorbție rapidă.

S-au făcut diferite presupuneri cu privire la etapa de limitare a procesului; astfel Calderbank consideră ca etapă de limitare reacția dintre  $SO_2$  chemisorbit și oxigen ( $O_2$ ), alții autori susțin că treapta de limitare ar fi reacția dintre  $O_2$  chemisorbit și  $SO_2$  chemisorbit.

Kawaguchi /47/ pentru temperaturi mai mari de  $500^\circ$  afirmă că treapta limită este chemisorbția  $O_2$  cu un transfer de un electron de la catalizator la oxigenul chemisorbit. Apoi acesta reacționează repede cu  $SO_2$  gaz producând  $SO_3$  și se restabilește echilibrul în forma sa inițială.

Dowden /48/ a reușit să facă legătura între structura electronică a solidului și a gazului pe de o parte și direcția și cantitatea fluxului de electroni pe de altă parte. Astfel a ajuns la unele concluzii privind ușurința relativă cu care s-ar forma pe suprafața metalului ioni pozitivi sau negativi.

Dacă privim mecanismul de oxidare catalitică a catalizatorilor de vanadiu, sub aspectul teoriei electronice a catalizei /59-67/ se presupune că activarea reactanților adsorbiți are loc prin transfer de electroni între reactanți și catalizator și că aceasta este posibilă când nivelul electronic de energie liberă al solidului, diferă de cel al reactantului. Astfel poate fi rezolvată corelația între nivelele energetice ale electronilor solidului și activitatea catalitică.



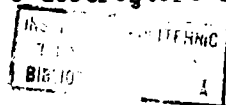
Se poate considera /67/ că în cazul activării are loc un transfer de electroni între catalizator și reactanți, atunci când nivelul de energie liberă al electronilor solidului, diferă de cel al reactanților. Pe aceste considerente se pot stabili corelații între nivelele energetice ale electronilor solidului (catalizatorului) și activitatea catalitică.

Astfel catalizatorii de tip donator ( $n$ ) împreună cu reactantul adsorbit favorizează creșterea încărcării negative și formarea unui complex activat; la fel în cazul catalizatorilor de tip ( $p$ ) (acceptori are un plus de electroni de la reactanți către catalizator iar sarcina moleculelor adsorbite este pozitivă. Și în acest caz se induce formarea unui complex activat.

Dacă vom lua în considerare adsorbția oxigenului pe un anastec de oxizi de vanadiu (penta și tetravalent) adsorbția oxigenului sub formă de gaz ar fi condus la formarea unui ion de oxigen care s-ar fi putut mișca prin rețea pînă la punctul unde ar fi localizat vanadiul tetravalent. În acest caz ionul de oxigen poate produce o modificare a rețelei prin trecerea  $V^{+4}$  în  $V^{+5}$ . Mișcarea ionului de oxigen se poate face printre spațiile interstițiale dintre oxigen și ioni metalici din rețea sau poate să aibe loc așa numitul mecanism de săritură sau împingere, în care ionul de oxigen ar împinge atomii de oxigen în rețea în direcția vacanțelor sau defectelor unde este localizat  $V^{+4}$ .

Se consideră că și desorbția de oxigen crează un număr mare de defecte de oxigen sau poate de altă formă.

Cînd fluxul de electroni se produce de la solid către faza adsorbită procesul este denumit chemosorbție anionică. În cazul semiconductorilor de tip  $n$  are loc o descreștere a



Adunul electronii liberii din regiunea de suprafață a solidului și va fi observată o scădere a conductibilității electrice.

Când semiconductorul este de tip p (găuri) adsorbția (chemosorbția) are loc un transfer de electroni de la semiconductor către faza adsorbantă, va crește numărul găurilor și se va observa o creștere a conductibilității electrice. Adsorbatul cedează electronii către solid astfel că chemosorbția este de tip cationic, și se observă o creștere în concentrația electronică a solidului. Dacă se cunoaște tipul purtătorului de sarcină prin măsurători asupra conductibilității electrice se poate face aprecieri cu privire la transferul de electroni între adsorbant și adsorbat. Așa de exemplu când oxigenul este adsorbit pe semiconductori de tip n, de exemplu pentoxidul de vanadiu sau  $ZnO$ ,  $TiO_2$ , conductibilitatea electrică descrește, indicând că are loc o chemosorbție anionică. Dacă conductibilitatea crește în timpul adsorbției de oxigen, în cazul semiconductoarelor de tip p ( $Cu_2O$ ,  $NiO$ ,  $FeO$ ) are loc tot o chemosorbție anionică.

Trebuie să amintim că direcția fluxului de electroni depinde și de natura gazului adsorbit. Astfel în cazul adsorbției CO pe semiconductori, lucrurile se petrec în sens invers decât în cazul adsorbției oxigenului.

În cele prezentate pînă acum s-a ținut seama mai mult de mecanismul probabil, care se produce la interfața solid-gaz, în cazul oxidării,  $SO_2$ , pe catalizatorii de vanadiu luînd în considerare în special acțiunea  $V_2O_5$  promotat sau copromotat cu oxizii metalelor alcaline, în prezența sau în lipsa  $P_2O_5$ . Despre rolul pe care îl are  $SiO_2$  folosit ca suport, diferitele studii și cercetări s-au referit într-o măsură mai mică.

După cum am văzut mai înainte, în această privință s-au emis diferite păreri, în multe cazuri contradictorii.

În cele ce urmează voi prezenta cîteva lucrări care

abordează această problemă, astfel: Solovie V, și colab. /5/ în studiul cu privire la influența suportului asupra activității catalizatorului de vanadiu pentru oxidarea anhidridei sulfuroase face afirmația că folosirea diferiților suporturi are ca rezultat schimbări importante în activitatea catalitică, în direcția desfășurării reacției, în stabilitatea termică și rezistența la otrăvirea catalitică /7,8,14/. Pe lângă aceste afirmații mai sînt și indicații contrarii cum ar fi aceea că în unele procese catalitice natura suportului nu a prezentat o influență deosebită asupra activității catalitice /7/. De asemenea mărimea constantei vitezei de reacție în funcție de suprafața specifică la unele procese catalitice a rămas neschimbată sau activitatea catalitică s-a modificat cu modificarea suprafeței catalizatorului /7,8,14/.

Autorii /7,8/ au folosit ca suport diferite materiale: cuarț, pământ de infuzorii și cuarț calcinat. În urma experimentărilor au tras concluzia că la suprafețe specifice corespunzătoare mărimea activității specifice se păstrează constantă și caracterul acțiunii suporturilor pe bază de bioxid de siliciu nu depinde de forma și aspectul acestuia.

Alte lucrări /49-53/ fac un studiu privitor la structura chimică a suprafeței cuarțului, a silicagelului și a hidraților lor. De asemenea se arată că apa adsorbită remanentă, poate fi eliminată prin încălzire, în vid, la 100-200°C, iar apa structurală la 1100-1200°C și se evaluează numărul de grupe OH pe unitatea de suprafață, astfel autorii /49/ au găsit în cazul silicagelului 11,5-12,5 moli/m<sup>2</sup>, iar în cazul cuarțului 11,5 moli/m<sup>2</sup>. Studiind în continuare proprietățile de adsorbție a silicagelului și variația acestora în funcție de procesul de dehidratare, s-a constatat că încălzirea în vacuu a silicagelului, pînă la 600-650°C nu provoacă schimbări structurale



deosebite, iar prin deshidratare se elimină 1,85 mol/g apă structurală care corespunde la 9,2 mol/m<sup>2</sup> OH îndepărtat. Aceasta înseamnă că peste 650°C mai există încă circa 20% din grupele OH. Mărirea temperaturii peste 650°C are ca rezultat o scădere a capacității de adsorbție a unității de suprafață a silicagelului, ceea ce pare să fie în legătură cu micșorarea cantității de OH superficiali.

În cazul SiO<sub>2</sub> natural s-au observat aceleași diferențe, dar mai puțin pronunțate.

Pe probe de silicagel și alumogel, termic deshidratate s-a făcut adsorbția azotului la temperatură joasă /9, 54-58/ ajungându-se la concluzia că natura suprafeței probelor cercetate ale SiO<sub>2</sub> și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nu arată o influență sensibilă asupra mărimii adsorbției azotului.

În legătură cu deshidratarea termică a bioxidului de siliciu s-au studiat produșii care rezultă în urma acestei deshidratări /11/ și proprietățile suprafeței deshidratate. Astfel, prin analiza spectrală de masă s-a determinat natura și compoziția produșilor care sînt eliberați la prelucrarea termică (de la 300-1000°C) a diferitelor probe de SiO<sub>2</sub> cristalin și amorf.

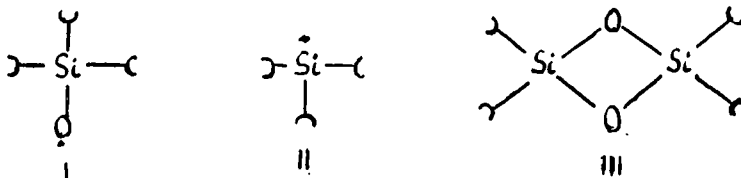
Pe baza unor considerații teoretice W.A. Weyl /94,95/ și apoi pe cale experimentală /95/ s-a ajuns la concluzia că pe suprafața SiO<sub>2</sub> la deshidratare sa termică se formează în cantitate foarte mică, de ordinul 10<sup>-3</sup> echiv./m<sup>2</sup>, centrii de activitate mare și că o asemenea suprafață are proprietăți oxidante, adică, conține cîțiva atomi de oxigen în exces (peste oxigenul stoichiometric).

În urma unor lucrări /96,97, 98/ studiindu-se detaliat compoziția fazei gazoase și a suprafeței s-a tras concluzia că

hidrogenul degajat inițial la calcinarea cuarțului a existat în stare liberă în cristalele de cuarț naturale.

În privința oxigenului în exces s-a tras concluzia că acesta provine din descompunerea termică a urmelor unor impurități cum ar fi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Prin deshidratarea termică, prin eliminarea  $\text{H}_2\text{O}$ , pe suprafață se formează centri I și II în cantități echivalente



Or, o asemenea suprafață, independent de faptul că se închide formînd radicali după schema III, sau nu, nu poate avea proprietăți oxidante, observate /11/ pentru silicagel încălzit în aer.

La prelucrarea termică a silicagelului disocierea parțială a grupărilor OH cu degajare de  $\text{H}_2$  nu are loc. Cauza proprietăților oxidante au fost căutate în interacțiunea  $\text{O}_2$ -lui din aer cu părțile deshidratate și în special cu centru II, dar, proprietățile oxidante ale suprafeței deshidratate termic s-au manifestat și atunci cînd chemosorbția oxigenului din mediul înconjurător a fost exclusă.

Proprietățile oxidante se explică doar dacă se admite presupunerea că la încălzirea silicagelului în vacuum are loc o redistribuire a atomilor de O între păturile mai adînci ale probei și suprafață, adică are loc o schimbare a orientării tetraedrilor incompleți  $\text{SiO}_3^+$ , astfel încît se obține o ecranare mai bună a ionilor  $\text{Si}^{4+}$ . Corespunzător cu această ecranare se vor găsi atomi de oxigen. În rezumat, centri de forma II se

transformă în centri de forma I cu formarea defectelor de volum ale rețelei. Excesul de centri I, adică existența oxigenului peste cantitatea stechiometrică explică și proprietățile oxidante ale silicagelului deshidratat termic în vid. Pe de altă parte, la încălzirea  $\text{SiO}_2$  în aer sau în atmosferă de  $\text{O}_2$  saturarea tetraedrilor incompleți  $\text{SiO}_3^{1+}$  poate avea loc și pe seama oxigenului chemosorbit. Cum arăta experiențele oxigenul se leagă foarte puternic de  $\text{SiO}_2$  prin chemosorbție.

O altă lucrare /6/ examinează modificarea schimbării structurii porilor silicagelului și ale alumino-silicagelurilor după calcinarea lor în funcție de porozitatea inițială. Scopul acestui studiu a fost de a elucidă cauza "îmbătrânirii" catalizatorilor.

Probele au fost preparate după metode diferite /86/ și au fost supuse unui tratament termic în condițiile arătate în /6/. După tratamentul termic s-a determinat volumul porilor și suprafața specifică.

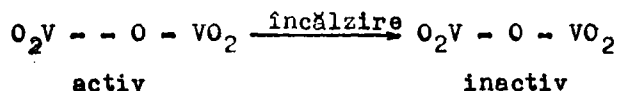
În cazul alumino-silicagelului de porozitate neomogenă la calcinare, suprafața specifică scade în măsură mai mare decât volumul porilor. La silicagel cu porozitate omogenă, la încălzire, volumul porilor scade proporțional cu scăderea suprafeței specifice. În cazul silicagelului cu porozitate neomogenă suprafața specifică la încălzire scade neproporțional și în măsură mai mare ca volumul porilor.

Din cele de mai sus reiese că tipul porozității inițiale are o influență însemnată asupra modificării structurii. Scăderea mai accentuată a suprafeței probelor cu porozitate neomogenă decât a volumului porilor, la tratarea termică, este datorită dispariției particulelor mici și a porilor mici, în timp ce pe scheletul alumino-silicagelului de porozitate omogenă probabil nu sînt particule mărunte și grăunțoase și

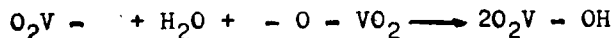
volumul porilor scade la încălzire proporțional cu scăderea suprafeței specifice.

Problema rezistenței termice a catalizatorilor de  $V_2O_5$  a preocupat pe mulți cercetători /69/. Astfel s-a observat că un adaos de oxid de aluminiu hidratat la catalizatorul de  $V_2O_5$  evită inactivarea rapidă a catalizatorului. A. Krausse /68/ a încercat să dea o explicație acestui fenomen tehnologic, din punct de vedere structural. El presupune o interacțiune electronică între  $V_2O_5$  și oxidul de aluminiu hidratat și că se formează un vanadat de aluminiu. Dar pe această presupunere este dificil a se lămurii întârzierea inactivării catalizatorului.

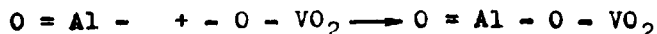
Dacă se ia în considerare structura radicalului presupus activ, al pentoxidului de vanadiu /70/, inactivarea poate fi atribuită unei micșorări a suprafeței, concomitent cu blocarea radicalilor (centrilor activi) după schema:



Oxidul de aluminiu s-ar supune unei blocări prea rapide a radicalilor. În lucrarea /68/ se dă procedeul pentru utilizarea amestecului de oxid de aluminiu hidratat, cu  $V_2O_5$ . Se susține că radicalii sînt mai întîi blocați de apă

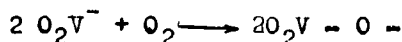


În continuare se consideră că la tratarea termică este mai probabil formarea vanadatului de aluminiu decît a aluminatului de vanadiu. Forma activă a  $Al_2O_3$  este formată din radicali asemănători cu ai  $V_2O_5$  activ. Astfel  $O = Al -$ , radical donator de electron cvasi liber, poate reacționa cu  $O_2V - O -$  radical acceptor, după schema

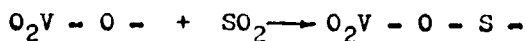


În urma acestei reacții radicalului donor  $O_2V^-$  - nu mai este blocat de radicalul acceptor -  $O^-VO_2$ .

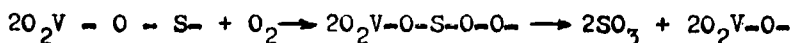
Reacția de oxidare a  $SO_2$  se va produce /71/ prin chemosorbția oxigenului pe radicalii  $O_2V^{\cdot}$ , concomitent cu activarea moleculelor de oxigen:



În continuare, <sup>va</sup> are loc chemosorbția  $SO_2$  pe radicalii acceptori  $O_2V-O-$



Această combinație izomeră cu  $VOSO_4$  și căreia i se atribuie proprietăți catalitice importante /72, 73/ este puternic nesaturată față de oxigen, astfel că va reacționa cu oxigenul din amestecul gazos după reacția:



și așa mai departe.

În legătură cu dependența activității catalitice de structură chimică a substanțelor cu capacitate de adsorbție, Aleskovski /74/ spune că structura adsorbanților și a catalizatorilor posedă anumite trăsături caracteristice, comune acestor corpuri solide active. Indiferent de modul de obținere se distinge întotdeauna un schelet și un înveliș exterior scheletului. Scheletul este format din macroradicali, iar atomii sau grupele de atomi (ionii) care învelesc scheletul sînt grupele funcționale ale combinației macromoleculare. Prin cercetări röntgenografice s-a dovedit că transformarea corpului solid în procesul catalizei decurge prin formarea pseudomorfozelor.

Numai datorită existenței unui schelet invariabil, "Corpul solid", care suferă transformări chimice, își poate conserva tipul inițial de structură schimbîndu-și totodată

compoziția chimică, generînd o stare pseudomorfă. Din punct de vedere chimic, aceasta înseamnă că o macromoleculă care posedă un macroradical stabil, reacționează în procesul catalizei numai prin intermediul grupelor funcționale de suprafață. În final autorul prezintă cîteva principii generale și definiții dintre care este interesant să redăm unele din ele:

- Catalizatorul este o combinație macromoleculară care sub acțiunea substanței supuse transformării catalitice este capabil să se transforme într-o combinație macromoleculară nesaturată, polifuncțională, într-o combinație cu un anumit ansamblu de grupe funcționale și locuri libere.

- Orice transformări chimice ale catalizatorului, legate de cataliză, trebuie să ducă la pseudomorfoză (același schelet, dar o altă compoziție.)

- Cataliza are loc dacă este satisfăcută concordanța structurală și cea energetică, între substanța supusă transformării și substanța catalizatorului, potrivit teoriei multiplelor /75/.

Cu privire la influența proceselor de transport care au loc în timpul oxidării bioxidului de sulf pe catalizatorii de vanadiu, viteza mare a reacției de oxidare a  $SO_2$  pe catalizatorii industriali, permite să se presupună că în acest proces diferă concentrația reactanților, a produsilor de reacție și a temperaturii, atât în fluxul gazos cît și în interiorul grănulei de catalizator. Aceasta înseamnă că viteza procesului de contact poate depinde în mod simțitor de viteza transportului substanțelor și al căldurii din interiorul sistemului /76/.

În amestecul reactant, oxigenul este în exces, de aceea schimbarea concentrației oxigenului nu va avea o influență deosebită asupra vitezei de reacție în comparație cu influența variației concentrației  $SO_2$  și  $SO_3$ . Din această cauză se poate

considera că oxigenul are o concentrație constantă în tot volumul porilor catalizatorului /76, 77, 78/.

O dată cu creșterea gradului de transformare, pînă la o anumită valoare, crește și gradul de folosire a suprafeței catalizatorului . Din experiențe s-a constatat că la grade mari de transformare ( $\frac{x}{x_p}$  0,9), nu depinde de gradul de transformare.

La creșterea temperaturii gradul de folosire a suprafeței interioare a catalizatorului scade, datorită creșterii constantei de viteză /76/.

În urma experiențelor s-a constatat că pentru granule cu diametru mediu mai mic de 2 mm, gradul de folosire a suprafeței interioare la temperatura de 470°C, pentru toate gradele de transformare este aproximativ egal cu unitatea, ceea ce înseamnă că procesele de difuzie nu influențează viteza procesului catalitic. Pentru granulele cu diametru cuprins între 2-5 mm oxidarea SO<sub>2</sub> la toate gradele de transformare decurge în domeniul cuprins între cel al cineticii chimice și cel al difuziei interne. Pentru granule mari cu diametru mai mare de 5 mm procesul corespunde legilor difuziei interne.

Procesele de difuzie prezintă un interes deosebit și un mare număr de cercetători se străduiesc să pună la punct metodele de determinare și de calcul cele mai potrivite /80, 81, 82, 83, 84/. Astfel Ivanov și colaboratorii /80/ au prezentat o metodă, de determinare a difuziei interne ce are loc la oxidarea SO<sub>2</sub> pe catalizatori de vanadiu.

Valorile difuziei interne au fost găsite egale cu 0,075 cm<sup>2</sup>/s și 0,03 cm<sup>2</sup>/s pentru catalizatorii monodispersi respectiv bidispersi.

Factorul de eficacitate pentru suprafața interioară a catalizatorului, a fost practic independent de gradul de

conversie la  $x < 0,7$  și ușor micșorat la apropierea de echilibru. Această micșorare a lui  $\eta$  aproape de echilibru a fost luată în considerare la calcularea reactoarelor industriale.

În cele arătate pînă acum s-a încercat a se prezenta pe scurt o parte din cercetările cu privire la stabilirea mecanismului de reacție a oxidării  $\text{SO}_2$  și legate de aceasta, rolul pe care îl are suportul în activitatea catalitică a catalizatorilor de vanadiu, la oxidarea bioxidului de sulf.

După cum reiese din scurta prezentare de mai sus în ceea ce privește rolul suportului, părerile sînt împărțite, adică unii / 40 / susțin că suportul participă la mecanismul procesului de cataliză iar alții atribuie suportului numai rol de dispersant /21,39/.

În cele ce urmează pe baza unor date experimentale se va încerca a se arăta modul cum suportul și natura suportului catalizatorilor pe baze de pentoxid de vanadiu, influențează reacția de oxidare a bioxidului de sulf.



## C A P I T O L U L II

### METODELE FOLOSITE PENTRU STUDIUL ROLULUI SUPORTULUI

### CATALIZATORILOR PE BAZA DE PENTOXID DE VANADIU UTILIZATI

#### LA OXIDAREA BIOXIDULUI DE SULF

În scopul de a aduce o contribuție la acest studiu, așa cum s-a arătat în partea introductivă, s-a recurs la executarea de modele de catalizatori, preparate cu suporturi diferite, suporturi care au fost sau nu supuse unui tratament chimic.

Modelele de catalizatori au fost comparate între ele în ceea ce privește activitatea lor catalitică și apoi modelele au fost supuse la o serie de determinări de laborator. Determinările ar putea fi grupate în două categorii și anume: determinări structurale și determinări care au rolul de a pune în evidență caracterul de semiconductori al catalizatorilor model.

Din prima categorie de determinări, adică acele determinări care pot pune în evidență diferitele caracteristici ale modelelor de catalizatori legate de structură, s-au efectuat următoarele: analiza porozimetrică, analiza cu raze X, analiza la microscopul electronic și analiza termodiferențială.

Determinările care pot pune în evidență caracterul de semiconductori al modelelor de catalizatori, și la care au fost supuse probele sînt: conductibilitatea electrică și rezonanța electronică de spin.

II.a. Compararea activității catalitice a modelelor de catalizatori a fost făcută prin măsurarea constantei de viteză a reacției de oxidare a bioxidului de sulf.

Aparatura folosită este reprezentată în fig. 1 /99/.

Pentru a se determina constanta de viteză, mai întâi s-a măsurat gradul de conversie a SO<sub>2</sub> la SO<sub>3</sub>. Măsurătorile s-au efectuat în regim dinamic la temperaturi și la viteze volumetrice diferite, cuprinse între 440-550°C, respectiv 5000-1000 l/l catalizator, timpul de contact fiind de 0,3-0,7 sec.

Din datele obținute s-au calculat constantele de viteză și energiile de activare pentru probele 1, 2a, 2b, 3,4 care sînt cuprinse în tabela 1.

Pentru calcularea constantelor de viteză s-a folosit relația:

$$\frac{dx}{dt} \cdot \frac{K_1}{a} \left( \frac{x_0 - x}{x} \right)^{0,6} \left( b - \frac{ax}{l} \right) \beta \quad [30,93] \quad (II.1)$$

iar efectuarea calculului se face astfel:

Se consideră că timpul de contact este

$$\tau_0 = \frac{3600 s}{W} \quad ; \quad \text{unde } W \text{ este viteza volumetrică exprimată în l/l catal.}$$

iar compoziția amestecului de SO<sub>2</sub> și aer cu care s-a lucrat este următoarea

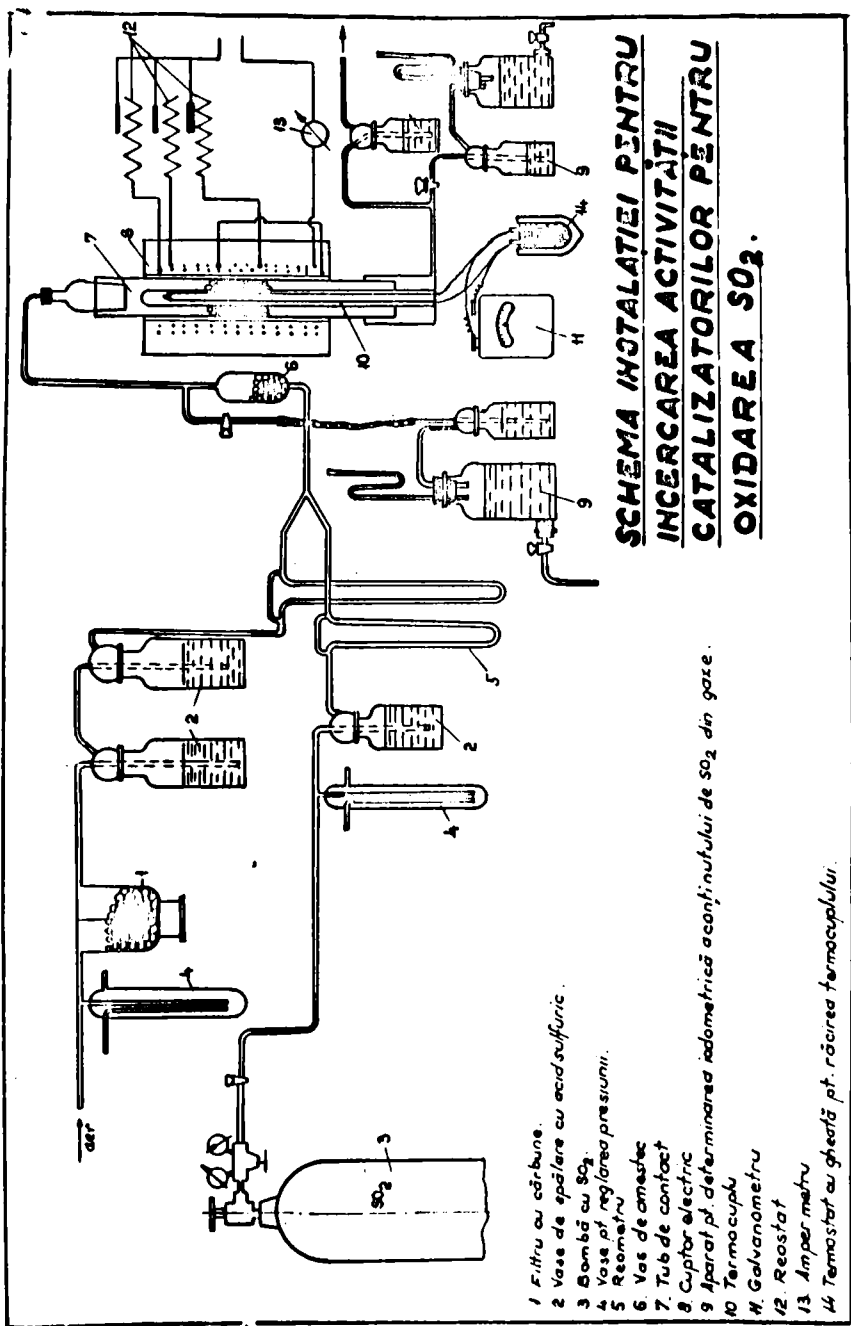
$$7\% \text{ SO}_2 = a \quad ; \quad 19,5\% \text{ O}_2 = b; \quad 73,5 \text{ N}_2$$

În relația (II.1) valoarea lui  $\beta$  se poate socoti ca fiind egală cu unitatea.

În aceste condiții ecuația (II.1) va deveni

$$\frac{dx}{d\tau_0} \cdot \frac{K}{a} \left( b - 0,5 ax \right) \left( \frac{x_0 - x}{x} \right)^{0,6} \quad (II.2)$$

în care K este constanta de viteză a reacției iar a și b au



**SCHEMA INSTALATIEI PENTRU  
INCERCAREA ACTIVITĂȚII  
CATALIZATORILOR PENTRU  
OXIDAREA SO<sub>2</sub>.**

- 1 Filtru cu cărbune.
- 2 Vase de epălare cu acid sulfuric.
- 3 Bombă cu SO<sub>2</sub>.
- 4 Vase pt. reglarea presiunii.
- 5 Reometru
- 6 Vas de amestec
- 7. Tub de contact
- 8 Cuptor electric
- 9 Aparat pt. determinarea radomefriei aconfinutului de SO<sub>2</sub> din gaze.
- 10 Termocuplu
- 11 Galvanometru
- 12 Reostat
- 13 Ampermetru
- 14 Termostat cu gheață pt. răcirea termocuplului.

Pentru condiții noi se ecuația (II,2) se scrie

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{K}{a} (b - 0,5ax) \left(\frac{x\rho - x}{x}\right)^{0,6} \cdot \frac{273}{273-t} \quad (\text{II.3})$$

În ecuațiile de mai sus valoarea  $X_p$  reprezintă gradul de transformare la echilibru.

Valoarea lui  $X_p$  se calculează cu relația /92/

$$x_p = \frac{K\rho}{K\rho + \sqrt{\frac{100 - 0,5ax\rho}{\rho(b - 0,5ax\rho)}}} \quad (\text{II.4})$$

Valoarea constantei de echilibru  $K_p$  se poate calcula cu relația /92/

$$\lg K_p = \sqrt{\frac{4905,5}{T}} - 4,6455 \quad (\text{II.5})$$

În tabelul 2 se dau valorile lui  $K_p$  și  $X_p$  la diferite temperaturi pentru amestecul de bioxid de sulf și aer.

T a b e l 1.

Valorile lui  $K_p$  și  $X_p$  la diferite temperaturi pentru amestecul de gaze sulfuroase cu un conținut în  $\text{SO}_2$  de 7%

Temperatura °C	$K_p$	$X_p$	Temperatura °C	$K_p$	$X_p$
400	440,0	99,48	490	60,59	96,40
405	387,3	99,41	495	55,02	96,05
410	342,3	99,34	500	50,03	95,67
415	304,0	99,26	505	45,55	95,27
420	270,1	99,17	510	41,52	94,83
425	240,3	99,06	515	37,89	94,37
430	214,2	98,95	520	34,61	93,85
435	191,3	98,83	525	31,66	93,33
440	171,0	98,69	530	28,99	92,76
445	153,1	98,54	535	26,57	92,16
450	137,4	98,38	540	24,39	91,50
455	123,4	98,20	545	22,40	90,83
460	111,0	98,00	550	20,61	90,11
465	100,0	97,78	555	18,96	89,33
470	90,23	97,55	560	19,47	88,53
475	81,52	97,30	565	16,11	87,68
480	79,74	97,02	570	14,88	86,79
485	66,80	96,72			

În continuare ecuația (II.3) se integrează între limitele  $0$  și  $x$

$$\tau_0 = \frac{273 \cdot t}{273} \cdot \frac{a}{k} \int_0^x \frac{x^{0,6}}{(b - 0,5ax)(xp - x)^{0,6}} dx \quad (\text{II.6})$$

de unde

$$K = \frac{273 \cdot t}{273} \cdot \frac{a}{\tau} \int_0^x \frac{x^{0,6}}{(b - 0,5ax)(xp - x)^{0,6}} dx \quad (\text{II.7})$$

de observat că pentru o temperatură dată valorile lui  $K_p$  și  $K$  sînt constante.

Ca să ușurăm calculele se recurge la integrarea grafică a relației (II.3)

$$K \cdot \frac{dx}{d\tau_0} \cdot \frac{a}{T_0} \cdot \frac{x^{0,6}}{(b - 0,5ax)(xp - x)^{0,6}} \quad (\text{II.8})$$

Se construiește graficul  $K \frac{d\tau_0}{dx} \text{ --- } x$

Pentru această construcție se dau anumite valori lui  $x$ , cuprinse între  $0$  și valoarea determinată experimental la temperatura respectivă pentru care se calculează  $K \frac{d\tau_0}{dx}$

Valorile care se obțin se transpun pe grafic. Suprafața cuprinsă între curba integrală, axa absciselor și axa ordonateilor ( $0$  și  $X$ ), este numeric egală cu produsul  $K \int_0^x \frac{d\tau_0}{dx} dx$ . Cunoscînd această suprafață și timpul de contact  $\tau_0$ , se determină constanta vitezei de reacție  $K$ .

$$\left| K \tau_0(x) \right|_0^x = K(\tau_0(x) \cdot \tau_0(0)) \quad (\text{II.9})$$

deoarece  $\tau_0(0) \rightarrow 0$

Suprafața =  $K \tau_0$

$$K = \frac{\text{suprafața } \text{cm}^2}{\tau_0} \quad (\text{II.10})$$

Determinarea energiei de activare se face prin reprezentarea grafică a logaritmului constantei de viteză în funcție de inversul temperaturii  $\frac{1}{T}$ .

Se obține o dreaptă al cărei coeficient unghiular este  $\frac{E}{2,302 R}$

Din relația:

$$\frac{1}{2,302 R} = \frac{\Delta \log K}{\Delta \frac{1}{T}} \quad (II.11)$$

se obține valoarea energiei de activare în calorii/mol.

Pentru exemplificare vom da mai jos calculul constantei de viteză de reacție și a energiei de activare a unui catalizator.

Din măsurătorile gradului de conversie la diferite temperaturi și viteze volumetrică a gazelor reactante se obțin valorile lui  $a$ ,  $b$ ,  $x$ , și  $T$ . (Tabel 2). Cu ajutorul acestor date se întocmește tabelul cu valorile necesare trasării curbei integrale, (ecuația II.8). Aceste date se obțin pentru valorile lui  $X$  cuprinse între 0 și gradul de conversie respectiv la temperatura dată.

T a b e l 2

Gradul de conversie al catalizatorului 2 la diferite temperaturi și viteze volumetrică.

Temp. °C	$[SO_2]_i$ ml	$[SO_2]_f$	X %	Debit gaze l/h	$\frac{W}{l/cat \text{ h.}}$	$\frac{\%}{l \text{ cat. sec.}}$
517	163	325	49,84	204,3	10,215	0,352
500	163	285	42,80	172,0	8,600	0,418
478	158	235	32,76	150,5	7,525	0,478
461	157	185	15,13	129,0	6,450	0,558
455	160	185	13,51	107,5	5,375	0,669
437	163	175	6,85	107,5	5,375	0,669

În cele ce urmează vom prezenta datele experimentale (Tabel 3) și cele calculate sub formă de tabele (Tabelele 4).

T a b e l 3

Valori necesare calculului constantei K

$T^{\circ}K$	X	$\%_o$	$T/T_o$	$X_p$
710	0,0685	0,669	2,600	0,9890
728	0,1351	0,669	2,666	0,9820
734	0,1513	0,558	2,689	0,9796
751	0,3276	0,478	2,750	0,9713
773	0,4280	0,418	2,831	0,9567
790	0,4984	0,352	2,893	0,9416

T a b e l 4

Calculul constantei de vite. K la diferite temperaturi și grade de conversii (X)

X	$\frac{1}{(b-0,5 \text{ sx})}$	$(\frac{X}{X_p - X})^{0,6}$	$K \frac{d\%_o}{dx}$	S=K	K	Nr. curbei din planșa nr....
0,01	5,137	0,06325	0,05973			
0,02	5,146	0,09754	0,09135			
0,04	5,165	0,1497	0,1407			
0,05	5,174	0,1723	0,1622	0,00825	0,0123	1
0,06	5,184	0,1934	0,1825			
0,0685	5,192	0,2106	0,1990			
0,01	5,137	0,06418	0,06154			
0,02	5,146	0,07775	0,07469			
0,04	5,165	0,1503	0,1449	0,02595		
0,06	5,184	0,1941	0,1878		0,0387	2
0,08	5,202	0,2337	0,2269			
0,10	5,221	0,2708	0,2739			
0,12	5,241	0,3063	0,2997			
0,1351	5,255	0,3324	0,3261			
0,01	5,137	0,06428	0,06214			
0,02	5,146	0,09803	0,09494			
0,04	5,165	0,1505	0,1463	0,03182	0,0570	3
0,08	5,202	0,2349	0,2292			
0,10	5,221	0,2719	0,2672			
0,14	5,260	0,3414	0,3380			
0,1513	5,271	0,3605	0,3576			

X	$\frac{1}{(b-0,5 ax)}$	$(\frac{X}{X_p - X})^{0,6}$	$K \frac{d\zeta_0}{dx}$	$S = K \zeta_0$	K	Nr. curbeli din planşa nr.....
0,02	5,146	0,09854	0,09761			
0,04	5,165	0,1513	0,1504			
0,08	5,202	0,2314	0,2357			
0,14	5,260	0,3439	0,3477	0,12536	0,262	4
0,20	5,319	0,4449	0,4555			
0,25	5,369	0,5295	0,5473			
0,30	5,420	0,6168	0,6435			
0,3276	5,448	0,6668	0,6993			

0,04	5,165	0,1527	0,1563			
0,08	5,202	0,2378	0,2451			
0,14	5,260	0,3471	0,3618			
0,20	5,319	0,4501	0,4744	0,2158	0,516	
0,30	5,420	0,6250	0,6713			
0,40	5,524	0,8201	0,8978			
0,428	5,554	0,8809	0,9696			

0,04	5,165	0,1535	0,1606			
0,08	5,202	0,2403	0,2531			
0,14	5,260	0,3510	0,3739			
0,20	5,319	0,4556	0,4907			
0,30	5,420	0,6338	0,6957	0,3011	0,815	
0,40	5,524	0,8337	0,9326			
0,45	5,578	0,9484	1,0713			
0,4984	5,632	1,073	1,2228			

Pentru fiecare temperatură se trasează curba integrală, luînd pe abscisă valorile lui X iar pe ordonată valorile lui

$$K \frac{d\zeta_0}{dx} \quad (\text{planşa 1})$$

Dacă suprafaţa măsurată este  $K \zeta_0$ , atunci valoarea lui K va fi egală cu  $\frac{S}{\zeta_0} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$

Suprafeţele delimitate de curba integrală şi valorile lui X luate pe abscisă sînt reprezentate în fig. 2 şi valoarea



suprafețelor lor este indicat în tabelele nr. 4.

Pentru calculul energiilor de activare se trasează diagrama:  $\log K$  pe ordonată și  $\frac{1}{T}$  pe abscisă și se calculează cu relația cunoscută (I.1).

$$E = 2,303 \cdot 1,985 \frac{\Delta \log K}{\Delta \frac{1}{T}} \text{ calorii.}$$

În exemplul prezentat observăm că există un punct unde unghiul pantei se modifică.

Pentru cele două drepte care se întretaie vom avea valori diferite pentru energia de activare (fig.3).

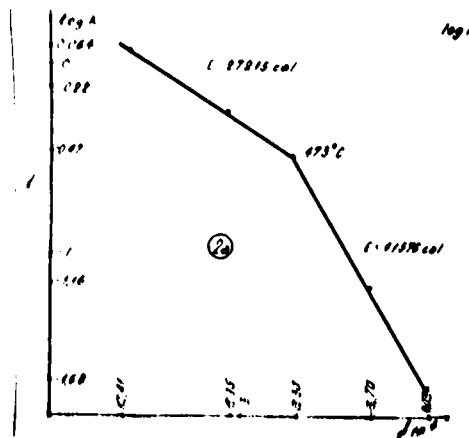
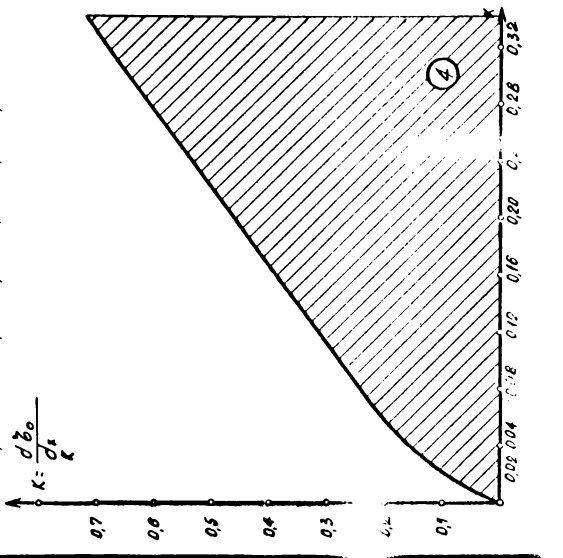
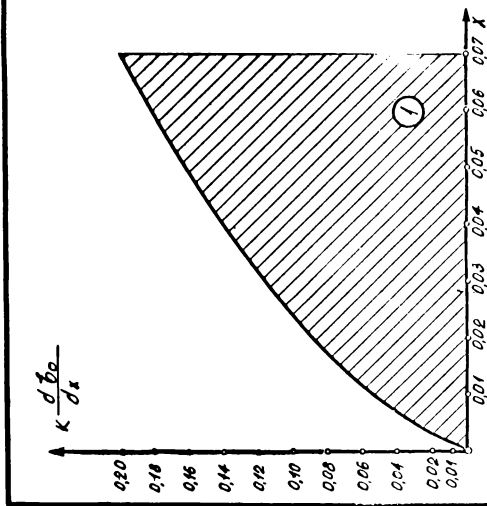
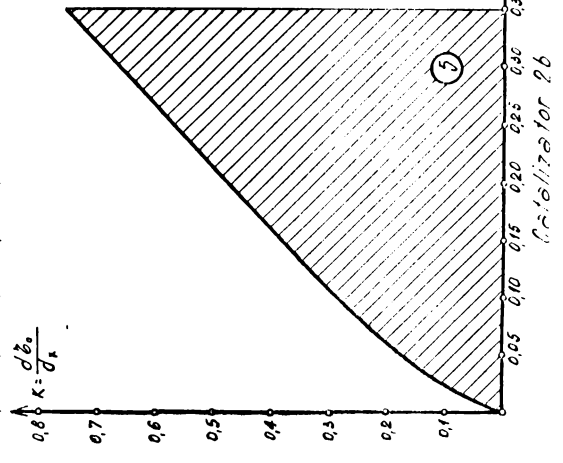
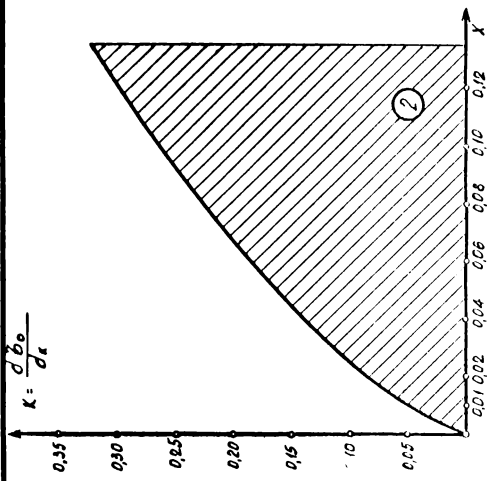
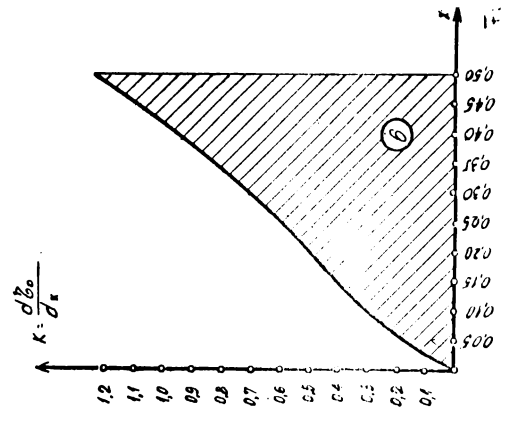
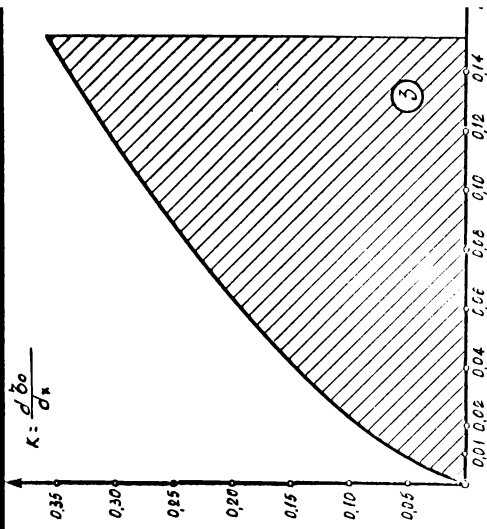


Fig. 3



Calculator for 2b

## II.b. Analiza Röntgenostructurală a catalizatorilor

Metoda röntgenografică este utilizată la determinarea compoziției de fază a catalizatorilor. Metoda folosită mai des este metoda Debye bazată pe difracția radiației röntgen caracteristice, pe probe policristaline. Pe diagrama Debye fiecărei faze îi corespunde o anumită serie de linii. Așezarea liniilor pe diagrama Debye este determinată de distanțele dintre planele reticulare ale cristalului  $d_{hkl}$ , adică de celule elementară a acestuia, iar intensitatea lor relativă depinde de așezarea atomilor în celulă. Distanțele  $d$  dintre plane se calculează cu ajutorul formulei  $2d \sin \theta = n\lambda$  (II.12), /100-104/ în care  $\theta$  este unghiul fascicolului incident de raze, pe suprafața de reflexie;  $\lambda$  - lungimea de undă a radiației caracteristice;  $n$  - un număr întreg, denumit ordin de reflexie.

Comparând seria de relații  $d/n$  obținute și intensitatea liniilor, cu datele din literatura de specialitate /105, 106/, ( , , ) sau cu diagramele Debye ale fazelor inițiale obținute drept etaloane, se poate determina de obicei compoziția de fază a catalizatorului în limitele de sensibilitate a metodei.

Determinările s-au făcut cu o instalație röntgen URS 60 iar catodul a fost din cupru.

Raportul dintre intensitățile a două linii care aparțin la două faze este proporțional cu conținutul procentual al acestor faze. Intensitatea liniilor se măsoară fotometric sau în unele cazuri speciale această intensitate se determină prin apreciere vizuală. În diferite lucrări /107/ sînt prezentate metodele de analiză a compoziției de fază.

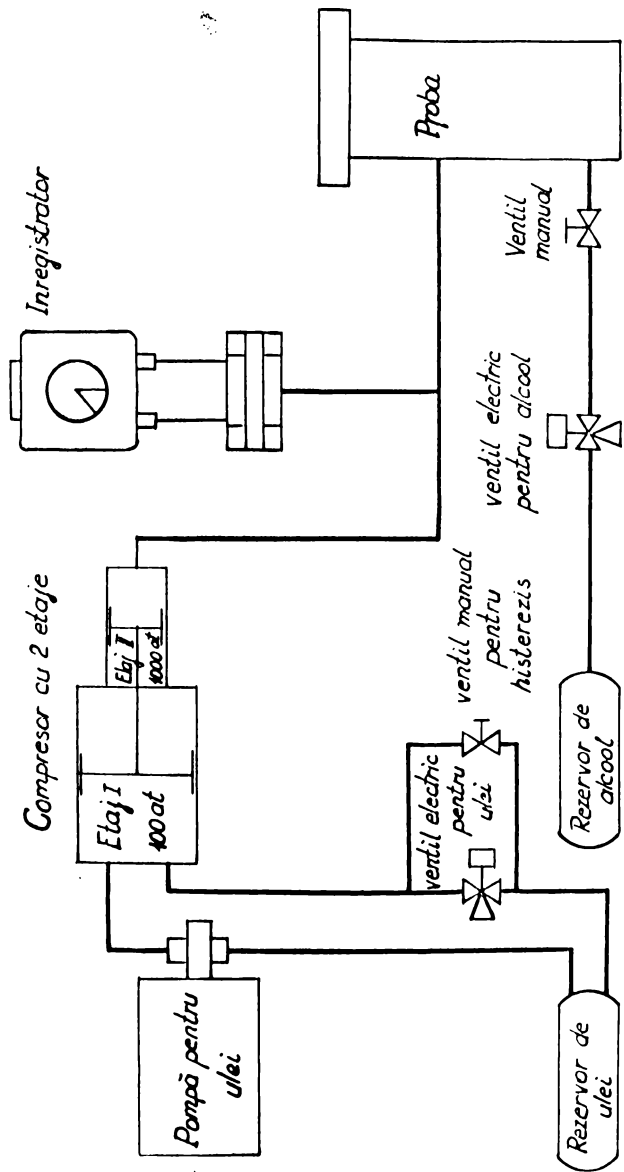
Röntgenogramele reflectă starea rețelei din interiorul probei, datorită pătrunderii adînci în probă a radiațiilor röntgen, de la sutimi pînă la zecimi de milimetru, în timp ce

dimensiunile celulei elementare sînt de ordinul angstromilor. Din această cauză figurile de difracție ale stratului superficial sînt practic total acoperite de cele date de straturile mai adînci. După cum se știe, stratul superficial al catalizatorilor are un rol deosebit în cataliză. Pentru studiul compoziției de fază a stratului superficial al catalizatorilor se utilizează metoda electronografică /108/, deoarece adîncimea de pătrundere a particulelor de electroni este de ordinul zecilor și sutelor de angstromi.

Un factor important care determină proprietățile catalizatorilor este gradul de dispersie al acestora. Decît dimensiunile particulelor sînt sub 1000 Å se observă o lățire a liniilor de difracție, cu cît sînt mai mici cristalale, cu atît sînt mai lățite liniile. Așadar după lățimea liniilor se pot aprecia dimensiunile particulelor catalizatorului. La cele spuse pînă aici, trebuie să se țină seama că și microdeformațiile provocate de tensiunile de gradul II, adică de acelea în care între limitele unui microvector există o anumită deformație, iar la trecerea la un alt microvector deformația se modifică /109/, duc de asemenea la lățirea liniilor. Pentru diferențierea defectelor provocate de microtensiuni și de dimensiunile cristalalelor se utilizează dependența lățirii liniilor de unghiul de reflexie; lățirea datorită microtensiunilor crește de la o linie la alta proporțional cu  $\operatorname{tg} \Theta$ , în timp ce lățirea liniilor provocată de dispersia este proporțională cu  $\sec \Theta$ .

Analiza naturii lățirii liniilor și evaluarea cantitativă a tensiunilor sau a gradului de dispersie se face cu analiza armonică Fourier /110/.

Un rol important în cataliza cu semiconductoare îl au microdefectele de tipul soluției solide de neechilibru. Aceste defecte duc la slăbirea intensității liniilor și mărirea intensității fondului.

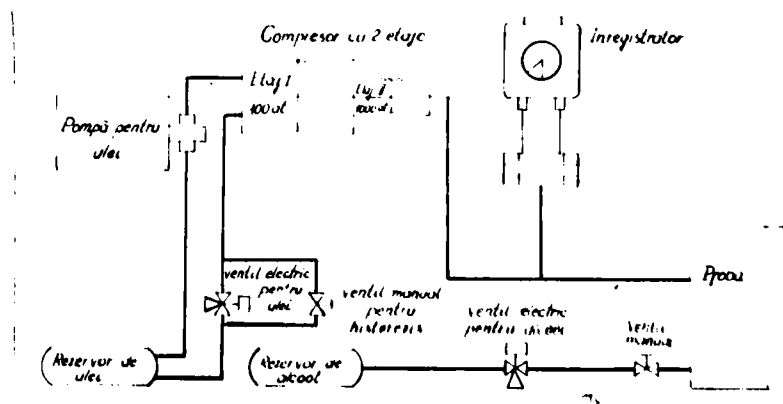


*Schema bloc al parozimetrului Carlo Erba  
cu presiune de mercur.*

## II. c. Analiza porozimetrică

În scopul de a corela proprietățile catalitice ale modelelor de catalizatori cu proprietățile suprafeței acestora (ale solidului) s-a recurs la analiza porozimetrică.

Determinările au fost efectuate cu un porozimetru cu presiune de mercur, model 70H, fabricat de firma "Carlo Erba". Schema bloc a acestui aparat este prezentată în fig. 4.



*Schema bloc a porozimetrului Carlo Erba  
cu presiune de mercur.*

Fig. 4. Schema bloc a porozimetrului H70.

... se bazează pe proprietatea lichidului de a nu umezi capilarele. Un lichid poate intra în mod spontan în porii înguști dacă au un unghi de umezire mai mare decât  $90^\circ$ , aceasta

du cauza tensiunii superficiale (fenomenul dispersiei capilare).

Rezistența pe care o opune porii la pătrunderea lichidului, în cazul nostru mercurul, poate fi învinsă exercitând o anumită presiune exterioară.

Presiunea necesară este în funcție de dimensiunea porilor, iar relația dintre dimensiunea porilor și presiunea exterioară este exprimată prin relația

$$pr = 2\gamma \cos \theta \quad (\text{II.13})$$

unde:

$r$  = raza porilor

$\gamma$  = tensiunea superficială a  $H_g$

$\theta$  = unghiul de umezire

$p$  = presiunea absolută exercitată

Relația (II.13) derivă din următoarele considerente:

Intr-o capilară cu secțiunea circulară, tensiunea superficială a lichidului cu care se măcrează, în contact cu suprafața se manifestă pe o lungime egală cu circumferința porilor. Această forță  $2\pi r\gamma$  este perpendiculară pe planul suprafeței de contact iar forța care tinde să împingă lichidul afară din capilară este:  $2\pi r\gamma \cos \theta$

Impotriva acestei forțe presiunea exterioară va fi exercitată pe o suprafață delimitată de circumferința de contact, avînd o valoare egală cu  $\pi r^2 p$ .

Cînd echilibrul a fost realizat aceste două forțe sînt egale:  $2\pi r\gamma \cos \theta = \pi r^2 p$

de unde:  $2\gamma \cos \theta = rp$

adicî relația (II.13)

Dacă se utilizează  $H_g$  care se presupune că are tensiu-

nea superficială de  $480 \text{ dyne/cm}^2$  și unghiul de umezire  $141^\circ 3'$  și dacă se mai presupune că toți porii au o formă cilindrică, se obține următoarea relație între raza porilor și presiune:

$$r = 75,000/p \quad (\text{II.14})$$

unde :  $r$  reprezintă raza porilor în A

$p$  = presiunea absolută aplicată în  $\text{kg/cm}^2$ .

În cazul porilor circulari este valabilă aceeași relație (II.14)

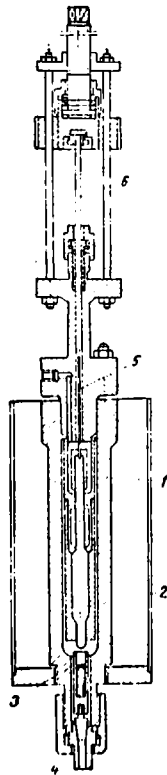
În concluzie porozimetrul cu presiune de  $H_g$  măsoară volumul de  $H_g$  care pătrunde în porii probei, în funcție de presiunea exterioară.

Relația (II.14) permite calculul razei porilor și a volumului, din punctele de pe diagrama înregistrată și în consecință determină mărimea distribuției porilor.

Cu ajutorul analizei porozimetrice și în general a analizei structurale mulți cercetători au încercat să facă o legătură între structura și activitatea catalizatorilor eterogeni /111-121/.

De asemenea studii interesante<sup>5</sup> au efectuat asupra catalizatorilor stabiliizați prin intermediul fosforului /122/ și asupra efectului de compensare în urma reducerii volumului porilor /123/.





Fig,III - 5 Porozimetru

- 1 - dilatometru;
- 2 - proba de catalizator;
- 3 - electrod inferior;
- 4 - bornă ;
- 5 - vîrf;
- 6 - tijă

## II. d. Analiza termodiferențială

Pentru a observa eventualele modificări de fază și a variației greutateii suporturilor s-a recurs la analiza termă-diferențială și termogravimetrică.

Aparatul folosit este un Derivatograf fabricat de firma ORION (R.P.U.) după sistemul Paulic, F. și Paulic, J., model UD-101-P.P.E.

Cu ajutorul acestei instalații curbele DTA, TG și TGD sînt înregistrate pe o hîrtie fotografică.

Pentru ca derivatograma să poată fi citită, pe hîrtie fotografică se înregistrează și scala temperaturilor și a greutateilor.

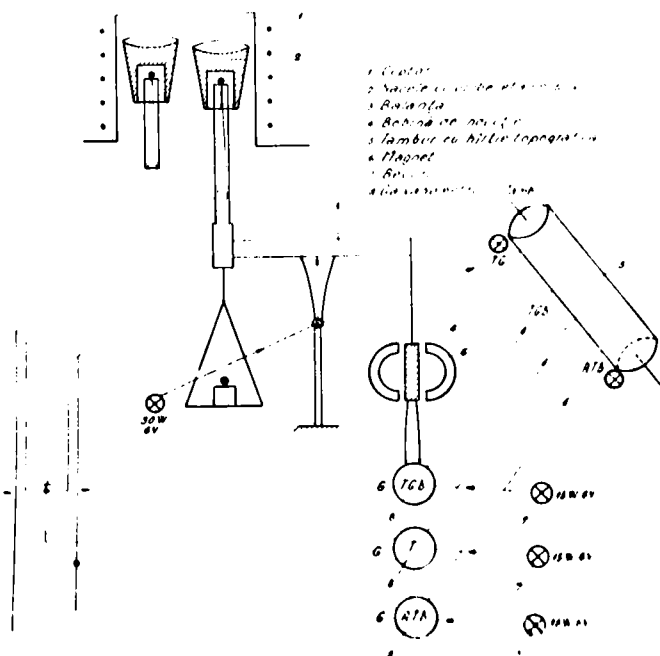


Fig. 6. Schema derivatografului

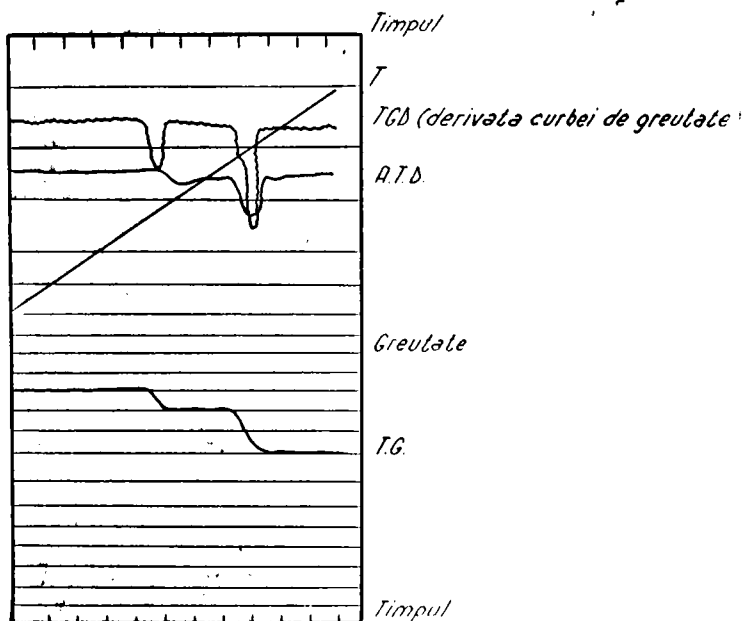
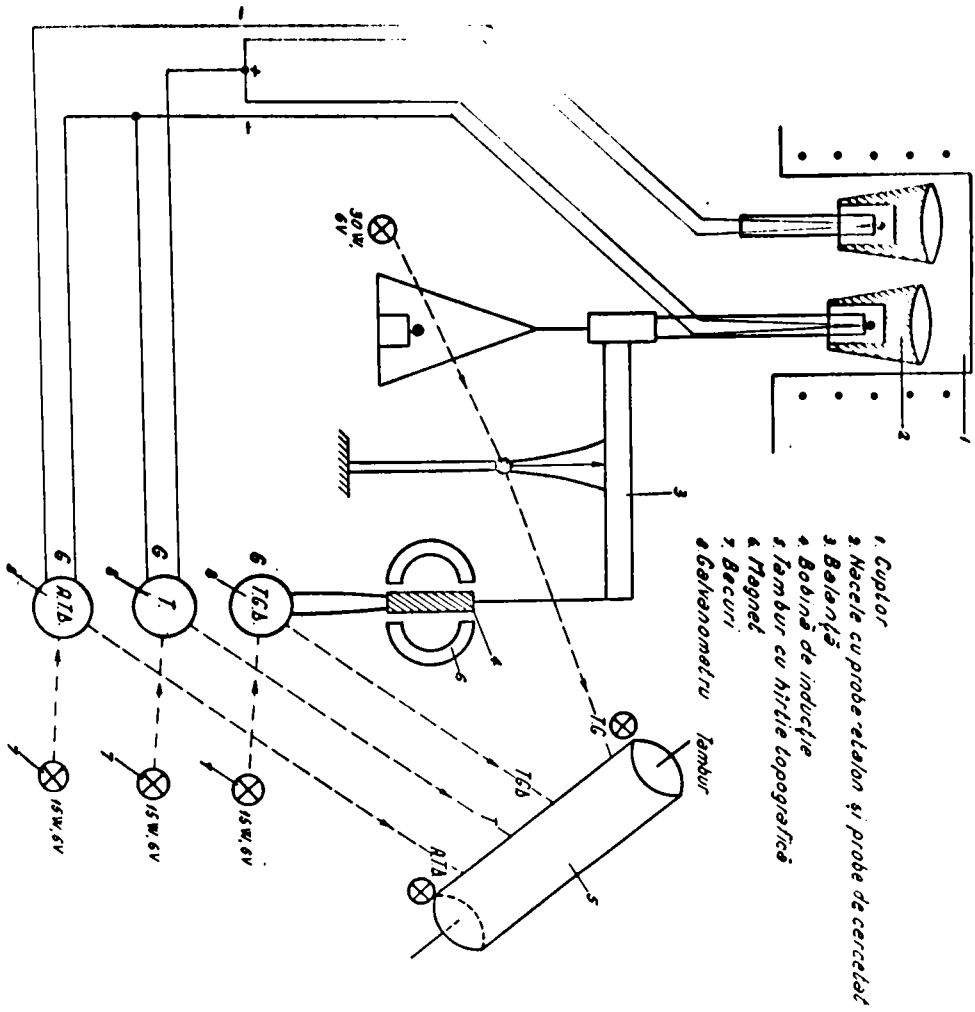


Fig. 7. Reprezentarea unei derivatograme

Metoda de analiză termodiferențială este deseori utilizată la studiul catalizatorilor în special pentru precizarea, dacă se poate spune, a unor mecanisme de reacție. Astfel, prin procedeele termogravimetrice s-a putut studia unele din proprietățile  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /13/ și unele modificări de fază ale sulfatului de vanadil.



## II. e. Măsurători de conductibilitate electrică

Se știe că spre deosebire de metale pentru care rezistența electrică crește o dată cu creșterea temperaturii, în cazul semiconductorilor ea scade. Acest fenomen se explică prin aceea că numărul purtătorilor de curent în semiconductor crește o dată cu creșterea temperaturii. Ca urmare a acestui fapt rezistența scade. Această scădere are caracter exponențial și este de forma

$$R_T = R_0 e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad (\text{II.15})$$

unde:

$R_T$  = rezistența la temperatura T

$R_0$  = rezistența la temperatura T

T = temperatura

K = konstanta lui Boltzmen

E = Energia de activare a conductibilității

O altă mărime care caracterizează comportarea substanțelor semiconductoare este forța termoelectromotoare. Forța termoelectromotoare este o tensiune electromotoare care apare la încălziri la temperaturi diferite  $T_1$  și  $T_2$  a două fețe a unui semiconductor. Diferența de potențial obținută ca urmare a diferenței de temperatură este dată de următoarea relație:

$$U = \alpha \Delta T = \alpha (T_2 - T_1) \quad (\text{II.16})$$

unde

U = diferența de potențial

$\alpha$  = coeficientul forței termoelectromotoare

$\Delta T = T_2 - T_1$  = diferența de temperatură

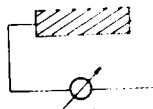


Fig. 8 Schema de principiu a măsurării forței termoelectrice

Coeficientul  $\alpha$  (coeficientul termoemotomotoare) este acela care caracterizează natura semiconductorului și care difere de la un semiconductor la altul.

Modificările unor proprietăți electrice ale pentoxidului de vanadiu în prezența unor gaze cum ar fi oxigenul și dioxidul de sulf, au permis unor cercetători Clark și Berets /129/ să presupună că oxigenul chemosorbit pe suprafața cristalelor mici care alcătuiesc straturile de  $V_2O_5$  și pulberile cercetate, formează bariere de tip Schottki. Suprafața barierelor, pe partea lor, determină o rezistență electrică care se modifică la adsorbție și desorbție gazelor. Determinarea dependenței rezistenței  $R$  de temperatură, efectuată pe eprubete presate și dopate cu 0,01 mol/g  $K_2SO_4$  prezintă interes, deoarece se știe că  $K_2SO_4$  este un prămotor bun al catalizatorului de  $V_2O_5$  și deci efectul asupra rezistenței  $R$  merită atenție. Impuritățile după  $400^\circ C$  difuzează în rețea și se formează nivele donoare tocmai dedesubtul benzii de conducție. Aceste nivele sînt complet ionizate în domeniul de temperatură cercetat astfel că acestea nu modifică panta curbelor  $\lg R = f(1/T)$ . În timpul procesului de penetrație, cînd numărul de electroni în banda de conducție crește, nivelul Fermi se stabilește la 0,35 ev. chiar peste temperatura de circa  $500^\circ C$ .

O descreștere pronunțată a lui  $\alpha$  respectiv a lui  $\alpha T$  în timpul evacuării aerului (vidării) confirmă faptul că o creștere a vacanțelor de oxigen produce conductibilitate de tip Hall. Indiferent dacă probele presate sînt pure sau dopate cu impurități, la o presiune de  $10^{-5}$  Torr. Valoarea lui  $\alpha T$  scade la 0,03 eV. Dacă se introduce peste probe, la presiuni de 1 Torr, la  $300^\circ C$ , un amestec de  $O_2$  și  $SO_2$  în raportul de 1:3, se observă o creștere înceată a lui  $\alpha T$ . (Temperatura de la  $300^\circ C$  scade la temperatura camerei în decurs de o oră). Fără  $SO_2$  nu se

produce nici o modificare în puterea forță termoelectromotoare. Valorile energiei de activare sînt între 0,38 și 0,44 eV. Aceleași valori au fost găsite și de alți cercetători /130, 131/.

Din măsurători asemănătoare s-a obținut pentru energie de activare o valoare de peste două ori mai mare,  $E = 0,98$  eV. Această valoare ar putea corespunde unui nivel de energie mai adînc în banda interzisă.

Din dependența rezistenței (R) a stratului cu  $V_2O_5$ , de temperatură s-au găsit /129/ valori cu mult mai scăzute pentru energia de activare. Acest efect se datorește probabil rezistenței de contact dintre diferitele cristale. Această rezistență nu se datorește barierelor de tip Schottki, ceea ce pare a fi confirmat de faptul că prin aplicarea unui cîmp electric transversal asupra unui cristal de 0,1 mm și a unui strat de  $V_2O_5$  nu se produce o schimbare a rezistenței. Dacă rezistența stratului ar fi fost determinată de bariera Schottki, cîmpul electric ar putea avea un efect puternic. Valorile mici ale lui demonstrează că există un număr mare de vacanțe de oxigen /109/.

Cu privire la conductibilitatea electrică, oxigenul după adsorbția sa dă o sarcină negativă suprafeței și  $\sigma$  crește. Parelel cu aceasta formarea unei suprafețe puternic deranjată (disturbate) face posibilă pierderea de oxigen chemosorbit, ducînd la o micșorare a proprietăților sale de adsorbție.

În ceea ce privește procesul de interacțiune dintre  $SO_2$  și  $O_2$  se demonstrează comportarea simetrică a  $V_2O_5$  față de ambele gaze /132/. În condițiile experimentării se trage concluzia că există o probabilitate egală ca  $SO_2$  adsorbit să reacționeze încet cu oxigenul din faza gazoasă sau oxigenul chemosorbit să reacționeze cu  $SO_2$  gaz.

Creșterea înceată a conductibilității după conducerea ceșui de al doilea gaz nu justifică presupunerea că acest gaz

este adsorbit rapid, după care acolo începe o reacție încetă între moleculele celor două gaze adsorbite. Aceasta nu exclude posibilitatea unei adsorbții încete a celui de al doilea gaz după care urmează reacția rapidă și desorbția produsului format. În acest caz conductibilitatea în loc să crească considerabil, începe să descrească ușor.

Și alți autori, pe lângă cei amintiți mai sus, au încercat să explice unele aspecte referitoare la activitatea catalitică a catalizatorilor, prin măsurători de electroconductivitate rezumate. Astfel s-a cercetat electroconductivitatea catalizatorilor de vanadiu în reacția de oxidare a alcoolului metilic /158/ iar autorii japonezi /159/ au studiat conductivitatea electrică a oxizilor de vanadiu și /160/ compoziția de fază ale sistemelor:  $V_m O_{2n-1}$ , unde  $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ ;  $V_2O_{2n}$  unde  $n = 2$  și  $V_2O_{2n+1}$  unde  $n = 6, 8$ .

În concluzie <sup>problema corelării</sup> proprietățile fizice, în special electrice ale semiconductorilor, cu activitatea lor catalitică se găsește într-un stadiu avansat /133/. Rolul factorului electronic în cataliza pe semiconductori se consideră astăzi un fapt bine stabilit existînd o așa numită "teorie electronică a catalizei pe semiconductori".

Primele lucrări legate de această problemă au apărut sub numele de "teoria stratului limită" (Hauffe, Engell și Aigrain) /134, 135, 136/.

Un aport hotărîtor în dezvoltarea teoriei electronice a catalizei este adus de lucrările lui Volkenstein /137/. Principiile teoriei electronice a catalizei pe semiconductori, sînt prezentate pe scurt în lucrarea prof. I. Ursu /133/.

Ca urmare a rezultatelor obținute, teoria electronică susține printre altele următoarele:



- apare o legătură între activitatea catalitică a semiconductorului și conductibilitatea electrică, ambele proprietăți ale semiconductorului fiind determinate de poziția nivelului Fermi;

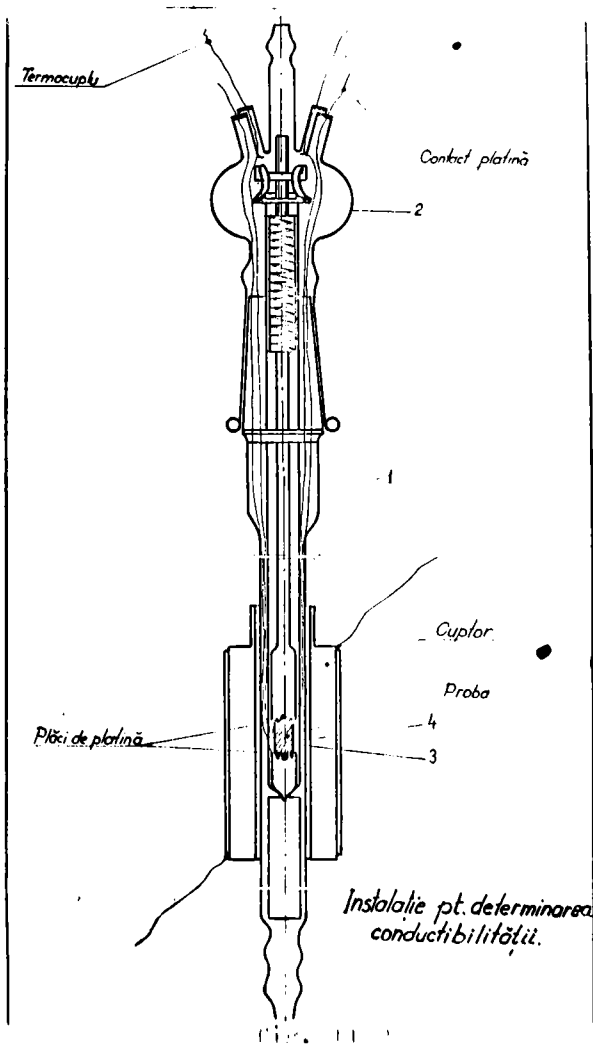
- introducerea impurităților la suprafața sau în volumul semiconductorului provoacă schimbarea activității catalitice. Aceasta este o urmare a deplasării nivelului Fermi, care la rândul său provoacă accelerarea sau încetinirea reacției.

Trebuie precizat că teoria se referă la suprafețe omogene. Datorită dificultăților matematice nu a putut cuprinde cercetarea chemorbtției pe defecte structurale ale suprafeței și pe grupe de astfel de defecte.

Din lucrarea lui Volkenstein /137/ se poate trage concluzia că pe metale și pe semiconductoare transferul de sarcini electrice între moleculele reactante și catalizatori reprezintă factorul principal al procesului catalitic.

Aparatura cu care s-au făcut măsurătorile de conductibilitate electrică este formată dintr-un dispozitiv, (fig. 17.9.) în care se montează proba. Dispozitivul este alcătuit dintr-un tub cilindric (1) deschis la ambele capete. Capătul superior se închide etang cu o piesă (2) prevăzută cu cinci orificii pentru conductori și pentru admisia gazelor. În interiorul tubului cilindric (1) este montat un alt cilindru (3) în care s-a făcut o fereastră (4) care permite ca proba să vie în contact direct cu mediul gazos în care se face determinarea.

Încălzirea întregului montaj se realizează cu un cup-toraș electric montat în exteriorul cilindrului (1). Între cup-toraș și tubul cilindric (1) s-a montat o manta cilindrică din tablă de cupru care a fost pusă în legătură cu pământul în scopul de a anihila influența curenților induși.



Valorile rezistenței citite la diferite temperaturi au fost citite cu ajutorul unei punți R.L.C. (Megohmetru) iar temperaturile cu ajutorul unei punți (Compensator).

Schemă bloc a întregii instalații se prezintă ca în fig. 11.10

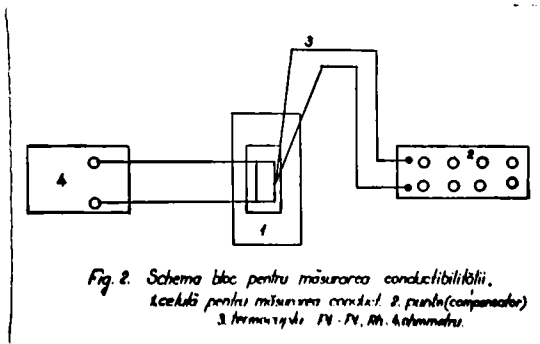


Fig. 2. Schema bloc pentru măsurarea conductibilității.  
 1. celulă pentru măsurarea conductivității  
 2. punte (compensator)  
 3. termocuplu TV - PV, Ah. Galvanometr.

Fig. 11.10

Conductibilitățile obținute a celulelor lor a fost

calculată folosind formulele:

$$\tilde{\rho}_V = \frac{1}{\rho_V} (\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}) = \tilde{\rho}_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad \text{II-17}$$

$$\sigma_V = R_V \frac{S}{h} \text{ Ohm cm} \quad \text{II-18}$$

$\sigma_V$  = conductibilitate

$\rho_V$  = rezistivitate de volum

$R_V$  = rezistența electrică de volum a probei

$S$  = suprafața electrodului în  $\text{cm}^2$

$h$  = grosimea probei în cm

$\Delta E$  = energia de activare

$k$  = constanta lui Boltzman

## II. f. Metode R E S în studiul catalizei eterogene

În ultimii ani, una dintre metodele cele mai eficiente în studiul catalizei eterogene, este metoda RES. Această metodă este un mijloc de cercetare a structurii catalizatorilor și a reacțiilor catalitice. Dependența intensității liniei de numărul de spini neîmperecheați, a formei liniei, de natura și de intensitatea interacțiunilor spinilor cu vecinii, permite determinarea vecinilor spinilor neîmperecheați, a numărului lor și variația acestui număr în cursul unei reacții date.

În cele ce urmează se va enumera câteva din numeroasele lucrări de cataliză în care rezonanța electronică de spin a adus un aport deosebit la elucidarea mecanismului reacției catalitice.

Șilov și colaboratorii săi /138/ au determinat structura compusului paramagnetic activ din catalizatorii Ziegler. Metoda RES a fost aplicată cu succes pentru studiul unor oxizi ai metalelor de tranziție: catalizatori ca  $M_nO_2$ ,  $M_nO_2/\gamma-Al_2O_3$ ,  $M_{n2}O_2/\gamma-Al_2O_3$ ,  $M_{n2}O_2$ ,  $Cr_2O_3$ .

De asemenea s-a studiat tot prin metoda RES sistemul platină-cărbune /139-141/. Catalizatorii preparați au fost folosiți la studiul reacției de schimb izotopic H-D și s-a urmărit să se coreleze mecanismul electronic al chemosorbției reactanților cu proprietățile magnetice și electrice ale catalizatorilor.

Sistemul catalitic crom pe alumina a fost studiat de Von Reijen și cplab. /142-144/ care au atribuit semnalele RES cromului cu diferite trepte de valență (semnalul îngust  $C_r^{+5}$ ).

Se știe că pentoxidii puri de vanadiu și trioxidii de molibden sînt diamagnetici și nu dau semnale RES.

În probele de pentoxid de vanadiu cu o cantitate mică de trioxid de molibden s-a putut rezolva structura hiperfină a spectrului RES și pe această bază s-a tras concluzia că semnalul RES

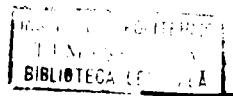
legat de apariția ionilor în rețeaua pentoxidului de vanadiu /145/.

Alte lucrări tratează despre folosirea metodei RES pentru studiul catalizatorilor /146, 147, 148, 149, 150/.

În ceea ce privește stabilirea mecanismului de reacție, dintre lucrările mai importante merită atenție acelea care se ocupă de studiul probelor de catalizatori de  $V_2O_5$  care au funcționat perioade de timp diferite /151/. Alți cercetători, tot cu metoda RES, au studiat natura pozițiilor acide de pe catalizatorii acizi și bafuncionali /152/. Studiul adsorbției hidrocarburilor pe Silica-Alumina a fost realizat tot prin metoda RES /153/.

Un studiu interesant efectuat prin aceeași metodă este sorbția  $SO_2$  pe suprafața catalizatorului /154/ și ajunge la concluzia că aceasta depinde de raportul K/V. Cu cât V este mai mare cu atât sorbția este mai mare. Se mai menționează că sorbția  $SO_2$  și  $SO_3$  sînt independente și că  $SO_2$  poate fi desorbit și neschimbat.

În ultimul timp mecanismul de reacție și apariția diferitelor modificări de fază în structura (superficială) a catalizatorilor a putut fi elucidată într-o măsură mai mare prin determinări de rezonanță electronică de spin. Astfel Boreskov și colab. în lucrările /155 și 156/ arată că la temperaturi mari semnalul RES aparține ionului  $VO^{2+}$ , care se găsește sub formă de soluție în topitură. Sub temperatura de  $440^\circ$ , nu se evidențiază ioni  $VO^{2+}$  existenți în soluție. Kimio Tareme și colab. în lucrarea /157/ din rezultatele măsurărilor RES, conchid că pe pentoxidul de vanadiu locurile de adsorbție pentru gazele donoare de electroni, cum sînt  $CO$ ,  $SO_2$  și  $C_2H_4$ , sînt ioni  $(V=O)^{3+}$ , iar pentru gazele acceptoare de electroni ca de exemplu oxigenul sînt ioni  $(V=O)^{2+}$ .



## Descrierea spectrometrului RES

Măsurătorile RES (Rezonanță Electronică de Spin) s-au făcut cu ajutorul unui spectrometru de microunde de tipul IES-3B, de producție japoneză. În figura II-11 este prezentată schema bloc a spectrometrului și se pot distinge următoarele unități principale:

- 1) unitatea de microundă, inclusiv cavitatea probei
- 2) electromagnetul
- 3) spectrometrul de microunde
- 4) sistemul de alimentare a unităților 1), 2) și 3).

Proba de studiat se așază într-o cavitate de rezonanță care la rândul ei se plasează între poli electromagnetului. De la sursa de microunde (un clistrom) câmpul de radiofrecvență se aduce asupra probei prin intermediul unui sistem de ghizi de undă. Frecvența câmpului de microunde se menține constantă în timpul măsurătorilor, condiția de rezonanță /I. Ursu/161)

$$h\nu = g\beta H$$

(II-12)

îndeplinindu-se prin balearea continuă a câmpului magnetic constant  $H$ , creat de electromagnet. În formula (II-12) reprezintă frecvența microundelor,  $h$  - constanta lui Planck,  $g$ -factorul de despărțire spectroscopică și  $\beta$  magnetonul Bohr electronic.

În momentul îndeplinirii condiției de rezonanță (II-12) proba absoarbe o parte din energia câmpului de microunde și astfel coeficientul de reflexie al cavității se schimbă. Puterea microundelor reflectate din cavitate este detectată cu ajutorul unei diode detectoare de microunde și apoi aplicată unui amplificator de înaltă frecvență. Variația coeficientului de reflexie a cavității se traduce printr-o variație a puterii microundelor detectată de diodă și aplicată amplificatorului. După prelucrarea

corespunzătoare a semnalului acestuia se înregistrează pe hîrtie cu ajutorul unui înregistrator potențiomtric sau se prezintă pe ecranul oscilografului catodic, sub forma unui semnal de rezonanță. Semnalul poate reprezenta atât curba de absorbție integrală cît și prima ei derivată. Practic, în măsurătorile noastre am înregistrat curba derivată.

Un element important al spectrometrului îl constituie sistemul de baleare automată, liniară a cîmpului magnetic constant ceea ce permite realizarea condiției de rezonanță. De asemenea pentru obținerea semnalului este necesar a modula cîmpul magnetic constant la o anumită frecvență (în cazul nostru 100 kHz) și cu o anumită amplitudine (alegerea amplitudinii depinde în mod curent de proba studiată). Nu este de mai puțină importanță nici unitatea pentru controlul automat al frecvenței cistromului, care permite a obține rezultate bune, reproductibile.

Măsurătorile RES la temperatură înaltă 400-600°C, au fost efectuate cu ajutorul unei cavități prevăzute cu manta pentru răcire cu apă.

Proba a fost încălzită într-un tub de cuarț cu diametru de 6 mm. Tubul de cuarț are rolul de cuptoraș. Acesta este acoperit cu un strat continuu de platină. În acest strat de platină s-au lăsat două ferestre diametral opuse (vezi fig. II.12)

Capetele tubului din cuarț, acoperit cu platină sînt legate prin intermediul unor coliere din cupru la o sursă de curent continuu. Temperatura a fost măsurată cu ajutorul unui termocuplu. Curentul de gaze a fost introdus pe la partea superioară a tubului și după ce gazele au trecut peste catalizator au fost evacuate pe la partea inferioară a tubului de cuarț. S-a lucrat cu un debit de gaze de 2 l pe oră. Timpul de menținere a temperaturii la o anumită valoare a fost de 15 minute.

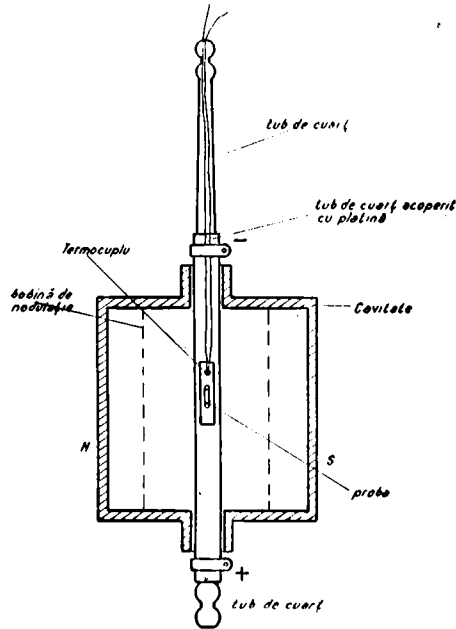


Fig. 18. Cavitate RES pentru temperaturi înalte

Pentru interpretarea spectrului RES obținut este necesar în primul rând a putea măsura frecvența microundelor la care se efectuează măsurătoarea și valoarea cîmpului magnetic la care apare semnalul de rezonanță, la frecvența dată. Pentru efectuarea măsurătorilor de frecvență se folosește o cavitate calibrată, pe al cărei modul de oscilație se fixează și frecvența de oscilație a cavității probei. Valorile diviziunilor citite pe cavitata calibrată se traduc în valori ale frecvenței cu ajutorul unui tabel de calibrare.

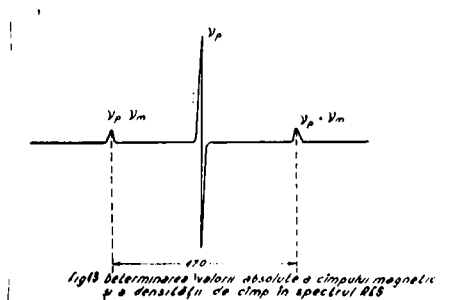
Pentru măsurarea valorii cîmpului magnetic de rezonanță, precum și a densității cîmpului magnetic în spectru se folosește un oscilator protonic. Cunoscînd frecvența de rezonanță protonică, în urma citirii ei pe tamburul oscilatorului, se poate determina cîmpul de rezonanță după formula /161/

$$H_p = 2\pi \frac{\gamma_p}{\omega_p} = 2,34878 \cdot 10^{-4} \gamma_p \omega_e \quad (\text{II-20})$$

unde  $\gamma_p$  - factorul giromagnetic protonic se cunoaște



( $\gamma_p = 2,6753 \cdot 10^4 \text{ rad} \cdot \text{S}^{-1} \text{ Oe}$ ). ,162/. Pentru determinarea densității cîmpului magnetic în spectru semnalul de rezonanță protonică este modulată, în scopul de-a obține și primele sale armonici (figura 2) care se situează totdeauna, pentru aceeași frecvență de modulare la 47 Gauss una de alta.



Mai jos dăm cîteva caracteristici mai importante ale instalației RBS utilizate.

- Sensibilitatea de detectare:
  - a)  $2 \times 10^{11}$  spini/gram, la frecvențe ridicate
  - b)  $1 \div 3 \times 10^{12}$  spini/gram, la frecvențe joase.
- Rezoluția: mai bună de  $1 \times 10^{-5}$  Gs.
- Atenuarea maximă a semnalului: 60 dB
- Cavitățile probei de tip cilindric oscilînd în modul  $TE_{011}$
- Omogenitatea cîmpului în volumul probei:  $1 \times 10^{-6}$  între 700-10.000 Gs.

#### Extragerea datelor RBS din spectru

Parametrii spectrelor RBS care au fost urmăriți în studiul nostru asupra diversilor catalizatori sînt:

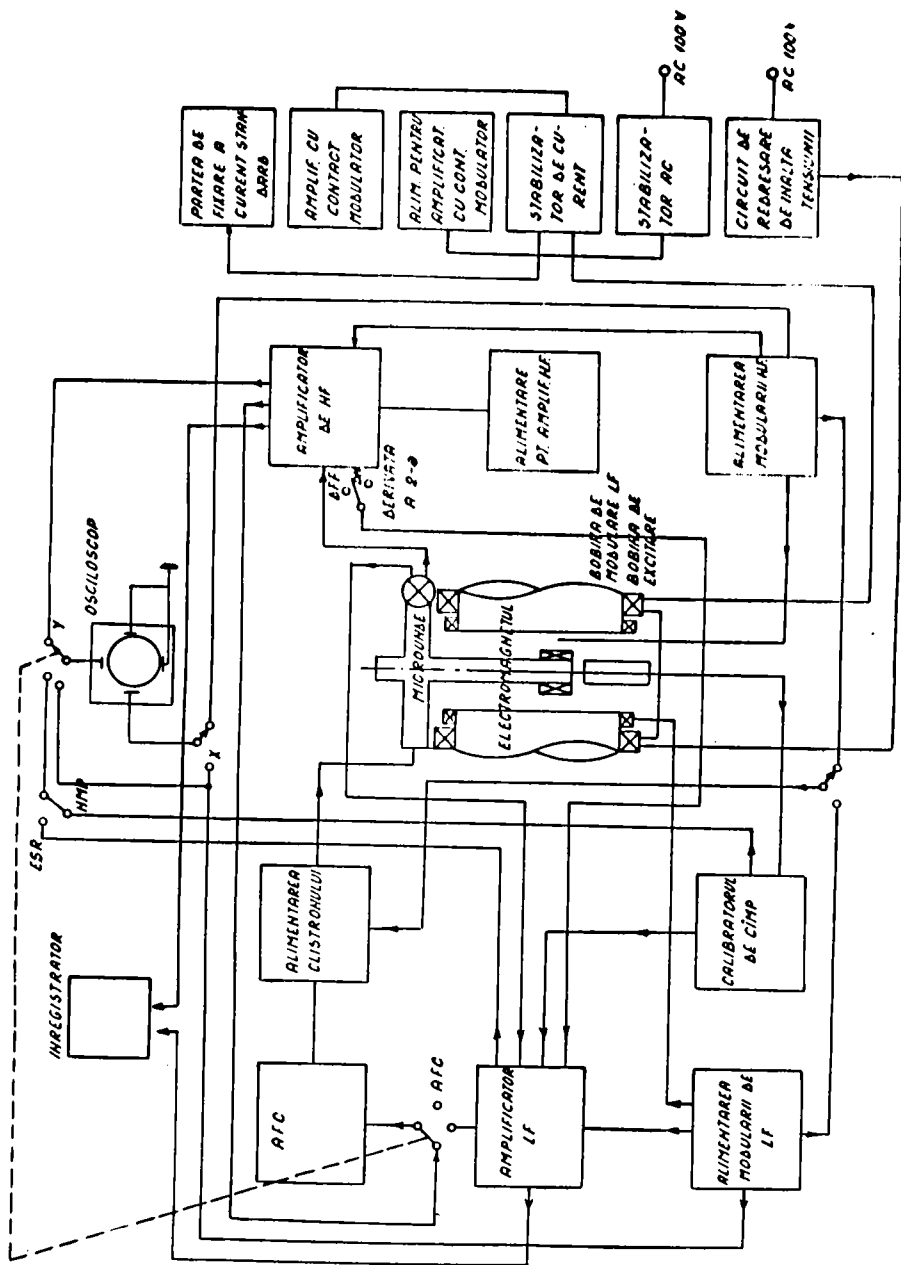


Fig. II - 11

factorul de desplicare spectroscopică  $g$ , concentrația spinilor  $N$  și timpul de relaxare spin-spin  $T_2$ .

a) Factorul de desplicare spectroscopică  $g$ , ne poate da informația asupra gradului de libertate sau de cuplare a electronilor neîmperecheați, responsabili pentru semnalul RES. Coraborarea dintre măsurătorile RES și activitatea catalitică poate fi făcută tocmai pe baza acestor electroni neîmperecheați care se presupune a avea contribuție și la activitatea catalitică.

Determinarea factorului  $g$  al spectrului RES se face cel mai simplu pentru liniile unice simetrice cum este cea din figura 3, în care caz este necesară numai cunoașterea cimpului și frecvenței de rezonanță. Atunci /162/

$$g = 7,1553 \cdot 10^{-7} \frac{\Delta H_{pp}}{H} \quad (II-21)$$

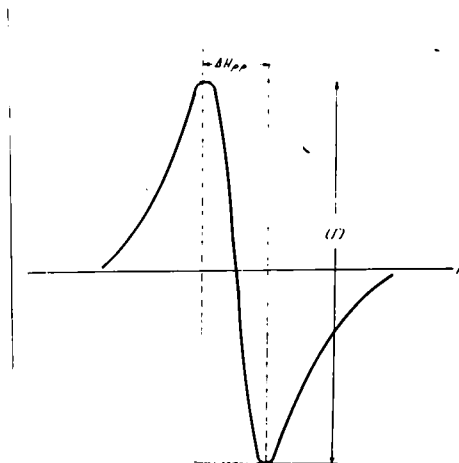


Fig 14 Determinarea factorului  $g$ , a lărgimii și amplitudinii liniei RES simetrice

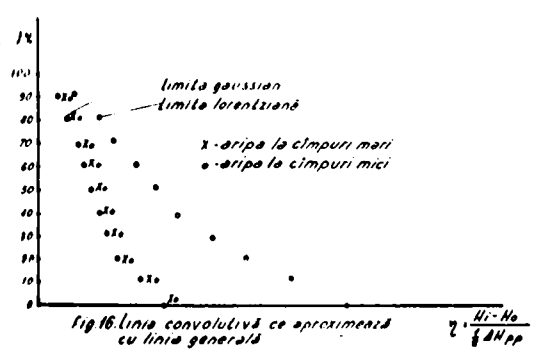
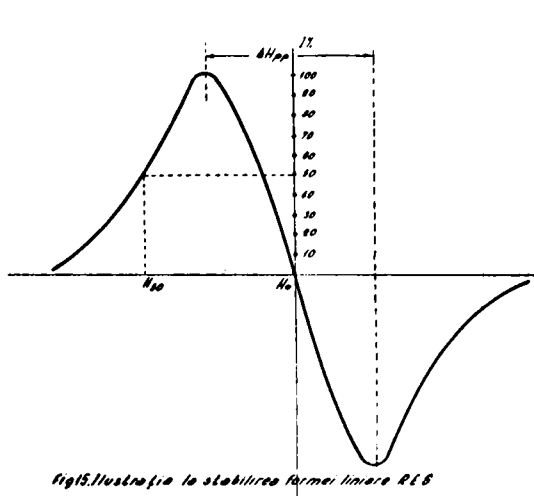
unde frecvența se ia în Hz iar câmpul în Gs. Evident, o astfel de determinare presupune că factorul  $g$  este izotrop.

Pentru că în cazul nostru măsurătorile RES au fost efectuate asupra unor probe policristaline, în continuare ne vom referi la astfel de substanțe. De fapt aspectul exterior al spectrelor ne sugerează că avem de-a face cu spectre pentru care  $g$  este izotrop. De aceea nici nu este necesar să analizăm cazul în care  $g$  este anizotrop.

Concentrația spinilor neîmperecheați. De la bun început când este vorba de a evalua concentrația spinilor din probă, prin metoda RES, trebuie făcută distincția între cele două forme de linie (Gaussiană și Lorenziană). Teoria este puțin diferită, pentru cele două cazuri de formă de linie RES ideale, care se întâlnesc numai în cazuri excepționale în practică. Formele reale de linie se aproximează la una din acestea.

Una din metodele de stabilire a formei liniei RES constă în următoarele /163/ în fig. 11.5 prezentăm o linie RES sub forma primei ei derivate. Pentru fiecare din aripile liniei amplitudinea se împarte în zece părți egale care vor reprezenta procente din amplitudine. Fiind definită lărgimea liniei măsurată de la pic la pic ca în figură. Se definește apoi parametrul  $\eta = (H_1 - H_0) \frac{1}{2} \Delta H_{pp}$ . Luând pe abscisă parametrul  $\eta$  iar pe ordonată amplitudinea liniei RES exprimată în procente, se reprezintă grafic dependența de  $\eta$  a amplitudinii liniei. Pe același grafic în prealabil s-au obținut punctele corespunzătoare formelor de linie limită, adică lorenziană și gaussiană.

Punctele obținute pentru o linie RES oarecare, a cărei formă este o convoluție a formelor teoretice se vor plasa cu siguranță între aceste două limite ca în fig. 11.6. În funcție de care din limite se apropie, forma reală a liniei se va aproxima fie ca lorenziană fie ca gaussiană.



Pentru ca, așa cum am mai specificat, spectrele pe care le-am analizat au reprezentat totdeauna derivata I-a a spectrului de absorbție RES toate mărimile pe care le introducem în continuare se referă la curba derivată.

Formele teoretice ale liniei exprimate în funcție de câmp au expresiile bine cunoscute /164/

$$I_G = I_0^G e^{-\frac{(H-H_0)^2}{\Delta H_G^2}} \quad \text{- formă gaussiană} \quad (II-22)$$

$$I_L = I_0^L \left[ 1 + \frac{(H-H_0)^2}{\Delta H_L^2} \right]^{-2} \quad \text{- forma lorentziană} \quad (II-23)$$

din care pentru curbele derivate se obțin expresiile

$$\frac{dI_G}{dH} = -I_0^G \frac{2(H-H_0)}{\Delta H_G^2} e^{-\frac{(H-H_0)^2}{\Delta H_G^2}} \quad (II-22')$$

$$\frac{dI_L}{dH} = -I_0^L \frac{2(H-H_0)}{\Delta H_L} \cdot \left( 1 + \frac{(H-H_0)^2}{\Delta H_L^2} \right)^{-2} \quad (II-23')$$

Legătura dintre lărgimile de linie notate prin  $\Delta H_G$  și  $\Delta H_L$ , și lărgimea liniei pic la pic, definită (pe figura II-15), se dă prin relațiile

$$\Delta H_G = \frac{\sqrt{e}}{2} \cdot \Delta H_{pp} \quad (II-24)$$

$$\Delta H_L = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \Delta H_{pp} \quad (II-25)$$

Determinarea numărului N a particulelor paramagnetice (a spinilor neîmperecheați) din probă se reduce la găsirea integralelor de la  $-\infty$  la  $+\infty$ , din funcțiile lui Gauss sau Lorentz, care sînt proporționale cu ariile suprafețelor de sub curba de absorbție integrală. Dat fiind că noi am înregistrat prima derivată a curbei de absorbție este necesar a lua integrala a doua din curba derivată ceea ce dă

$$H_G = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2e}{2}} \cdot (I_0^G)' \cdot \Delta H_{pp}^2 \quad (II-26)$$

$$N_L \frac{1}{\sqrt{3}} \sigma (I_0) \Delta H_{pp}^2 \quad (II-27)$$

In aceste formule mărimile  $(I_0)^1$  reprezintă amplitudinile semnalelor RES gaussian și lorentzian, definit ca în fig. 11-14.

In cazul măsurătorilor absolute de concentrație spectrul se trasează concomitent pentru două probe în cantitate, a căror semnale nu se suprapun, au aceeași formă, dar una are concentrația spinilor neîmperecheați cunoscută. Atunci prin împărțirea expresiilor de tipul (II-26-11-27) prin expresiile echivalente pentru proba etalon se obține:

$$N_x \cdot N_{et} \cdot \frac{(I_0' \cdot \Delta H_{pp}^2) \cdot x}{(I_0 \cdot \Delta H_{pp}^2) \cdot et} \quad (II-28)$$

indiferent de forma liniei RES. Mărimile care intră în formula (II-28) pentru concentrația de spini în proba necunoscută sînt toate determinate experimental din spectrul probei etalon și al probei necunoscute.

De multe ori, fie că linia RES reală nu are nici formă gaussiană nici lorentziană perfectă și atunci formula (II-28) nu se poate aplica, fie că informațiile pe care le urmărește experimentatorul nu necesită determinarea absolută a concentrației de spini ci numai concentrația lor relativă. Atunci luînd valoarea dată de formulele (II-26-11-28) obținută în condițiile date (de exemplu la o temperatură dată în cazul nostru) egală cu unitatea, se urmărește cum variază această valoare o dată cu variația parametrului pe care îl urmărim. Aceasta se reduce la a urmări cum variază produsul  $I_0' \cdot \Delta H_{pp}^2$ , în funcție de parametrul dat. Analiza datelor noastre are la bază tocmai determinarea relativă a concentrației spinilor prin această metodă. Totuși pentru o estimare cantitativă, deși aproximativă, a concentrației spinilor neîmperecheați, într-o probă a cărei linie avea forma destul de apropiată de cea lorentziană, am folosit o probă etalon de DPPH a cărei linie are forma foarte apropiată

forma teoretică la rezonanță.

Măsurarea timpului de relaxare spin-spin  $T_2$  /165/

După cum se știe, printre efectele care determină lărgimea liniei RES se află și lărgirea naturală cauzată de aplicabilitatea principiului lui Heisenberg la relația dintre energia și timp:  $\delta E \delta t \geq h/2\pi$  unde  $\delta E$  reprezintă imprecizia în definirea valorii unui nivel energetic iar imprecizia în determinarea timpului petrecut de electronul neimperecheat pe nivelul E. Înlocuind  $\delta E = h \Delta \nu$  se găsește că  $\Delta \nu \geq \frac{1}{2\pi \delta t} = \frac{1}{2\pi T}$  în care T reprezintă timpul de relaxare legat de lărgimea naturală a liniei RES. În această situație  $T_1 = T_2$  și linia este totdeauna de formă lorentziană. Forțele slabe de interacțiune dintre spinii electronilor neimperecheați condus la timpi de relaxare lungi și linii RES înguste, poate chiar egale cu lărgimile naturale. Invers, forțele de interacțiune puternice între spinii, determină timpi de relaxare scurți și linii RES largi. În aceste cazuri lărgimea liniei poate fi determinată fie de  $T_2$  fie de  $T_1$  depinzând de mecanismele care lărgesc linia.

Dacă interacțiunile care lărgesc linia RES sînt de tipul: interacțiuni dipolare între spini identici, interacțiuni spin-rețea, difuzia excitațiilor sistemelor de spin prin proba paramagnetică, lărgirea liniei RES este omogenă și  $T_1$  rămîne în continuare egal cu  $T_2$ . Valoarea lor poate fi încă determinată din măsurători de lărgime a liniei RES după formule ca

$$\frac{1}{T_2} \cdot \frac{h}{\sqrt{3} g \beta} \cdot \frac{1}{\Delta H_{pp}} \text{ pentru linia lorentziană} \quad (11-19)$$

și

$$\frac{1}{T_2} \cdot \frac{g \beta \Delta H_{pp}}{t} \sqrt{\frac{2}{H}} \text{ pentru linia gaussiană} \quad (11-20)$$

Dacă interacțiunile care lărgesc linia RES sînt de tipul: interacțiuni hiperfine, anizotropie a despărțirii nivelelor de



spini, interacțiuni dipolare între spini cu precesie Larmor de frecvențe diferite sau inomogenități în câmpul magnetic aplicat, atunci lărgirea liniei este inomogenă. În acest caz  $T_1 \neq T_2$  și din lărgimea liniei RES, poate fi determinat numai timpul de relaxare spin-spin  $T_2$ .

Deoarece în cazul probelor noastre nu putem decide de ce natură sînt interacțiunile care determină lărgimea liniei RES, ne rezumăm la evaluarea timpului de relaxare  $T_2$  care înlocuind valorile constantelor universale din formula (II-3) se reduce la

$$T_2 = 1/1,52 \times 10^7 B \Delta H_{pp} \quad (II-31)$$

Informația care rezultă din valorile lui  $T_2$  privesc tăria interacțiunilor de natură dipolară din interiorul sistemului spinilor neîmperecheați.

### C A P I T O L U L III

#### REZULTATE EXPERIMENTALE

În scopul arătat în introducere, adică de a aduce unele lămuriri în ceea ce privește rolul pe care îl are suportul la oxidarea catalitică a  $\text{SO}_2$  pe catalizatorii "împregnați" cu "masă activă" pe bază de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , am preparat un număr de 13 modele. Pentru fiecare model am utilizat un suport diferit și anume: silicagel, kiesselgur de proveniență străină (Anglia) și kiesselgur indigen (Filia Baraolt, județul Harghita). Suporturile de proveniențe diferite, la rândul lor au fost supuse unor tratamente chimice, care au fost făcute fie cu acid sulfuric, fie cu acid sulfuric după care s-a adăugat și acid fosforic. Aceste tratamente au fost făcute cu scopul de a se vedea în ce măsură este influențată sau nu activitatea catalitică a catalizatorului.

Pe modelele 2 a, 2 b, 3 și 4 s-a urmărit și influența modului de preparare a catalizatorului (legată de biografia sa /85/.

În lucrările efectuate s-a încercat ca activitatea catalitică să fie corelată cu următorii factori: structura catalizatorului (determinată prin raze X, <sup>determinări</sup> porozimetrice, determinări termogravimetrice, microscopie electronică, conductibilitate electrică și rezonanță electronică de spin.

Cu privire la biografia catalizatorului s-a stabilit și în cazul unor catalizatori folosiți în alte reacții catalitice, care au o compoziție chimică diferită de a acelor studiate în prezenta lucrare, că aceasta are o importanță deosebită /83/. De asemenea și alți autori /87, 88, 89/ atrag atenția asupra

faptului că forma inițială sub care se găsesc elementele componente ale catalizatorului influențează în mod sensibil activitatea catalitică. Unii dintre cercetători (90, 91, 92), în cazul catalizatorilor de vanadiu, susțin că, independent de forma inițială în care se află vanadiul și metalul alcalin, la oxidarea catalitică a  $\text{SO}_2$ , aceștia trec în sulfovanadat de metal alcalin sau dau un amestec de polivenadat și de sulfat, substanțe cărora le atribuie un rol important cu privire la eficiența catalitică a acestor catalizatori.

Pentru a aduce o contribuție la elucidarea influenței modului de preparare a masei active, asupra activității catalitice a catalizatorilor de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , folosiți la oxidarea anhidridei sulfuroase /174/ am preparat cinci probe. Suportul folosit la probele 1, 2a, 2b, 3, 4 a fost același și anume: silicagel cu un conținut de  $\text{SiO}_2$  de peste 98%. La proba nr. 4 o parte din  $\text{SiO}_2$  a fost introdusă sub forma de silicat de potasiu. La aceste probe ceea ce s-a modificat a fost prepararea așa zisei "mase active", masă care a fost amestecată cu suportul. Masa activă a fost preparată astfel:

a) Pentru proba nr. 1: Printr-o suspensie apoasă de  $\text{V}_2\text{O}_5$  s-a trecut un curent de  $\text{SO}_2$  gazos. În acest mod s-a obținut o soluție de sulfat de vanadil care s-a amestecat cu suportul.

b) Pentru proba 2 a masa activă s-a format din soluția de sulfat de vanadil, care în prealabil a fost amestecată cu suportul și peste acest amestec s-a adăugat soluția de KOH. Acest amestec a fost omogenizat și în final pH-ul a fost adus cu ajutorul unei soluții amoniacale la valoarea 8-8,5.

c) În cazul probei nr. 2 b, masa activă a fost preparată astfel: S-a amestecat o cantitate de sulfat de vanadil (care reprezintă 50% din cantitatea de vanadiu calculată cu  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), cu o soluție de KOH. S-a obținut o soluție de vanadit de potasiu

care sub agitare a fost turnată peste suport. După omogenizare, s-a mai adăugat restul de 50% din cantitatea de sulfat de vanadil. S-a continuat omogenizarea și apoi pH-ul a fost corectat la valoarea 8-8,5. Corectarea pH-ului s-a făcut cu o soluție amoniacală de 25%.

d) La proba 3, întreaga cantitate de  $V_2O_5$  s-a adăugat peste suport sub formă de vanadat de potasiu, prin solvirea  $V_2O_5$  cu KOH.

e) Masa activă în cazul probei 4 a fost preparată la fel ca și la proba 2 b, cu singura deosebire că s-a ținut seama de conținutul de KOH din silicatul de potasiu. Cu valoarea respectivă s-a micșorat cantitatea de KOH care s-a maestecat cu sulfatul de vanadil.

Probele 2a, 2b, 3 și 4 au avut în final aceeași compoziție chimică.

Proba nr. 1 a avut o compoziție chimică diferită, deoarece din aceasta lipsește  $K_2O$ .

Toate probele de mai sus au fost uscate pînă la o umiditate care să permită fasonarea lor sub formă de cilindrii, cu lungimea de 10-12 mm și diametrul de 6 mm. Fasonarea s-a făcut cu o presă cu piston manuală. După fasonare probele au fost uscate la temperatura de cca  $100^{\circ}C$  după care au fost calcinate timp de 5-6 ore la  $600^{\circ}C$  în exces de aer.

Probele enumerate au fost supuse la determinările enumerate la pagina 117/6/

Determinarea activității catalitice a fost făcută într-o instalație de laborator pentru determinarea gradului de conversie a  $SO_2$  la  $SO_3$  în regim dinamic, fig. III-1 pag. 25. /99/.

Din analiza datelor prezentate în tabelul III.1 se constată că proba nr. 3 de catalizator are constanta de viteză cea mai mică. La prepararea acestui catalizator "masa activă" a fost

introdusă sub formă de vâlvă de potasiu. In cazul probelor 2 a, 2 a, și 4, constanta de viteză în întreg domeniul de temperaturi experimentat crește în ordinea următoare: 2 b, proba 2 a și proba 4.

Acest fapt dovedește că modul de preparare al catalizatorilor are o influență sensibilă asupra constantei vitezei de oxidare  $SO_2$ .

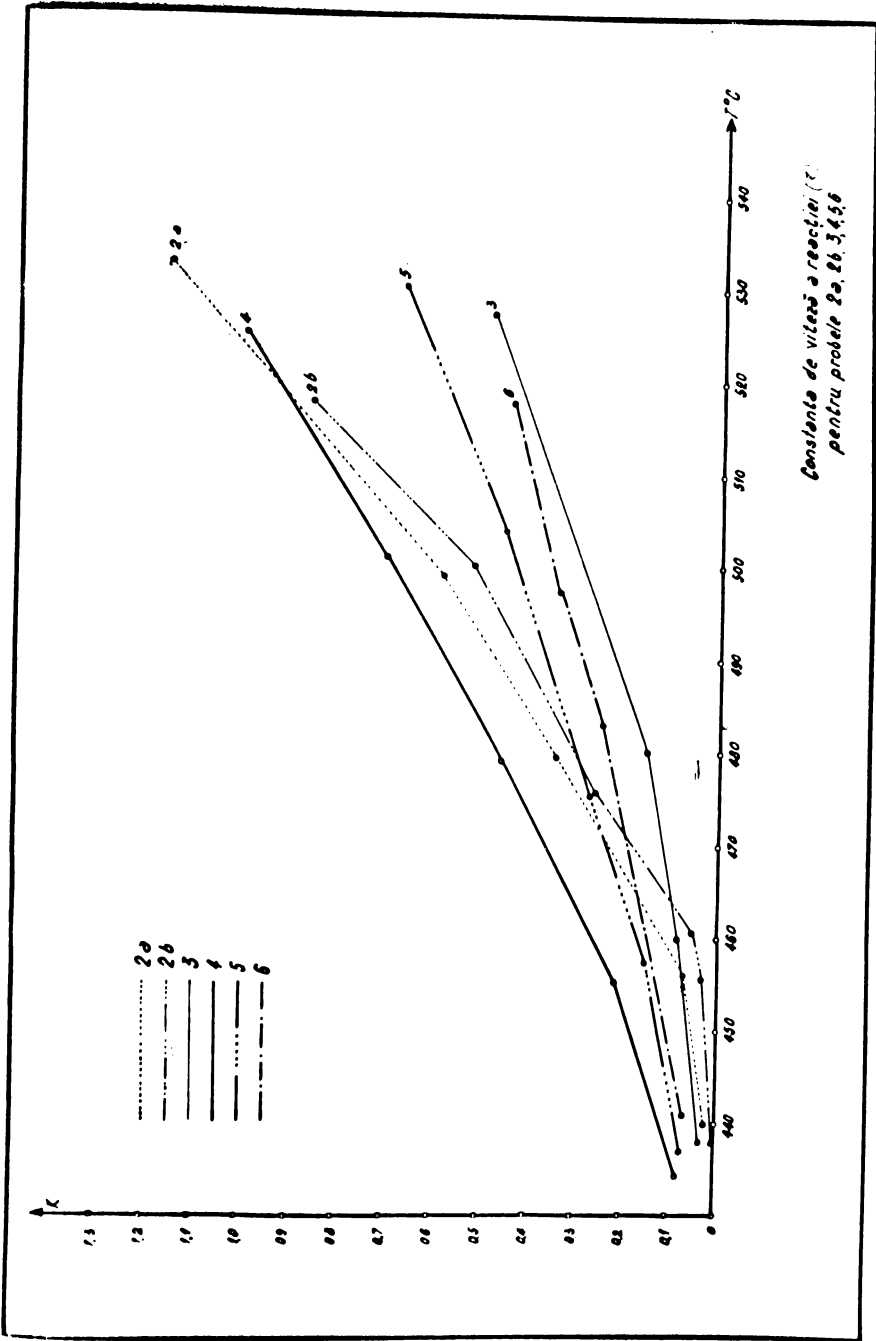
Valorile constantelor de viteză calculate la diferite temperaturi, în cazul folosirii probelor de catalizatori nr. 2 a-4 sînt redată în tabelul III-1 și în fig. nr. III.1.

Valorile în cazul probei nr. 1 sînt foarte mici și din această cauză nu au mai fost trecute în tabel.

T a b e l III.1

Valoarea constantelor de viteză determinată la temperaturi diferite la catalizatorii 1-6

Nr. probei		T <sup>o</sup> C						
2 a	T <sup>o</sup> C	440	457	479	499	533	-	
	X	9,44	16,92	37,70	46,31	56,75	-	
	K	0,02082	0,068152	0,3410	0,5976	1,1590	-	
2 b	T <sup>o</sup> C	437	455	461	478	500	517	
	X	6,85	13,51	15,13	32,76	42,80	49,84	
	K	0,0123	0,0387	0,057	0,269	0,516	0,855	
3	T <sup>o</sup> C	438	455	480	498	527	-	
	X	12,63	17,67	24,51	25,90	35,38	-	
	K	0,03406	0,07365	0,1572	0,2042	0,4492	-	
4	T <sup>o</sup> C	434	455	479	501	525	-	
	X	22,01	33,46	44,56	50,16	54,05	-	
	K	0,08642	0,2244	0,4655	0,7068	1,0274	-	
5	T <sup>o</sup> C	437	457	477	504	531	532	
	X	20,97	27,39	35,87	39,62	43,38	45,00	
	K	0,07992	0,1533	0,2785	0,4500	0,6719	0,7276	
6	T <sup>o</sup> C	441	460	483	497	518		
	X	20,00	26,04	31,68	34,00	35,24		
	K	0,07407	0,1449	0,2495	0,3337	0,4408	0,3337	



Cu privire la probele nr. 5 și 6 se menționează că acestea au fost preparate cu același silicagel, cu deosebirea că la proba nr. 5 suportul (silicagelul) a suferit un tratament chimic cu  $H_2SO_4$  (50%), iar la proba nr. 6 tratarea chimică s-a făcut cu acid sulfuric plus acid fosforic.

Pregătirea masei active și impregnarea suportului cu masa activă s-a făcut în același fel ca la proba nr. 2 b.

Rezultatul acestui tratament chimic a fost neînsemnat, comportarea catalizatorilor, la conversia  $SO_2$  la  $SO_3$ , obținuți cu acești suporturi fiind nesatisfăcătoare așa cum reiese din tabelul III-1 și din diagramele din fig. III.1.

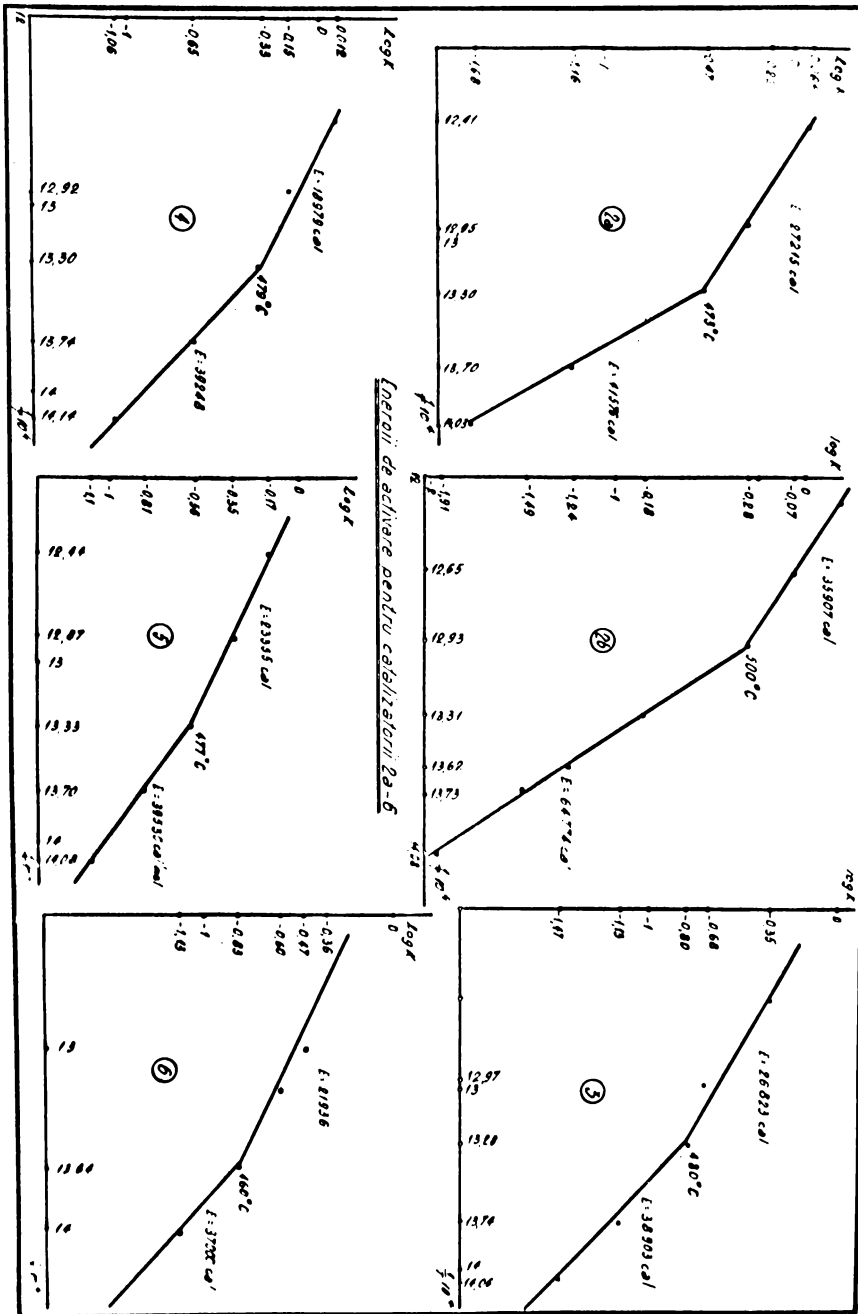
De remarcat este comportarea probei nr. 4 în care o parte din bioxidul de siliciu a fost introdusă sub formă de silicat de potasiu, deși în final conținutul în  $SiO_2$  al tuturoș catalizatorilor a fost același.

Rezultatele prezentate mai sus sînt în concordanță cu energiile de activare ale probelor calculate cu datele din tabelul III.1. Valorile energiilor de activare sînt prezentate în fig. III.2 și tabelul III.2.

T a b e l III.2

Energii de activare a probelor de catalizator

Nr. probei	Energia de activare calorii	Domeniul de temperatură $^{\circ}C$	Temperatura la care se modifică unghiul pantei $^{\circ}C$	Energie de acționare după modificarea unghiului pantei calorii	Domeniul de temperatură $^{\circ}C$
2a	11.576	473	473	27.215	473
2b	64.774	500	500	35.907	500
3	38.903	480	480	26.823	480
4	39.248	479	479	18.979	479
5	39.530	477	477	23.355	477
6	37.000	460	460	21.936	460





Datorită comportării diferite a probelor la activitatea catalitică s-a încercat corelarea rezultatelor obținute pentru constanta de viteză, cu analizele röntgenografice și cu analiza porozimetrică.

Analizele röntgenografice au fost efectuate cu o instalație tip R.R.S.60 atât la probele utilizate la conversia  $\text{SO}_2$ , cât și la probele neutilizate la conversie.

Röntgenogramele obținute au permis să se facă următoarele constatări:

a. In cazul probelor neutilizate la conversie:

- röntgenograma probei nr. 1 indică prezența unui amestec de faze amorfe;

- din röntgenograma probelor 2a, 2b, 3 și 4 se poate vedea că faza predominantă este  $\alpha$  cristobalitul. De asemenea se mai poate vedea prezența sulfatului de potasiu la probele 2a, 2b și 4 și a unui conținut redus de substanță amorfă.

b. In cazul probelor utilizate la conversie:

- la proba nr. 1 se observă un oarecare grad de cristalinitate, prezent fiind  $\beta$  cristobalitul;

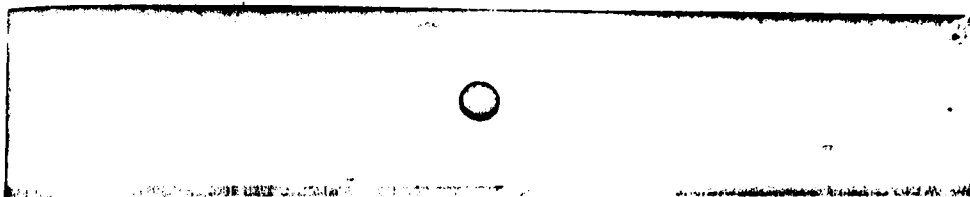
- la proba 2a se observă faza cristalină  $\alpha$  cristobalit și  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Conținutul de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  este mai scăzut față de proba neutilizată la conversie.

- in proba 2b se constată prezența  $\alpha$  cristobalitului.

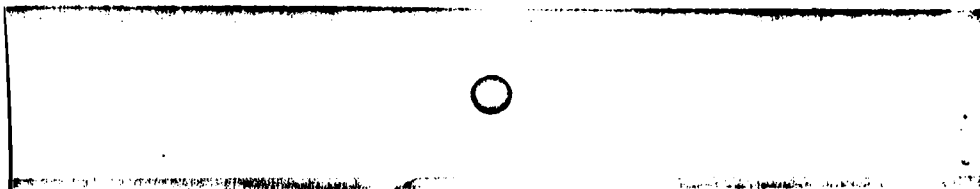
In comparație cu aceeași probă neutilizată la conversie, se observă prezența unei soluții solide.

- in proba nr. 4 se disting 3 faze cristaline, dintre care apar clar cristalele de  $\alpha$  cristobalit și de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . De asemenea este pusă în evidență soluția solidă menționată la proba 2b.

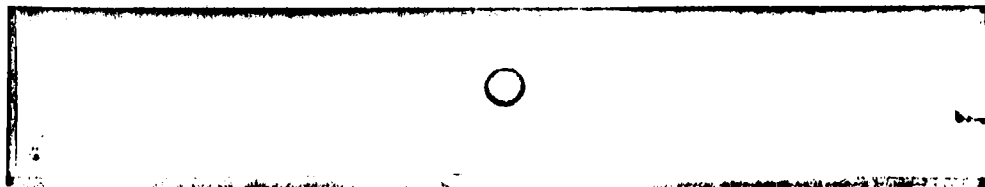
In figura III.3 se prezintă röntgenogramele pentru probele de catalizatori 1-6.



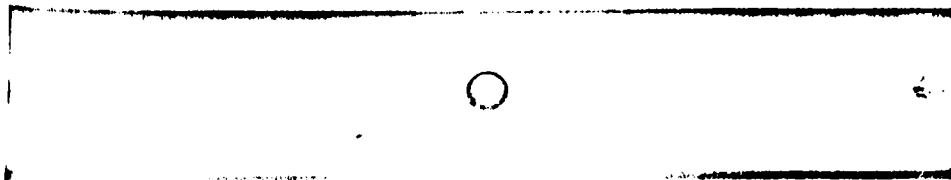
Catalizator 1



Catalizator 2



Catalizator 3



Catalizator 4

Röntgenogramme probelor de catalizatori 1 - 4

Fig.III - 3

Determinările porozimetrice efectuate la  
probele 2a, 3, 4, 5 și 6

In urma efectuării analizelor porozimetrice, cu aparatura descrisă la Cap.II, pag. 35, au fost determinate suprafețele specifice ale probelor, înainte de a fi încercate la conversia bioxidului de sulf și după ce au fost utilizate la reacția de oxidare SO<sub>2</sub> (tabelul III.3).

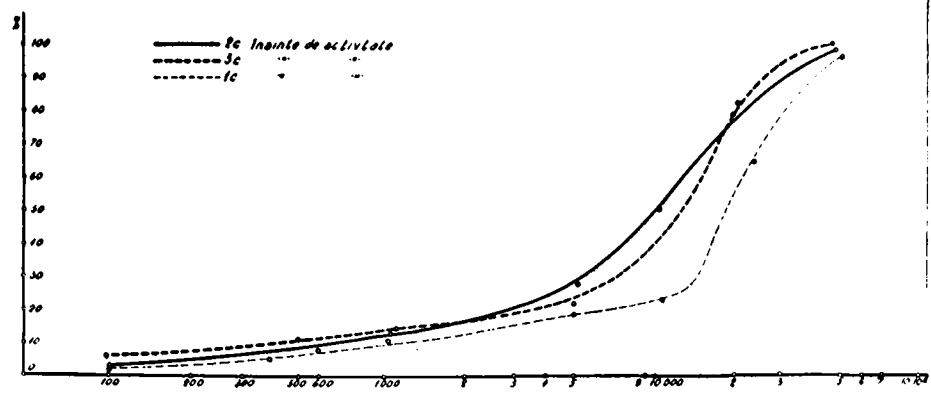
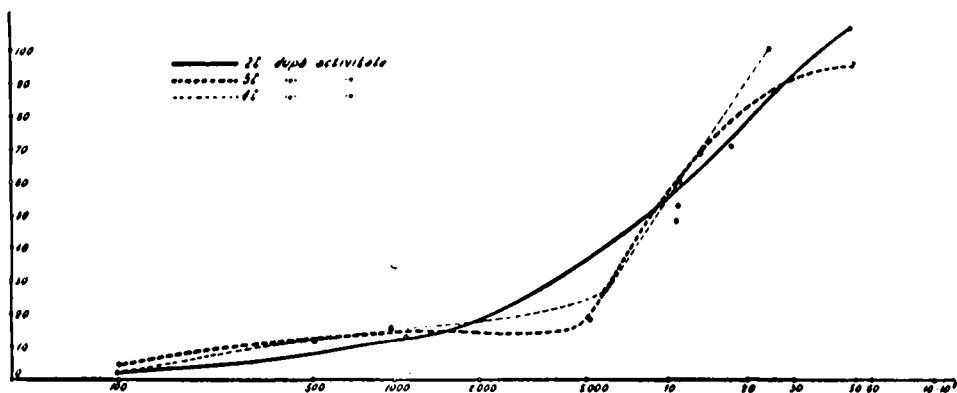
Tabel III.3

Proba de catalizator Nr.	U.M.	1	2	3	4	5	6
Suprafața specifică (neutilizată la conversia SO <sub>2</sub> )	m <sup>2</sup> /g	11,5	6,5	5,7	7,7	6,3	5,2
Volumul porilor	cm <sup>3</sup> /g	0,399	0,362	0,333	0,415	0,585	0,492
Suprafața specifică după utilizare	m <sup>2</sup> /g	9,1	5,4	5,1	4,7	8,17	5,9
Volumul probelor	cm <sup>3</sup> /g	0,434	0,3025	0,242	0,329	0,485	0,47

Din diagramele efectuate la porozimetru s-au întocmit tabelele conținând următoarele valori:  $\bar{R}A$ ,  $\bar{R}$ ,  $\Delta\bar{R}$ ,  $\sqrt{\text{cm}^3/\text{g}}$  și  $\frac{\Delta V}{\Delta R}$  (Vezi anexa 2).

Din aceste date s-au întocmit diagramele  $\frac{\Delta V}{R} \left( \frac{\text{cm}^3/\text{g}}{A} \right) 10^8$  - R pentru probele neutilizate la conversie (1c, 2c, 3c, 4c, 5c și 6c) și pentru probele utilizate la conversia SO<sub>2</sub> (1f, 2f, 3f, 4f, 5f și 6f) din care se poate face o imagine a variației suprafeței probelor în funcție de raza medie, fig. III-3 și III.4.

Pentru a vedea felul cum variază volumul porilor în procente la probele de catalizatori indicați mai sus, am reprezentat curbele de distribuție a volumului porilor pentru catalizatorii 1a, 2, 3, 4, nefolosiți la oxidarea bioxidului de sulf și după ce au fost utilizați la acest proces de oxidare (fig. III.5 și III.6).



Curbele de distribuție a volumului porilor, în procente a catalizatorilor 2,3,4, înainte și după activitate

Fig.III - 5,6

Pentru a pune în evidență efectele tratamentului chimic asupra suportului de siligacel, am reprezentat în fig. III-7 și III.8, curbele de distribuție a volumului porilor pentru catalizatorii 2c, 5c, 6c și 2f, 5f, 6f.

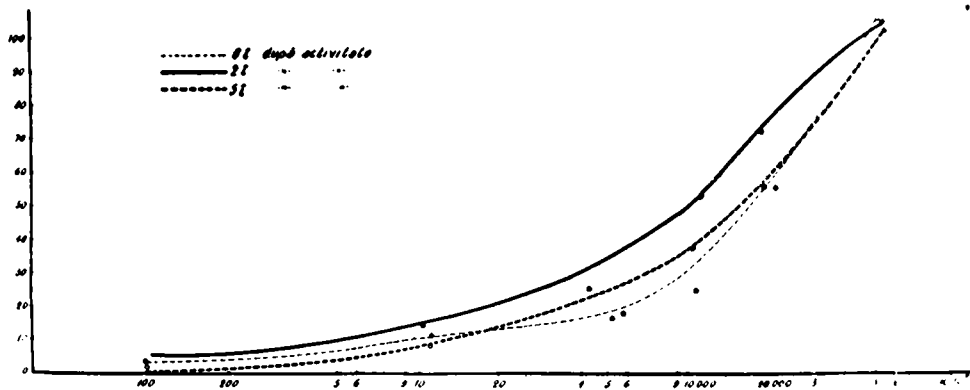
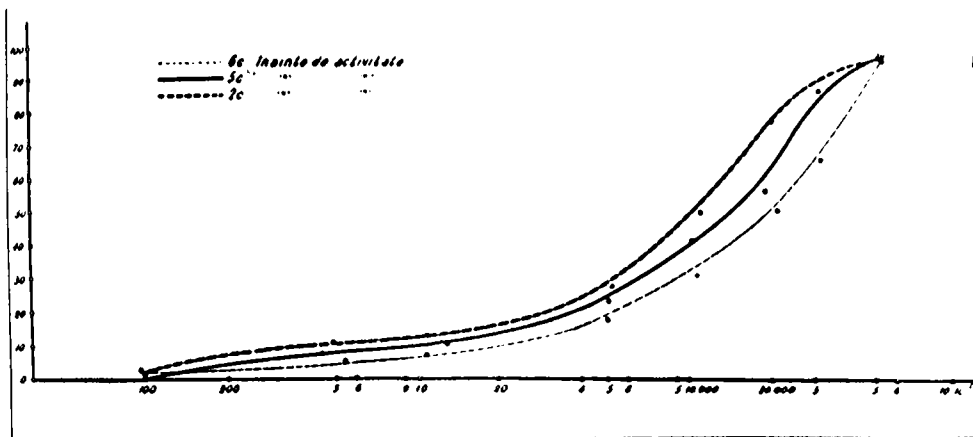
În tabelul III.4 am reprezentat pentru aceleași probe de catalizator, distribuția volumului porilor în procente.

Tabel III.4

$\frac{\bar{R}}{\bar{A}}$	Catalizatorii :											
	1		2		3		4		5		6	
	c	f	c	f	c	f	c	f	c	f	c	f
70-100	2	2	3	2	6	4	2	2	1	2	2	2
100-600	14	11	8		5	8	6	11	8		4	5
600-1200	8	11	4	11	3	6	2	2	1	7	1	4
1200-6000	21	20	16		8		9	12	13	18	12	8
6000-12000	29	40	23	40	17	30	5	32	20	13	14	7
12000-20000	20	12	26	18	45	20	4		15	20	21	30
20000-30000					13		42	42	30		16	
30000-50000	6	4	20	29	3	32	30		2	40		40

c - calcinat, adică nefolosit la conversia SO<sub>2</sub>

f - întrebunțat, adică folosit la conversia SO<sub>2</sub>



Curbele de distribuție a volumului porilor, în procente, pentru catalizatorii 2, 5, înainte și după activitate

Fig. III - 7, 8

Determinările efectuate pînă acuma asupra probelor 2-4 au avut ca scop să pună în evidență faptul cum influențează asupra constantei de viteză a reacției și asupra structurii suprafeței catalizatorului starea inițială a substanțelor care formează așa zisa "parte activă" a catalizatorului, iar cele efectuate pe catalizatorii 5 și 6 au intenționat să pună în evidență modul cum se modifică aceleași proprietăți ale catalizatorilor, în urma tratării suportului cu acid sulfuric (proba 5) și cu acid sulfuric plus acid fosforic (proba 6).

Pentru a vedea modul în care influențează natura suportului s-au mai preparat o serie de gase modele, folosind încă două suporturi diferite și anume: Kieselgur (diatornită) de proveniență străină (Anglia) denumit Kieselgue white și Kieselgur (diatornită) indigenă și anume de la Filia-Baraolt județul Harghita.

Conținutul în  $\text{SiO}_2$  a celor trei suporturi este următorul:

Silicagel (ICECHIM) București peste 99%

Kieselgur white (Anglia) peste 99%

Kieselgur Filia-Baraolt minim 93%, în rest conține 3-6% alumina și în cantități mici oxizi de fier, oxid de calciu (sub 1%) și alte impurități care nu depășesc 1%.

Suporturile de catalizatori au fost folosite ca stare, fără să fi supuse nici unui tratament fizico-chimic, și după ce au fost supuse unor tratamente chimice și anume: a) cu acid sulfuric (50%) și b) cu acid sulfuric plus acid fosforic. În ultimul caz (b) prepararea masei catalitice s-a făcut conform brevetului de invenții / 1/.

Tratarea cu acid sulfuric s-a făcut sub agitare la o

temperatură de 80-90°C timp de 5-6 ore. În cazul când suportul a fost tratat și cu acid fosforic, acesta s-a introdus în soluție de (75%  $H_3PO_4$ ) și s-a continuat agitarea la aceeași temperatură timp de 15-20 minute. După tratamentul cu acizi, masa de suport a fost adusă la un pH = 4,0-4,5 cu o soluție amoniacală de 25%, peste care s-a turnat o soluție vanadit de potasiu obținută din reacția sulfatului de vanadil cu o soluție de hidroxid de potasiu. (În soluția de vanadit de potasiu, vanadiul reprezintă 50% din cantitatea calculată sub formă de  $V_2O_5$ , iar potasiul reprezintă întreaga cantitate de potasiu calculată sub formă de  $K_2O$ .) După omogenizare s-a adăugat o cantitate de sulfat de vanadil (obținut ca la proba 1), care reprezintă restul de 50% vanadiu calculat tot sub formă de  $V_2O_5$ . După omogenizare, masa catalitică obținută a fost adusă la un pH = 8,0-8,5.

Masa catalitică astfel preparată a fost adusă prin evaporare (sub agitare) la o umiditate convenabilă (în condițiile de laborator în jur de 16%), după care a fost fasonată, la o presă manuală cu piston, de capacitate de 0,5 litri, (confectionată în atelierele mecanice ale Univ. din Cluj) sub formă de cilindri cu diametrul de 6 mm și lungimea de 10-12 mm. Masa catalitică astfel formată a fost supusă uscării la 110°C și apoi calcinată la o temperatură de 600°C timp de 5-6 ore în exces de aer.

În modul prezentat mai sus au fost preparate următoarele probe de catalizatori (tabel, III.5).



Tabel III.5

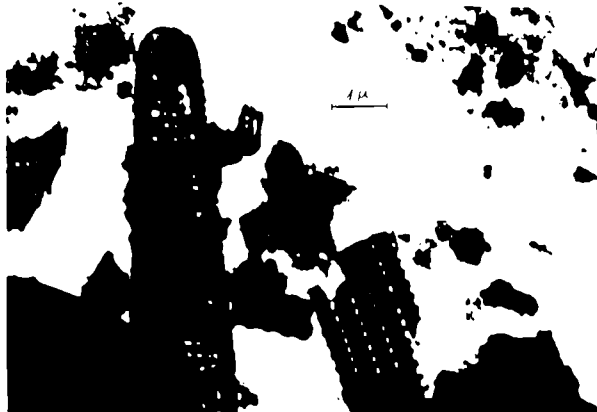
Probe de catalizatori preparate cu suporturi diferite

Nr.probei	Suportul folosit	Proveniența suportului	Agentul de activare
2 b	Silicagel	ICECHIM-București	-
5	Silicagel	ICECHIM-București	acid sulfuric
6	Silicagel	ICECHIM-București	acid sulfuric + acid fosforic
7	Kieselgur white	Anglia	-
8	Kieselgur tip B	Filia Baraolt	-
9	Kieselgur white	Anglia	acid sulfuric
10	Kieselgur tip B	Filia Baraolt-RSR	acid sulfuric
11	Kieselgur white	Anglia	acid sulfuric+ acid fosforic
12	Kieselgur tip B	Filia Baraolt RSR	acid sulfuric+ acid fosforic

După cum se vede din tabelul III.5, probele de catalizatori se pot împărți pe trei grupe și anume: grupa I catalizatorii 2b, 5, 6 (suport silicagel), grupa II catalizatorii 7,9,11 (suport Kieselgur white), grupa III catalizatorii 8,10,12 (suport Kieselgur Filia-Baraolt).

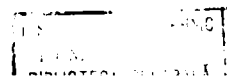
În scopul de a avea caracterizați în mod mai precis suporturile de catalizatori s-a recurs la analiza la microscopul electronic a celor trei suporturi. Analiza a fost efectuată asupra suporturilor necalcinate și calcinate la temperaturi de 600 grade.Celsius.

Fotografiile executate la microscopul electronic sînt prezentate în fig. III.9 pentru probele necalcinate și III-10 pentru probele calcinate.



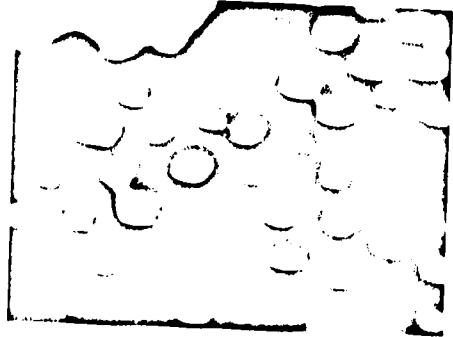
Fotografieile în microscopul electronic a suporturilor necelinate;  
a) Silicagel, b) Kieselgur Weisk, c) Kieselgur Filla Borzell

PL 4111-79





Silicagel calcinat



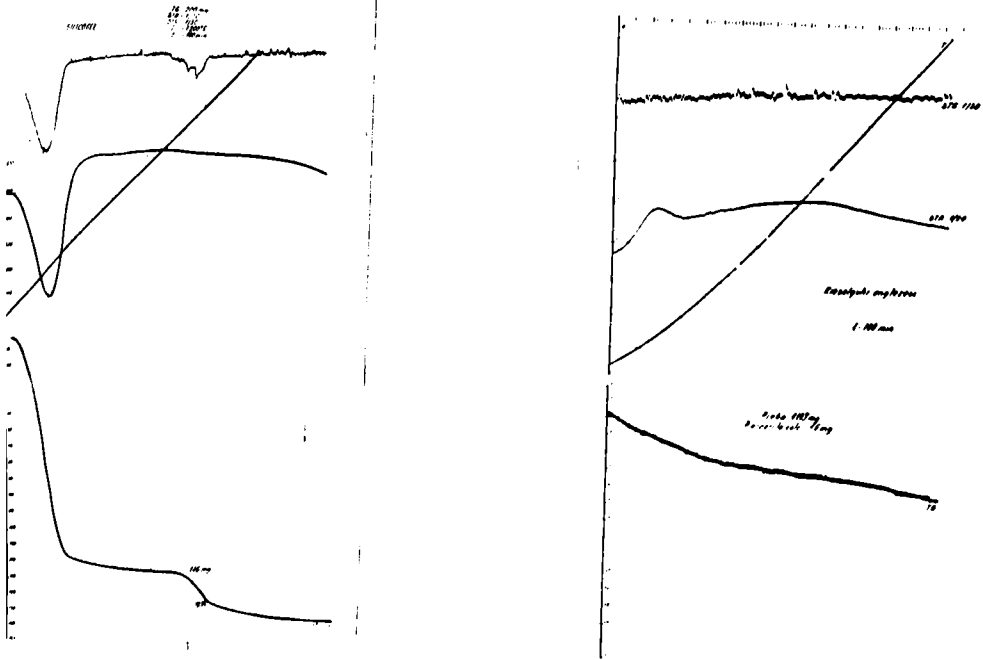
Kieselgur White calcinat

Fig. III.10

Fig. III.10

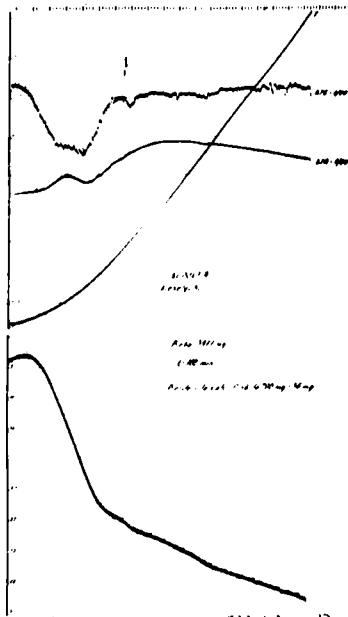
De asemenea in același scop,cele trei suporturi au fost supuse unei analize termodiferențiale cu aparatura prezentată în Cap.II.pag. 39 fig.6.

Fig. III.11, este prezentată în continuare analiza termodiferențiale a celor trei suporturi.



a) Silicagel

b) Kieselgur white



c) Kieselgur Filia Paracolt

Fig. 13

Derivatogramele celor trei suporturi

Probele de catalizatori preparați așa cum s-a arătat la pag. 69, <sup>79</sup> au fost supuse pentru început la următoarele determinări: activitate catalitică, porozitate și reze X.

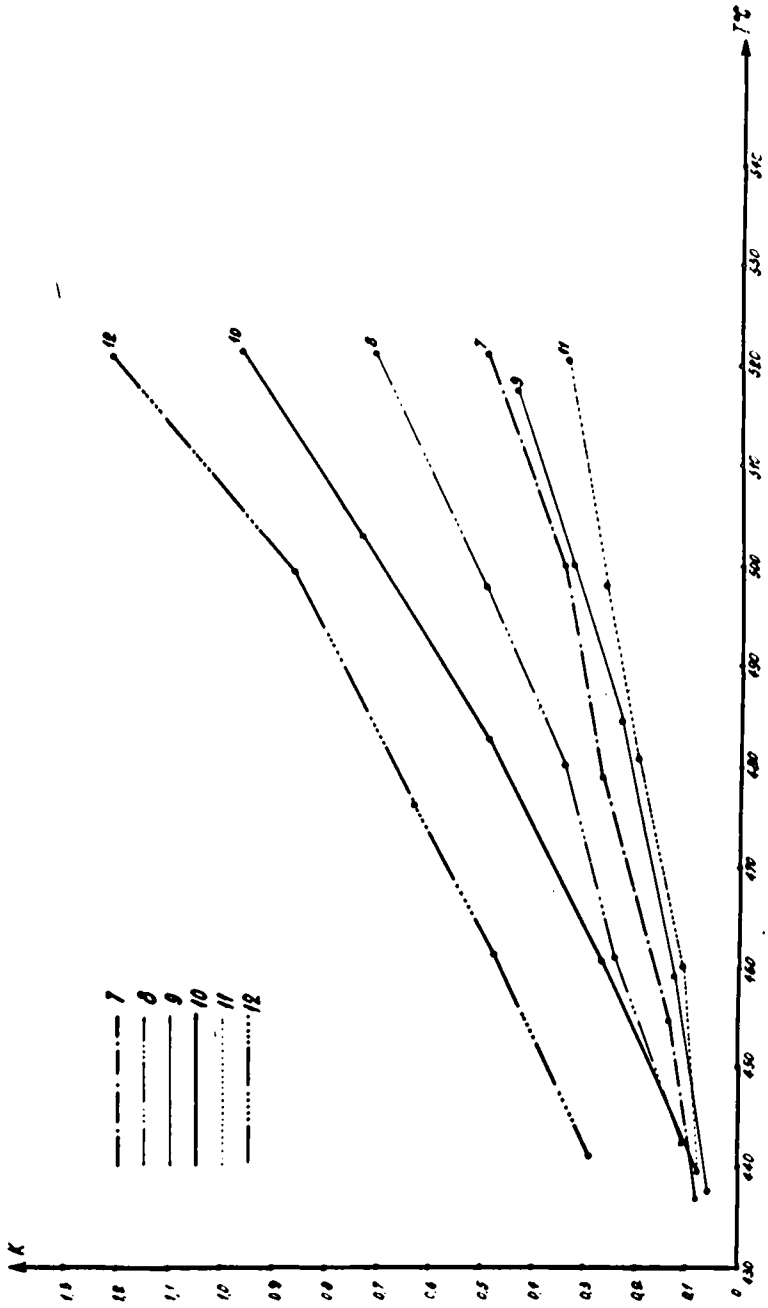
Activitatea catalitică este exprimată prin constante de viteză a reacției de oxidare a  $\text{SO}_2$ . Aparatura folosită și metoda de calcul au fost prezentate în Cap. II, fig. II.1 și pag. 23-31. De asemenea în anexe sînt prezentate planșele care reprezintă curbele integrale (relația II.8) și tabelele asemănătoare tabelului 4, Cap. II, pag. 29, care reprezintă calculul constantei de viteză la diferite temperaturi și grade de conversie. Acest lucru s-a făcut pentru toate probele de catalizatori și rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul III.6, în care am trecut și valorile lui K pentru catalizatorii 2,5,6, putînd astfel să avem în față toate datele necesare pentru discuția rezultatelor care face obiectul Cap. IV.

Tabel III.6

Tabel cu valorile constantelor vitezei de reacție (K)

Nr. probei								
2 b	T°C	437	455	461	478	500	517	
	X	6,83	13,51	15,13	32,76	42,80	49,84	
	K	0,0123	0,0387	0,057	0,269	0,516	0,855	
5	T°C	437	457		477	504	531	532
	X	20,97	27,39		33,87	0,3962	63,38	45,00
	K	0,07992	0,1533		0,2785	0,4500	0,6719	0,7276
6	T°C	441		460	483	497	518	
	X	20,00		26,04	31,68	34,00	35,24	
	K	0,07407		0,1449	0,2495	0,3337	0,4408	
7	T°C	437	457	479	500	521		
	X	21,22	24,65	32,92	34,27	36,15		
	K	0,08193	0,1314	0,2652	0,3395	0,4982		
8	T°C	442	461	480	498	521		
	X	24,39	34,64	37,98	41,99	45,13		
	K	0,1049	0,2409	0,3471	49,33	0,7131		
9	T°C	437	459	484	500	517		
	X	18,00	24,64	29,81	32,76	33,60		
	K	0,06170	0,1296	0,2235	0,3238	0,4049		
10	T°C	439	461	483	503	521		
	X	20,30	36,69	45,98	51,04	52,46		
	K	0,07589	0,2687	0,4992	0,7324	0,9613		
11	T°C	439	460	481	498	521		
	X	20,20	26,96	29,57	30,09	30,43		
	K	0,07528	0,1533	0,2193	0,2681	0,3402		
12	T°C	441	461	478	499	520		
	X	43,05	49,69	53,39	55,52	58,46		
	K	0,2956	0,4814	0,6297	0,8642	1,2028		

In fig. III.12 sînt reprezentate constantele de viteză pentru probele de catalizatori 7-12.



Constante de viteză a reacției (K)  
pentru probele 7, 8, 9, 10, 11, 12

Fig. III - 12

In tabelul III.7 sînt date energiile de activare pentru catalizatorii din tabelul III.6.

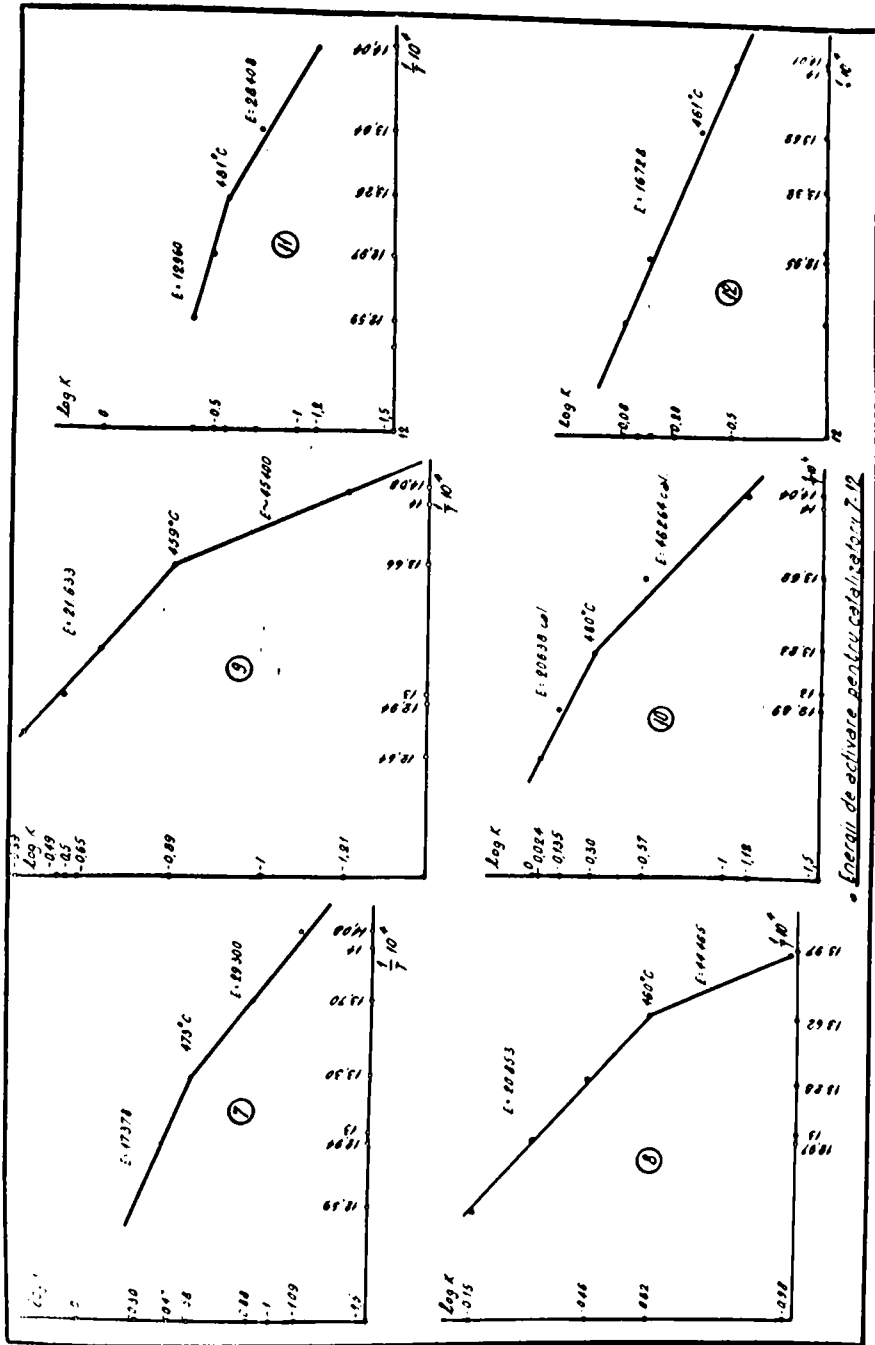
Tabel III.7

Energia de activare a probelor de catalizator

Nr. probei	Energie de activare calorii	Domeniul de temperatură °C	Temperatura la care se modifică unghiul pantei °C	Energie de activare după modificarea unghiului pantei calorii	Domeniul de temperatură °C
2 b	64.774	500	500	35.907	500
5	39.530	477	477	23.355	477
6	37.000	460	460	21.935	460
7	29.300	473	473	17.378	473
9	45.400	459	459	21.633	459
11	28.408	481	481	12.960	481
8	44.465	460	460	20.853	460
10	46.269	480	480	20.638	480
12	16.728	440-520	-	16.728	440-520

In figura III.13 sînt prezentate energiile de activare calculate din reprezentările grafice ( $\log K - \frac{1}{T} \cdot 10^4$ )





Energiile de activare pentru catalizatorul Zr

Fig. III - 13

Analizele röntgenografice au fost efectuate și la probele de catalizatori 7-12. Fotografiile röntgenogramelor sînt redată în figurile III.14.



Catalizator 7



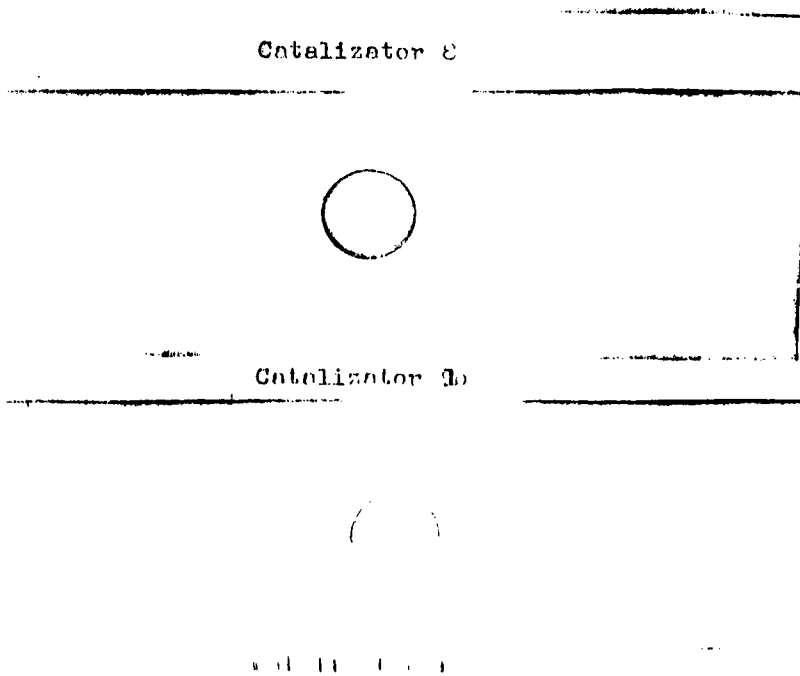
Catalizator 9



Catalizator 11

ntgenogramele probelor de catalizatori 7-9-11

Fig.III - 14



Röntgenogrammele probelor de catalizatori 8-10-12  
Fig.III - 14

În scopul de a vedea în ce măsură se păstrează structura suporturilor în condițiile impregnării acestora cu agenzisă "parte activă" a catalizatorului, au fost efectuate analize la microscopul electronic a probelor de catalizatori 6,11 și 12, adică a catalizatorilor cu suporturile tratate chimic (cu acid sulfuric plus acid fosforic) ale căror fotografii sînt redată în figurile III.15.



a) Catalizator nr. 6  
suport silicagel  
tratata cu  $H_2SiO_4$   
plus  $H_3PO_4$



b) Catalizator nr. 11  
suport Kieselgur white  
tratata cu  $H_2SO_4$   
plus  $H_3PO_4$



c) Catalizator nr. 12  
suport Kieselgur Filia-Baraolt  
tratata cu  $H_2SO_4$   
plus  $H_3PO_4$

Fig. III.15

Determinările porozimetrice asupra probelor de catalizator nr. 7-12.

Aceste determinări au fost făcute cu aceeași aparatură ca și pentru probele 1-6. În urma calculării diagramei înregistrate la aparat au fost calculate datele necesare pentru compararea celor trei grupe de modele. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul III.8 care cuprinde suprafața specifică și volumul porilor pentru catalizatorii 7-12, și în plus în acest tabel au fost incluse și datele referitoare la catalizatorii 2,5,6, preparați pe suport de silicagel. Datele au fost extrase din tabelul III.3.

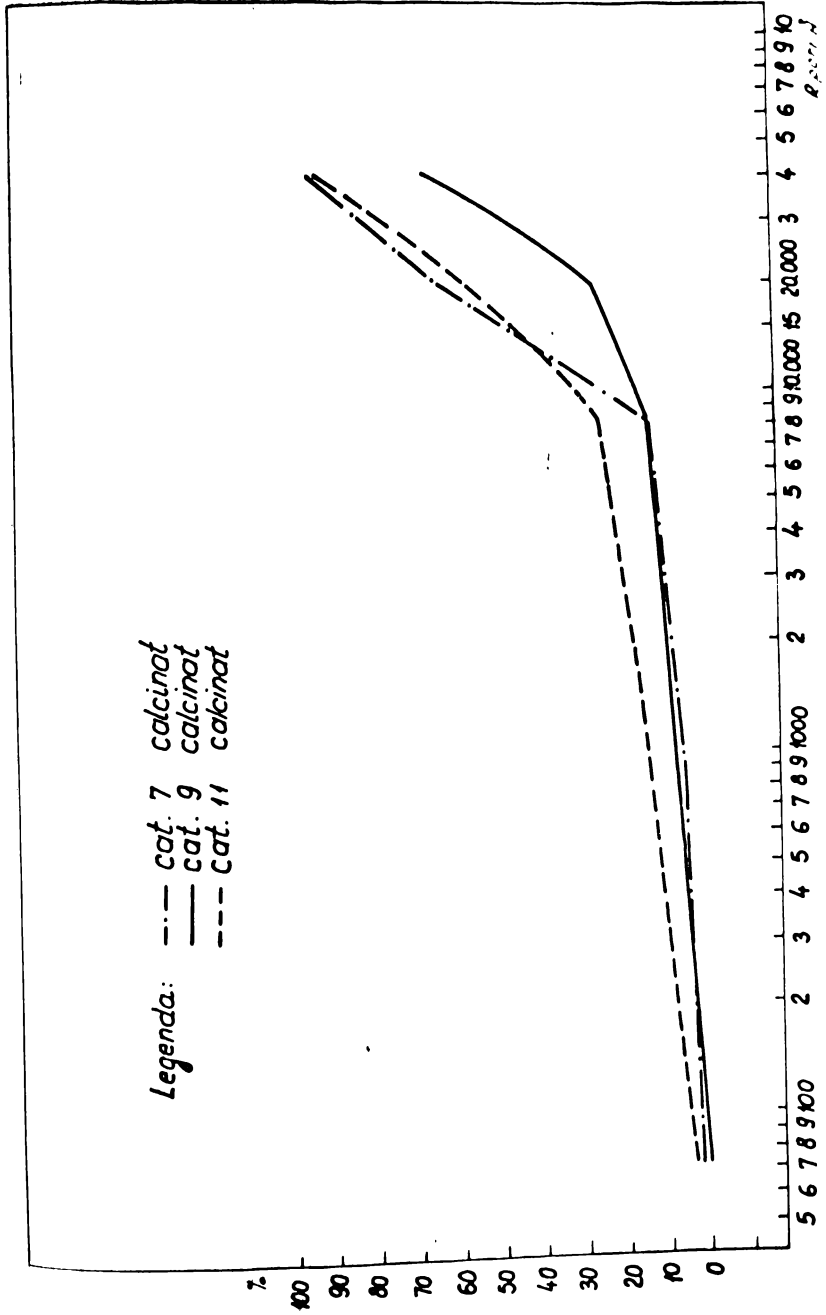
Tabel III.8

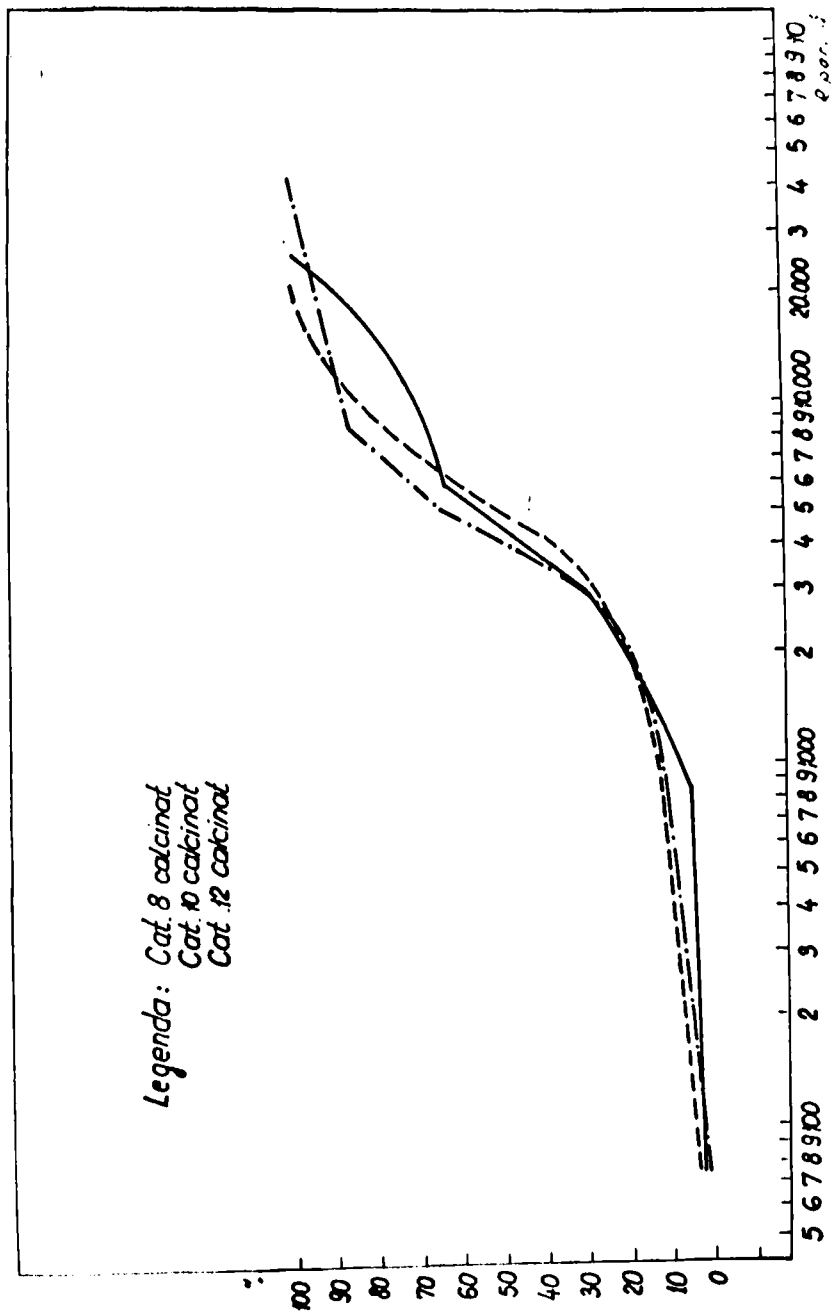
Suprafața specifică și volumul porilor catalizatorilor  
preparați pe cele trei suporturi diferite

Proba de catalizator Nr.	U.M.	2	5	6	7	8	9	10	11	12	OBS.
Suprafața specifică	m <sup>2</sup> /g	6,5	6,3	5,2	7,2	8,6	6,4	9,0	8	9,8	Inainte de a fi utilizată la conversia SO <sub>2</sub>
Volumul porilor	cm <sup>3</sup> /g	0,362	0,585	0,492	0,59	0,62	0,825	0,598	0,463	0,531	
Suprafața specifică	m <sup>2</sup> /g	5,4	8,17	5,9	5,6	5,7	5,7	5,5	7,5	7,2	după ce a fost utilizată la conversie
Volumul porilor	cm <sup>3</sup> /g	0,3025	0,486	0,47	0,562	0,487	0,67	0,538	0,321	0,42	

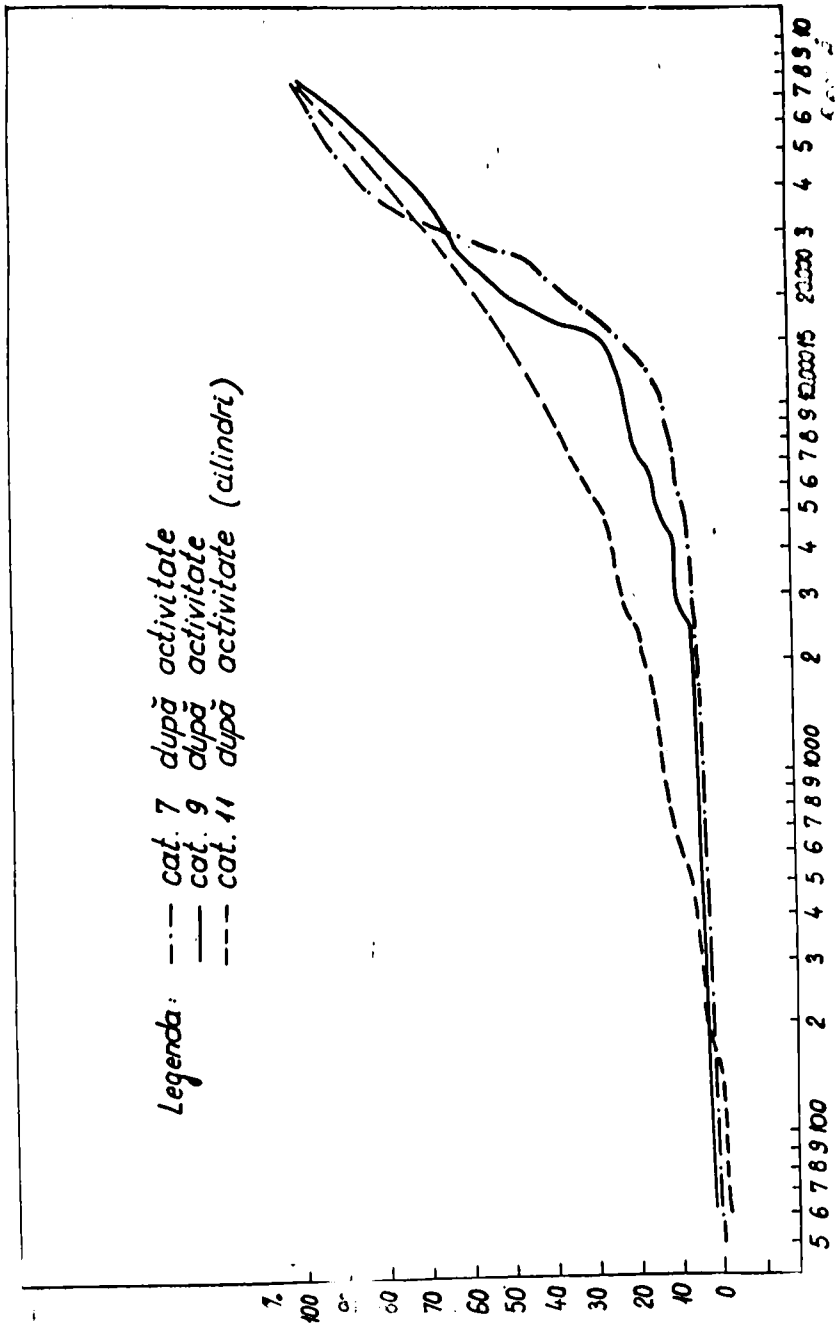


Distribuția volumului porilor a fost redată atât sub formă de tabel (III,9) cât și sub formă de diagrame (fig.III,16 și III,17).



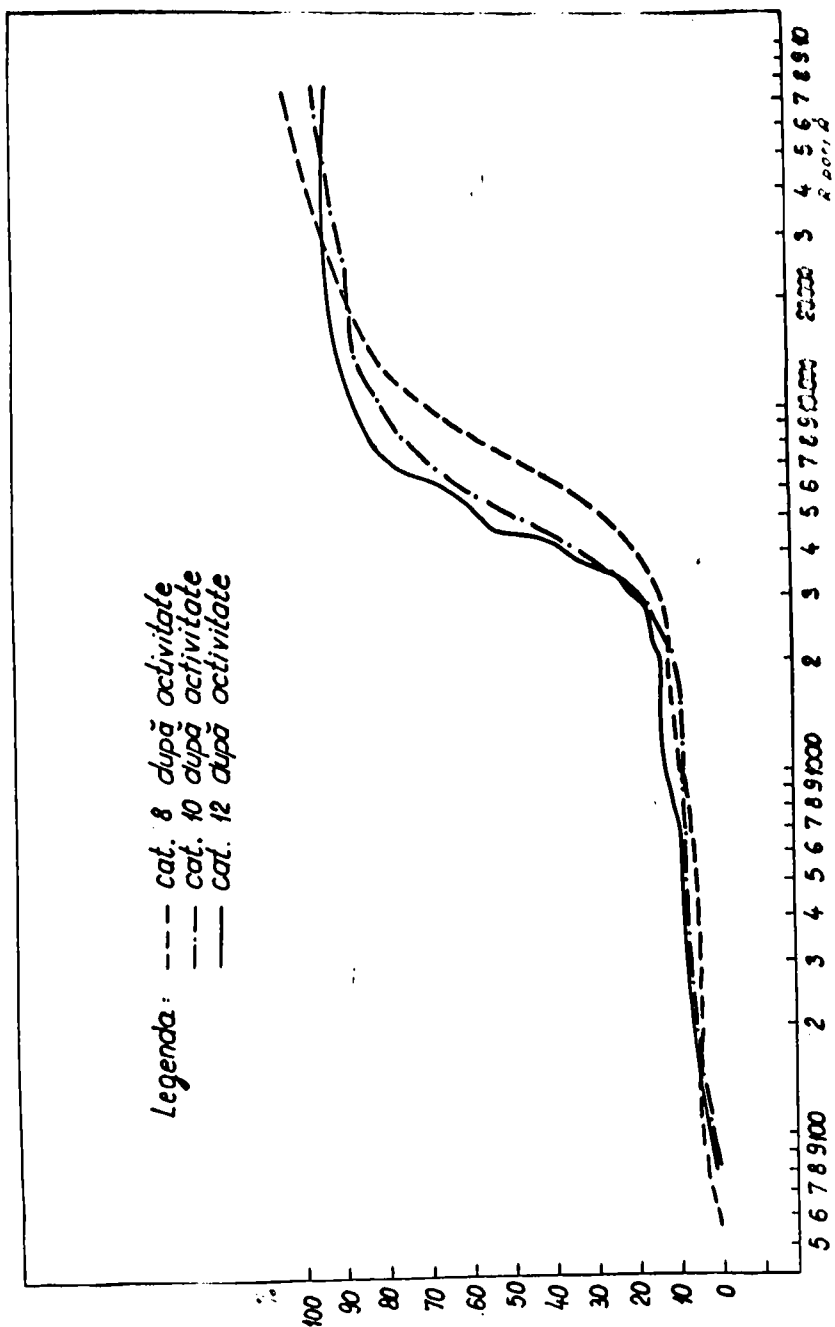


Curba de distribuție a volumului porților în procento pentru catalizatorii 8 - 10 - 12. Analize de activitate (Fig. III.15)



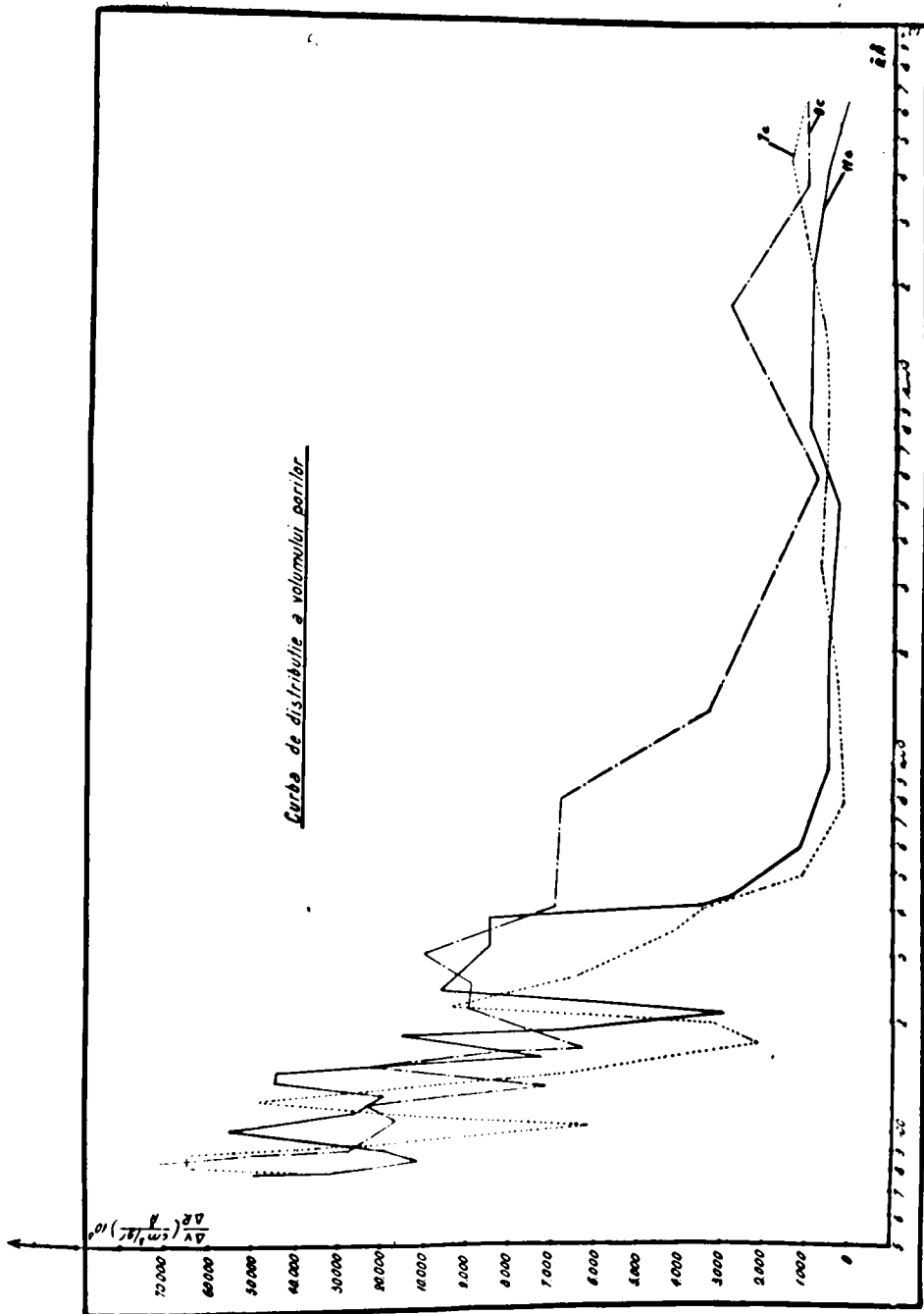
Curba de distribuție a vol. albișorilor în procent pentru categoria 7 - 9, - 11 după activitate.

Fig. 11 - 16



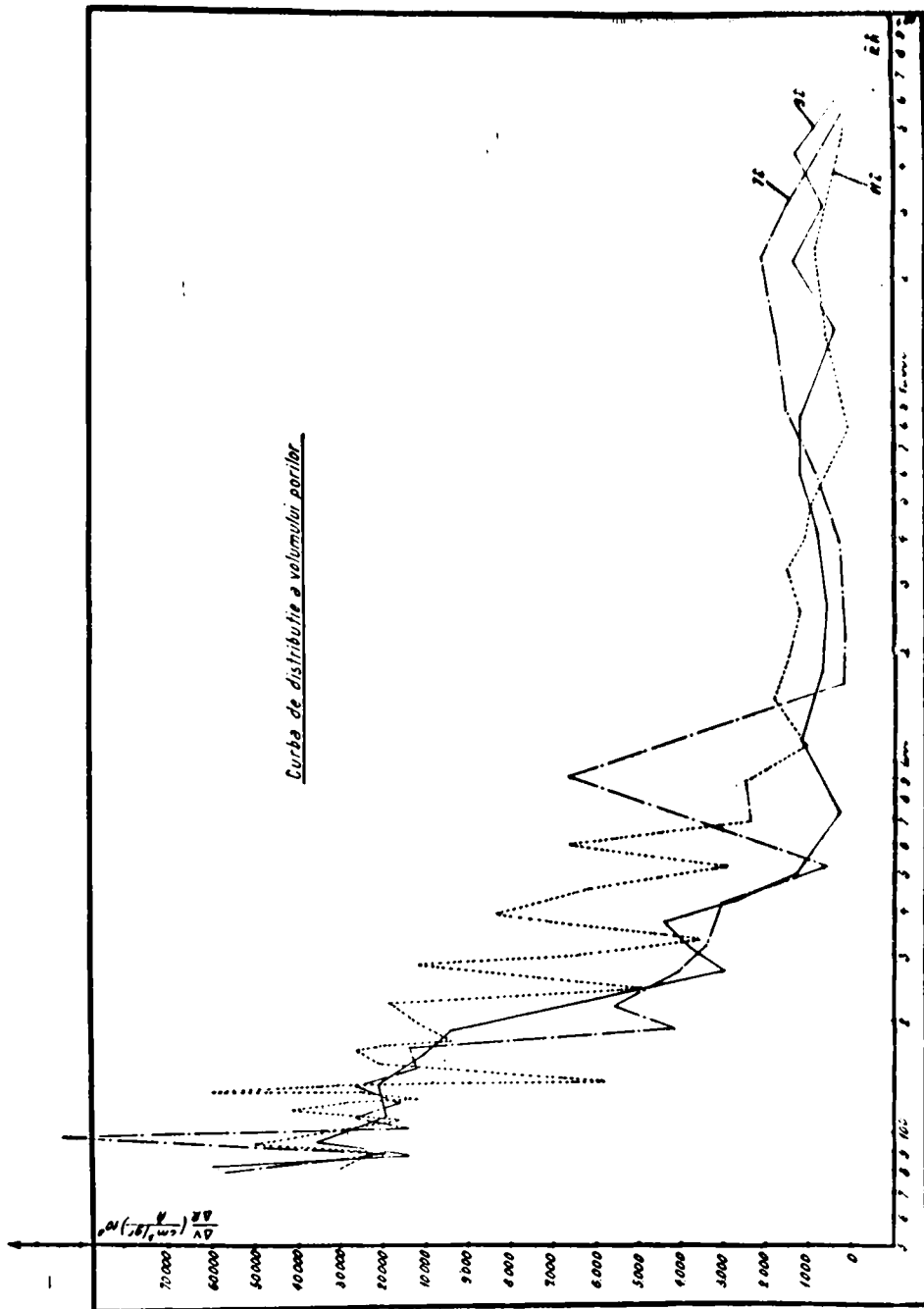
Curba de distribuție a volumului porilor în procente pentru catalizatorii 8 - 10 - 12 după activitate

Fig. III - 16

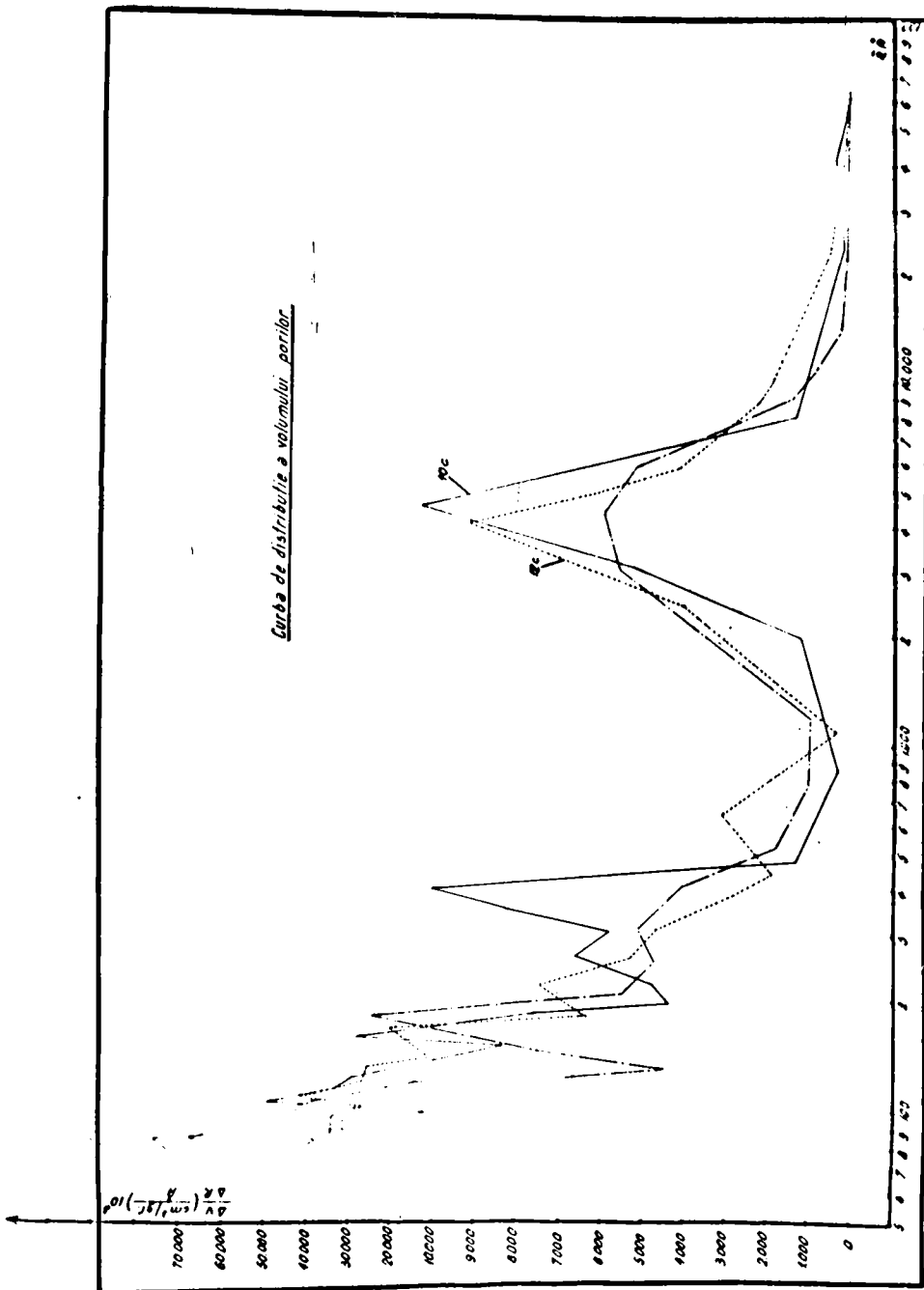


Diagramele porozimetrice pentru catalizatorii 7,9,11 înainte de activitate.

Fig.III - 17<sub>1</sub>



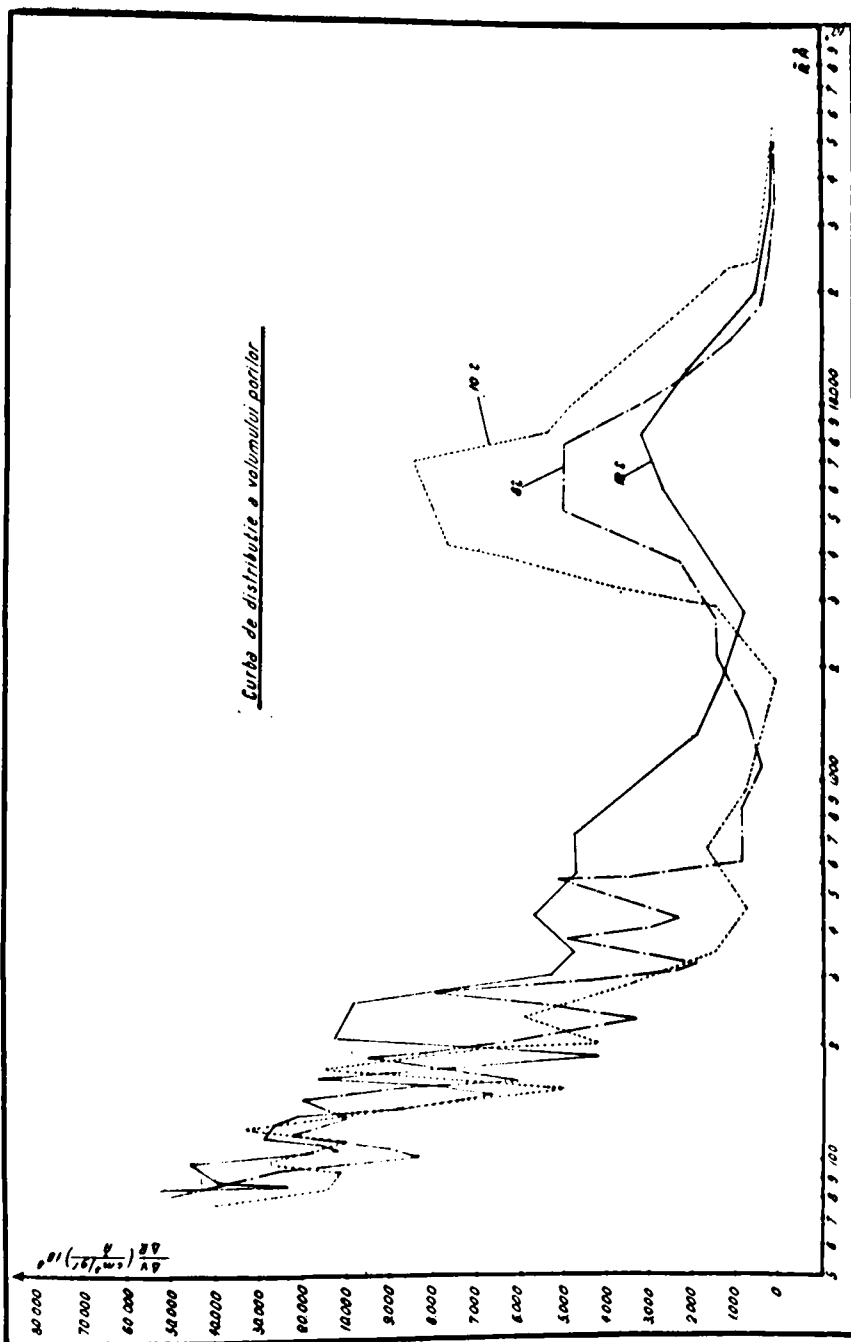
Diagramele porozimetrice pentru catalizatorii 7,9,11  
după activitate  
Fig.IIII- 17<sub>2</sub>



Diagramele porozimetrice pentru catalizatorii 8,10,12  
 înainte de activitate.

Fig. III - 17<sub>3</sub>





Diagramele porozimetrice pentru catalizatorii 8,10,12, după activitate.

Fig.III - 17<sub>4</sub>





necesară acea construcție pentru motivul că praful de catalizator aderă foarte puternic de pereții matriței și la scoaterea probei din matriță, dacă matrița nu este despicată în trei bucăți, <sup>proba</sup> se deteriorează.

În scopul de a nu se modifica proprietățile catalizatorului, la presare nu s-a adăugat nici un fel de liant și nici apă. Presiunea de presare a fost de circa  $12500 \text{ kg/cm}^2$ .

Cu montajul prezentat la Cap. II, s-au făcut determinările de conductibilitate electrică la toți catalizatorii la care s-a măsurat constanta de viteză a reacției de oxidare a  $\text{SO}_2$ . Determinările de conductibilitate s-au făcut în curent de gaze și anume: în argon, în curent de gaze sulfuroase cu un conținut de 7%  $\text{SO}_2$  și la unele probe s-au făcut determinări și în curent de oxigen.

Intervalul de temperatură în care s-au făcut determinările este cuprins, în general, între 400 și  $600^\circ\text{C}$ . S-a ales acest interval pentru a se compara rezultatele obținute cu activitatea catalitică exprimată prin constante de viteză a reacției.

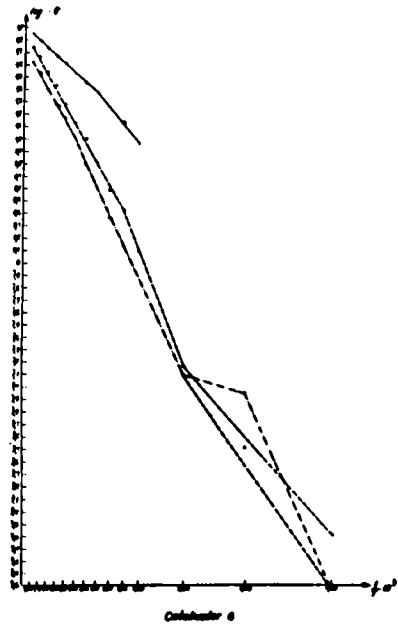
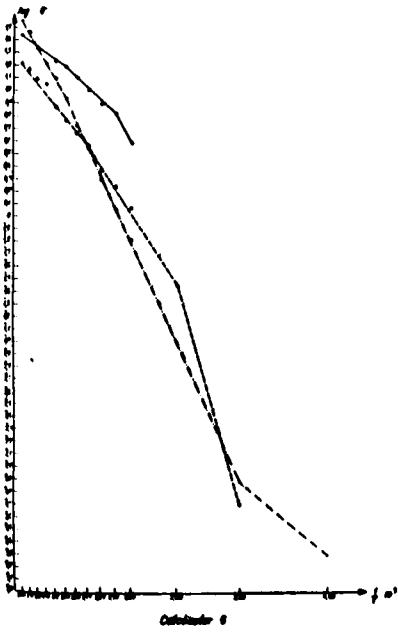
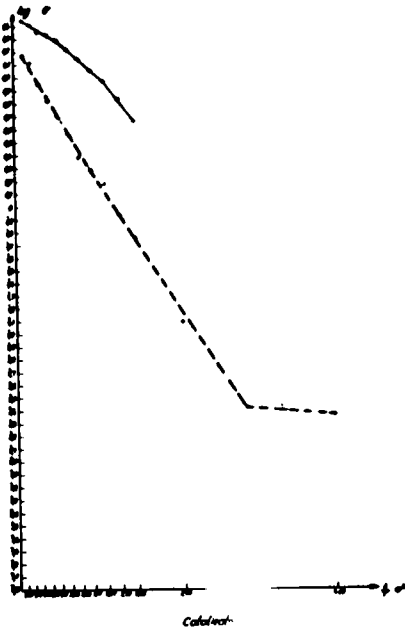
Dimensiunile probelor sînt date în tabelul III.10, iar conductibilitățile electrice ale catalizatorilor sînt prezentate în anexele 3.

În scopul de a face o comparație cît mai sugestivă între conductibilitățile catalizatorilor preparați pe diferiți suporturi am grupat reprezentarea conductibilității electrice cu ajutorul diagramelor pe cele trei feluri de suporturi și anume: pentru catalizatorii 2a, 5, 6, pentru suport de silicagel netratat chimic și tratat chimic; pentru catalizatorii 7, 9, 11 care au ca suport Kieselgur white, de asemenea netratat chimic și tratat chimic și pentru catalizatorii 8, 10, 12, care au ca suport Kieselgur de la Filia-Beraolt, tratat și netratat chimic (fig. III.19, 20, 21, 22).

T A B E L III,10

cu dimensiunile probelor supuse la determinările de conductibilitate

Nr. probei	Dimensiunile probei			Raportul
	d mm	h mm	s cm <sup>2</sup>	S/h cm
1	5,19	5,63	0,2114	0,376
2 a	5,11	6,74	0,205	0,310
2 b	5,14	6,70	0,207	0,309
3	5,12	7,06	0,206	0,292
4	5,16	6,78	0,209	0,308
5	5,11	5,50	0,205	0,373
6	5,17	6,81	0,210	0,308
7	5,09	6,77	0,2034	0,3004
8	5,12	6,83	0,2058	0,301
9	5,21	6,50	0,2131	0,327
10	5,12	6,63	0,2058	0,310
11	5,17	6,74	0,2034	0,3017
12	5,12	5,75	0,2058	0,357



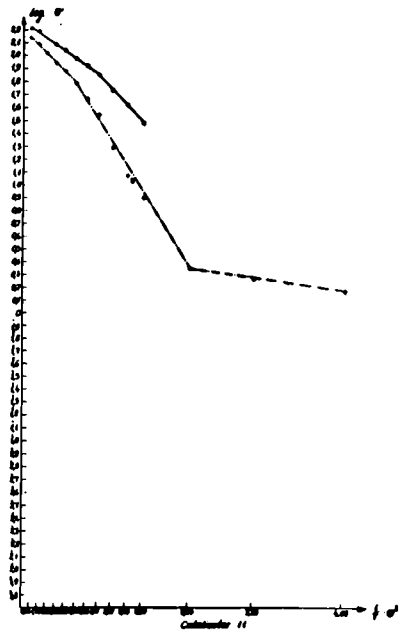
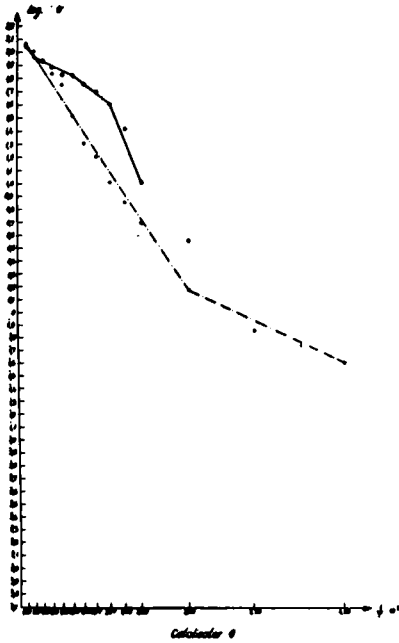
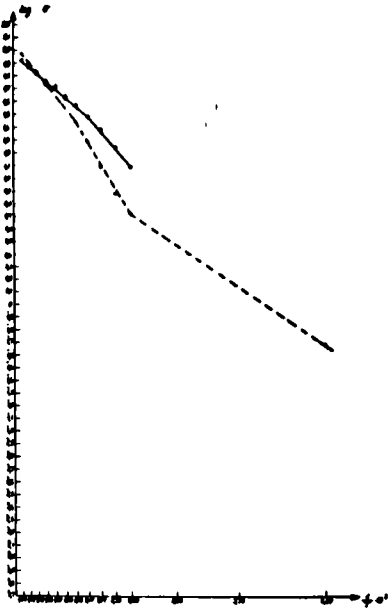
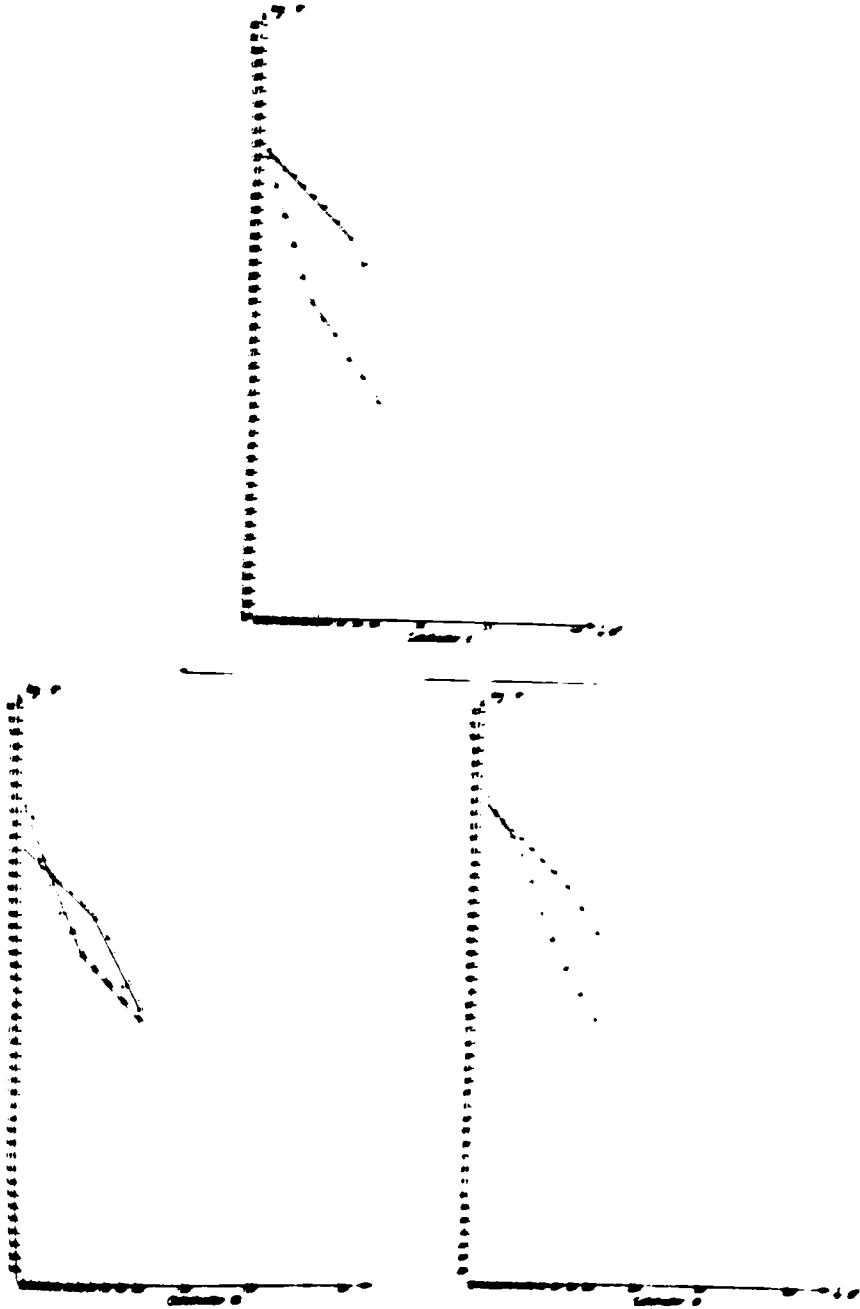
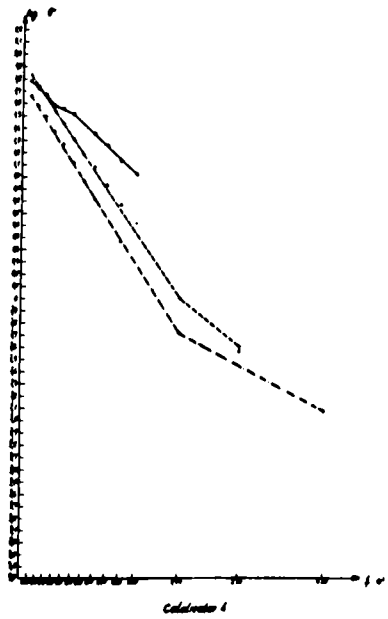
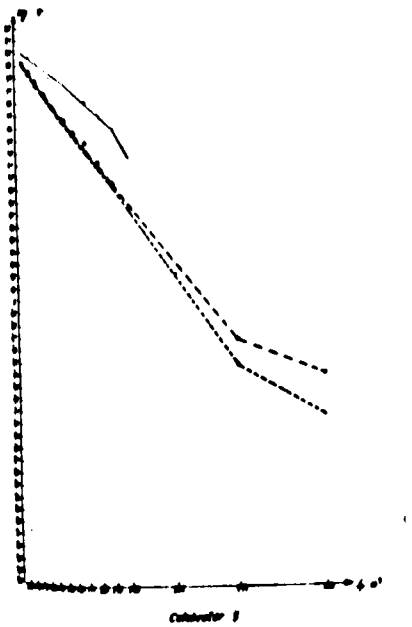
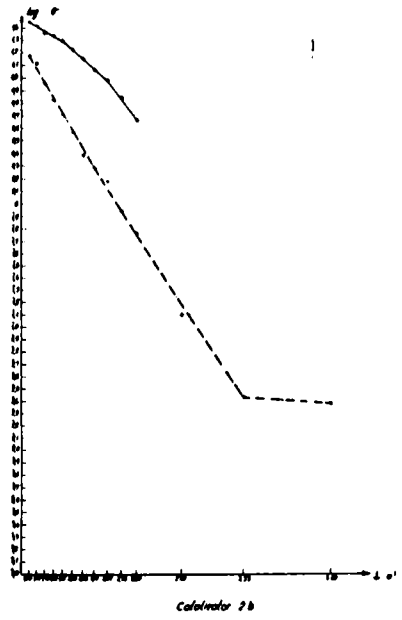
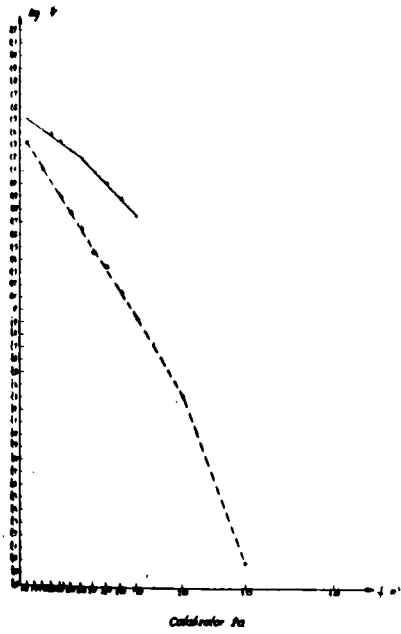


Fig. III - 20







În fig. III.22 am reprezentat diagramele pentru catalizatorii 1, 2a, 3 și 4 care au același suport, dar diferă modul de preparare (pag. 62, 63) /174/.

În scopul de a corela diferitele mecanisme ce au loc /76/ la modificarea energiilor de activare calculate din constanta de viteză a reacției, am calculat și energiile de activare și conductibilității electrice. Aceasta s-a făcut în speranța că datele obținute să ne permită să clarificăm unele presupuneri în ceea ce privește mecanismul de reacție și în același timp să analizăm posibilitatea dacă și această proprietate a catalizatorilor semiconductori poate fi un mijloc de testare a catalizatorilor folosiți în industrie pentru oxidarea  $SO_2$ .

Valurile obținute pentru energiile de activare sînt cuprinse în tabelul III.11.

Energiile de activare au fost calculate cu formula

$$\Delta_w = 1,98 \cdot 10^{-4} \frac{\Delta \log r}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)} \text{ eV} \quad /133/$$

În tabelul III-12 s-au prezentat energiile de activare și conductibilității electrice și a constantei vitezei de reacție. În același tabel se dă și valorile lui K pentru același domeniu de temperatură.

TABEL III.11

Energiile de activare ale probelor de catalizatori

Proba de catalizator	Mediul gazos					
	Argon		Oxigen		Gaze reactante	
	Domeniul de temp. °C	Dw eV	Domeniul de temp. °C	Dw eV	Domeniul de temp. °C	Dw eV
1	480	1,145	480	0,386	440	0,335
	440	0,847				
	440	1,034				
2 a					440	0,5226
					440	0,604
2 b	440	0,9405			440	0,7446
					440	0,4415
3	440	0,78	300	0,9513	420	0,4792
4	350	0,4080	350	0,2516	480	0,5333
	350	0,8851	350	0,7131	520	0,3554
					520	0,3493
5	420-	0,9905	420-	0,7821	420-400	0,9347
	500		500		520-440	0,5245
6	350	1,9167	350	1,6689	400-480	1,16226
	420-520	1,1290	480-540	0,8609	520-560	0,41735
7	200-400	0,3790			400-480	0,6078
	440-540	0,7413			520-560	0,320
8	400-500	0,7890			420-440	0,96682
	500-560	1,3722			500-560	0,4525
9	350-400	0,2214			440-400	1,42259
	350-400	0,8551			440-480	0,4188
					500-560	0,21297
10	400-460	0,6426			400-460	1,1154
	500-560	1,194			500-560	0,436
11	350-200	0,1470			400-460	0,60
	350-500	0,4623			480-560	0,328
	500-560	0,4963				
12	400-460	1,0365			440-400	0,8245
	460-500	1,271			440-480	0,5431
	500-560	1,0167			500-560	0,4383

TABEL III.12

Energii de activare calculate pentru intervalul de temperatură  
de la 400-440°C

Nr. probei	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Dw eV.	0,7446	0,6078	0,9668	0,9347	1,422	1,1154	1,1626	1,1154	1,1154	0,8245	
Constanta vitezei de reacție (K)	0,0123	0,08193	0,1049	0,07992	0,0617	0,07589	0,07407	0,07589	0,07589	0,2956	
Energia de activare a constantei de viteză E, Kcal/mol.	35,907	29,300	44,465	39,550	45,400	46,269	37,000	46,269	46,269	16,728	

### Măsurători de rezonanță electronică de spin

Măsurătorile de rezonanță electronică de spin au fost efectuate cu instalația descrisă la Cap. II, pag. 50.

Determinările au fost efectuate la toate cele douăsprezece probe de catalizatori. Mediul gazos în care au fost făcute aceste măsurători a fost: oxigenul, gazele reactante (amestec de aer și bioxid de sulf, 7%SO<sub>2</sub> în volume) cu un debit de 2 l gaze pe oră.

Domeniul de temperatură ales a fost între 400-600°C.

În acest interval de temperatură catalizatorii pe bază de pentoxid de vanadiu au activitate catalitică bună și în industrie sînt folosiți în acest domeniu de temperatură.

Măsurătorile au fost făcute din 20 în 20 grade.

Rezultatele măsurătorilor sînt cuprinse în tabele, care formează anexa patru și reprezentate prin spectrele R.E.S. ridicate la temperatura camerei pentru catalizatorii 7-12, fig. III.23 și la temperatura de 400-420°C la catalizatorii grupați după natura suporturilor și anume 2b, 5 și 6 (suport și silicagel) fig. III.24; 7,9 și 11 (suport Kieselgur White) fig. III.25; 8,10, 12 Kieselgur Filia-Baraolt fig. III.26 și 2,3,4 fig. III.27.

De asemenea pentru a se putea urmări modul cum variază valoarea N (electroni cu spini neîmperecheați) au fost trasate pentru toate probele de catalizatori curbele N - T°C. Aceste curbe au fost trasate pentru toate mediile de gaze în care s-au făcut determinările (oxigen, gaze reactante și SO<sub>2</sub>) fig. III,28, 29, 30, 31.

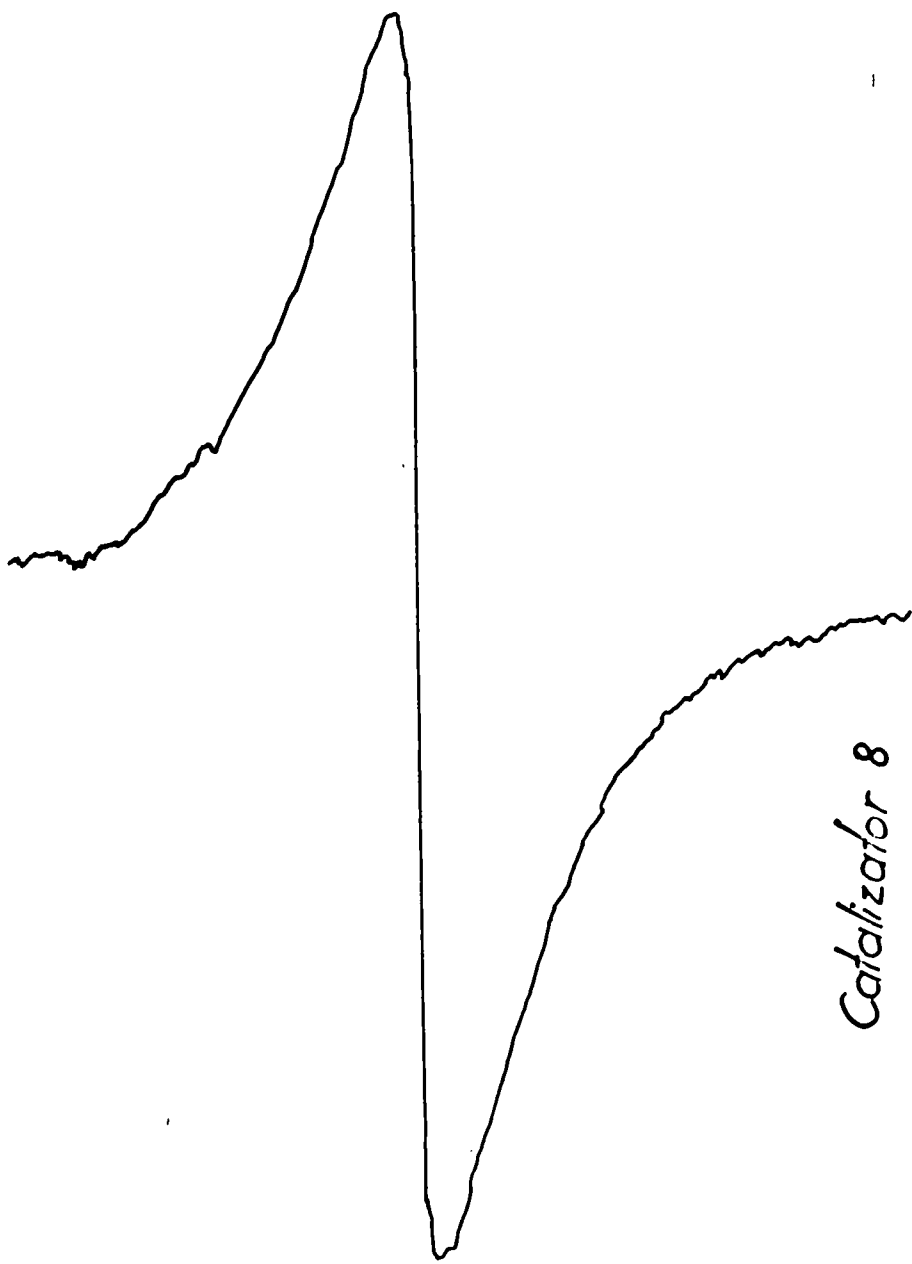


Fig.III - 23

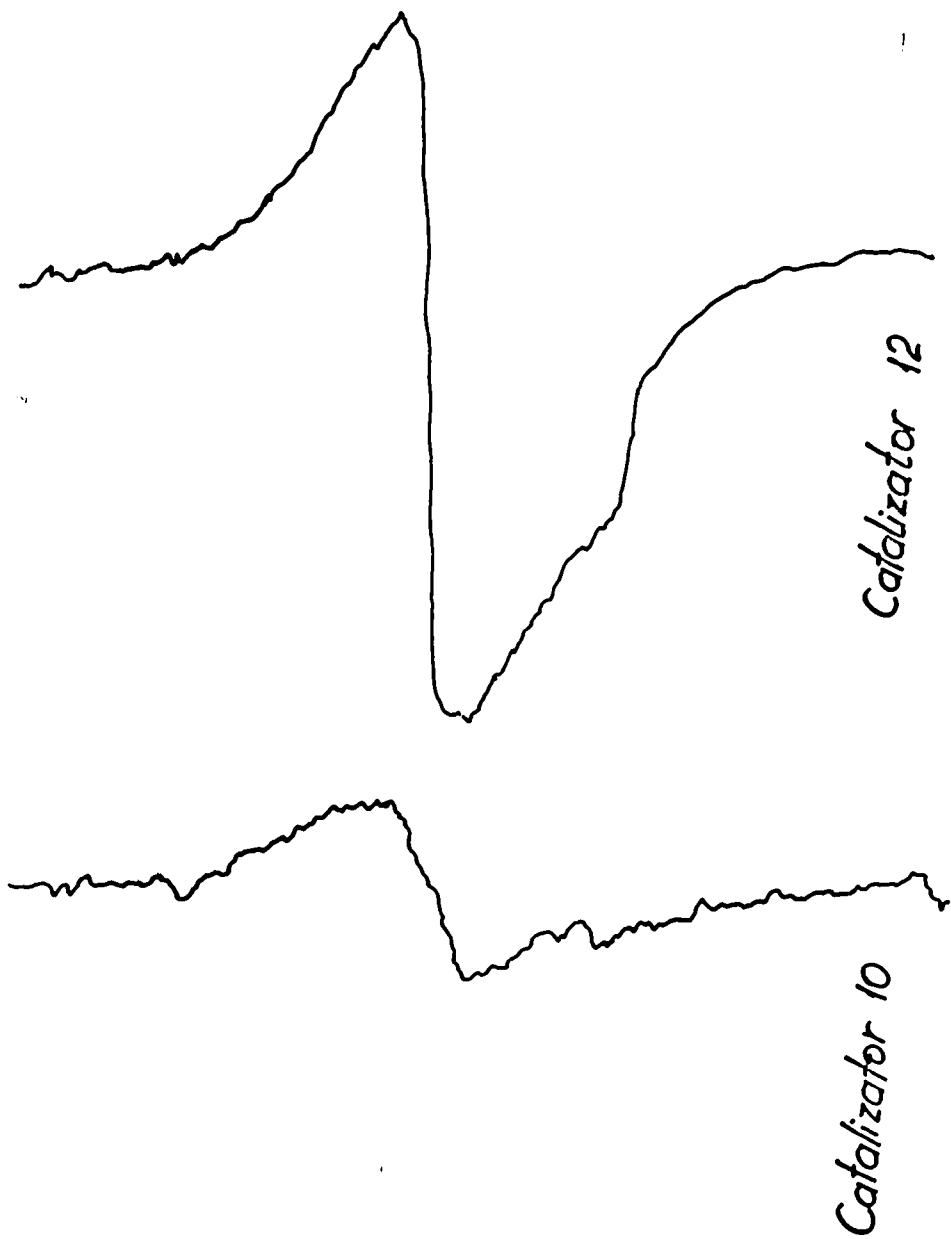


Fig.III - 23

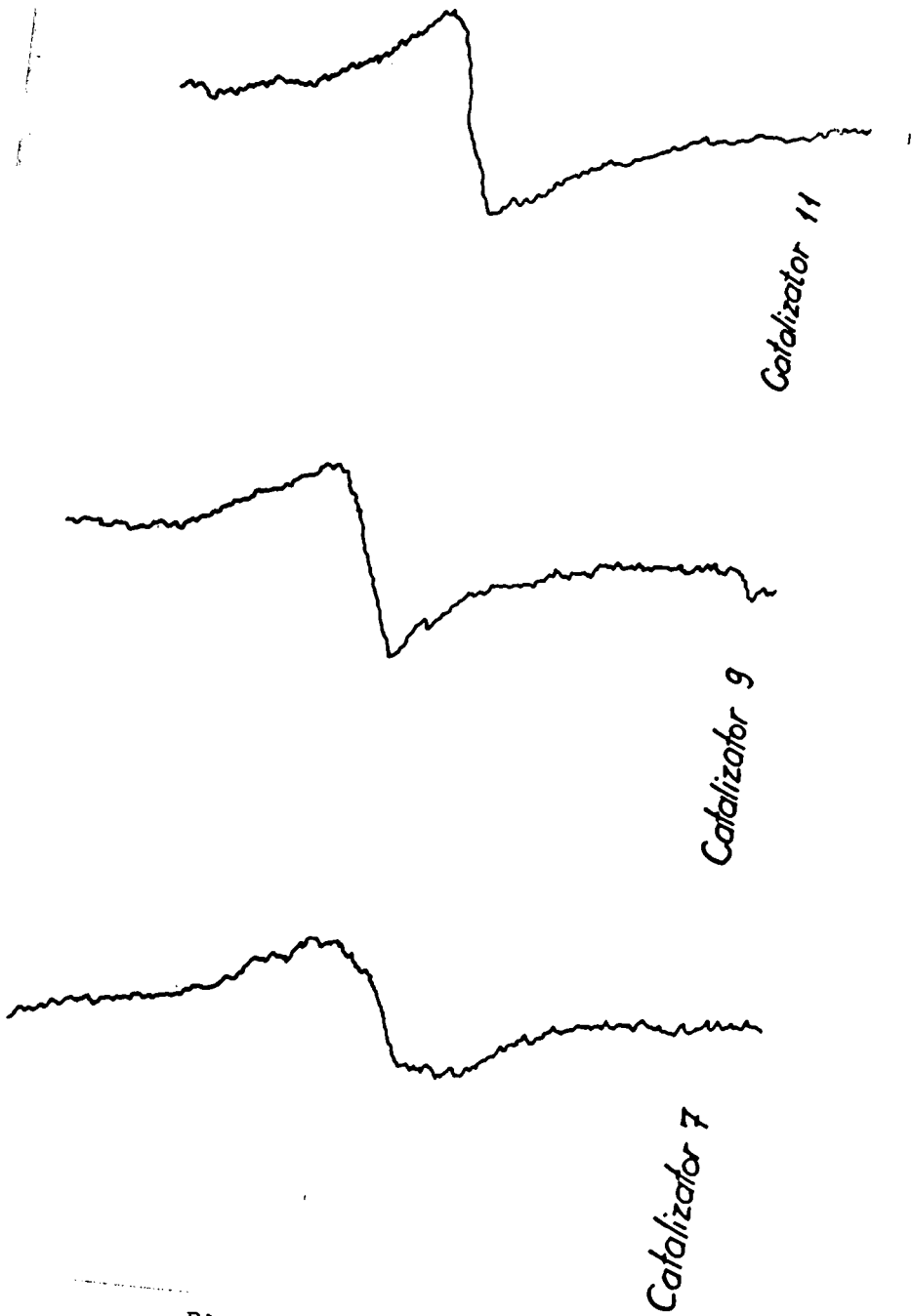


Fig.III - 23



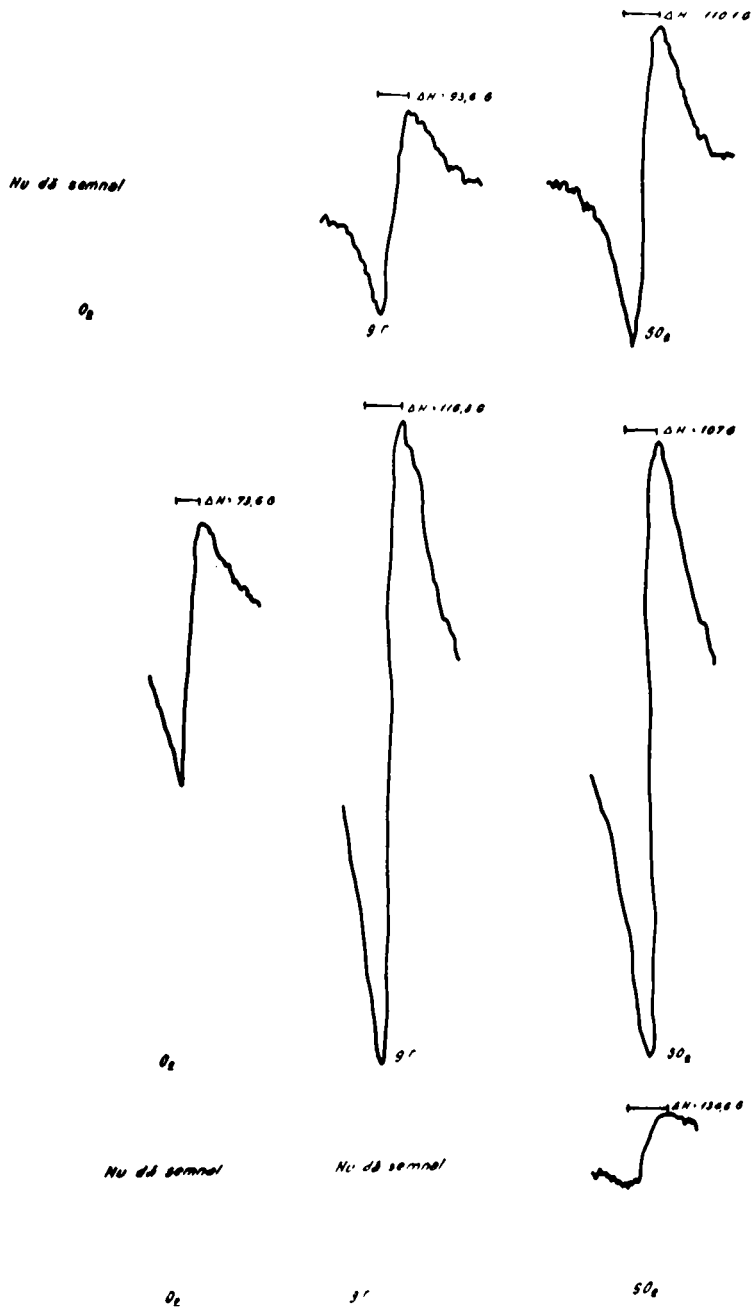


Fig.III -24

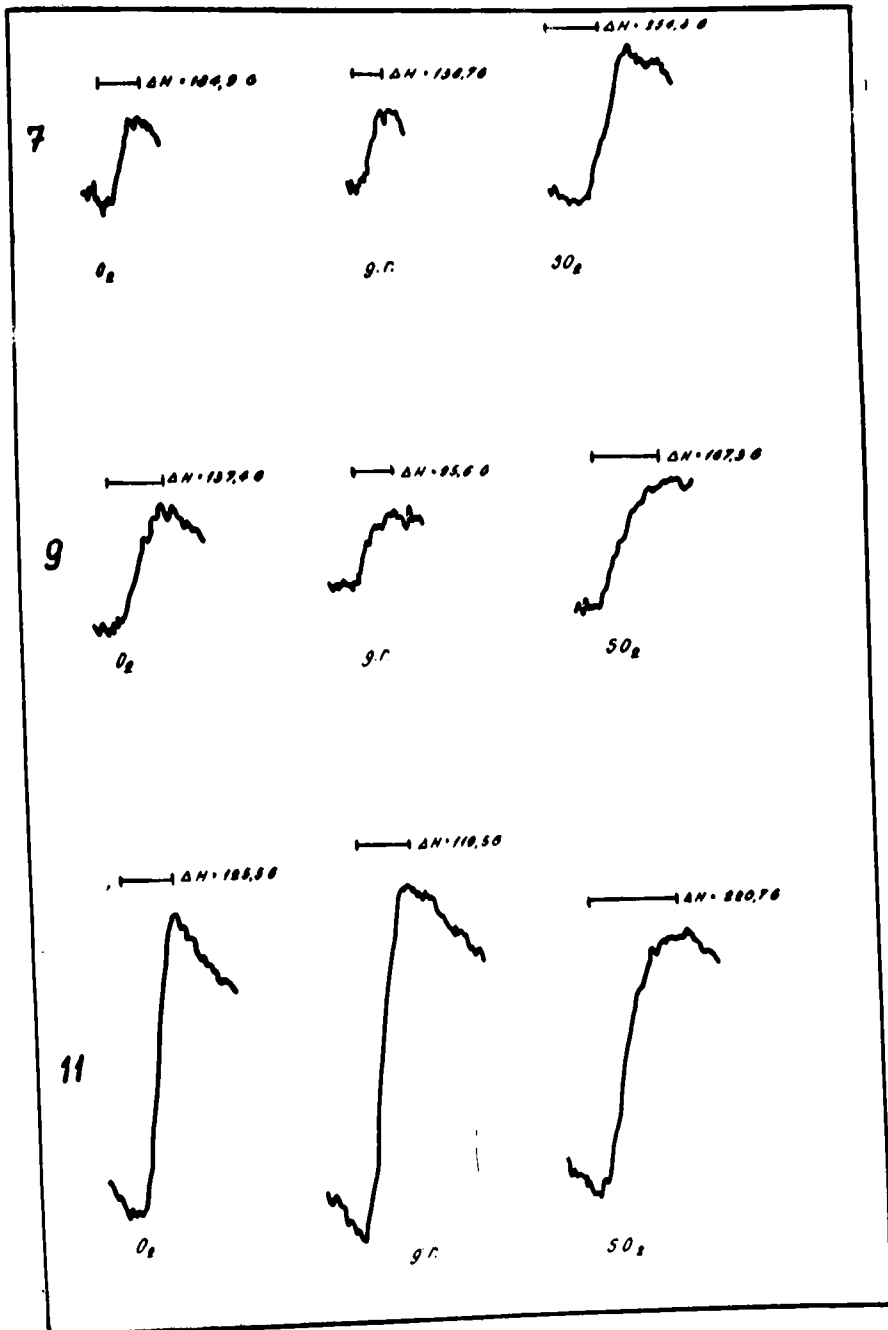


Fig.III - 25

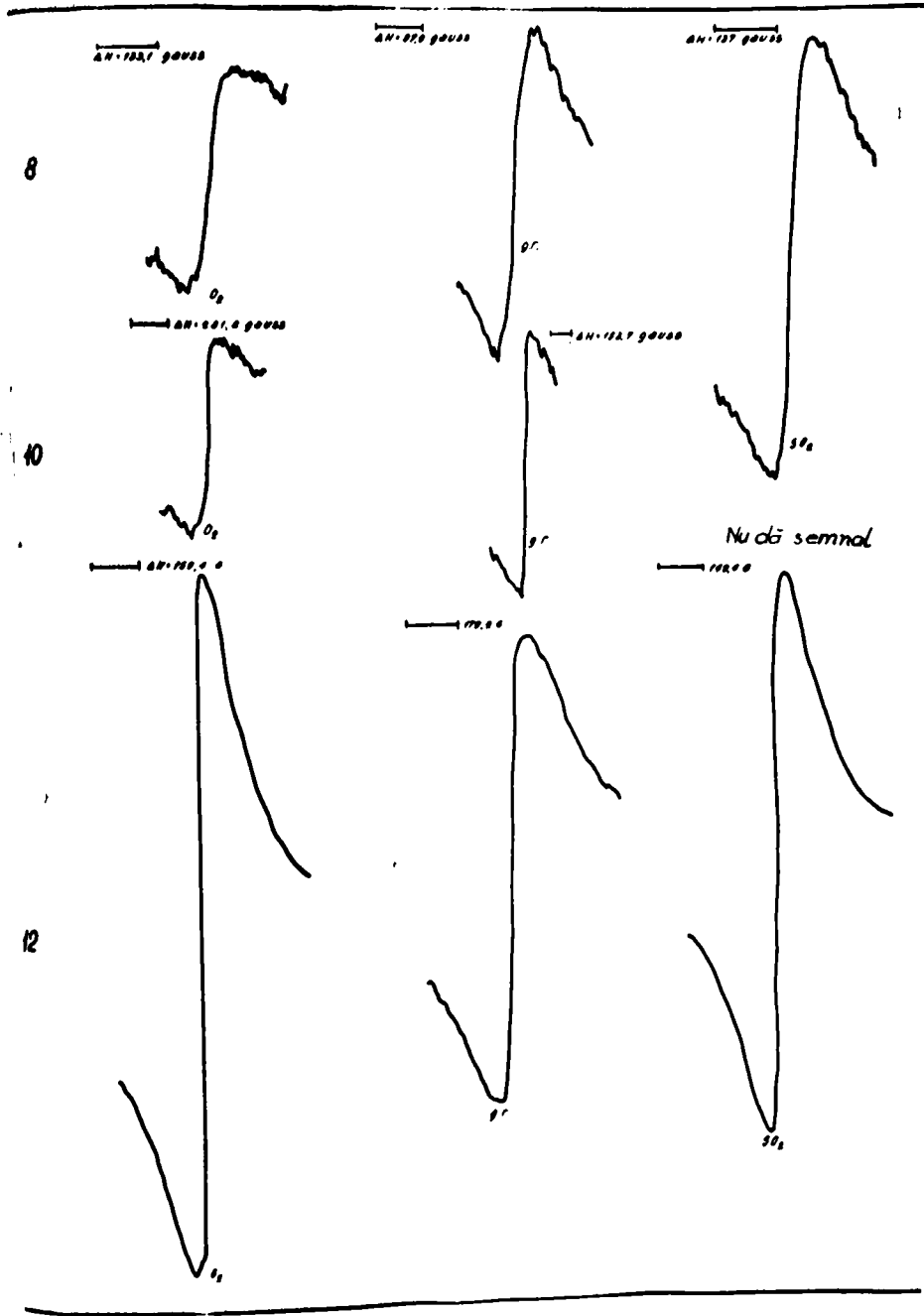
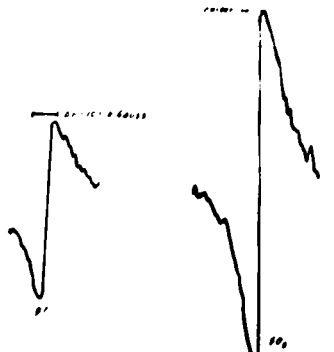


Fig.III - 26

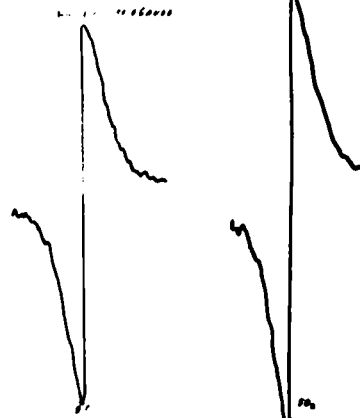
3.

Hu dB semnat



4.

Hu dB semnat



1.

Hu dB semnat

10

Hu dB semnat

10



2a

Hu dB semnat



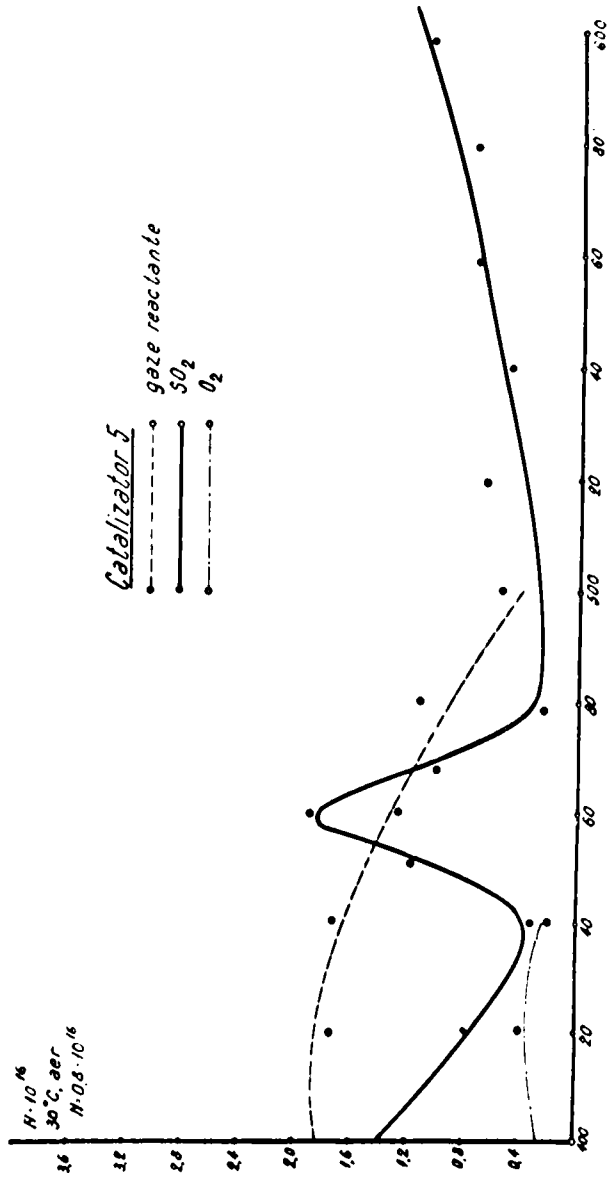
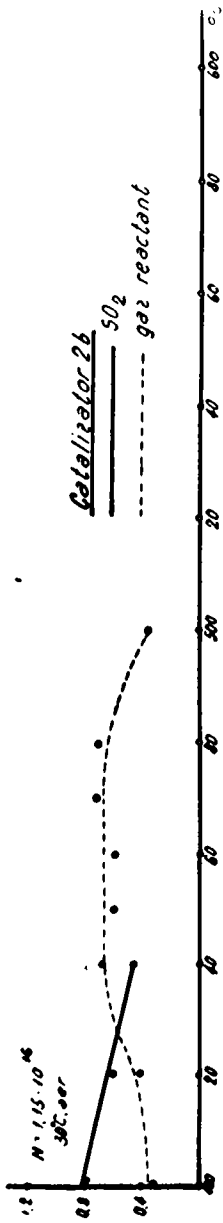
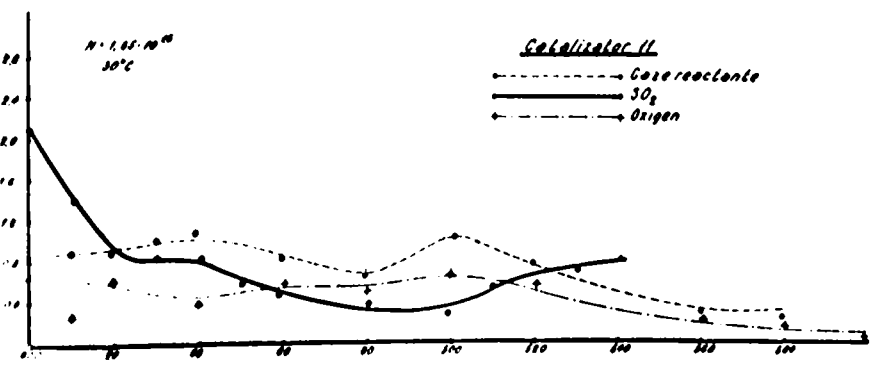
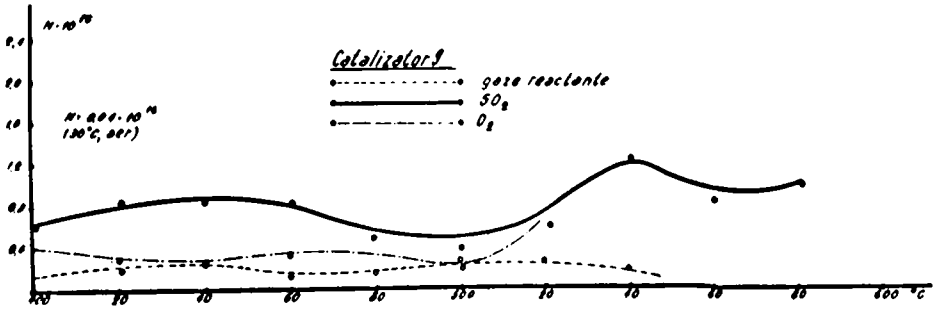
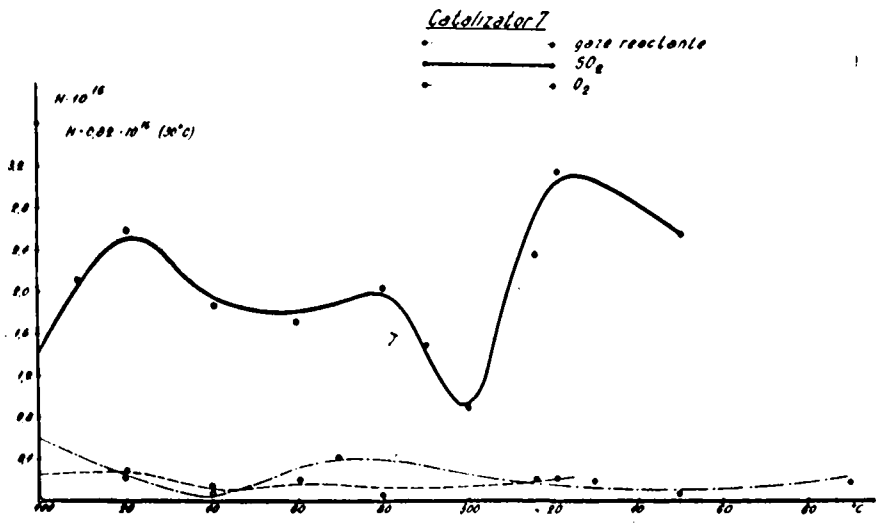


Fig. III - 23



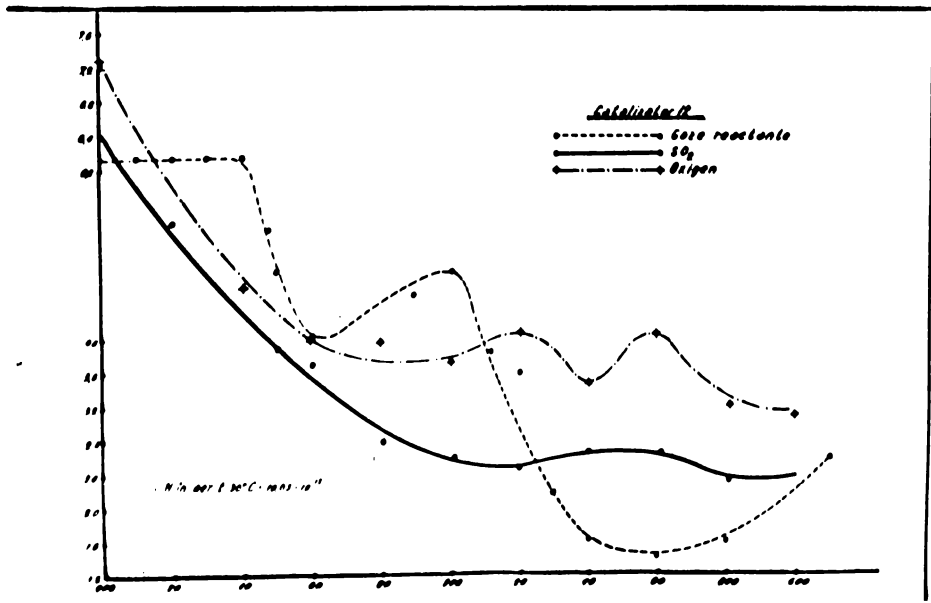
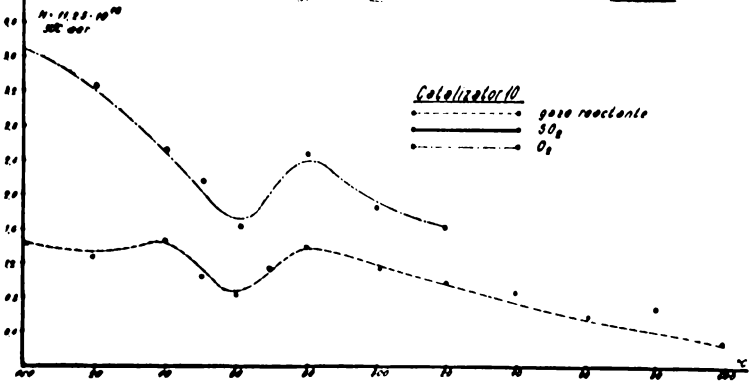
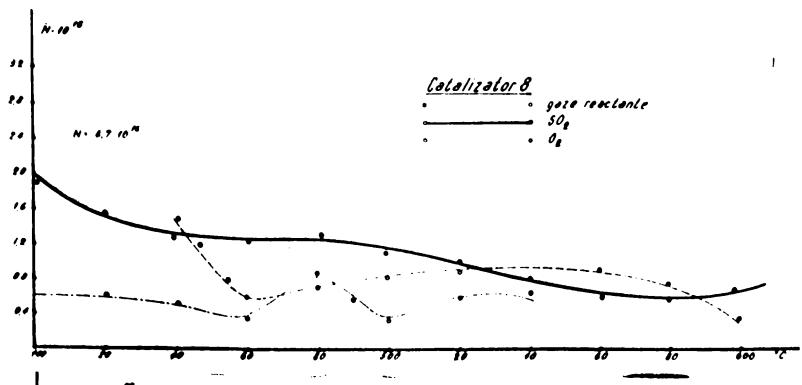
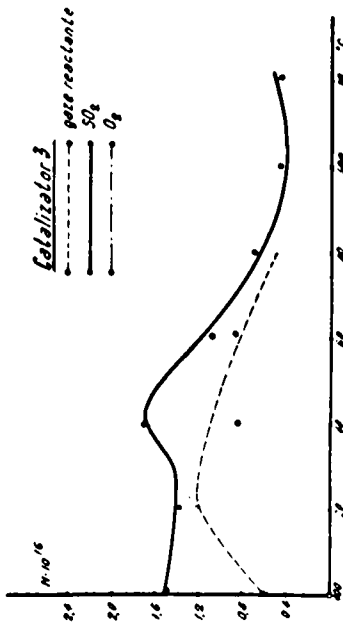
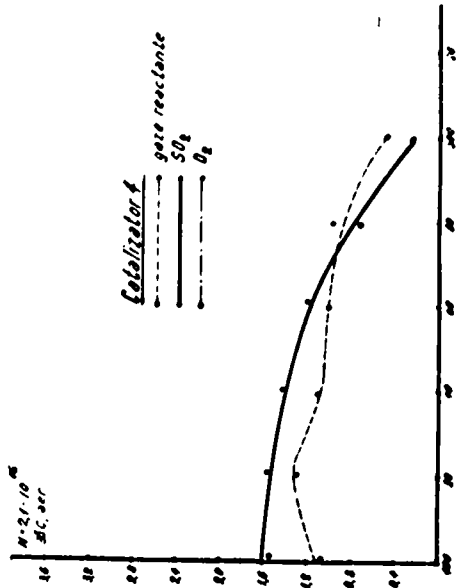
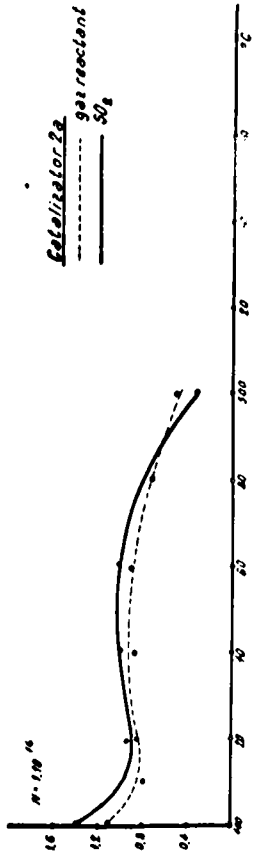


Fig. III - 30





## C A P I T O L U L IV

### DISCUTIA REZULTATELOR

După cum s-a arătat în Cap.III la prezentarea datelor experimentale, o primă parte a probelor de catalizator au fost preparate în mod diferit.

La probele 2a, 2b și 3 suportul a fost același, iar elementele care formează așa zisa "masă activă" au fost introduse în masa catalitică sub forme inițiale diferite (Cap.III, pag. 62, 63).

La catalizatorul 4, o parte din  $\text{SiO}_2$  și  $\text{KOH}$  au fost introduse în masa catalitică sub formă de silicat de potasiu.

Deși în final toate aceste probe de catalizatori au compoziția chimică aceeași, totuși așa după cum se vede din tabelul, III.1 și fig. III.1, constanta vitezei de reacție, determinată și calculată după metodele prezentate în Cap.II, diferă pentru cele patru probe, în felul următor: proba nr. 3 are constanta cea mai mică. La acest catalizator masa activă a fost introdusă sub formă de vanadat de potasiu. În cazul probelor 2a, 2b și 4 constanta de viteză crește în întreg domeniul de temperaturi experimentat, în ordinea următoare: 2b, 2a și 4. În cazul probelor 5 și 6 asupra cărora se va mai reveni, suportul de silicagel a fost tratat chimic în modul următor: la proba nr. 5 suportul a fost tratat cu acid sulfuric, iar la proba nr. 6 suportul a fost tratat cu acid sulfuric plus acid fosforic, în condițiile prezentate la Cap.III, pag. 69 și 70.

Extrăgând din datele tabelului III, valorile lui  $K$  pen-

catalizatorii 2b, 5 și 6 și întocmindu-se tabelul IV.1

T a b e l I V . 1

Nr. probei de catali- zator		T <sup>o</sup> C	437	455	478	500	517
2 b	K	0,0123	0,0387	0,269	0,516	0,85	
	T <sup>o</sup> C	437	457	479	504	-	532
5	K	0,07992	0,1533	0,2785	0,4510	-	0,7276
	T <sup>o</sup> C	441	460	483	497	518	
6	K	0,07407	0,1449	0,2495	0,3337	0,4400	

se poate constata următoarele: în domeniul temperaturilor cuprinse între 437-460<sup>o</sup>C traterea chimică a suportului are un efect mai sensibil numai la traterea cu acid sulfuric. Tratatamentul chimic cu acid sulfuric plus acid fosforic, practic nu are nici un efect suplimentar.

În domeniul de temperaturi cuprinse între 455-532<sup>o</sup>C tratamentul chimic, de orice fel, practic nu influențează în mod pozitiv activitatea catalitică a probelor.

Din prezentarea analizei röntgenografice pag. 66 se poate desprinde faptul că în cazul catalizatorilor nr. 2-4 se observă o deosebire esențială între probele supuse acestor determinări. Excepție face proba 1, care, după cum s-a arătat din compoziția sa lipsește oxidul de potasiu.

Din analizele porozimetrice se poate constata următoarele:

Activitatea catalitică nu este întotdeauna proporțională cu suprafața specifică (cazul catalizatorului 1, care are cea mai mică activitate, dar diferă analiza chimică de a celorlalte probe).

În cazul probelor cu aceeași analiză chimică (probele

b) suprafețele  $s_p$  și  $s_v$  sînt apropiate, dar nu se poate face o corelație netă între valorile acestora și activitatea catalitică (tabelul III.3).

Cu toate acestea o corelație între activitatea catalitică și mărimea suprafeței porilor în funcție de raza lor medie apare mai evidentă, de exemplu, în fig. III.3 se vede destul de clar diferența între mărimea suprafeței atribuită porilor cu raza medie cuprinsă între 400 și 30.000 Å pentru catalizatorul 4 c (înainte de utilizare) față de ceilalți catalizatori. Catalizatorul 4 are activitatea catalitică cea mai mare. Această situație se menține și după ce acești catalizatori au fost întrebuințați la cataliză, fig. III.4.

Din tabelul III.4 și diagramele III.5 și III.6 se vede că cele 3 probe (2, 3, 4) au o distribuție a volumului porilor asemănătoare (exprimată în procente). Este de remarcă faptul că, după ce probele au fost supuse la activitate catalitică, curba de distribuție a volumului porilor la toate probele suferă o deplasare în general spre razele medii mai mici și alura curbelor pentru toate cele trei probe este asemănătoare, fig. III.5 și III.6.

Analiza porozimetrică pentru catalizatorii 5 și 6 va fi expusă în paginile următoare.

Din cele de mai sus rezultă că starea inițială a substanțelor care formează așa-zisa "parte" sau "masă" activă, influențează asupra structurii poroase într-o măsură mică. Factorul determinant al acestei structuri poroase este suportul. În cazul expus mai sus suportul fiind format în toate cazurile din silicagel, analizele porozimetrice și alura curbelor de distribuție sînt foarte asemănătoare.

Pentru analiza conductibilității electrice în gaze reactante a probelor 2a, 2b, 3 și 4 s-au obținut valorile din

tabelul IV-2. In acest tabel s-au trecut și valorile constantei vitezei de reacție a oxidării SO<sub>2</sub>.

T a b e l IV.2

2 a	T <sup>o</sup> C	440	457	479	499	520	533
	K	0,02082	0,06815	0,3410	0,5976	-	1,11590
	$\frac{\text{ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}}$	1,01703	1,11093	1,20731	1,25816	1,33905	1,39463
2 b	T <sup>o</sup> C	437	461	478	500	517	
	K	0,0123	0,057	0,269	0,516	0,855	-
	$\frac{\text{ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}}$	0,97633	1,05835	1,14768	1,21696	1,29185	1,33325
3	T <sup>o</sup> C	438	455	480	498	527	
	K	0,03406	0,07365	0,1572	0,2042	0,4492	
	$\frac{\text{ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}}$	1,51142	1,62160	1,67802	1,76457	1,81628	1,87265
4	T <sup>o</sup> C	434	455	479	501	525	
	K	0,08642	0,2244	0,4655	0,7068	1,0274	
	$\frac{\text{ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}}$	1,25600	1,34986	1,43217	1,51121	1,55212	

Analizând datele obținute în tabelul IV și fig. III.22 se poate observa că și conductibilitatea electrică variază cu modul de preparare a catalizatorilor /170/. Pe lângă acest fapt se mai observă că la proba nr. 3, deși constantele de viteză sînt mai mici decît în cazul celorlalți catalizatori, totuși conductibilitatea electrică are valori mai mari. Acest fenomen va fi explicat o dată cu discuția măsurătorilor de conductibilitate la ceilalți catalizatori.

Analiza de rezonanță electronică de spin prezintă o concordanță între numărul electronilor cu spîni neîmperecheați și activitatea catalitică. Acest lucru se poate vedea din spectrele R.E.S. prezentate în fig. III-27, numai pentru temperatura de 400<sup>o</sup>C (spectrele R.E.S. au fost ridicate pentru un domeniu mai larg de temperaturi (600<sup>o</sup>-400<sup>o</sup>C) și fig. III-3,

care reprezintă variația  $N$  în funcție de temperatură. Analizând aceste diagrame se poate observa la prima vedere următoarele:

Din diagrama spectrelor fig. III-27, semnalele sînt diferite, deși catalizatorii au analiza chimică aceeași. Astfel probele de catalizatori care au semnalul RES cel mai mare, au și activitatea catalitică cea mai mare.

Absorbția  $SO_2$  la suprafața catalizatorilor diferă după probele de catalizatori și este mai mare la catalizatorii cu activitate mai mare la temperatura de  $400^\circ C$ .

Din fig. III-31, se poate observa că la reacția de oxidare a  $SO_2$ , au loc fenomene de chemosorbție și acestea sînt mai intense la catalizatorul 4, care are și o activitate catalitică mai bună.

Pînă aici se poate desprinde ~~indeea~~ că modul de preparare a catalizatorilor influențează activitatea catalitică și aceasta poate fi pusă în evidență atât prin măsurători de activitate catalitică cît și prin măsurători de conductibilitate electrică și rezonanță electronică de spin.

În urma măsurătorilor efectuate pe probele 2-4 se poate constata că:

Introducerea vanadiului sub formă de vanadat de potasiu este dezavantajoasă, după cum rezultă din valorile mici ale constantei de viteză (proba 3). De remarcat faptul că în acest caz la prepararea probei nu se formează inițial sulfat de potasiu; acesta apare în perioada primului contact al catalizatorului cu amestecul de gaze reactante.

Proba nr. 1 are o activitate scăzută, ceea ce era de așteptat, pentru că, spre deosebire de toate celelalte probe, acest catalizator conține numai  $V_2O_5$  pe suport.

Constantele cinetice ale catalizatorilor 2a și 2b sînt apropiate și au valori sensibil mai mari decît în cazul probei 3. La aceste probe s-a utilizat  $\text{VOSO}_4$  și  $\text{KOH}$ . În cazul catalizatorului 2a,  $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$  s-a obținut după tratarea suportului cu  $\text{VOSO}_4$ , prin adăugarea ulterioară de  $\text{KOH}$ , iar în cazul catalizatorului 2b, suportul a fost tratat cu  $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ , obținut în prealabil.

Valorile cele mai mari ale constantei de viteză au fost obținute pe proba nr. 4 în compoziția căreia o parte din  $\text{K}_2\text{O}$  și  $\text{SiO}_2$  au fost introduse în masa activă sub forma de silicat de potasiu.

Pentru a vedea rolul suportului au fost preparate pe suporturi diferite un număr de 9 catalizatori așa cum s-a arătat în Cap. III, pag. 69-71.

Măsurătorile de activitate catalitică exprimate prin constanta vitezei de reacție Fig. III.6, pag. 76 arată că valorile cele mai mari sînt obținute cu proba 12 care are ca suport Kieselgur (diatonit) de la Filia-Beraolt și care a fost tratat cu acid sulfuric plus acid fosforic.

De asemenea se observă că cu proba nr. 10 (suport tratat cu acid sulfuric) se obțin constante de viteză apropiate de acelea care se obțin cu proba 8 al cărei suport nu este supus la nici un tratament chimic sau fizic. De aici rezultă că tratamentul numai cu acid sulfuric nu este eficace.

La grupul de probe 7, 9, 11, care au ca suport Kieselgur White-Anglia, tratamentul chimic nu aduce practic nici o îmbunătățire a activității catalitice (tabel III.6 și fig. III.12).

Probele 2b, 5 și 6 au fost amintite și mai înainte, dar acum sînt prezentate în comparație cu celelalte două grupuri de probe. Suportul la aceste probe este Silicagel (fig. III.5). La aceste probe se observă că tratamentul chimic este indicat

numai cu acid sulfuric și numai pentru intervalul de temperatură pînă la 480°C. Tratamentul chimic cu acid sulfuric plus acid fosforic nu aduce nici o modificare esențială în plus.

Pînă aici reese că, modul cum influențează tratamentul chimic activitatea catalitică, diferă de la suport la suport.

Este interesant faptul că în cazul catalizatorului 12 se observă o activitate ridicată într-un domeniu mai mare de temperaturi. La această probă și energia de activare are o valoare mică într-un interval mare de temperatură (440-520°C)  
Tabel III.7.

Pentru a corela cele afirmate mai sus cu celelalte determinări ne vom opri pe rînd la a interpreta rezultatele experimentale prezentate în Cap. III.

Astfel din datele obținute la analiza porizimetrică (Tabel III.8) s-a întocmit tabelul IV.3.

T a b e l IV.3

Suprafața specifică m <sup>2</sup> /g	cat.2b,5,6 sup.silicagel	cat.7,9,11 Kieselgur White	cat.8,10,12 Kieselgur Filia-Baraolt
înainte de activitate	5,2-6,5	6,4-8	8-9,8
după activitate	5,4-5,9	5,6-7,5	5,5-7,2
Volumul porilor cm <sup>3</sup> /g			
înainte de activitate	0,362-0,492	0,463-0,890	0,531-0,620
după activitate	0,3025-0,486	0,321-0,670	0,420-0,487

Din acest tabel rezultă că înainte ca probele să fi fost supuse la activitate catalitică, pot fi grupate, după suprafețele specifice, în cele trei categorii după suportul folosit. După ce probele au fost supuse la activitate catalitică, suprafețele lor specifice în general se micșorează (excepție proba 5 și 6 tabel III.8), unele mai mult, altele mai puțin.

și probele nu mai pot fi grupate în cele trei categorii. Dacă ținem seama că aceste probe toate au fost preparate în aceleași condiții și toate au fost supuse unei calcinări la  $600^{\circ}\text{C}$  timp de câteva ore, iar determinările la activitate catalitică au fost făcute de asemenea între  $440-540^{\circ}\text{C}$ , se exclude posibilitatea ca aceste modificări să fie datorate unor procese de contracție. După toate probabilitățile acestea par a se datora interacțiunii părții active, în urma procesului de cataliză cu suportul. Dacă privim tabelul IV.3 se poate observa că acest proces pare să aibă loc mai intens în cazul suportului de Kieselgur de la Filia-Beraolt și mai puțin intens în cazul suportului de Kieselgur White-Anglia. În cazul silicagelului se observă pentru probele 5 și 6 o creștere a suprafeței specifice. Aceasta ar putea avea loc în cazul unei dispersii pe suprafața catalizatorilor, a produsilor formați în urma reacției de cataliză, sau a depunerii produsilor formați în urma reacției de cataliză în golurile (rețele) suportului.

Faptul că suporturile au o structură diferită este demonstrat în mod clar prin analiza la microscopul electronic. Fig. III-9 și III-10 prezintă cele trei suporturi înainte și după calcinare, iar fig. III-15, reprezintă catalizatorii 6, 11 și 12 care sînt preparați pe suporturi ce au fost tratate cu acid sulfuric plus acid fosforic. Din privirea acestor fotografii se poate vedea următoarele:

- Silicagelul se prezintă ca o masă compactă care nu își schimbă aspectul după calcinare, deși la temperatura de cca  $700^{\circ}\text{C}$  are o pierdere în greutate de 21%. (Vezi derivatograma Fig. III-15, pag. 61.

Catalizatorul preparat cu acest suport (și prealabil



tratată cu acid sulfuric plus acid fosforic), proba 6, prezintă același aspect.

- Kieselgur White, se prezintă sub forma unei mase care are în interior o serie de goluri sub formă de sfere echidimensionale și dispuse în mod regulat. Această structură se păstrează și după calcinare, în jur de 700°C. Pierderea la calcinare este mică 1,09% (Vezi derivatograma Fig. III-11, pag.74).

Catalizatorul 11, preparat cu acest suport și tratat ca și în cazul catalizatorului 6, la microscopul electronic se prezintă ca o masă compactă, în care se mai păstrează goluri și sub formă de sfere, fig. III-15, pag. 81.

- Kieselgurul de la Filia-Beraolt, prezintă o structură tipică de diatonită fig. III-9 care se păstrează și după calcinare. Pierderile la calcinare sînt de 9,13% (Vezi derivatograma fig. III-15, pag. 81....).

Catalizatorul 12, preparat cu acest suport (tratată ca și la probele 6 și 11) este mai compact, dar își păstrează structura.

Din tabelul III-9 și Fig. III-7, 8, 17, în care se dă distribuția volumului porilor în procente rezultă că pentru fiecare suport alura (forma) curbei este specifică. Ceea ce se constată este faptul că după ce catalizatorii au fost supuși la activitate catalitică, curba de distribuție se deplasează înspre porii cu raza medie mai mică. Această deplasare se face mai mult sau mai puțin intens și este specifică fiecărui suport. Cel mai intens <sup>fenomenul</sup> se produce la catalizatorii 8, 10, 12, suport Kieselgur Filia-Beraolt, la care de altfel cea mai mare rază a porilor este de 30.000 Å pentru catalizatorii înainte de activitate și de la 10.000 Å pentru aceiași catalizatori după ce au fost supuși la activitate catalitică (inițiați).

Ca o completare a celor de mai sus, dacă analizăm röntgenogramele probelor de catalizatori (Fig. III-3 și III-14, pag. 67 și 80) se poate vedea că probele prezintă în general aceleași faze cristaline  $\alpha$  cristobalit,  $\beta$  cristobalit și  $K_2SO_4$ . Ceea ce variază este faza amorfă și aici se poate constata că faza amorfă crește o dată cu aplicarea tratamentului chimic, ea fiind în cantitate mai mare la tratarea suporturilor cu acid sulfuric plus acid fosforic.

Pe lângă faptul că faza amorfă este în cantitate mai mare, se mai observă că aceasta crește după natura suportului. Astfel faza amorfă este în cantitatea cea mai mare la probele care sînt preparate pe suport de Kieselgur de la Filia Baraolt și în cantitatea cea mai mică la probele preparate pe suport de Kieselgur White.

La probele preparate pe kieselgur de la Filia Baraolt predomină forma  $\beta$  a cristobalitului.

Din cele de mai sus se desprinde faptul că suportul probelor 8, 10, 12 (Kieselgur Filia Baraolt) este mai capabil să reacționeze cu unele elemente cu care se face activarea chimică și cu unele din cele care formează așa zisa "masă activă" (parte activă), putînd în final, cu o probabilitate mai mare decît în cazul celorlalți suporturi să formeze acizi heteropoliacizi de tipul  $2-3 K_2O \cdot V_2O_5$  sau  $2-3 K_2O \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5$  /3/.

Cele arătate pînă acum din punct de vedere structural au o influență deosebită asupra comportării probelor de catalizatori, la determinările de conductibilitate electrică.

Cu ajutorul tabelelor din Anexa III s-au trasat diagramele  $\log \sigma - \frac{1}{T}$  (Fig. III-12, 20, 21, 22, pag. 88) și energia de activare a conductibilității electrice (Tabel III-11, pag. 91).

Pentru a analiza variația conductibilității electrice

pe cele trei grupe de probe de catalizatori, în vederea corelării acestora cu constanta vitezei de reacție, a fost întocmit tabelul IV-4 în care sînt cuprinse valorile conductibilității electrice efectuate în Argon și gaze reactante.

Din tabelul IV-4 se observă că fiecare suport determină în domeniul de temperatură experimentat valori ale conductibilității electrice, cuprinse între anumite limite astfel: pentru catalizatorii preparați pe suport de silicagel, valorile sînt cuprinse între 0,5668 și 41,8800  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , pentru măsurători în argon și între 3,8485 și 70,5587  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  pentru măsurători în gaze reactante; pentru catalizatorii preparați pe suport de Kieselgur White, valorile sînt cuprinse între 3,618 și 138,800  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  pentru măsurători în argon și între 3,597 și 165,800  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  pentru măsurători în gaze reactante; pentru catalizatorii preparați pe Kieselgur de la Filia Paraolt, valorile sînt cuprinse între 0,16 și 34,26  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  pentru măsurători în argon și între 0,760 și 29,178  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  pentru măsurători făcute în gaze reactante.

Tot din tabelul IV-4 se mai observă că tratamentul chimic numai cu acid sulfuric practic nu are ca efect creșterea conductibilității electrice, mai ales aceea măsurată în gaze reactante; în schimb tratamentul chimic cu acid sulfuric plus acid fosforic are ca urmare creșterea sensibilă a conductibilității electrice .

Din valorile obținute pentru conductibilitatea electrică corelate cu cele ale constantei vitezei de reacție tabel III-6. fig. III-12 se poate vedea că în cazul catalizatorilor preparați pe suport de silicagel (2b, 5, 6) constanta de viteză nu crește nici în urma tratării suportului cu acid sulfuric plus acid fosforic. Aceeași constatare se face și pentru catalizatorii 7,9,11 (suport Kieselgur White). Pentru probele de catalizatori 8,10,12

Conductibilitatea catalizatorilor  
preparați pe suporturi diferiți

Su- port	Nr. pro- belor	Argon		Gaze reactante		Observație
		400°C	600°C	400°C	600°C	
Si- li- cagel	2 b	0,5668	15,098	4,6157	28,076	Suport silicagel netra- tat chimic
	5	0,0642	3,5566	3,8485	27,564	" tratat cu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	6	0,7548	41,8800	9,2734	70,5587	" " cu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Kie- sel- gur Whi- te	7	3,618	67,939	12,329	85,360	Suport Kieselgur netra- tat chimic
	9	4,973	117,647	3,597	111,800	" tratat cu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	11	7,890	138,800	4,973	165,800	" tratat cu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Kie- sel- gur Filia Bara- olt	8	0,220	16,820	1,070	17,858	Kieselgur Filia B, netra- tata chimic
	10	0,600	28,050	0,760	12,903	" tratat cu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	12	0,16	34,260	3,044	29,178	" " cu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

preparați pe suport de kieselgur F.B.) se constată că tratamen-  
tul cu acid sulfuric are o influență negativă asupra creșterii  
valorii constantei vitezei de reacție, în timp ce tratamentul  
chimic cu acid sulfuric plus acid fosforic are ca efect o creș-  
tere spectaculoasă a valorii constantei vitezei de reacție a  
oxidării bioxidului de sulf.

Este important de remarcat faptul că probele de catali-  
zatori care au mărimile conductibilității electrice cuprinse  
între limitele cu cele mai mici valori (probele 8,10,12) au cons-  
tantele de viteză cu valorile cele mai mari.

În continuare se observă din tabelul III-6, pag. 76 și  
tabelul IV-4, că probele de catalizatori care au conductibili-  
tatea electrică cuprinsă între limitele cu cele mai mari valori

(probele 7,9, 11) cu activitatea catalitică cea mai mică.

După cum s-a mai amintit, unii autori /129/ atribuie valorile mici pentru energia de activare a conductibilității electrice dependenței rezistenței  $R$  a stratului cu  $V_2O_5$ , de temperatură. Acest efect este cauzat probabil de rezistența de contact dintre diferitele cristale. Ca urmare a afirmației unor cercetători /132/, reacția rapidă dintre oxigenul chemosorbit și bioxidul de sulf, urmată de desorbția produsului, are ca efect o scădere a conductibilității electrice. Aceasta conduce la ideea că, cu cât chemosorbția de oxigen pe suprafața catalizatorului, este mai intensă, cu atât vor fi mai numeroși centrii de chemosorbție și în mod implicit și reacția de suprafață dintre oxigen și bioxid de sulf va fi mai intensă.

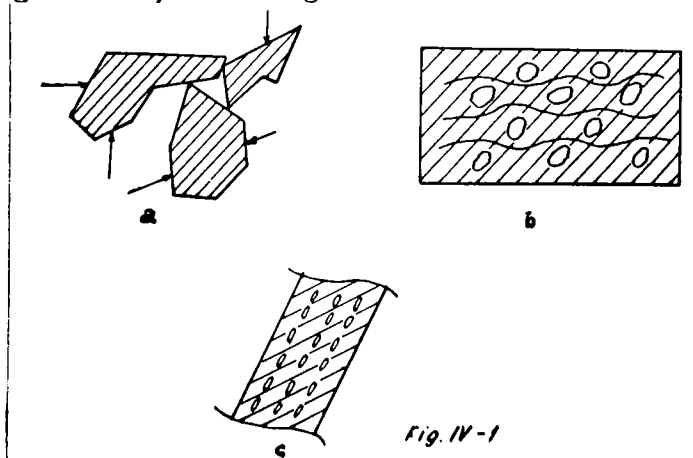
Rezistența electrică de contact dintre diferitele cristale este influențată și de natura suportului, care are rolul de dispersant a "părții active" a catalizatorului și, după cum se știe, rezistența electrică determină conductibilitatea electrică a catalizatorului.

Dacă revenim asupra structurii suporturilor, studiate la microscopul electronic (Fig. III.9a, 9b, pag. 71), la raie X și cu ajutorul porozimetrului, (Fig. III-3, 14, 16, 17, pag. 67, 80, 86) se poate vedea foarte clar că suporturile care se prezintă sub formă de agregate compacte cum este silicagelul și Kieselgur White au rezistența electrică mai mică, deci vor avea conductibilitate electrică mai mare. Spre deosebire de aceste două suporturi, suportul de kieselgur de la Filia-Beraolt are o structură mai puțin compactă, cu multe goluri, de dimensiuni mici în masa de kieselgur, ceea ce are ca rezultat o rezistență electrică mare și deci o conductibilitate electrică mică. Acest fapt este prezentat prin diagramele din fig. III-19-22, pag. 89.

Așa cum am arătat mai înainte, la catalizatorii 8,10, 12, activitatea catalitică este cea mai mare, deși conductibilitatea electrică este cea mai mică.

Din cele de mai sus am putea spune că activitatea catalitică exprimată prin constanta vitezei de reacție este în raport invers față de conductibilitatea electrică.

Dacă în mod intuitiv am prezenta silicagelul ca o masă de aglomerate, ca în fig. IV-1 a.



Într-un kieselgurul white ca în fig. IV-1b și kieselgurul F.B. (diatonită) ca în fig. IV-1c, se poate vedea că kieselgurul white fig. IV-1b are un contact volumic mai bun, astfel că masa de catalizator va avea conductibilitatea cea mai mare. Silicagelul va avea o conductibilitate medie, deși aglomerările de material sînt mari, contactul dintre ele este mai redus (Fig. IV-1a).

Spre deosebire de cele două suporturi Fig. IV-a și IV-b, kieselgurul de la Filia Boreolt, are o conductibilitate mai mică pentru că, deși volumul particulelor este mai mic, contactul între particule este mai redus.

Întrucât conductibilitatea mică a catalizatorilor activi este în legătură cu structura suportului și de aceasta poate fi legată și mobilitatea electronilor.

Așa după cum s-a arătat mai înainte, constanta vitezei de reacție a catalizatorilor preparați pe suporturi diferiți este în raport invers cu conductibilitatea electrică și această proprietate volumică depinde de structura suportului.

Dacă vom lua același suport, putem exprima interdependența între cele două caracteristici ale catalizatorului prin relația:

$$K = \frac{1}{A} \sigma \quad (IV - 1)$$

A fiind un coeficient a cărui valoare depinde de natura suportului.

Folosind valorile din tabelul IV-5 și trasând diagra

$\sigma - K$ , se obține o linie dreaptă a cărei tangentă caracterizează natura suportului. În acest fel valoarea lui A este egală cu  $\operatorname{tg} \alpha$ .

Pentru a verifica acest lucru s-au trasat diagramele

$\sigma - K$ , pentru catalizatorii preparați pe cele trei suporturi netratate chimic (probele 2b, 7 și 8) suporturile fiind: silicagel, kieselgur white, respectiv kieselgur F.B.). Diagramele sînt prezentate în fig. IV-2.

Din diagramele  $\sigma - K$  s-a calculat valoarea

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta \sigma}{\Delta K} \quad (IV-2)$$

Valorile găsite sînt următoarele:

proba de catalizator	$\operatorname{tg} \alpha = A$	Natura suportului (netratat chimic)
2 b	14,3	silicagel
7	62,0	kieselgur white
8	9,8	kieselgur F.B.

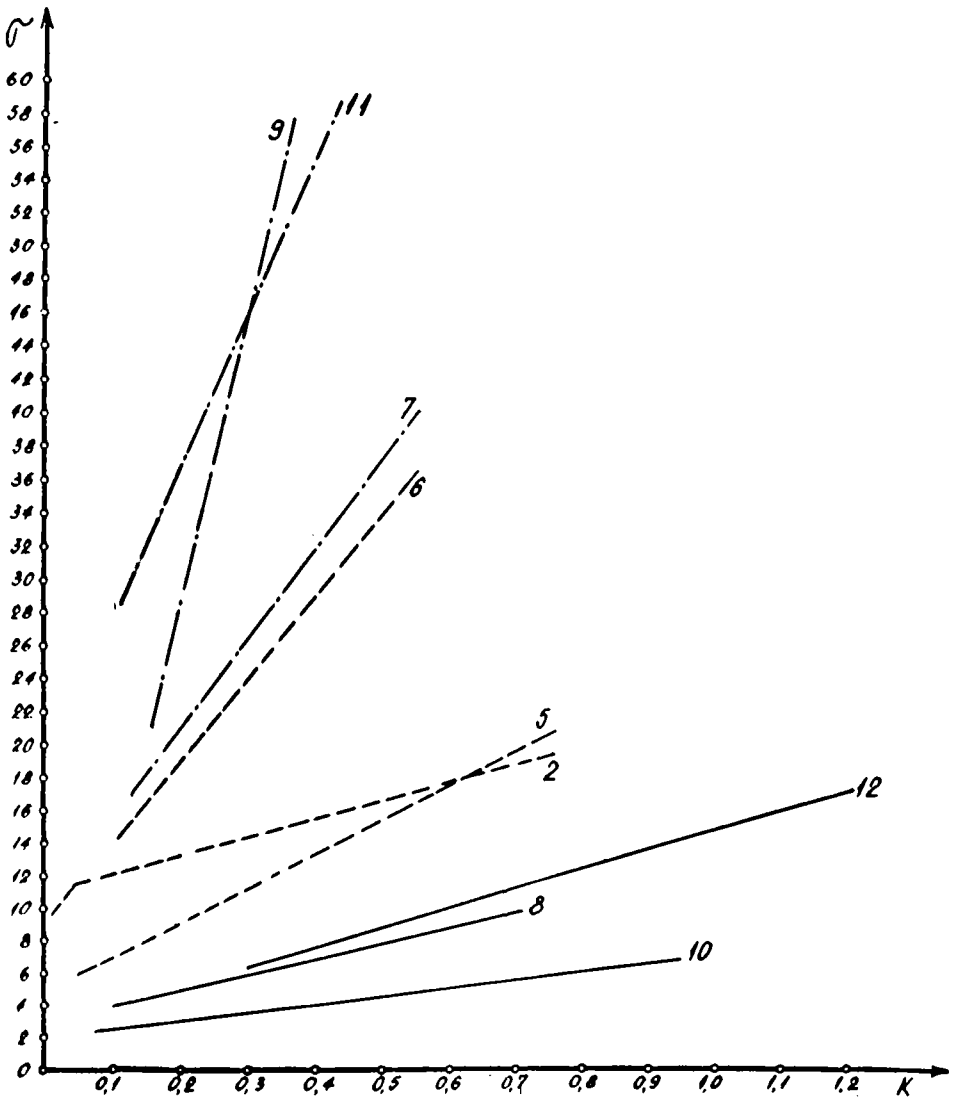


Fig. IV - 2



T a b e l IV-5

Valorile constantelor de viteză de reacție K și a conductibilității electrice ale probelor de catalizatori

2b	T °C	437	461	478	500	517	
	K	0,0123	0,057	0,269	0,516	0,855	
	G	9,4696	11,437	14,047	16,484	19,582	21,540
5	T °C	437	457	477	504	520	531
	K	0,0799	0,1533	0,278	0,45	0,45	0,6719
	G	6,8799	8,943	11,417	13,415	16,262	18,253
6	T °C	441	460	483	497	513	
	K	0,0740	0,1449	0,2495	0,3337	0,4408	
	G	18,03	24,04	28,22	33,81	40,57	46,36
7	T °C	437	457	479	500	521	
	K	0,08193	0,1314	0,2652	0,3395	0,4982	
	G	23,777	30,262	37,404	43,802	52,015	57,995
8	T °C	442	461	480	498	521	
	K	0,1049	0,2409	0,3471	49,33	0,7131	
	G	4,0515	5,1910	6,7801	8,1030	9,7713	0,456
9	T °C	437	459	484	500	517	
	K	0,06170	0,1296	0,2235	0,3238	0,4049	
	G	31,205	40,238	50,132	57,700	67,957	77,423
10	T °C	439	461	483	503	521	
	K	0,07589	0,2687	0,4392	0,7324	0,9613	
	G	2,688	3,750	4,814	5,865	7,012	7,964
11	T °C	439	460	481	498	521	
	K	0,07528	0,1533	0,2193	0,2681	0,3402	
	G	54,33	70,52	82,91	94,78	110,4	192,8
12	T °C	441	461	478	499	520	
	K	0,2956	0,4874	0,6297	0,8642	1,2028	
	G	6,749	8,892	10,773	13,338	16,006	18,674

Din cele de mai sus rezultă panta dreptei cu valori diferite pentru cele trei probe de catalizatori preparate cu suporturi diferite. Pentru a vedea modul cum se schimbă panta în cazul când suporturile sînt supuse unui tratament chimic, au fost calculate valorile  $t_g$  și în aceste cazuri. Cu valorile obținute s-a întocmit tabelul IV-6.

T a b e l IV-6

Valorile  $t_g$  pentru diferitele suporturi de catalizatori

Suport	Silicagel			Kieselgur White			Kieselgur F.B.		
	netratat chimic	tratat cu acid sulfuric	tratat cu acid sulfuric	netratat chimic	tratat cu acid sulfuric	tratat cu acid sulfuric	netratat chimic	tratat cu acid sulfuric	tratat cu acid sulfuric
Nr. probei	2b	5	6	7	9	11	8	10	12
	14,3	15,3	55	62	100	202	9,6	4,5	9,8

Din tabelul IV-6 se poate vedea următoarele:

În cazul suportului de silicagel, tratamentul chimic cu acid sulfuric modifică foarte puțin panta dreptei, dar tratamentul cu acid sulfuric și acid fosforic are ca urmare o creștere de peste trei ori și jumătate față de cel netratat chimic.

La tratamentul suportului kieselgur white cu acid sulfuric panta dreptei aproape se dublează (de la 62 crește la 100) iar la tratamentul cu acid sulfuric și acid fosforic panta dreptei ajunge la 202.

Valorile pantei dreptei, în cazul suportului de kieselgur de la Filia- Bărcolt, rămîne aproape neschimbate la tratarea suportului cu acid sulfuric plus acid fosforic (9,8 față

de 9,6), dar în cazul cînd suportul este tratat numai cu acid sulfuric, valoarea pantei scade de la 9,6 la 4,5.

Din cele de mai sus rezultă faptul că panta își modifică valorile în urma tratării chimice a suportului și mărimea acestor modificări este în funcție de natura suportului. Din relația IV-2 se poate scrie:

$$\sigma = \operatorname{tg} \alpha K$$

și în continuare se poate vedea că valoarea conductibilității electrice crește cu atît mai mult cu cît crește și  $\operatorname{tg} \alpha$ , în timp ce valoarea lui  $K$  scade și invers. Acest lucru apare în mod clar, în cazul suporturilor diferite netratate chimic. În cadrul aceluiași suport apar unele abateri de la această relație. Astfel în cazul probei de catalizator nr. 12, deși diferă foarte puțin de a probei 8 și este dublă față de proba 10, totuși la proba 12 valoarea lui  $K$  crește spectaculos.

Este evident că în cazul suporturilor de natură diferite valoarea coef  $A = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta \sigma}{\Delta K}$  poate să caracterizeze suportul și se verifică faptul că suporturile folosite la prepararea probelor de catalizatori sînt răspunzătoare de conductibilitatea mică a catalizatorilor care au constanta mare a vitezei de reacție.

Se poate trage concluzia că la probele studiate, de catalizatori, preparate pe suporturi diferite, cu cît este mai mare  $K$  cu atît este mai mică conductibilitatea electrică și invers.

Referindu-ne la același suport se constată că:

$$\sigma = A K = \operatorname{tg} \alpha K$$

iar constanta  $A$  (panta, este în funcție de natura suportului) și anume:  $A$ , are valori mai mari la constante de viteză mai mici și  $A$  este mai mic pentru  $K$  mai mare.

Măsurătorile de rezonanță electronică de spin, după cum se vede din spectrele RES, ridicate pentru toate probele de catalizatori, prezintă intensități, care corespund în mod spectaculos cu constante vitezei de reacție.

Pentru o sistematizare mai bună, vom analiza succesiv spectrele probelor 1-4 și după aceea ale probelor grupate după suporturile cu care au fost preparate.

De menționat că spectrele pe care le luăm pentru moment în discuție au fost ridicate la temperatura de 400°C.

Din figura III-27 se vede că în oxigen, probele 1-4 nu dau nici un semnal, în timp ce în gaze reactante probele 2a, 3 și 4 dau semnale și acestea cresc în intensitate în ordinea următoare 3, 2a și 4. Acest fapt este în deplină concordanță cu mărimea constantelor de viteză de reacție în prezența catalizatorilor mai sus amintiți. În bioxid de sulf probele 1-4 dau semnale a căror intensitate crește de la proba 1 la proba 4. Acest lucru se datorește faptului că intensitatea semnalului depinde de proprietățile catalitice ale probelor. Asupra acestei probleme se va reveni la discuția dependenței, valorii lui  $N$  în funcție de temperatură și de mediul gazos.

În continuare dacă vom privi spectrele din fig. III-24 ale catalizatorilor 2b, 5 și 6 vom observa următoarele:

În curent de oxigen, dă semnal numai proba 5, adică proba aș căruia suport a fost activat cu acid sulfuric. În gaze reactante dau semnal numai probele 2b și 5, 5 având o intensitate mai mare, iar în bioxid de sulf dau semnal toate probele. Cel mai mare semnal îl dă proba 5, și cel mai mic îl dă proba 6. Și în această grupă există corelație între intensitatea semnalului RES și activitatea catalitică.

Mai departe în grupa probelor de catalizatori (Fig. III-25) preparați cu suport de Kieselgur White (probele 7,9,11)

Se vede că în oxigen toate probele dau semnal RES, care crește de la proba 7 la proba 11. În curent de gaze reactante semnalele probelor 7 și 9 sînt mici față de semnalul probei 11. În curent de bioxid de sulf, intensitatea semnalului crește în ordinea: proba 9,7,11. Și în cazul acestei categorii de catalizatori (la temperatura de  $400^{\circ}$ ) se menține o corespondență între semnalul RES și activitatea catalitică a probelor de catalizatori.

În ultima grupă de probe de catalizatori, adică acelea preparate cu suport de kieselgur Filia Baraolt, din spectrele RES (Fig. III-26)<sup>88</sup> constată următoarele: toate probele dau semnal RES în curent de oxigen și în gaze reactante. În ambele cazuri semnalul crește în ordinea: proba 10, proba 8, proba 12. În bioxid de sulf la  $400^{\circ}\text{C}$  proba 10 nu dă semnal. Semnalul RES al probei 12 este mai mare decât al probei 8. Și în acest caz există o concordanță între valorile constantei vitezei de reacție și intensitatea semnalului.

Dacă vom privi în ansamblu cele trei grupe de catalizatori, vom constata că semnalele cele mai intense în gaze reactante le dă grupa de catalizatori preparați cu Kieselgur de la Filia Baraolt (8,10,12) și semnalele cele mai mici le dă grupa de catalizatori preparați cu kieselgur white (7,9,11).

Se poate remarca faptul că probele de catalizatori cu activitatea cea mai mare au și semnalul RES cel mai mare, ceea ce sugerează ideea că electronii neîmperecheați sînt implicați și în procesul de cataliză. Ceea ce este mai interesant este felul cum variază numărul de electroni cu spini neîmperecheați a probelor de catalizatori, într-un domeniu mai larg de temperatură și în prezența gazelor reactante.

Din fig. III-31 se vede că la proba nr. 1, probă inactivă catalitică, concentrația electronilor neîmperecheați nu

depinde de temperatură. La temperatura camerei N (numărul de electroni cu spini neîmperecheați) are valoarea cea mai mare pentru proba 4, iar în prezența gazelor reactante N scade o dată cu creșterea temperaturii, dar valorile lui sînt în tot acest domeniu de temperatură, mai mari decît la probele 2a și 4. Același lucru se poate spune și despre variația lui N în prezența bioxidului de sulf.

În cazul probelor 2b, 5, 6 preparate cu suport de silicagel se constată că la temperatura camerei în curent de oxigen, catalizatorul 6 nu dă semnal, iar catalizatorul 2b are valoarea lui N mai mare decît a probei nr. 5. (valorile se văd în diagramele fig. III-28.) În curent de bioxid de sulf la proba 5, variația lui N este destul de interesantă, marcînd la  $460^{\circ}$  un pic, care poate fi urmare a unei modificări de fază a complexului catalitic. În același mediu gazos catalizatorul 2b, marchează o valoare descrescătoare, avînd un minim la temperatura de  $440^{\circ}\text{C}$ .

Este interesant că în gaze reactante catalizatorul nr. 5 dă semnal pînă la  $500^{\circ}\text{C}$ , iar valoarea lui N marchează o scădere treptată. Tot în gaze reactante proba 2b, de la circa  $430^{\circ}\text{C}$  pînă la  $480^{\circ}\text{C}$  valorile lui N se situează pe un platou. Peste  $500^{\circ}\text{C}$  nu mai dă semnal RES. În toate cazurile N are valori mici (sub  $2 \cdot 10^{16}$  spini neîmperecheați). Probele de catalizatori 7, 9, 11 (preparați cu suport de kieselgur white) prezintă o serie de diagrame interesante pentru variația lui N, în mediile gazoase, în care s-au făcut determinările astfel:

În prezența oxigenului valoarea lui N, în domeniul cercetat variază foarte puțin și se menține la toate probele sub  $0,8 \cdot 10^{16}$  electroni cu spini neîmperecheați. În gaze reactante valorile sînt de asemeni mici, fără variații spectaculoase.

Proba nr. 11, are o valoare mai mare pentru N, dar din punct de vedere practic nu prezintă interes.

Sub acțiunea bioxidului de sulf cei trei catalizatori (7,9,11, adică, cu suport netratat chimic, cu suport tratat cu  $H_2SO_4$  și respectiv cu suport tratat cu  $H_2SO_4$  plus  $H_3PO_4$ ) se comportă în mod diferit și din diagrame se vede că  $SO_2$  are o acțiune mai redusătoare asupra probei 7 (care nu a fost tratată chimic), ionii de  $(V=O)^{2+}$  fiind răspunzători de valorile mai mari ale lui N (fig. III-29).

La temperatura camerei valorile lui N, pentru toți cei trei catalizatori este relativ mică.

Seria de probe preparate cu suport de Filia Beraolt (catalizatorii 8,10 și 12) la temperatura camerei au pentru N valerile cele mai mari (fig. III-30).

În curent de oxigen se observă în toate cazurile o scădere a lui N.

La catalizatorul 8 și 10 la temperatura de cca  $480^{\circ}C$  variația lui N prezintă un pic.

În gaze reactante, la catalizatorul 10, valorile lui N sînt mai mici decît acelea obținute în prezența oxigenului, iar la catalizatorii 8 și 12, pînă la temperatura de  $520^{\circ}C$ . Valorile lui N sînt mai mari decît cele obținute în prezența oxigenului. Și în acest caz se observă cîte un pic la temperatura de  $480^{\circ}C$  la catalizatorul 8 și la  $500^{\circ}C$  la catalizatorul 12.

În curent de  $SO_2$  proba 10 nu dă semnal, în timp ce probele 8 și 12 se comportă diferit. La proba 8, valorile lui N sînt mai mari decît valorile obținute în curent de oxigen și în curent de gaze reactante. La catalizatorul 12, tot în curent de  $SO_2$ , N are valori mai mici atît față de valorile obținute în gaze reactante cît și față de acelea obținute în oxigen. Tot la catalizatorul 12 mai este ceva demn de remarcat și anume:

cu curent de gaze reactante, de la  $400^{\circ}\text{C}$  la cca  $470^{\circ}\text{C}$  valorile lui N se așează pe un palier. Acest fapt coincide și cu activitatea sa catalitică aproape constantă în acest interval de temperatură.

Din diagramele analizate se observă că procesele de chemosorbția<sup>a</sup> gazelor reactante pe probele de catalizatori au loc în mod diferit. Micșorarea numărului de electroni cu spini neîmperecheați în prezența oxigenului se datorește chemosorbției sale pe suprafața catalizatorului. În cazul când catalizatorul are de la început o valoare mică a lui N, în prezența oxigenului, catalizatorul va da un semnal slab sau deloc, așa cum este în cazul catalizatorilor 7, 9, 11 și chiar 8.

În prezența  $\text{SO}_2$ , nu toți catalizatorii dau semnele (mai ales la acele probe la care suportul a fost tratat cu acid sulfuric) ca de exemplu probele 6 și 10.

Intensitatea semnalului în prezența  $\text{SO}_2$  depinde în mare măsură de aptitudinea catalizatorului de a fi mai mult sau mai puțin redus de către  $\text{SO}_2$ . În acest caz o cantitate mare de vanadiu pentovalent ( $\text{V}=\text{O}$ )<sup>3+</sup> va trece în vanadiu tetravalent ( $\text{V}=\text{O}$ )<sup>2+</sup>, ca exemplu catalizatorul 7 (fig. III-29).

Aceste comportări diferite ale catalizatorilor sînt urmarea interacțiunii diferite a suporturilor cu așa zisa "masă activă" (parte activă) formată din  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  și  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Din cele de mai sus rezultă că ătarea ionilor de vanadiu dispersați pe suport sînt răspunzători de intensitatea fenomenelor de rezonanță. Acest lucru a fost analizat și de alți cercetători /166/.

Astfel a fost observat spectru R&S datorat ionului  $\text{V}^{2+}$ . Ioni de vanadiu (IV) se pare că nu sînt în stare izolată ci sînt stabilizați ca ( $\text{V}=\text{O}$ )<sup>2+</sup> în strat subțire în micro crista-



lul de  $V_2O_5$  pe  $\gamma$   $Al_2O_3$  /166/. În cazul  $V_2O_5$  dispersat pe  $SiO_2$  starea vanadiului (IV) nu este clară, neputînd fi observat nici un semnal. Starea ionilor  $(V=O)^{2+}$  în  $V_2O_5$  este dedusă indirect din modificarea semnalului RES cu adsorbție de gaze (sau reducere). Cînd un gaz donator de electroni, astfel ca  $SO_2$ , chiar în cazul cînd proba de  $V_2O_5$  este pe suport de  $SiO_2$  este absorbit, apare un semnal slab cu structură hiperfină identificat ca fiind dat de  $(V=O)^{2+}$ . Creșterea intensității acestui semnal indică o creștere a numărului ionilor  $(V=O)^{2+}$ . Oricum, pare ca sigur că, gazele donoare de electroni sînt adsorbite pe ionii  $(V=O)^{3+}$  legați pe suprafața cristalului de  $V_2O_5$  și că un electron este transferat din gazul adsorbit pe un centru (loc) de adsorbție. Aceasta conduce la formarea ionilor  $(V=O)^{2+}$ . Pe de altă parte, intensitatea semnalului devine slab prin adsorbția oxigenului. Oxigenul fiind un gaz acceptor. Aceasta arată că oxigenul este adsorbit pe  $(V=O)^{2+}$  și că acest centru de adsorbție este convertit prin transfer de electroni în  $(V=O)^{3+}$ .

Din rezultatele măsurătorilor RES se poate trage concluzia că pe  $(V=O)^{3+}$  se adsorb gazele donoare de electroni cum este și  $SO_2$ , iar  $(V=O)^{2+}$  reprezintă centru de adsorbție pentru gazele acceptoare de electroni cum este  $O_2$  /167/.

Este acceptat și faptul că activitatea de oxidare a catalizatorului de  $V_2O_5$  are un mecanism de oxidare-reducere în care oxigenul din rețea este scos de gaz și catalizatorul este reoxidat de oxigen. Autorii /168/ prezintă ipoteza că numărul legăturilor  $(V=O)$  este un factor important în activitatea oxidării catalitice.

Hirose și colaboratorii /169/ au studiat schimbul izotopic între  $CO_2$  conținînd  $O^{18}$  și  $V_2O_5$  și arată că acest schimb de oxigen se produce printr-o legătură de suprafață (superficială)  $(V=O)$ , a  $V_2O_5$ .

Din cele arătate mai sus, adică, din măsurătorile RES efectuate în laboratorul de corp solidel Facultății de fizică din Cluj și din lucrările citate, se poate face o idee destul de clară asupra mecanismului de reacție a oxidării bioxidului de sulf, în prezența catalizatorilor pe bază de pentoxid de vanadiu,

Pentru a reprezenta mecanismul de reacție, trebuie să ținem seama de două cazuri și anume:

- primul caz, atunci când suportul catalizatorului nu a fost tratat cu acid fosforic și

- cazul al doilea, când suportul catalizatorului a fost tratat și cu acid fosforic.

Cel de al doilea caz este interesant de prezentat, deoarece unii autori /3/ arată faptul că acidul fosforic stabilizează catalizatorii de vanadiu, utilizați la oxidarea bioxidului de sulf, probabil prân formarea unor heteropoliacizi, problema, după părerea noastră fiind puțin aprofundată. După prezentarea mecanismului de reacție în primul caz, se va încerca să se elucideze într-o oarecare măsură, felul în care ionii de fosfor "stabilizează" activitatea catalizatorilor de vanadiu.

Să considerăm că ambele gaze sînt chemosorbite pe suprafața catalizatorului. Pentru ca reprezentarea să fie mai sugestivă, se dă fig. IV-3.

Din fig. IV-3 mecanismul de reacție este următorul: Vanadiul (IV)  $(V=O)^{2+}$ , va ceda un electron și va trece în vanadiu (V),  $(V=O)^{3+}$ . Bioxidul de sulf, fiind un gaz donor, va ceda un electron ionului  $(V=O)^{3+}$  și, el se va fi chemosorbit pe suprafața catalizatorului. Oxigenul chemosorbit pe suprafața catalizatorului acceptă doi electroni, cedați de  $2(V=O)^{2+}$ . Cele două gaze reactante chemosorbite pe suprafața

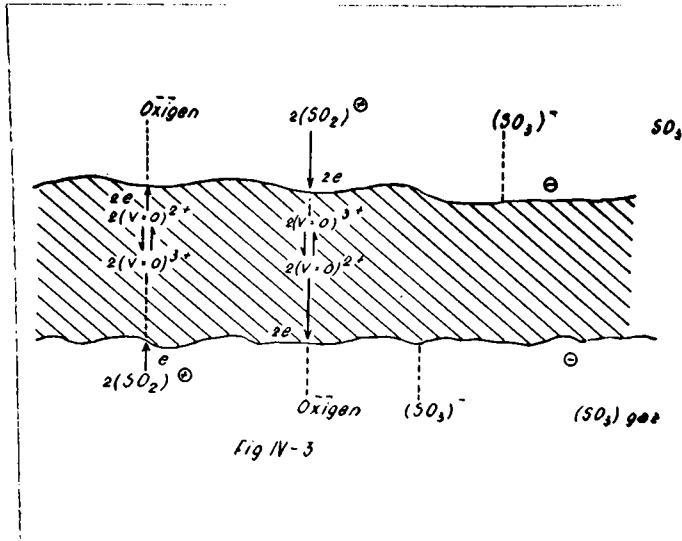
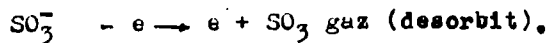
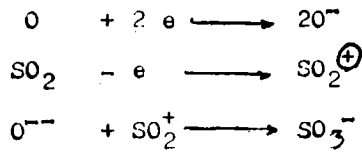


Fig IV-3

Fig. IV-3

catalizatorului, vor reacționa între ele, formînd molecule de  $SO_3$ , legată de suprafața catalizatorului. Molecula de  $SO_3$  pierde un electron și se desorbe sub formă de gaz. Sub forma de reacții, cele de mai sus se scriu astfel:



Nu se exclude nici posibilitatea ca oxigenul chemorbit să reacționeze cu  $SO_2$  din amestecul de gaze reactante, sau invers.

Mecanismul de reacție în cazul prezenței fosforului în masa catalitică (cazul al doilea) se poate prezenta ca în fig. IV-4.

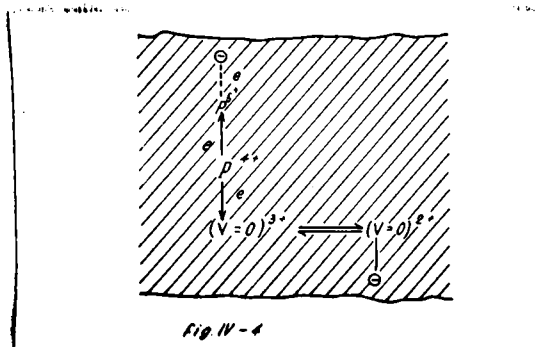


Fig. IV- 4

După cum se vede din fig. IV-3, pentru activarea oxigenului este necesar un număr dublu de ioni  $(V=O)^{2+}$ , față de ionii de  $(V=O)^{3+}$ , necesar activării bioxidului de sulf.

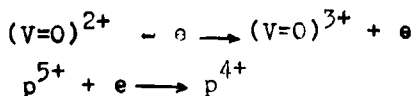
Pentru ca viteza reacției de oxidare a bioxidului de sulf să fie cât mai mare și în același timp cât mai reproducibilă, trebuie să se stabilească un echilibru între ioni de  $(V=O)^{2+}$  și  $(V=O)^{3+}$ . Acest echilibru este stabilit de prezența fosforului. Fosforul (IV) este capabil să cedeze electroni, asemănător semiconductorilor de tip n. După fig. IV-4 electronii sînt transferați ionilor  $(V=O)^{3+}$  care trec în ioni  $(V=O)^{2+}$ , iar aceștia la rîndul lor cedează (donează) un electron pe suprafața catalizatorului.

Mecanismele de reacție prezentate mai sus sînt verificate de măsurătorile RES. Urmărind absorbția gazelor reactante se poate vedea că intensitatea semnalului scade odată cu creșterea temperaturii. Această scădere este mai pronunțată decît ar fi de așteptat considerînd că sistemul se comportă ca un sistem paramagnetic. Prin urmare scăderea semnalului are loc și pe seama fenomenelor de chemosorbție. Pe lângă alte fenomene, scăderea semnalului este atribuită și fenomenelor de chemosorbție. Astfel în prezența oxigenului în domeniul

temperaturilor de  $4560^{\circ}\text{C}$  semnalul RES variază într-o mică măsură menținându-se în general la o valoare de aproape 5 ori mai mică decât a fost măsurat la temperatura camerei (exemplu proba 8, fig. III-30).

Chemosorbția bioxidului de sulf, ar trebui să aibă ca rezultat o mărire a semnalului RES, datorită acțiunii sale reducătoare. Acest lucru nu se observă și se poate atribui pe de o parte fenomenelor de localizare a unora dintre electro-ni, iar pe de altă parte se atribuie reacției de descompunere a trioxidului de sulf format (în lipsa oxigenului), probabil pe seama oxigenului din rețeaua pentoxidului de vanadiu. Astfel,  $\text{SO}_3$  format se descompune în  $\text{SO}_2$  și  $1/2 \text{O}_2$ . Oxigenul format captează electronii donați de  $(V=O)^{2+}$ .

În prezența fosforului (proba 12, fig. III-30) se observă o scădere mai intensă a semnalului RES, scădere care este mai mare chiar și în cazul chemosorbției oxigenului. Acest lucru se explică prin prezența în masa catalitică și a fosforului pentavalent, care poate accepta electronul cedat de  $(V=O)^{2+}$ .



Nu trebuie trecută cu vederea creșterea spectaculoasă a purtătorilor de sarcină ( $N$  = numărul de electroni cu spini neîmperecheați) a probei de catalizator nr. 12. Din fig. III-28, 29, 30 se vede că tratamentul chimic cu acid sulfuric plus acid fosforic a fost cel mai eficace în cazul probei 12. La această probă, spre deosebire de celelalte, pe lângă fenomenul chemosorbției  $\text{SO}_2$ , descris mai înainte, se mai observă următoarele lucruri interesante și anume:

- proba are cea mai mare valoare a lui  $N$ , determinat în gaze reactante, în domeniul de temperaturi cuprinse între  $400-500^{\circ}\text{C}$ .

- între 400-470°C, valorile lui N se așează pe un palier, Fig. III-30, ceea ce corespunde cu activitatea sa catalitică, exprimată în grad de conversie este cuprinsă între -98 - -98,7%.

- la 475-480°C, valorile lui N marchează un minim. Aceasta corespunde cu afirmația unor cercetători /24/ că în jurul acestei temperaturi au loc modificări de fază a sistemului  $K_2O \cdot 5H_2O \cdot SO_3$ .

Aceste proprietăți ale probei nr. 12 de catalizator nu se întîlnesc la celelalte grupe de probe de catalizatori. Ele se datoresc în mod deosebit suportului folosit. După cum se știe centrul paramagnetic N sînt localizați și catalizarea are loc și pe acești centri.

Semnalul RES se datorează centrilor paramagnetici, legați, cptați, pe suprafața catalizatorilor și care au mobilitate mică. Radicalul legat cu  $S = 7/2$  în cazul vanadiului nu este, sau este slab cuplat magnetic și nu execută o mișcare orbitală bine determinată. Valoarea factorului g este apropiată de valoarea lui g, a electronului liber 2,0036.

Revenind la structura suporturilor, catalizatorii preparați pe suport de kieselgur F.B., aceștia pot în cea mai mare măsură să localizeze centrul paramagnetic.

Din cele de mai sus, măsurători și interpretări, rezultă în mod evident, de ce, activitatea catalitică este direct proporțională cu numărul de centrul paramagnetic (electroni cu spini neîmperecheați).

## C A P I T O L U L V

### C O N C L U Z I I

1. Suportul are rol de dispersant al substanței active, dar felul în care "masă activă" este dispersată depinde de natura suportului.

De natura suportului depind proprietățile catalizatorului ca: proprietăți porozimetrice, electrice, magnetice și cea mai importantă, activitatea catalitică.

Suportul prin structura sa, determină numărul centrilor activi, răspunzători de intensitatea reacțiilor catalitice care au loc la suprafața catalizatorilor. Acești centri activi pot fi centrii paramagnetici legați pe suprafața catalizatorului.

2. Efectul activării chimice a suporturilor, depinde de natura lor.

Așa după cum s-a arătat în Cap. IV, tratamentul chimic a avut un efect pozitiv asupra activității catalitice a catalizatorilor, numai în cazul suportului de kieselgur (diatomit) de la Filia Bereaolt (jud. Harghita).

Acelas tratament chimic nu a avut practic nici o influență asupra suporturilor de silicagel, fabricat la ICECHIM - București, și de kieselgur white din Anglia.

În urma tratării chimice a suportului de kieselgur de la Filia-Bereaolt cu acid sulfuric și acid fosforic, fosforul, pe de o parte probabil, a difuzat în rețeaua bioxidului de siliciu al diatomitei și pe de altă parte împreună cu bioxidul de siliciu și pentoxidul de vanadiu, a format hetero-

poliacizi de tipul  $2-3 K_2O \cdot V_2O_5$  sau  $2-3 K_2O \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5$  /3/, în care fosforul poate să se găsească și în starea de valență IV ( $p4+$ ), care poate ceda electroni. Acest lucru este demonstrat prin măsurătorile de rezonanță electronică de spin. Fosforul poate stabili un echilibru între numărul de ioni tetra și pentavalenți ai vanadiului, care după cum s-a arătat la descrierea mecanismului de reacție (Cap. IV) sînt centrii de chemosorbție pentru oxigen, respectiv pentru bioxidul de sulf. Pe lângă faptele de mai sus, care pledează în favoarea necesității prezenței ionilor de fosfor în compoziția unui catalizator cu activitate bună, în mod practic, aceasta s-a demonstrat și prin activitatea catalitică a unor probe de catalizatori, preparați cu acelaș suport și în aceleași condiții, dar fără  $H_3PO_4$ . Activitatea catalitică a acestor catalizatori este mult mai mică (catalizatorii 8 și 10).

Se poate conchide că acțiunea de stabilizare a fosforului este determinată și de natura suportului.

Unii autori /3/ susțin că folosirea compuşilor de fosfor este indicată numai în domeniul temperaturilor joase. Acest lucru îl justifică prin faptul că aproape de temperatura de echilibru cu catalizatorii cu fosfor, se obțin conversiile cele mai mari ale bioxidului de sulf, în timp ce la temperaturi relativ mai mari, conversiile sînt mai mici.

Conversiile mai mici sînt, în mod firesc, datorate deplasării echilibrului reacției la temperaturi mai mari, de la stînga la dreapta. Cu toate acestea, chiar cînd catalizatorii sînt exploatați la temperaturi mai ridicate, rolul fosforului nu încetează și conferă catalizatorilor stabilitate și activitatea lor catalitică este reproductibilă.

3. Mărimea razei porilor a catalizatorilor, depinde de natura suporturilor. În condițiile experimentării s-a dove-



dit că probele cele mai eficace de catalizatori au razele porilor în jur de 30.000 Å înainte de activitate și de circa 10.000 Å după activitate.

4. Intre activitatea catalitică a probelor de catalizatori preparați pe suporturi diferiți și conductibilitatea lor electrică există un raport invers.

Dacă, însă, se ia în considerare același suport, interdependența între cele două caracteristici ale catalizatorilor se exprimă prin relația

$$K = \frac{1}{A} \sigma$$

$K$  = constanta vitezei de reacție

$\sigma$  = conductibilitatea electrică

$A$  = coeficient care depinde de natura suportului și exprimă proprietățile volumice ale catalizatorului.

Din relația :

$$\sigma = AK$$

se deduce faptul următor:

Cu cât valoarea lui  $A$  va fi mai mare cu atât activitatea catalitică a catalizatorului va fi mai mică și conductibilitatea electrică mai mare și cu cât  $A$  va fi mai mic, activitatea catalitică va fi mai mare și conductibilitatea electrică va fi mai mică.

5. Există un raport direct între numărul de electroni cu spini neîmperecheați și activitatea catalitică a probelor de catalizatori. Si în acest caz valorile lui  $N$  depind de natura suportului.

6. Ca urmare a măsurătorilor de rezonanță electronică de spin s-a putut intui mecanismul de reacție a oxidării bioxidului de sulf și să se elucideze modul în care fosforul stabilizează activitatea catalitică a catalizatorilor în reacția de oxidare a  $SO_2$ .

7. Structura suporturilor se păstrează și după ce acestea au fost impregnate cu așa zisa "masă activă". Acest lucru este confirmat de analizele porozimetrice și de analizele la microscopul electronic. Același lucru se constată și după ce catalizatorii au fost supuși la activitate catalitică. Cele de mai sus, mai arată că rezistența termică a probelor este bună.

8. S-a demonstrat că starea inițială a substanțelor care formează așa zisa masă activă are un rol important în ceea ce privește activitatea catalizatorilor. Acest lucru rezultă în mod evident din valorile constantei de viteză a reacției pentru probele de catalizatori 2a, 2b, 3 și 4.

9. Analizele porozimetrice pot caracteriza suporturile și catalizatorii așa după cum s-a arătat în Cap. IV.

10. Măsurătorile de conductibilitate electrică, făcute cu grijă, pot constitui un mijloc de caracterizare a catalizatorilor și un mijloc de control al fabricației.

11. Măsurătorile de rezonanță electronică de spin, efectuate în condițiile prezentate în Cap. III se pretează în mod excelent la testarea catalizatorilor pe bază de pentoxid de vanadiu, folosiți la oxidarea anhidridei sulfuroase.

12. Stabilitatea termică a catalizatorilor pe bază de pentoxid de vanadiu pe suport, promotați cu oxizi ai metalelor alcaline, în cazul nostru, depinde nu numai de prezența sau lipsa unei cantități de  $Al_2O_3$  ci și de raportul dintre  $K_2O/V_2O_5$ .

În lucrările efectuate în laborator raportul prea mare de  $K_2O$ , a favorizat formarea unei pelicule sticloase pe suprafața granulelor catalizatorului, având ca efect reducerea considerabilă a activității catalitice.

13. Proba de catalizator nr. 12, a fost reprodusă la scară industrială la Combinatul chimic Craiova /171/.

Inițial acest catalizator a fost fabricat la scară pilot și verificat într-o sobă de contact de tip tubular. Performențele acestui catalizator sînt comparabile cu ale catalizatorilor din import (R.F.G., Japonia etc.). Rezultatele obținute după trei ani de funcționare fac obiectul lucrării /172/.

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

1. Pavel Jiru, V. Iare: Congr. Catalyse 2<sup>ème</sup> Paris, 1960.
2. In.C.Nichitin, M.A.K.: Jurnal Fiz. Him. 36, 533-9 (1960)
3. P. Jiru, Kubica: Chem. Průmysl. 12(5) 232-6, 1962.
4. A.P.Djisiak, G.K. Borekov g.a.: Kinetika i kataliz, 2(5) 727-73, 1961.
5. B.I. Socolov, K.P.U. Kumna, Khim i Khim Tehnol, 7 (2) 252-6, 1964.
6. A.B.V. Kiselev, In.C.Nikitin, Kin. i Kataliz 4 (4) 648-51, 1963.
7. Bolhm, H.P.: Angewandte chemie, 78, 12, pp 617-628, 1966.
8. Ginster, B.S.H., Huttig, W. gi Lichtenberg, G.Z. Annorg. allg. Chem. 293, 33, 204 (1957).
9. I.G. Krasimnikov, N.F.Kiselev, g.a.: J. Fiz. Him. 31, (7), 1448-1454, 1957.
10. W. Kuczynski gi I. Rosochowicz, Rezniki Chemii 33, 479-92, 1959.
11. A.V. Bondarenko, V.F. Kiselev, K.T. Krascilnikov, Kin. i kataliz 2, 590-8.
12. Ducheme gi M.Le Poye, Congres de cataliză II, vol.II, 140, 2671, Paris, 1960.
13. V. Satava, collection Czechoslow Commun 24, 3297-3304, (1959).
14. A. Kreuse Z. phusik Chem. Leipzig, 219, 191-3 (1962)
15. Dzisisk, A.P., Borekov, G.K., Kosotkina, P.A., Kin. i Kat. 3, 81-90, 1962.
16. Margelis, Kiselef, Dokl. An. S.S.S.R., 130, 1071, 1960.
17. Pogovskii, Borekov, Kin. i kat., 1, 566, 1960.
18. Pogovskii, Borekov, Sb. Probl. Kin. i Kataliza 10, Izd. b. A. S.S.S.R., 14, 1960, str.67.
19. W.A. Weyl, Research, 3, 230, 1950.
20. W.A. Weyl, A new approach in the chemistry of the solide state and its applications to problems in the field

of silicates industrie, Pensilvania, 1958.

21. Emmet, P.H., Catalysis vol. 7 pp. 326-328.
22. A.V. Bondarenko, Dokl. An C.C.C.R., 126, 573, 1959.
23. Boreskov, G.K. și colab.: J. uspehi Himn. 13, 329, 1940,  
S.S.S.R.
24. G.K. Boreskov, V.U. Illarionov, P.F. Ozerov și E.V. Kildiseva  
J.Ob. H. 24, 23-29, 1954.
25. V.P. Levedev, Vesnic Moscovskovo Universitete Ser.II Khim.  
20 (1) 5-8. 1965.
26. E.V. Gerdivit- Geidovici și G.K. Boreskov J.F.H. 30, 1801-6,  
1956.
27. Topsøe, H, Nielsen, A. Trans. Danisch Akad. Tech. Sci 1, 3,  
18, 1948.
28. Eischens, R.P. și Pliskin, W.A., "Advances in catalysis"  
vol. X, 1958.
29. V.A. Reiter, K.A. Stukakovskais, I.S. Volikevskais, Ukrain  
Khimii Jurnal, 24, 37-45, 1958.
30. A.A. Tolstoniamova, V.A. Kaumab, A.A. Valjdin, J.F.Ch. 38, 6,  
1622, 1964.
31. E.L. Kricievskais J.F.H., 14, 161 (1940).
32. S.K. Boreskov, V.P. Pligunov, J.F.H. 13, 329 (1940)
33. G.K. Boreskov, E.E. Ruderman J.F.H., 14, 161 (1940).
34. G.K. Boreskov, Kataliz v proizvodetve sernoi kisloti  
pp. 193-200 (1954) Mskva.
35. B. Neuman, Z. Electrôchem, 41, 589 (1935).
36. B. Neuman, Sontag Z. Electrochem, 41, 368 (1935)
37. Siegert, Beiheite angew. Chem. 26 (1937)
38. Canneri, de Pava Ann. chim. appl. 26, 560 (1936)
39. Kijoura, J. Soc. Chem. Ind. Japon 42, 274, 377 (1939)
40. Frazer, Kirkpetrich, J. Am. Chem. Soc. 62, 1659 (1940)
41. G.K. Boreskov, J.F.H. 19, 535 (1945)
42. P. Jiru, D. Tonkova, V. Zora, J. Vankova Zeit. anorg.u.  
allg. Chemie, 303, 121, 1960.
43. G.K. Boreskov, B.B. Illarionov ș.a. J.obscii H. 24, 23, 1954.

44. G.A. Tondy, J. Appl. Chem. 6, 68, 1956.
45. H. Topsøe gi A. Nielson, Trons Danish Acad. Tech. Sci 1,3, 18, 1948.
46. P.H. Colclerbank J. Appl. Chem. 2, 482, 1952.
47. T.J. Kavaguchi, J. Chem. Soc. Japon, Pure Chem. Sect. 75, 835, 1954.
48. Dawden, J. Chem. Soc. p. 242, 1950.
49. S.P. Jdanov gi A.V. Kiselev, J.F. Himn 31, (10) 2213-22(1957).
50. L. Miller, Kolloid Zs 131, 154, 1953; 142, 117, 1955.
51. W. Stober, Kolloid Zs. 145, 17, 1956.
52. R.K. Her, The Colloid Chemistry of silica and silicates N.Y. 1955.
53. A.A. Iskiria gi A.V. Kiselev D.A.N. 115, 2414. 1957.
54. K.S. Sing, I.D. Madaley, Journ Appl. Chem. 3, 549, 1953.
55. V.A. Deiciko gi V.N. Krasnopolskaia, Journ. Fiz. Himii 26, 1841, 1952.
56. A.V. Kicereva, K.G. Krasilnikov gi D.I. Soboleva, D.A.N., 94, 85, 1954.
57. M.M. Egorov, K.G. Krasilnikov gi E.A. Sifsoev D.A.N. 108, 103, 1958.
58. G.I. Alexandrova, V.F. Kiselev, K.G. Krasilnicov, V.V. Murina, gi E.A. Sifsoev, D.A.N. 108, 283, 1956.
59. D.A. Dowden, N. Mackenzie, R.M.W. "Advances in catalysis" vol.IX, N.Y. 1957.
60. J.H. de Boer "Advances in Catalysis" vol. VIII pp. 17, 1956. N.Y.
61. K. Hauffe, "idem", vol. VII, pp. 213-235 N.Y. 1955.
62. S.R. Marrison, idem, pp. 259-300.
63. R. Suhvman, idem. vol. VII, 303-350.
64. P.J. Fenshman, Quart Revs. (London) II No. 3, 227, 1957.
65. Th. Wolkenstein "Advances in catalysis" vol. IX. pp.807-813 N.Y. 1957.
66. G.L. Simard, J.F. Steger, R.J. Arnolt gi L.A. Stegel, Ind. Eng. Chem. 47, 1424, 1955.

65. J.K. Dixon, J.E. Longfellow, "Advances in catalysis" vol.VII, pp. 347-361, N.Y., 1960.
68. Alf. Krausse: Roczniki chem. 36 (4) 717-719, 1962.
69. W. Kuczynski, I. Rosachowicz, Roczniki chem., 33, 479, 1959.
70. A. Krausse, Roczniki chem., 34, 1513, 1960.
71. A. Krausse, Bull. Acad. Polon. ser. sci chim., 8, 273, 1960.
72. G.K. Boreškov, V.P. Podgunov, J.P. Himi 13, 329, 1940
73. O.I. Kuppe, J. Am. Chem. Soc., 69, 998 (1947).
74. V.B. Aleskovski, Inst. de Studii Rom-Sov., Probleme de cinetică chimică 933-964, 1955.
75. Balandin A.A.: Multipletuina teoria kataliza, vol.I, II/Izd. M.G.U. 1963-64.
76. G.K. Boreškov, Kataliz v. proizvodstoe sernoi Kisloti cap. VI pp. 209-231, Moskva, 1964.
77. Olson, Schuler, Smith, Chemical Engineering Progress 46, 614, 1950.
78. A.S. Frank-Komenetkii Izd. An. SSSR, pp. 296, 1947.
79. A.A. Ivanov, G.K. Boreškov și V.S. Boreškov, al IV-lea Congres de cataliză, pp. 383-398, Moscova, 1968.
80. G.K. Boreškov, R.A. Bujanov, A.A. Ivanov, Kinetikai Kataliz 8, 159, 1957.
81. A.A. Ivanov, G.K. Boreškov, R.A. Bujanov, G.P. Polyskovn, L.P. Davidova, L.D. Kochkina, Kin. i. kat. 9, 560, 1968.
82. L.B. Rothfeld, A.I. Chemical Journal, 9, 19, 1963.
83. D.S. Scott, K. E Cox, Canad. J. Chem. Eng. 3, 20 (1960)
84. G.K. Boreškov, M.G. Slinko, V.S. Boreškov, Khim prom. 3, 173, 1968.
85. V. Iancu și P. Fitori, Rev. de chimie 22, 3, 1971, p. 157-158
86. Kaliko, M.A. și colab. în Journ. Fiz. Him. nr. 33, 1959, p. 922.
87. Joffe, A.I., Pisman L.M., Cataliza heterogenă în ingineria chimică Moscova, 1965.
88. Nikitin S., în: Journ. Fiz. Him. nr. 36, 1962, p. 533
89. Kiselev A.V. în: Kimitika i kataliz nr. 4 (4), 1963, p. 648

- Bereskov, G.K., in: Kataliz v proizvodstve sernoi kisloti, Goskizdat, Moskva, 1954, Cap.I și Cap.IV.
91. Jiru P. Cosig. Catal. II enee, Paris, 1960.
92. Boreskov, G.K., in: Journ. obsicii himii nr. 24, 1954, p.19-21, 145-150.
93. Ciobanu T., Cinetica de oxidare a SO<sub>2</sub>. Teză de dizertație, Inst. Pol. Buc., 1965.
94. Weyl, W.A. Research 3, 230, 1950
95. Weyl W.A., A new approach in the chemistry of the solid state and its applications to the problems in the field of silicate industrie. Pensilvania, 1958.
96. Bondarenko A.V., Dokl An. SSSR, 126, 573, 1959.
97. Jdanov, S.P., Iz. An. SSSR, Otd. Him., 352, 1959.
98. Krasilnikov, K.G., Kiselev, V.F., Siseov, E.A., Dokl, An. SSSR, 116, 990, 1957.
99. Boreskov, G.K., Kataliz v proizvodstve sernoi kisloti, p.88-89 Moskva, 1954.
100. Iancu V. : Studiul structurii reticulare cu raze Röntgen. Referat (republicat) Timișoara, 1967.
101. Iureh I., : Cristalografie.Ed. D.P. Buc., 1966.
102. Codarcea Al., : Mineralogie-Cristalografie, Ed. D.P., Buc., 1961.
103. Mastacan, G., Ciocanel Al., : Studiul cristalelor cu raze X, Ed. Tehnică, București.
104. Cullity, B.P., Elements of X - Ray Diffraction, Wesley publishing Company, U.S.A., 1956.
105. Mirkin, L.I., Spravočnik po rentghenostroturnomu analizu policristallov, Fizmatgiz, 1961.
106. Cumulative Alphabetical and Prepared Numerical Index of X ray Diffraction Data, American Society for Testing Materials, 1953.
107. Zav. lab., 23, 2, 1957, p. 182-196; 24, 5, 1958, p. 569-76; 25, 4, 1959, pp. 181.
108. Veingtain, B.B., Strukturnaja electronsgrafija, Izd. An. S.S.S.R., 1956.

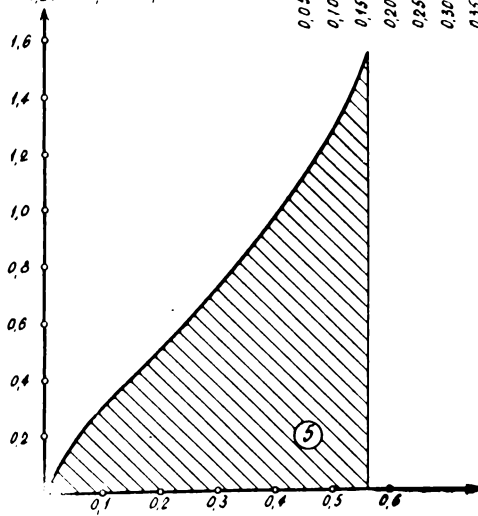
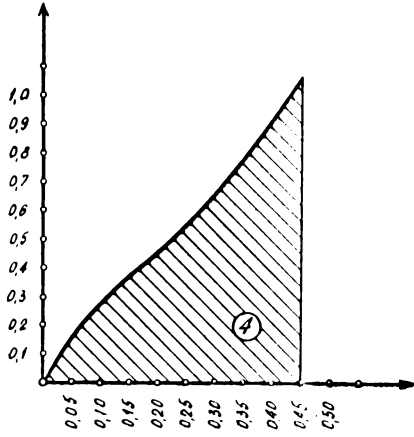
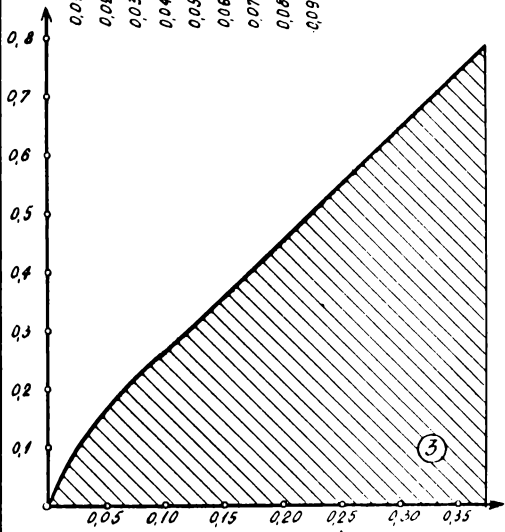
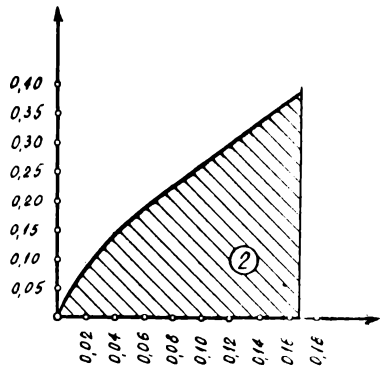
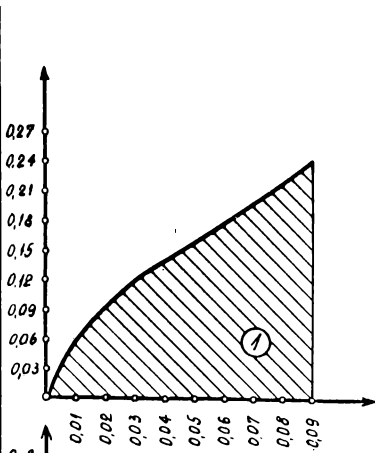


109. Kitaigorodski, A.I., Rentghenostrukturni analiza melka-cristaliceskih i amorfnih tel, CITTL, 1952.
110. Umenechi, Ia. S., Finkelstein, B.N., Blentev, M.E., Kiskin, S.T.s.a., Fiziceskoe isledovanie, Metallurgizdat, 1958.
111. Moss, R.L., Structure and activity of heterogenous catalysts, chem. Eng. London, 199, pp. 114-41, 1966.
112. Bult, N.S., J. Catalyst, 508-16, 1966.
113. Van. Tongelem, M., J. Catalyst 5 (3), 1966.
114. Pismen, L.M., Kharka, T.S., Doklad Akad. Nauk, SSSR, 168, 3, 1966.
115. Grigorian, N.A., Zhukhovitki, P.A., Shvinolesan, L.L., Chicoma sova, M., 40(5), 1966.
116. Vladov, D., Dyakovitch, V., Dimov, S., J. Catalyst 412-18, 1966.
117. Knuosen, C.N, Roberts, O.W., Saterfield, C.N., Ind. eng. chem. 5 (3), 1966.
118. Rodriqez, Lem., Van. Loy. M.M., J. Polimer Sci, 4,8, pp.1971-92, 1966.
119. Thourenin, J., J. Phys, 27 (3-4) 1966, Paris.
120. Kreici, M., Ianicek, M., Chem Listy 60 (1), 1966.
121. Kierkeghard, P., Longo, J.M., Acta chim. Scand. 19,8, pp. 1906-14, 1965.
122. Karel Habersberger, Chem. Prumysl., 12, 547-9-1962.
123. Noller, H. si Schwab, G.H., Phys. Chem. Frankfurt, 27 (1-2) 63-78, 1963.
124. Dziskov, V.A., Terrasova, D.V. si Vishniakova, G.P. K.i.K. 8 (1) 193-7, 1967.
125. Dziskov, V.A., Terrasova, D.V., Nazarova, R.I. Vishniakova, G.P., si Gusseva, M.A., Kin.i.Kat. 9(3), 668-75, 1968.
126. E. Alison Flood - The Solid - Gas interface Editor Dekker, New-York, 1967.
127. Giuseppe F., Cammillo, M. si Reverberi, A.- Ann. Chim. (Rome) 57 (3) 240-9.

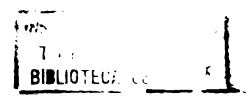
128. L. Surnev și G. Bliznekov Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences 17, 12, pp. 1107-1110, 1967.
129. H. Clark, D.I. Berets Advances Catal. and Related Subjects IX, 204, 1957.
130. P. Jiru: Vandevie katalizatori dlia kontoktovo proizvodstva Sernoi kisloti. Moskva, 1963.
131. J. Boros, B. Jezzensky Tagung Phys, Ges. D.D.R, p.117 Erfurt, 1957.
132. L. Surnev și G. Bliznekov, Comptes rendus de l'Academie bulgare de Sciences vol. 18, nr. 9, pp.857-860, 1965.
133. I. Ursu: Rezonanța electronică de spin, pp. 288-301. Ed. Academiei R.S.R., 1965.
134. K. Hauffe Adv. in Catalysis 213, 7 (1955).
135. H.I. Engell, Halbleiterprobleme. Z. Electrochem 57, 8, 762, 1953.
136. P. Aigrain, C. Dujes, Z. Electrochem 56, 369, 1962
137. F.F. Volkenstein, Elektronaiia Teoria Kataliza na poluprodni-koh, Moskva, 1960.
138. A.K. Zefivra, N.N. Tihomirova, A.E. Silov, D.A.N., S.S.S.R., 132, 1082, 1960.
139. I. Ursu, Dr. Strugaru, O. Bringer, Preprint IFA, 1963.
140. I. Ursu, D. Strugaru, M. Palade, Com. Acad. R.P.R., 19, XIII, 793 (1963).
141. I. Ursu, D. Strugaru, O. Piringer, M. Palade. Preprint IFA 1962.
142. Cosse, P., van Reigen, L.L., Actes der II-enne Congres int. de Catalyse p. 1679, Paris, 1960.
143. Van Reizen L.L. Cosse, P., van Harven, H.I., J. Chem, Phys., 38, 572, 1963.
144. Van Reijen, L.L., Sochtter, W.M.H., Cosse, P., Brouwer, D.M., Proc.of the III<sup>d</sup>. Int.Conf.of.Catalysis, Amsterdam. 1964.
145. Joffe, L.L., Ejkova, Z.L., Liubarski, A.G., J.fiz. him., 35, 2343, 1961.

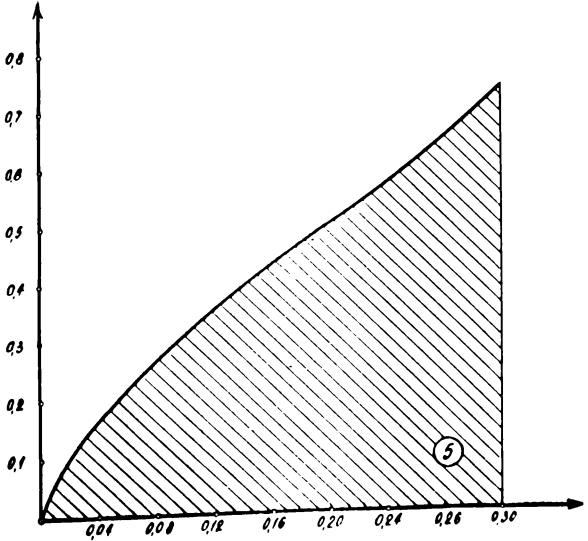
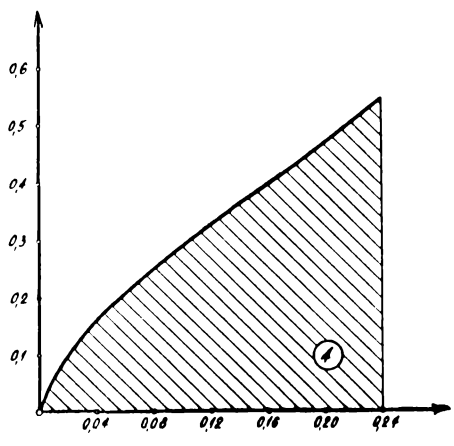
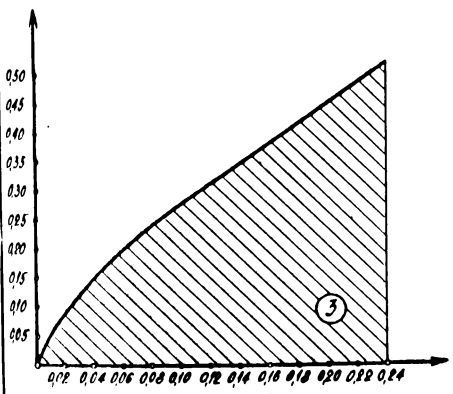
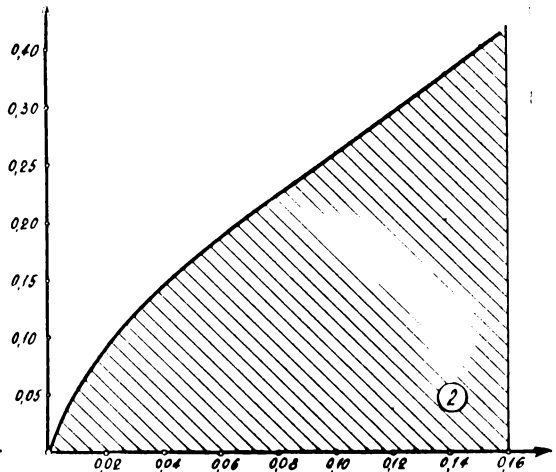
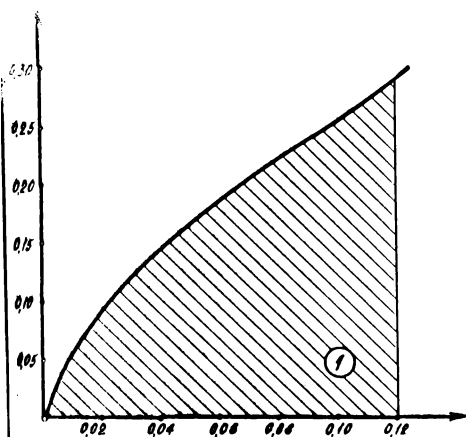
146. Volfson, V. Ia., Taniuk, L.N., Uspehi Himii, XXXIV, 9, 1648-1671.  
Folosirea metodei RES pentru studiul catalizatorilor.
147. Terenin, A., Advances in Catalysis, 15, 227-284 (1964).  
Spectroscopie electronică a moleculelor
148. de gaz adsorbit.
148. Rooney I.I., Pink, R.C., Proceeding chem. Society, p.70, 1961.  
adsorbția hidrocarburilor pe un catal.de  
silico-alumină.
149. James K. Fogo. The J. of. phys chemistry, vol. 65, 1961, p. 1919.  
Rezonanța el. de spin a hidrocrumetice
150. Jean Roch, Ann. phys (13), 5, 1401-1407, 1960.
151. Dragomir, B., Karaulis g.a., Glas. Hem. Dns. 30 (4-6) 207-16, 1965, Beograd.
152. Wen Chas Li g.a. Acta Faculis Chim. Simica 6 (3) 202-6 (1965) Ch.
153. Muha, G.M., J. Phys. Chem. 71 (3) pp. 612-15; 638-40, 1967, engl.
154. Gizella, T. Period Politechnik Budapest 10 (1) 21-5 (1966) engl.
155. Borekov, G.K., Davidova g.a.: Dokl. Akademi Nauk SSSR 171 (3) 648-51, 1966.
156. Borekov G.K., Buisanov P.A., Ivanov, A.A. , Kinetika i kataliz, VIII, 1, 153-159, 1967.
157. Kimio Tarame, Satohira Yoshida, Shinyo Ishida Hideo Kekioka-Bulet, of. The Chemical, Society of Japan, vol. 1. 2840-2845, 1968.
158. Mandanovkais, K.G., Kurina, L.I., Velovsova, V.N., Kinetika i kataliz VI, 1, 1965, 159-62.
159. Sukeji Kechi g.a., J. Phys Soc. Japan 18, 1839-1849, 1963.
160. Koji Kosuge, Sukeji Kechi, J. Phys. Soc. Japan 20, 178-179, 1965.
161. I. Ursu, Rezonanță Electronică de Spin, Ed. Academiei BSR, 1965.

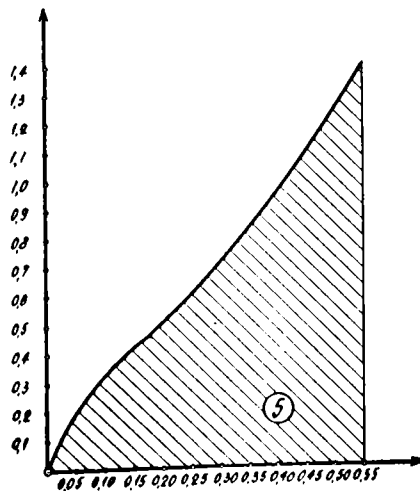
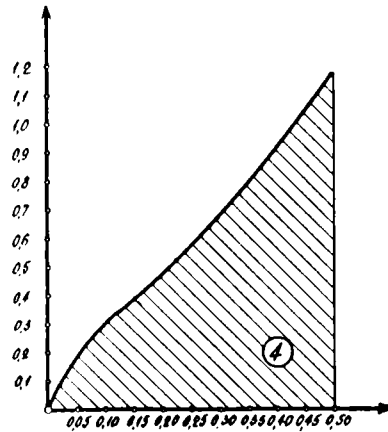
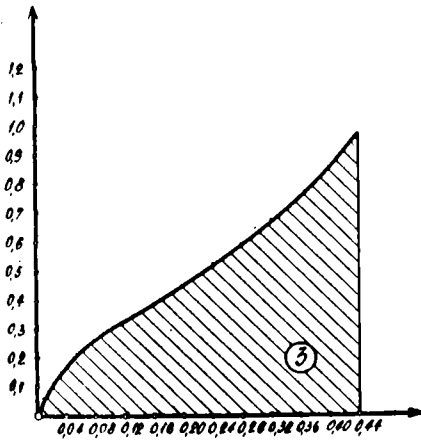
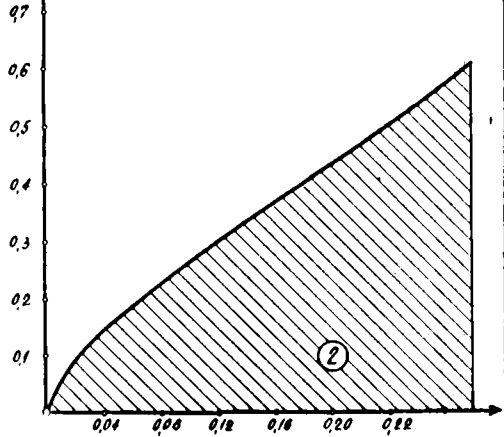
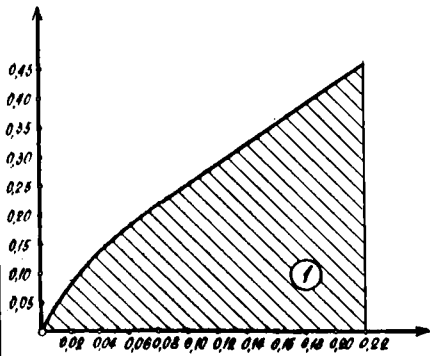
162. A.Abragam, B.Bleaney Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions Clevedon Poess Oxford, 1970.
163. Ch.Cristea: Teză doctorat, 1971, Univ. Cluj.
164. Blumefeld L.A., Voievodoschi V.V., Semenov A.A., primeneniye electro-novo paramagnetivo rezonanțe v himii, Novosibirsk 1962.
165. R.S. Alger, Electron Paramagnetic Resonance Jiohn Wileyand sous, 1968.
166. Tarama K., Teranishi S., and Hirota K., But. of the ch.Soc. of Japan, 40, 2458 ( 1967 ).
167. Tarama K. Kogyo Kagaku - J.chem.Soc.Japan, Ind.chem.sect. 63, 675 (1960).
168. Tarama K., Teraniski S., Yoshida S., and Tarama N., Proc. 3 rd.Int. Cong. Catalysis, Amsterdam, 1965 pag.282.
169. Kimio Tarama, Satchiro Yoshifa, Shingo Ichida and Hideo KakioKa-Bull. of the Chem.Soc.of Japan vol. 41, nr.12 pp. 2840-2845, 1968.
170. Iancu Vasile, P.Fitori, Rev.Chimie, 3, 157-158, 1971.
171. Iancu V., Stănescu L., Fitori P., Brevet R.S.R. 54062, mai 17, 1967.
172. Iancu V., Balea N., Hheorghiu C., Caet special, Ind.Chimică anorganică Centrul de documentare al ind.chimice și petroliere 6 - 7 pp.31-45, 1970.
173. Ursu I., Iancu V., Stănescu L., Fitori P., a VII-a Consfătuire de tehnologie chimică anorganică, Decembrie 1966. Caiet de referate, Centrul de documentare al ind.chimice și petroliere pp.59-68.
174. Iancu V., și Fitori P., Rev.de chimie 22, 7, pp 407 - 409, 1971.
175. Iancu V., Fitori P., : Determinarea conductibilității electrice a catalizatorilor de vanadiu (nepublicate) Simpozion de cataliză, Sinaia, 1972 .



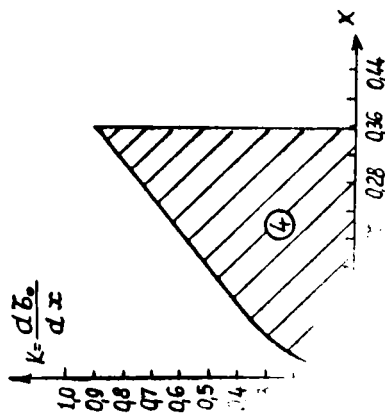
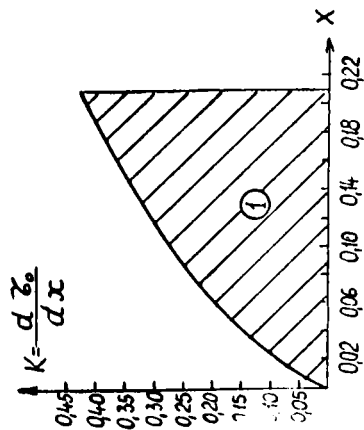
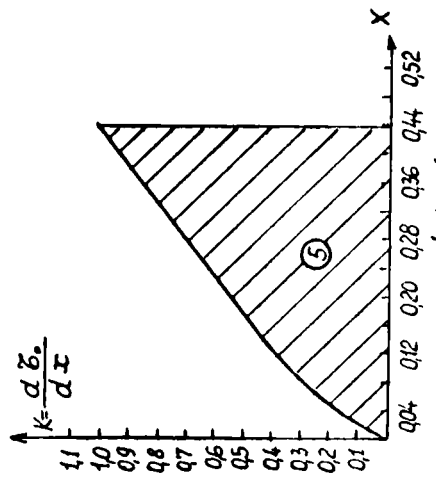
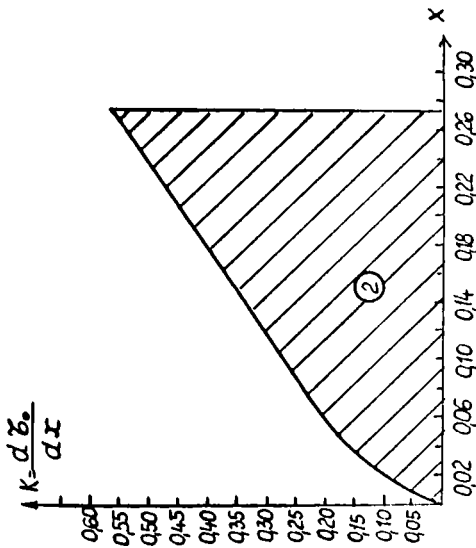
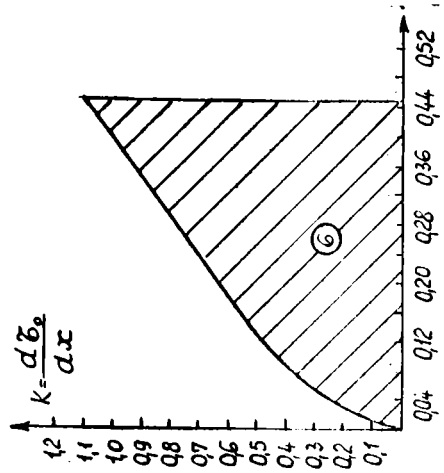
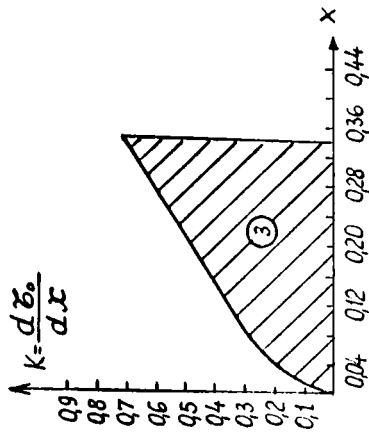
Catalizato





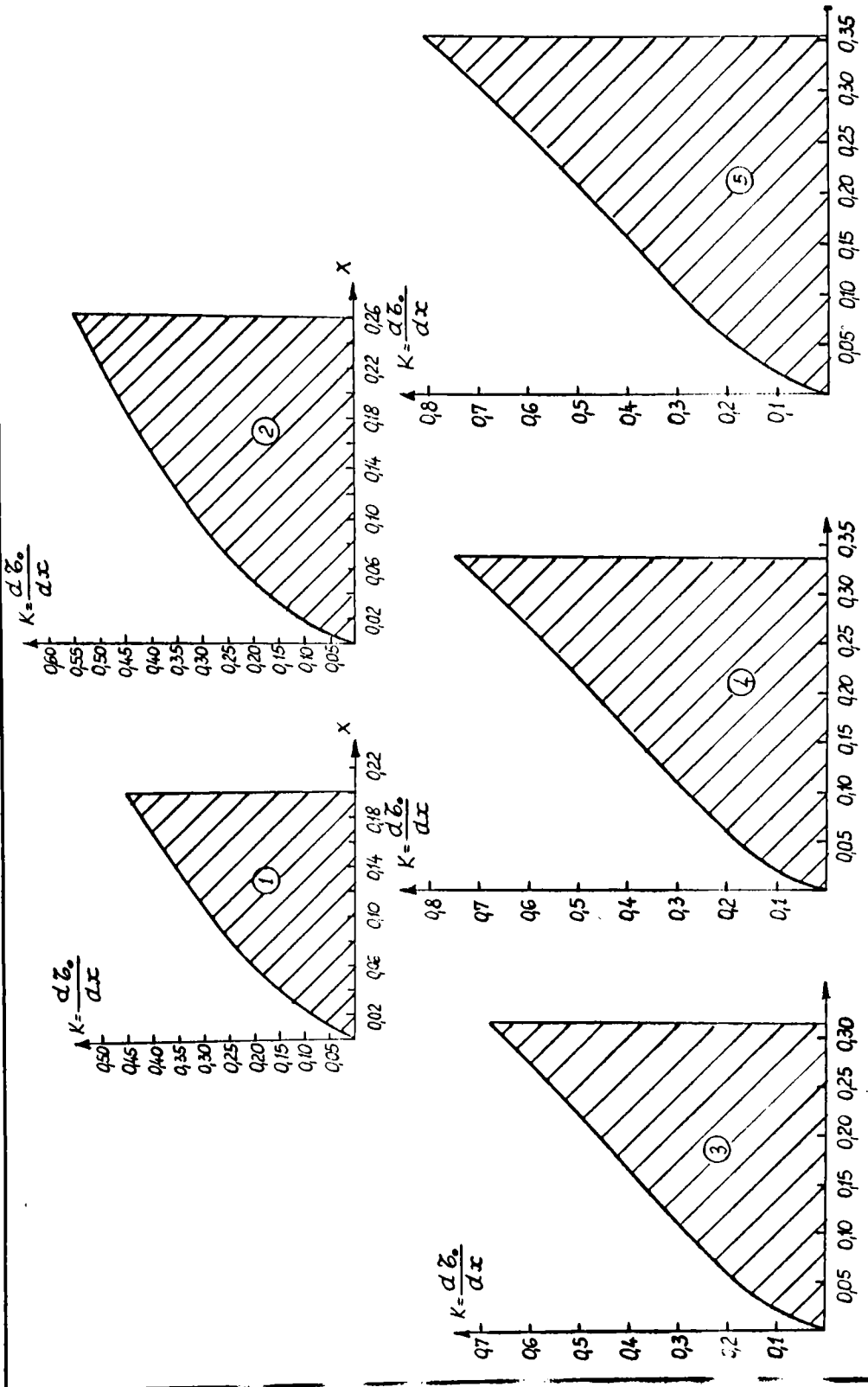


Catalizator 4

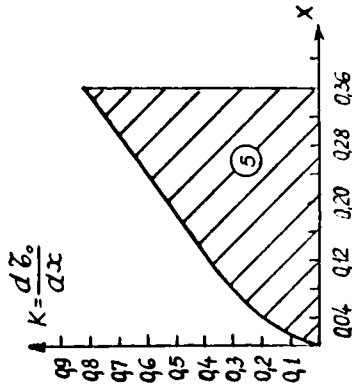
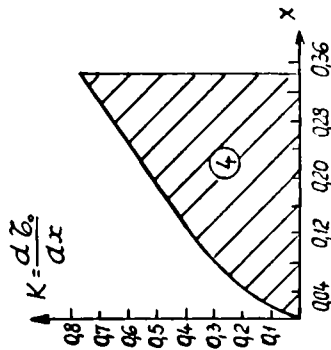
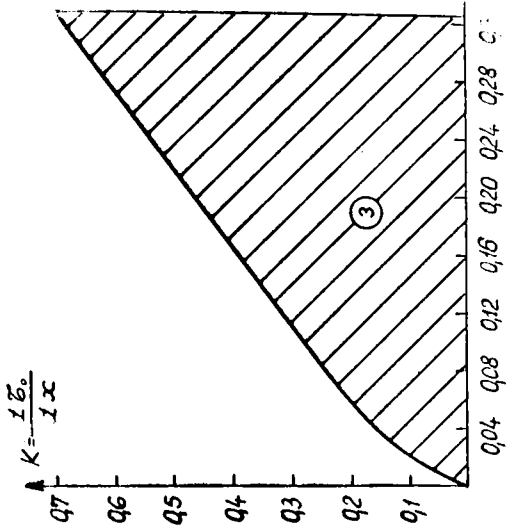
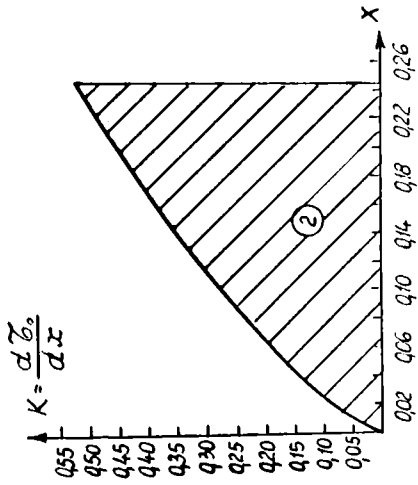
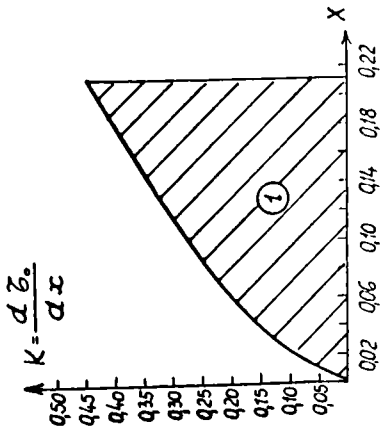


Catalizator nr. 5

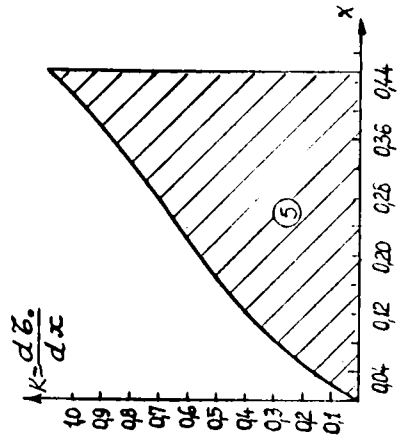
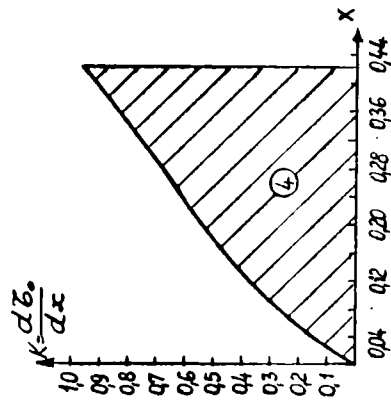
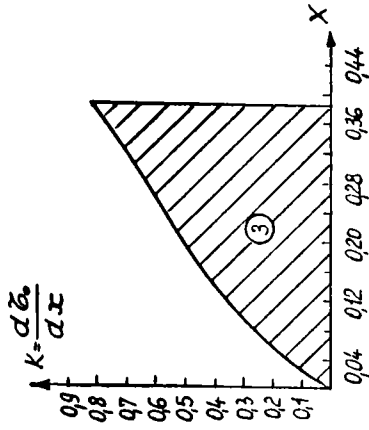
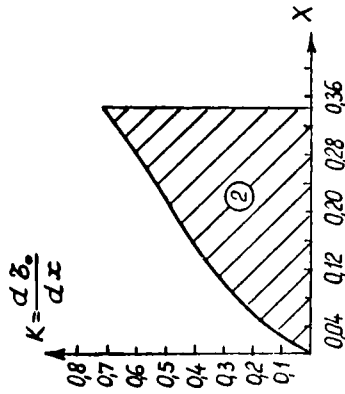
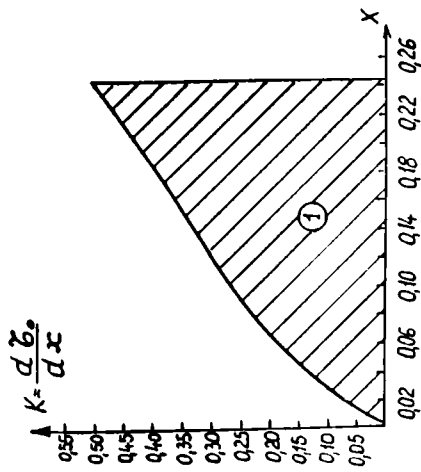




Catalizator nr. 6

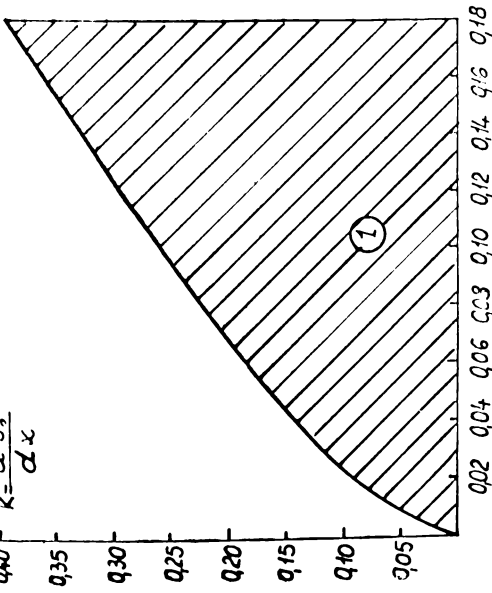


Calculus nr. 7

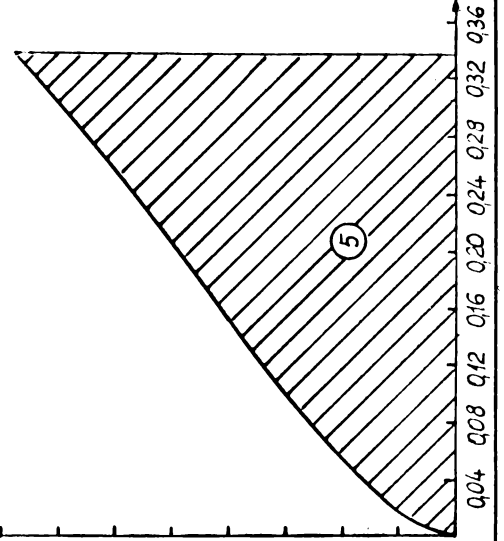
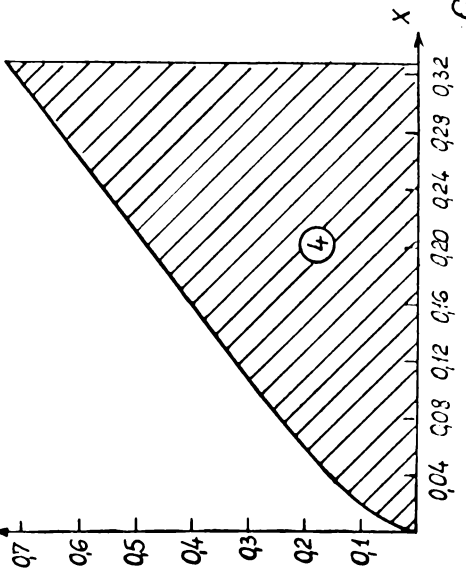
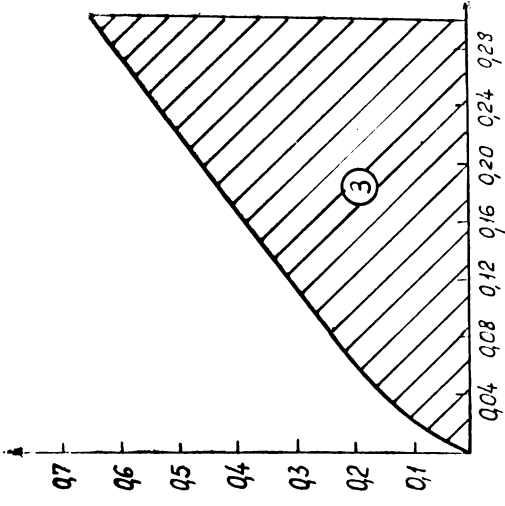
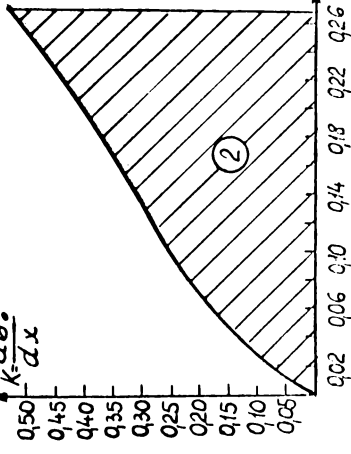


Calalizador nr. 8

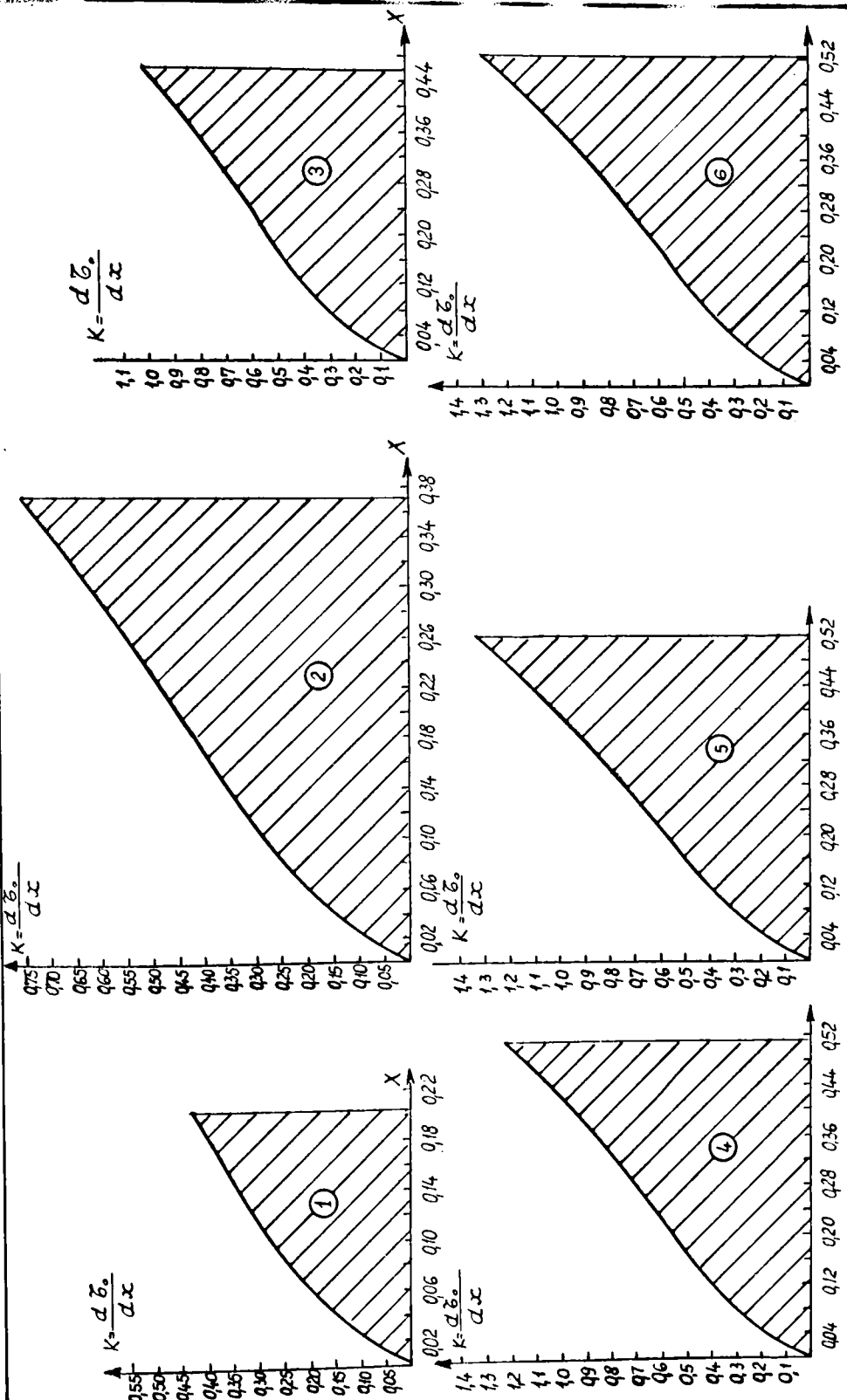
$k = \frac{d\sigma_2}{dx}$



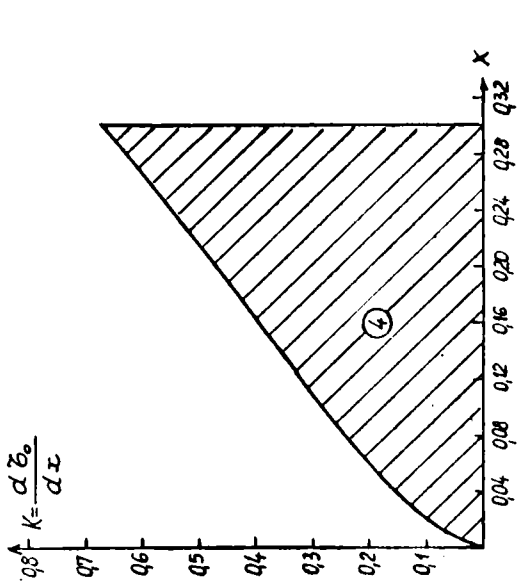
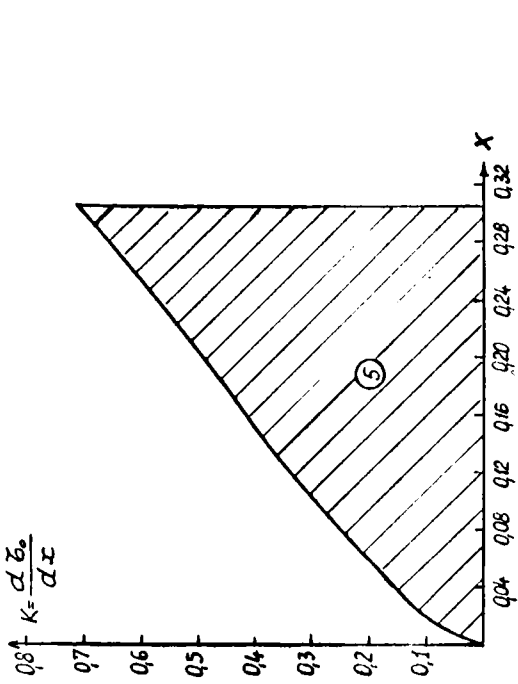
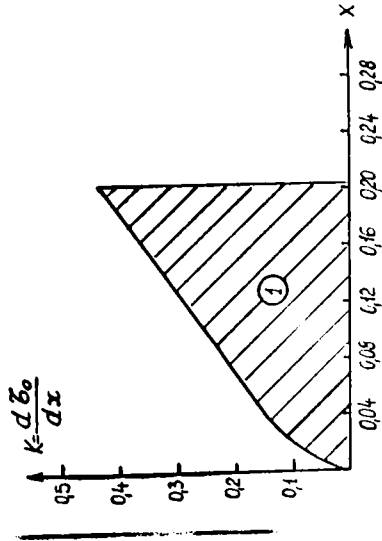
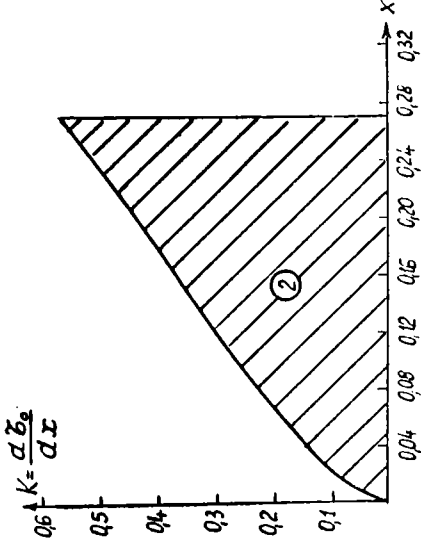
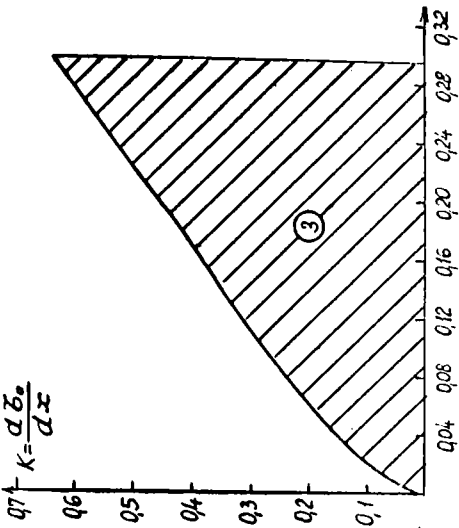
$k = \frac{d\sigma_2}{dx}$



Catalizator Nr. 9

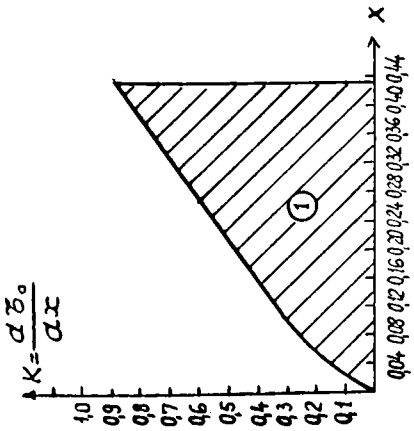
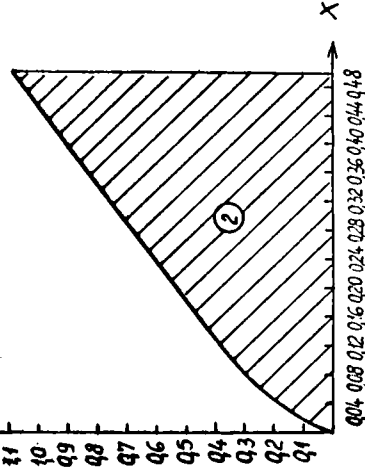


Catalizator nr. 10

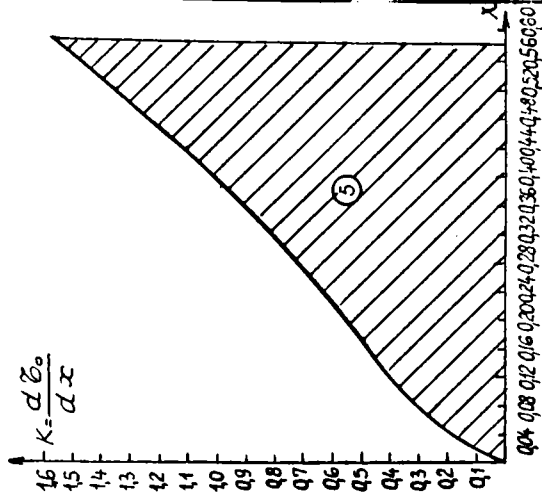


Calculator nr. 11

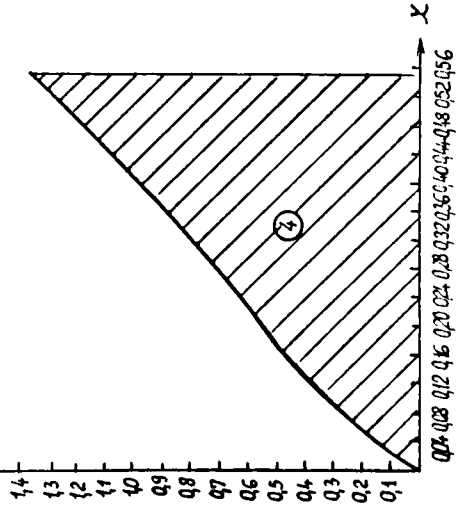
$$K = \frac{d\bar{b}_0}{dx}$$



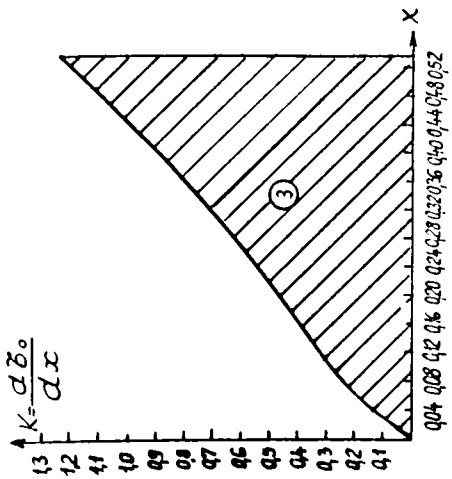
$$K = \frac{d\bar{b}_0}{dx}$$



$$K = \frac{d\bar{b}_0}{dx}$$



$$K = \frac{d\bar{b}_0}{dx}$$



Catalizator nr. 12/2

**A B E X E**



**A N E X E 1**

X	$\frac{1}{(b-a,5ax)}$	$(\frac{X}{X_p - X})^{0,6}$	$K \frac{d\%}{dx}$	S=K% K	Nr. dia- gramei de pe planșă.
0,01	5,137	0,06399	0,06008	0,013935	0,02082 1
0,02	5,146	0,09759	0,09180		
0,04	5,165	0,1498	0,1414		
0,06	5,184	0,1935	0,1813		
0,08	5,202	0,2330	0,2215		
0,09	5,212	0,2517	0,2398		
0,0944	5,216	0,2598	0,2477		
X = 0,1692		% = 0,558	X <sub>p</sub> = 0,9812		
0,01	5,137	0,06421	0,06172	0,03822	0,06849 2
0,02	5,146	0,09793	0,09429		
0,04	5,165	0,1503	0,1453		
0,08	5,202	0,2339	0,2277		
0,12	5,241	0,3065	0,3006		
0,16	5,279	0,3748	0,3702		
0,1692	5,288	0,3902	0,3861		
X = 0,3770		% = 0,478	X <sub>p</sub> = 0,9708		
0,04	5,165	0,1513	0,1507	0,1630	0,3410 3
0,08	5,202	0,2355	0,2362		
0,14	5,260	0,3435	0,3483		
0,20	5,319	0,4451	0,4564		
0,30	5,420	0,6171	0,6448		
0,35	5,471	0,7090	0,7478		
0,3770	5,500	0,7614	0,8073		
X = 0,4631		% = 0,418	X <sub>p</sub> = 0,9575		
0,04	5,165	0,1526	0,1560	0,2498	0,5976 4
0,08	5,202	0,2376	0,2446		
0,14	5,260	0,3469	0,3611		
0,20	5,319	0,4498	0,5734		
0,30	5,420	0,6245	0,6698		

1	2	3	4	5	6	7
0,40	5,524	0,8194	0,8957	0,2498	0,5976	4
0,4631	5,593	0,9615	1,0642			
	$x=0,7675$	$b_0=0,352$	$x_0=0,9240$			
0,04	5,165	0,1561	0,1666	0,0408	1,1590	5
0,04	5,202	0,2433	0,2615	0,2952		
0,14	5,260	0,3557	0,3866			
0,20	5,319	0,4621	0,5079			
0,30	5,420	0,6444	0,7217			
0,40	5,524	0,8504	0,9707			
0,50	5,634	1,104	1,2853			
0,5675	5,709	1,322	1,5596			

							Cat. (2b)
X	$\frac{1}{(b-a,5ax)}$	$(\frac{x}{x_p-x})^{0,6}$	K	$\frac{d\%}{dx}$	S=K%	K	Nr. diagr mei de pe plan- gă....
0,01	5,137	0,06395		0,05979	0,00825	0,0123	1
0,02	5,146	0,09754		0,09135			
0,04	5,165	0,1497		0,1407			
0,05	5,174	0,1723		0,1622			
0,06	5,184	0,1934		0,1825			
0,0685	5,192	0,2106		0,1990			
		$\bar{x}=0,1351$	$x_p=0,9820$				
0,01	5,137	0,06418		0,06184	0,02595	0,0387	2
0,02	5,146	0,07775		0,07469			
0,04	5,165	0,1503		0,1449			
0,06	5,184	0,1941		0,1878			
0,08	5,202	0,2337		0,2269			
0,10	5,221	0,2708		0,2739			
0,12	5,241	0,3063		0,2997			
0,1351	5,255	0,3324		0,3261			
888	$\% = 0,558$	$\bar{x}=0,1513$	$x_p = 0,9796$				
0,01	5,137	0,06428		0,06214	0,03182	0,0570	3
0,02	5,146	0,09803		0,09494			
0,04	5,165	0,1505		0,1463			
0,06	5,202	0,2341		0,2292			
0,10	5,221	0,2719		0,2672			
0,14	5,260	0,3414		0,3380			
0,1513	5,271	0,3605		0,3576			
		$\% = 0,478$	$\bar{x}=0,3276$	$x_p = 0,9713$			
0,02	5,146	0,9854		0,09761	0,12536	0,262	4
0,04	5,165	0,1513		0,1504			
0,08	5,202	0,2354		0,2357			
0,14	5,260	0,3434		0,3477			

1	2	3	4	5	6	7
0,20	5,319	0,4449	0,4555	0,12536	0,262	4
0,25	5,369	0,5295	0,5473			
0,30	5,420	0,6168	0,6435			
0,3276	5,448	0,6668	0,6993			
X = 0,428		$\sigma_x = 0,418$	$X_p = 0,9567$			
0,04	5,165	0,1527	0,1563	0,2158	0,516	5
0,08	5,202	0,2378	0,2451			
0,14	5,260	0,3471	0,3618			
0,20	5,319	0,4501	0,4744			
0,30	5,420	0,605	0,6713			
0,40	5,524	0,8201	0,8978			
0,428	5,554	0,8809	0,9696			
X = 0,4989		$\sigma_x = 0,352$	$X_p = 0,9416$			
0,04	5,165	0,1535	0,1606	0,3011	0,855	6
0,08	5,202	0,2403	0,2531			
0,14	5,260	0,3510	0,3739			
0,20	5,319	0,4586	0,4907			
0,30	5,420	0,6338	0,6957			
0,40	5,524	0,8337	0,9306			
0,45	5,578	0,9484	1,0713			
0,4984	5,632	1,073	1,2238			

Cat. 3

$x$	$\frac{1}{(b-0,5 ax)}$	$(\frac{x}{x_p - x})^{0,6}$	$K \frac{d\%}{dx}$	$S = K\%$	$K$	Nr. dia- gramei din plan- sa nr. ....
0,01	5,137	0,06484	0,06071			
0,02	5,146	0,09755	0,09150			
0,04	5,165	0,14970	0,14939			
0,06	5,184	0,19340	0,18271			
0,08	5,202	0,23290	0,22084	0,02279	0,03406	1
0,10	5,221	0,2698	0,25674			
0,12	5,241	0,3052	0,29156			
0,1263	5,247	0,3161	0,30242			
0,02	5,146	0,09788	0,09398			
0,04	5,165	0,15250	0,14693			
0,08	5,202	0,23375	0,22685	0,0411	0,07365	2
0,12	5,241	0,30630	0,29956			
0,14	5,260	0,34080	0,33450			
0,16	5,279	0,37460	0,36900			
0,1767	5,296	0,39950	0,39484			
0,02	5,146	0,09861	0,09788			
0,04	5,165	0,15240	0,15199			
0,08	5,202	0,23560	0,23661	0,07514	0,1572	3
0,14	5,260	0,34370	0,34908			
0,16	5,279	0,37890	0,38674			
0,20	5,319	0,44530	0,45736			
0,24	5,359	0,5139	0,53179			
0,2451	5,364	0,52160	0,54026			

Cat. 4.

$x$	$\frac{1}{(b-0,5 ax)}$	$(\frac{x}{x_p - x})^{0,6}$	$K \frac{d\%}{dx}$	$S = K\%$	$K$	Nr. diagram- mei de pe planga ...
0,04	5,165	0,1528	0,1566			
0,08	5,202	0,2379	0,2456			
0,14	5,260	0,3473	0,3625			
0,20	5,319	0,4503	0,4753	0,29545	0,7068	4
0,30	5,420	0,6254	0,6727			
0,40	5,529	0,8208	0,8998			
0,5016	5,636	1,0610	1,1868			
0,04	5,165	0,1551	0,1639			
0,08	5,202	0,3417	0,2573			
0,14	5,260	0,3532	0,3801			
0,20	5,319	0,4586	0,4991	0,36165	1,0274	5
0,30	5,420	0,6387	0,7083			
0,40	5,524	0,8415	0,9511			
0,50	5,634	1,0900	1,2565			
0,5405	5,679	1,211	1,4072			

				Cat. nr. 5		
$x$	$\frac{1}{(b-0,5ax)}$	$(\frac{x}{x_p - x})^{0,6}$	$K \frac{d\%}{d_x}$	$S = K\%$	$K$	
0,02	5,147	0,09754	0,09137			
0,04	5,165	0,1497	0,1407			
0,08	5,202	0,2329	0,2205			
0,12	5,241	0,3051	0,2910	0,05347	0,07992	1
0,16	5,279	0,373	0,3584			
0,2097	5,329	0,4454	0,4320			
0,02	5,147	0,09794	0,09435			
0,04	5,165	0,1503	0,1453			
0,08	5,202	0,2339	0,2278			
0,14	5,260	0,3410	0,3357	0,08553	0,1533	2
0,20	5,319	0,4415	0,4396			
0,25	5,369	0,5252	0,5278			
0,2739	5,393	0,5660	0,5714			
0,02	5,147	0,0985	0,09749			
0,04	5,165	0,1512	0,1502			
0,08	5,202	0,2353	0,2354			
0,14	5,260	0,3433	0,3472	0,13312	0,2785	3
0,20	5,319	0,4447	0,4548			
0,25	5,369	0,5293	0,5465			
0,30	5,420	0,6164	0,6424			
0,3387	5,460	0,6870	0,7213			
0,02	5,147	0,09967	0,1022			
0,04	5,165	0,1530	0,1574			
0,08	5,202	0,2383	0,2470			
0,14	5,260	0,3479	0,3646	0,18812	0,4500	4
0,20	5,319	0,4512	0,4781			
0,30	5,420	0,6268	0,6768			
0,3962	5,521	0,8160	0,8972			
0,04	5,165	0,1558	0,1659			
0,08	5,202	0,2428	0,2604			
0,14	5,260	0,3550	0,3849			
0,20	5,319	0,4612	0,5057	0,23652	0,6719	5
0,30	5,420	0,6429	0,7183			
0,40	5,524	0,8481	0,9658			
0,4338	5,561	0,9266	1,0623			
0,04	5,165	0,1560	0,1603			
0,08	5,202	0,2434	0,2614			
0,14	5,260	0,3554	0,3859			
0,20	5,319	0,4617	0,5069	0,25612	0,7776	
0,30	5,420	0,6437	0,7902			
0,40	5,524	0,8493	0,9685			
0,45	5,579	0,9678	1,1146			



Cat. nr. 6

x	$\frac{1}{(b-0,5ax)}$	$(\frac{x}{x_p-x})^{0,6}$	K	$\frac{d\%_0}{d_x}$	S = K%_0	K
0,02	5,147	0,0976	0,09195	0,04955	0,07407	
0,04	5,165	0,1498	0,1416			
0,06	5,184	0,1935	0,1836			
0,08	5,202	0,2330	0,2219			
0,10	5,222	0,2700	0,2581			
0,12	5,241	0,3054	0,2930			
0,16	5,279	0,3733	0,3607			
0,20	5,319	0,4397	0,4281			
0,02	5,147	0,09801	0,09481	0,08087	0,1449	
0,04	5,165	0,1504	0,1460			
0,06	5,184	0,1944	0,1894			
0,08	5,202	0,2340	0,2288			
0,12	5,241	0,3068	0,3022			
0,16	5,279	0,3751	0,3702			
0,20	5,319	0,4419	0,4418			
0,2604	5,380	0,5434	0,54955			
0,02	5,147	0,09872	0,09849	0,11925	0,2495	
0,04	5,165	0,1516	0,1518			
0,08	5,202	0,2359	0,2379			
0,14	5,260	0,3441	0,3508			
0,20	5,319	0,4459	0,4597			
0,25	5,369	0,5308	0,5524			
0,30	5,420	0,6184	0,6497			
0,3168	5,437	0,6491	0,6841			

X	$\frac{1}{(b-0,5)ax}$	$(\frac{X}{X_p-x})^{0,6}$	$K \frac{Kd\%}{dx}$	S = K%	K
0,02	5,147	0,09932	0,1009	0,1395	0,3347
0,04	5,165	0,1525	0,1555		
0,08	5,202	0,2373	0,2438		
0,14	5,260	0,3465	0,3599		
0,20	5,319	0,4497	0,4718		
0,25	5,369	0,5350	0,5672		
0,30	5,420	0,6237	0,6675		
0,37	5,461	0,6980	0,7527		

0,02	5,147	0,1005	1,1049	0,15515	0,4408
0,04	5,165	0,1544	0,1617		
0,08	5,202	0,2404	0,2536		
0,14	5,260	0,3513	0,3747		
0,20	5,319	0,4559	0,4918		
0,25	5,369	0,5435	0,5918		
0,30	5,420	0,6343	0,6970		
0,3529	5,475	0,7359	0,8171		

Cat. nr. 7.

$x$	$\frac{1}{u-0,5 ax}$	$\left( \frac{x}{p-x} \right)^{0,6}$	$K \frac{d\%}{dx}$	$S = K\%$	$K$
0,02	5,148	0,09753	0,09140		
0,04	5,165	0,1497	0,1408		
0,06	5,184	0,1934	0,1805		
0,08	5,202	0,2328	0,2205	0,05481	0,08193
0,10	5,222	0,2698	0,2565		
0,12	5,241	0,3051	0,2911		
0,16	5,271	0,3731	0,3586		
0,2122	5,331	0,4595	0,4460		
0,02	5,147	0,09794	0,09435		
0,04	5,165	0,1503	0,1453		
0,06	5,184	0,1942	0,1884		
0,08	5,202	0,2339	0,2278		
0,12	5,241	0,3065	0,3007	0,07233	0,1314
0,16	5,279	0,3748	0,3703		
0,20	5,319	0,4415	0,4396		
0,2465	5,366	0,5190	0,5215		
0,02	5,147	0,09858	0,09781		
0,04	5,165	0,1513	0,1507		
0,08	5,202	0,2395	0,2362		
0,14	5,260	0,3436	0,3484		
0,20	5,319	0,4451	0,4564	0,12676	0,2652
0,25	5,369	0,5298	0,5484		
0,30	5,420	0,6171	0,6448		
0,3292	5,450	0,6701	0,7040		
0,02	5,147	0,09946	0,1015		
0,04	5,165	0,1527	0,1564		
0,08	5,202	0,2378	0,2452		
0,14	5,260	0,3471	0,3619		
0,20	5,319	0,4501	0,4746	0,14192	0,3395
0,25	5,369	0,5361	0,5706		
0,30	5,420	0,6250	0,6715		
0,3477	5,464	0,7048	0,7634		
0,02	5,147	0,1007	0,1055		
0,04	5,165	0,1547	0,1626		
0,08	5,202	0,2409	0,2551		
0,14	5,260	0,3521	0,3770		
0,20	5,319	0,4570	0,4948	0,17536	0,4982
0,25	5,369	0,5450	0,5956		
0,30	5,420	0,6362	0,7019		
0,3615	5,484	0,7562	0,8442		

Cat. 8

$X$	$\frac{1}{(b-0,5ax)}$	$(\frac{X}{x_p-x})^{0,6}$	$K \frac{d\%}{dx}$	$S = K\%$	$K$
0,02	5,147	0,09762	0,09811		
0,04	5,165	0,1498	0,1418		
0,06	5,184	0,1936	0,1840		
0,08	5,202	0,2331	0,2223	0,07017	0,1049
0,12	5,241	0,3054	0,2934		
0,16	5,271	0,3734	0,3614		
0,20	5,319	0,4398	0,4289		
0,2439	5,363	0,5128	0,5047		
0,02	5,147	0,09804	0,09498		
0,04	5,165	0,1505	0,1463		
0,08	5,202	0,2341	0,2292		
0,14	5,260	0,3414	0,3380	0,13444	0,2409
0,20	5,319	0,4421	0,4426		
0,25	5,369	0,5259	0,5315		
0,30	5,420	0,6173	0,6247		
0,3460	5,468	0,6956	0,7159		
0,08	5,165	0,1517	0,1513		
0,08	5,202	0,2361	0,2371		
0,14	5,260	0,3444	0,3497		
0,20	5,319	0,4463	0,4583	0,16597	0,3471
0,25	5,369	0,5314	0,5508		
0,30	5,420	0,6190	0,6477		
0,35	5,472	0,7115	0,7516		
0,3798	5,503	0,7698	0,8178		
0,02	5,147	0,09936	0,1011		
0,04	5,165	0,1507	0,1559		
0,08	5,202	0,2375	0,2442		
0,14	5,260	0,3467	0,3605	0,20620	0,4933
0,20	5,319	0,4495	0,4726		
0,25	5,369	0,5356	0,5684		
0,30	5,420	0,6241	0,6687		
0,4199	5,546	0,8616	0,9446		
0,02	5,147	0,1007	0,1055		
0,04	5,165	0,1547	0,1626		
0,08	5,202	0,2407	0,2551		
0,14	5,260	0,3521	0,3770	0,2510	0,7131
0,20	5,319	0,4570	0,4948		
0,30	5,420	0,6362	0,7019		
0,40	5,524	0,8492	0,9549		
0,4515	5,580	0,9568	0,0868		

Cat. 9

	$X \left( \frac{1}{b-a,5 ax} \right)$	$\left( \frac{X}{y_p - x} \right)^{0,6}$	$K \frac{d\%}{dx}$	$\sigma = K\%$	$K$
0,02	5,147	0,09753	0,0914	0,07128	0,06170
0,04	5,165	0,1497	0,1408		
0,06	5,184	0,1934	0,1825		
0,08	5,202	0,2328	0,2205		
0,10	5,222	0,2598	0,2565		
0,12	5,241	0,3051	0,2911		
0,16	5,279	0,3731	0,3586		
0,18	5,299	0,4052	0,3919		
0,02	5,147	0,09798	0,09464	0,07231	0,1296
0,04	5,165	0,1504	0,1458		
0,06	5,184	0,1943	0,1890		
0,08	5,202	0,2340	0,2284		
0,12	5,241	0,3067	0,3017		
0,16	5,279	0,3750	0,3715		
0,20	5,319	0,4418	0,4410		
0,2464	5,366	0,5195	0,5232		
0,02	5,147	0,09876	0,09867	0,10684	0,2235
0,04	5,165	0,1516	0,1520		
0,08	5,202	0,2360	0,2383		
0,12	5,241	0,3094	0,3148		
0,16	5,279	0,3785	0,3879		
0,20	5,319	0,4461	0,4606		
0,23	5,369	0,5311	0,5535		
0,2981	5,418	0,6153	0,6471		
0,02	5,147	0,09946	0,1615	0,13536	0,3238
0,04	5,165	0,1527	0,1564		
0,08	5,202	0,2378	0,2452		
0,14	5,260	0,3471	0,3619		
0,20	5,319	0,4501	0,4746		
0,25	5,369	0,5361	0,5706		
0,30	5,420	0,6250	0,6715		
0,3276	5,449	0,6760	0,7302		
0,02	5,147	0,1004	0,1048	0,14752	0,4049
0,04	5,165	0,1542	0,1615		
0,08	5,202	0,2402	0,2534		
0,14	5,260	0,3510	0,3744		
0,20	5,319	0,4555	0,4913		
0,25	5,369	0,5431	0,5913		
0,30	5,420	0,6337	0,6765		
0,3360	5,458	0,7022	0,7772		

INSTITUTUL POLITEHNIC  
TIMIȘOARA  
BIBLIOTECA CENTRALĂ

Cat. 10

X	$\frac{1}{(b-0,5 ax)}$	$(\frac{x}{x_p - x})^{0,6}$	$K \frac{d\%}{dx}$	$\Sigma = K\%$	X
0,02	5,147	0,09758	0,09769		
0,04	5,165	0,1498	0,1417		
0,06	5,184	0,1935	0,1831		
0,08	5,202	0,2329	0,2212	0,05077	0,07529
0,10	5,222	0,2699	0,2573		
0,12	5,241	0,3053	0,2921		
0,16	5,279	0,3732	0,3597		
0,2030	5,322	0,4445	0,4319		
<hr/>					
0,02	5,147	0,09804	0,09498		
0,04	5,165	0,1505	0,1463		
0,06	5,202	0,2341	0,2292		
0,14	5,260	0,3414	0,3380	0,14995	0,2687
0,20	5,319	0,4421	0,4426		
0,25	5,365	0,5259	0,5315		
0,30	5,420	0,6123	0,6247		
0,3669	5,490	0,7352	0,7597		
<hr/>					
0,02	5,147	0,09872	0,09849		
0,04	5,165	0,1516	0,1518		
0,08	5,202	0,2359	0,2379	0,2386	0,4992
0,14	5,260	0,2441	0,3508		
0,20	5,319	0,4459	0,4597		
0,30	5,420	0,6180	0,6497		
0,40	5,524	0,8099	0,8672		
0,4598	5,589	0,9413	1,0197		
<hr/>					
0,04	5,165	0,1529	0,1571		
0,08	5,202	0,2382	0,2465		
0,14	5,260	0,3477	0,3638		
0,20	5,319	0,4509	0,4771	0,30616	0,7324
0,30	5,420	0,6263	0,6753		
0,40	5,524	0,8222	0,9036		
0,50	5,634	1,0590	1,1876		
0,5104	5,645	1,0870	1,2207		
<hr/>					
0,04	5,165	0,1547	0,1626		
0,08	5,202	0,2409	0,2551		
0,14	5,260	0,3521	0,3770		
0,20	5,319	0,4570	0,4948	0,33836	0,9613
0,30	5,420	0,6362	0,7019		
0,40	5,524	0,8492	0,9549		
0,50	5,634	1,083	1,2420		
0,5246	5,661	1,155	1,3310		
<hr/>					
0,04	5,165	0,1546	0,1624		
0,08	5,202	0,2408	0,2547		
0,14	5,260	0,3518	0,3763		
0,20	5,319	0,4567	0,4940	0,33332	0,9469
0,30	5,420	0,6356	0,7005		
0,40	5,524	0,8366	0,9398		
0,50	5,634	1,0820	1,2396		
0,5228	5,659	1,1465	1,3193		

Cat. 11									
X	$\frac{1}{(b-0,5ax)}$	$(\frac{X}{X_p - X})^{0,6}$	$K \frac{d\%}{dx}$	S =	K%	K			
0,02	5,147	0,09758	0,09169	0,05036	1,0753	0,07528			
0,04	5,165	0,1498	0,1412						
0,06	5,184	0,1935	0,1831						
0,08	5,202	0,2329	0,2212						
0,012	5,241	0,3053	0,2921						
0,016	5,279	0,3732	0,3597						
0,020	5,319	0,4395	0,4268						
0,020	5,321	0,4428	0,4301						
0,02	5,147	0,09801	0,09481				0,08556	0,1533	
0,04	5,165	0,1504	0,1460						
0,08	5,202	0,2340	0,2288						
0,12	5,241	0,3068	0,3022						
0,16	5,297	0,3751	0,3722						
0,20	5,319	0,4419	0,4418						
0,25	5,365	0,5257	0,5301						
0,2696	5,389	0,5592	0,5664						
0,02	5,147	0,09865	0,09813	0,10484	0,2193				
0,04	5,165	0,1514	0,1511						
0,08	5,202	0,2357	0,2370						
0,12	5,241	0,3090	0,3130						
0,16	5,279	0,3752	0,3828						
0,20	5,319	0,4455	0,4580						
0,25	5,365	0,5303	0,5499						
0,2957	5,416	0,6100	0,6385						
0,02	5,147	0,09936	0,1011				0,11208	0,2689	
0,04	5,165	0,1526	0,1558						
0,06	5,202	0,2375	0,2442						
0,14	5,260	0,4347	0,3605						
0,20	5,319	0,4495	0,4726						
0,25	5,365	0,5354	0,5678						
0,30	5,420	0,6241	0,6687						
0,3009	5,421	0,6257	0,6705						
0,02	5,147	0,1007	0,1055	0,11976	0,3402				
0,04	5,165	0,1547	0,1626						
0,08	5,202	0,2410	0,2552						
0,14	5,260	0,3521	0,3770						
0,20	5,319	0,4581	0,4960						
0,25	5,365	0,5450	0,5952						
0,30	5,420	0,6362	0,7019						
0,3043	5,424	0,6442	0,7113						

Cat. 12

X	$\frac{1}{(b-0,5ax)}$	$(\frac{x}{p-x})^{0,6}$	$x \frac{d\%}{dx}$	S = K%	K
0,02	5,147	0,0976	0,09195		
0,04	5,165	0,1498	0,1416		
0,08	5,202	0,2330	0,2219		
0,14	5,260	0,3397	0,3271	0,19776	0,2956
0,20	5,319	0,4397	0,4281		
0,30	5,420	0,6085	0,6037		
0,40	5,525	0,7948	0,8038		
0,4305	5,558	0,8572	0,8721		
0,02	5,147	0,09604	0,09498		
0,04	5,165	0,1505	0,1463		
0,08	5,202	0,2341	0,2292		
0,14	5,260	0,3414	0,3380	0,26864	0,4814
0,20	5,319	0,4421	0,4426		
0,30	5,420	0,6123	0,6247		
0,40	5,524	0,8005	0,8323		
0,4969	5,630	1,0180	1,0788		
0,04	5,165	0,1513	0,1505		
0,08	5,202	0,2354	0,2358		
0,14	5,260	0,3434	0,3478		
0,20	5,319	0,4443	0,4551	0,301	0,6297
0,30	5,420	0,6168	0,6438		
0,40	5,524	0,8074	0,8589		
0,50	5,634	1,0360	1,1240		
0,5339	5,672	1,1270	1,2310		
0,04	5,165	0,1526	0,1560		
0,08	5,202	0,2376	0,2447		
0,14	5,260	0,3469	0,3612		
0,20	5,319	0,4498	0,4736	0,36124	0,3642
0,30	5,420	0,6245	0,6701		
0,40	5,524	0,8194	0,8960		
0,50	5,634	1,0550	1,1766		
0,5592	5,696	1,2130	1,3678		
0,04	5,165	0,1546	0,1624		
0,08	5,202	0,2408	0,2547		
0,14	5,260	0,3518	0,3763		
0,20	5,319	0,4567	0,4940	0,4234	1,2028
0,30	5,420	0,6356	0,7005		
0,40	5,524	0,8306	0,9398		
0,50	5,634	1,0820	1,2396		
0,5864	5,709	1,3510	1,5739		



**A N E X E 2**

Anexa 2

Determinări porozimetrice

l c		4 c		5 c							
p atm	RÁ	$\bar{R}$	$\Delta R$	Vcm <sup>3</sup> /gr	$(\frac{\Delta V}{\Delta P}) 10^8$	p atm	RÁ	$\bar{R}$	$\Delta R$	Vcm <sup>3</sup> /gr	$(\frac{\Delta V}{\Delta P}) 10^8$
0	75000			0.00141	75000	0	75000			0.00141	3,14
1,5	30000	52500	45000	0.0211	313	1,5	30000	52500	45000	0.0423	364
5	12500	21250	17500	0.0986	1125	3	18750	24375	11250	0.131	1420
9	7500	10000	5000	0.215	1550	5	12500	15625	6250	0.2182	2585
15	4690	6095	2810	0.242	4150	7	9360	10930	3140	0.289	2790
20	3570	4135	1120	0.2695	2390	10	6820	8090	2540	0.334	2110
30	2420	2995	1150	0.2735	680	15	4690	5755	2130	0.3482	1510
40	1830	2125	590	0.288	3720	20	3750	4220	940	0.362	1105
51	1440	1635	390	0.292	1740	29	2500	3125	1250	0.37	5675
61	1210	1325	230	0.3	786	40	1830	2160	670	0.371	1250
90	825	1017.5	385	0.306	7050	59	1250	1540	80	0.372	309
100	740	782.5	85	0.323	10100	80	926	1088	324	0.375	1200
130	572	656	168	0.333	12200	110	676	801	250	0.376	1788
152	490	531	82	0.3325	11000	120	620	648	56	0.38	7400
170	440	465	50	0.348	14400	160	466	543	54	0.384	1500
200	374	407	66	0.355	14300	250	299	382.5	167	0.385	3660
230	325	350	49	0.36	11400	290	258	278.5	41	0.3895	5700
250	300	312.5	25	0.372	10900	350	214	236	44	0.392	16600
282	265	282.5	35	0.381	12950	382	196	205	18	0.395	7500
310	241	253	24	0.385	10900	420	178	187	16	0.398	18200
350	214	227.5	27	0.386	18750	475	158	168	20	0.402	33400
450	166	174	16	0.388	26300	530	141.5	150	16.5	0.404	44500
510	147	156.5	19	0.381	12500	560	134	137.75	7.5	0.406	40000
540	139	143	8	0.384	30000	610	123	128.5	11	0.408	33400
580	129	134	10	0.389	25000	660	107	118.25	10	0.412	40000
625	120	124.5	9	0.391	11100	700	102.5	105	4.5	0.415	37900
690	108	114	11	0.395	9100	730	97.3	100	5		
730	103	105.5	5	0.399	60000	770	91.5	94.4	6		
790	95	99	8	0.399	25000	820	86.8	79	5		
850	88	91.5	7	0.395	28600	865	81.5	84	5		
890	84	86	4	0.3975	50000	920	77	79.25	4.5		
950	78	81.5	5	0.399	37500	975					
999	75	77	4								

B = 7,7 m<sup>2</sup>/gr

Supraf.spec. = 11,5 m<sup>2</sup>/gr

Anexa 2

Metodă de determinare a porozității

p atm	2 c		5 c		p atm	5 c		R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
	R	R	R	R		R	R											
0	75000	56250	37500	0,00141	0	75000	56250	37500	0,0282	75								
1	37500	36250	12500	0,0113	1	37500	36250	12500	0,0846	450								
2	25000	20000	1000	0,0676	2	25000	18750	12500	0,261	1410								
5	15000	11250	7500	0,1620	5	12500	10575	3130	0,345	2650								
10	7500	5535	3930	0,254	7	9370	8095	2550	0,388	1690								
20	3750	3225	690	0,272	10	6820	5185	3250	0,451	1,940								
25	2880	2650	460	0,282	20	3570	3000	1150	0,486	3040								
30	2420	2081	678	0,296	30	2420	2125	590	0,5075	5640								
42	1742	1486	512	0,307	40	1830	1530	600	0,529	3580								
60	1230	1136	190	0,31	60	1230	880	261	0,541	1910								
71	1040	895	290	0,317	73	1011	641	218	0,549	3200								
89	150	685	130	0,321	100	750	462	140	0,533	2260								
120	620	508	124	0,325	140	532	365,5	53	0,556	5660								
150	496	435	121	0,33	190	302	313	52	0,557	1890								
200	375	311	64	0,334	220	287	231	38	0,56	7900								
240	311	243	44	0,335	260	287	203	36	0,564	11100								
280	267	208	44	0,3382	300	249	186	27	0,567	11100								
330	226	246	41	0,3399	350	203	162	24	0,569	8350								
382	196	211	30	0,344	403	162	174	27	0,57	7700								
465	161	178	35	0,345	460	149	155,5	13	0,571	7700								
540	138,5	150	23	0,347	503	136	142,5	13	0,575	44500								
592	126	131	12,5	0,349	550	127	131,5	9	0,576	10000								
635	127	121	11	0,353	590	117	122	10	0,578	20000								
730	102	110	15	0,355	640	107	112	10	0,58	22200								
810	226	97	10	0,3565	700	98,5	103	9	0,5815	17700								
865	86,5	89,5	10	0,36	760	90	87,5	5	0,584	50000								
900	83,4	85	3,1	0,362	830	85,5	82,75	4,5	0,585	22200								
990	75,7	80	7,7	0,362	880	80,5												
					930													

Supraf. specifică = 75-75000 A = 6,5 m<sup>2</sup>/gr S = 6,3 m<sup>2</sup>/gr

Anexa 2

Determinări porozimetrice

6 c		3 c									
p atm	R <sub>A</sub>	R̄	ΔR	Vcm <sup>3</sup> /gr	$\frac{\Delta V}{R}$	p atm	R <sub>A</sub>	ΔR	ΔR	Vcm <sup>3</sup> /gr	$\frac{\Delta V}{R}$
0	75000	62500	25000	0.01435	57	0	75000	56250	37500	0.0109	29
0.5	50000	43750	12500	0.1	680	1	37500	31250	12500	0.0155	36
1	37500	31250	12500	0.213	900	2	25000	21875	6250	0.059	696
2	25000	21875	6300	0.305	1459	3	18750	16875	3750	0.1275	1830
3	18700	16850	3700	0.3585	1445	4	15000	12750	2500	0.1695	1680
4	15000	12500	2500	0.395	1320	5	12500	11250	2500	0.2070	1500
5	12500	11750	2500	0.416	840	6.5	10000	9700	600	0.2142	1200
6	10000	9685	2500	0.428	1900	7	9400	8875	1050	0.23	1505
7	8370	8860	630	0.442	1370	8	8350	7850	1000	0.241	1100
8	7500	7925	850	0.449	824	9.2	7350	7085	530	0.247	1130
9	6820	7160	680	0.459	1470	10	6820	6290	1060	0.258	1035
10	5760	6290	1060	0.471	1130	12	5350	5555	410	0.263	1220
12	4400	5080	1360	0.492	1540	13	5000	5175	650	0.265	308
16	3750	4675	650	0.505	2000	14	4640	4820	360	0.269	1110
19	2880	3315	870	0.522	1950	15.2	4410	4525	230	0.2705	662
25	2580	2730	300	0.531	1000	16	3950	4185	460	0.274	762
28	2140	2360	440	0.54	2040	18	3570	3760	380	0.277	790
35	1500	1820	640	0.55	1560	20	3060	3315	510	0.28	590
49	1270	1385	230	0.555	2175	23.5	2850	2955	210	0.2815	715
58	1000	1135	270	0.558	1110	25.3	2500	2675	350	0.2845	836
74	750	875	250	0.56	800	29	2140	2320	360	0.286	416
99	620	685	130	0.562	1540	34	1870	2005	270	0.289	1120
120	480	550	140	0.563	715	39	1430	1650	440	0.289	227
155	364	422	116	0.564	662	51.5	1160	1295	270	0.282	740
205	266	315	98	0.566	3150	63.5	750	855	410	0.2055	855
280	214	240	52	0.569	3840	90	574	662	180	0.2982	1500
348	186	220	28	0.57	7150	130	439	506	135	0.3	1330
402	159	172.5	27	0.573	11100	170	332	393	107	0.3025	2340
470	138.5	148.75	21	0.575	9540	225	276	304	56	0.3045	3570
540	127	132.75	11	0.576	9100	270	239	262	27	0.3075	11100
590						300					

./.

660	113	120	14	0.578	14300	365	205	227	44	0.3099	5450
800	93.5	103.25	20	0.581	15000	430	174	189	31	0.3110	3550
841	89	91.25	4	0.584	75000	485	154	164	20	0.312	5000
875	85.5	87.25	4	0.586	50000	510	146.5	150	8	0.315	37400
930	80.5	83	5	0.588	40000	570	131	138	15	0.318	20000
990	75.5	78	5	0.589	20000	649	115	123	6	0.32	33400
						700	107	111	8	0.322	25000
						760	98.5	102.75	9	0.325	33400
						819	91.5	95	7	0.3265	21400
						866	86.5	89	5	0.3285	40000
						930	80.5	83.5	6	0.33	25000
						992	75.6	78	5	0.333	60000

Suprafata specifică 5,2 m<sup>2</sup>/gr  
Greutate luată în lucru 0,492 gr

Suprafata specifică = 5,7 m<sup>2</sup>/gr  
Greutate luată în lucru 0,4547 gr

Anexa 2

Determinări porozimetrice

7 c		8 c		9 c	
p atm	RA	R̄	ΔR	Vcm <sup>3</sup> /gr	$\frac{V}{\Delta R}$
0	75000	62500	25000	0.0022	9
0,5	50000	37500	25000	0.011	36
2	25000	21850	6300	0.0158	75
3	10000	14350	8700	0.135	230
44	1670	5835	3180	0.284	1540
70	1060	1365	1820	0.375	4950
155	480	770	1440	0.461	5960
220	340	410	1140	0.525	5600
290	258	299	920	0.557	3480
335	224	241	490	0.562	1020
370	202	213	390	0.572	1025
428	175	188.5	170	0.575	1760
480	156	165.5	100	0.579	4000
540	139	147.5	60	0.582	5000
600	125	132	63	0.585	4750
670	112	118.5	37	0.587	5410
750	100	106	20	0.592	25000
810	92.6	96	44	0.596	9100
880	85	88.8	9	0.6	4450
930	80.5	82.75	10	0.602	20000
975	76.8	78.6	19	0.605	33333
			11	0.61	45500
			7	0.614	57000
			6	0.618	67000
			4	0.62	50000

Suprafața specifică = 7,2 m<sup>2</sup>/gr  
 Grame luate în lucru 0,3766

Suprafața specifică = 8,6 m<sup>2</sup>/gr  
 Grame luate în lucru 0,31

Anexa 2

Determinări porozimetrice

9. c		10. c									
p atm	RA	R̄	ΔR	Vcm <sup>3</sup> /gr	$\frac{\Delta V}{\Delta R}$	p atm	RA	R̄	ΔR	Vcm <sup>3</sup> /gr	$\frac{\Delta V}{\Delta R}$
0	75000	62500	25000	0.265	1060	0	75000	62500	25000	0.00183	73
0,5	50000	43750	12500	0.442	1420	0,5	50000	43750	12500	0.0128	252
1	37500	31250	12500	0.6	1265	1	37500	23750	27500	0.0695	204
2	25000	17500	15000	0.705	766	6	10000	8125	3750	0.183	1398
6	10000	7880	4240	0.742	636	11	6250	4565	3370	0.530	10300
12	3760	3380	4760	0.778	776	25	2880	2000	1760	0.548	1020
75	1000	786	428	0.779	233	66	1120	846	548	0.55	365
130	572	526.5	91	0.78	1100	130	572	495	154	0.552	1300
155	481	311	396	0.786	3522	178	418	386.5	63	0.56	12700
240	277	294	34	0.79	11750	210	355	320.5	69	0.564	5800
270	246	261.5	31	0.792	6450	260	286	263	46	0.567	6520
304	214	230	32	0.785	3400	310	240	218.5	43	0.569	4650
350	183	198.5	31	0.796	3225	380	197	195.5	23	0.57	4350
410	164	179.5	19	0.8	2100	430	174	163.5	28	0.576	28600
455	150	157	14	0.8025	17800	490	153	141	24	0.578	8340
500	135	142.5	15	0.8035	6660	580	129	124	10	0.581	30000
550	125	130	10	0.805	15000	628	119	114.5	9	0.584	33400
600	115	120	10	0.81	50000	680	110	106.25	8	0.588	50000
652	105	110	10	0.811	10000	730	102.5	98.25	8	0.589	12500
710	97.5	101	8	0.816	6250	800	94	90.75	6.5	0.591	30500
769	91.5	88.75	6	0.817	16700	855	87.5	85.5	4	0.594	75000
820	86	81.5	5	0.823	60000	900	78	80.75	5.5	0.598	73000
870	76.4	79	5	0.825	40000	960					
920											
980											

Supraf. specif. 9 m<sup>2</sup>/gr  
Greutate lustră in lucru 0,385 gr

Supraf. specif. 6,4 m<sup>2</sup>/gr  
Greutate lustră in lucru 0,404 gr

Determinări porozimetrice

p atm	c 11		AR	R	AR	Vcm <sup>3</sup> /gr	AV AR	p atm	RA	RA	R	AR	Vcm <sup>3</sup> /gr	AV AR
	RA	AR												
0	75000		25000	62500	25000	0.0192	77	0	75000	37500	56250	37500	0.00344	92
0.5	50000		12500	43750	12500	0.096	608	1	10000	28750	28750	27500	0.12	422
1	37500		27500	23750	27500	0.345	910	6	6800	8400	8400	3200	0.195	2340
6	10000		3180	8410	3180	0.38	1100	15	4690	5745	5745	2110	0.280	4030
10	6820		4040	4800	4040	0.395	372	20	3570	4130	4130	1120	0.383	9200
26	2720		1630	1965	1630	0.404	615	59	1250	2410	2410	2320	0.482	4320
64	1150		400	950	400	0.406	500	70	1050	1150	1150	200	0.483	500
100	750		270	615	270	0.41	1080	100	750	900	900	300	0.486	1000
156	480		88	436	88	0.4125	2840	135	550	650	650	200	0.492	3000
190	392		53	339	53	0.417	8500	220	340	445	445	210	0.496	1910
220	339		47	315.5	47	0.421	8500	270	276	308	308	64	0.499	4700
255	292		35	274.5	35	0.423	5700	315	237	256	256	39	0.501	5130
290	257		31	241.5	31	0.426	9700	380	197	217	217	40	0.504	7500
330	226		34	209	34	0.427	2540	450	166.4	181	181	31	0.566	6450
390	192		26	179	26	0.43	15400	500	150	158.2	158.2	10	0.508	20000
450	166		14	159	14	0.432	7150	560	134	142	142	16	0.51	12500
490	152		11	146.5	11	0.437	45500	602	124.5	129	129	10	0.5125	25000
530	141		12	135	12	0.4425	45800	650	115	120	120	9	0.515	27800
580	129		12	123	12	0.445	20800	692	108	111.5	111.5	7	0.518	42900
640	117		12	111	12	0.448	25000	770	97.3	102.6	102.6	11	0.521	17200
710	105		8	101	8	0.4525	55600	820	91.5	94.4	94.4	6	0.523	33400
770	97.2		7.2	93.6	7.2	0.455	35600	880	85	88.25	88.25	5	0.525	33400
830	90		5	87.5	5	0.456	20000	930	80.5	82.75	82.75	5	0.527	40000
882	85		3	83.5	3	0.46	13300	970	77	78.75	78.75	3.5	0.531	116000
910	82		6	79.25	6	0.463	50000							
980	76.5													

Suprafata specifica 8 m<sup>2</sup>/gr      Suprafata specifica 9,8 m<sup>2</sup>/gr

Greutate luatã in lucru 0,368 gr      Greutate luatã in lucru



Determinări porozimetrice

l f					
p atm	$R_A$	$\bar{R}$	$\Delta R$	Vcm <sup>3</sup> /gr	$\left(\frac{\Delta V}{\Delta R}\right) \cdot 10^8$
0	75000				
2	25000	50.000	50.000	0.00141	2.8
5	22500	18.750	12.500	0.0183	135.2
7	9360	10.930	3.140	0.0705	1595
10	6820	8.090	2.540	0.169	3880
15	4700	5.760	2.120	0.2465	3630
20	3570	4.135	1.130	0.275	2650
30	2420	2.995	1.150	0.3	2170
40	1830	3.125	590	0.313	2200
51	1440	1.635	390	0.321	2050
67	1100	1.270	340	0.3285	2200
90	825	962.5	275	0.3385	3640
100	750	787.5	75	0.344	7400
120	620	685	130	0.364	15400
150	495	558	124	0.376	9660
170	439	467.5	57	0.381	8770
200	373	406	66	0.393	18200
242	308	340.5	65	0.398	7700
300	250	279	58	0.403	8620
320	234	242	16	0.405	12500
<del>367</del>	204	219	30	0.406	3340
410	183	193.5	21	0.409	14800
440	170	176.5	13	0.411	15400
480	156	163	14	0.412	7150
530	141	148.5	15	0.415	20000
580	129	135	12	0.417	16650
625	120	124.5	9	0.419	2220
<del>660</del>	113.5	116.75	7	0.421	2860
705	106	105	7	0.423	2860
760	98.5	102	8	0.426	25000
810	92.5	95	6	0.428	33400
865	86.5	89.5	6	0.43	33400
910	82.5	84.5	4	0.433	75000
955	78.5	80.5	4	0.434	25000

$S = 9,1 \text{ m}^2/\text{gr}$

Determinări porozimetrice

5.1

p atm	RA	R	AR	Vcm <sup>3</sup> /ge	( $\frac{\Delta V}{\Delta R}$ ) 10 <sup>8</sup>	p atm	RA	R	ΔR	Vcm <sup>2</sup> /g	( $\frac{\Delta V}{\Delta R}$ ) 10 <sup>8</sup>
0	75000					0	75000				
1.5	30000	52.500	45000	0.0099	22	1.5	30000	52500	45000	0.0141	31.2
2	25000	27500	5000	0.0184	170	2	25000	27500	5000	0.0452	624
5	12500	18500	12500	0.0805	496	5	12500	18750	12500	0.2023	1425
8	8340	10420	4160	0.141	1456	8	3340	10420	4160	0.314	2180
10	6800	7570	1540	0.1695	1850	11	6250	7300	2090	0.324	479
20	3570	4185	3230	0.23	2160	20	3570	4910	2680	0.36	1340
50	1470	2520	2100	0.258	1330	30	2450	3030	1080	0.388	2590
80	925	1197	545	0.2625	826	50	1470	1980	1020	0.428	3920
103	665	795	260	0.2685	2310	70	1050	1260	420	0.442	3340
120	620	6425	45	0.27	3340	100	750	900	300	0.445	1000
140	530	575	90	0.271	1111	120	620	685	130	0.446	771
170	439	484.5	91	0.274	3300	150	496	558	124	0.449	2420
194	378	408.5	61	0.276	3280	170	439	467.5	57	0.452	5250
290	324	316	34	0.278	5900	204	366	452.5	73	0.453	1370
278	268	296	56	0.2795	2680	240	311	338.5	55	0.455	3630
320	233	250.5	35	0.281	4280	280	266	288	45	0.458	6660
392	191	212	42	0.2815	1190	330	226	246	40	0.46	5000
430	174	182.5	17	0.286	26500	360	208	217	18	0.461	5550
505	148	161	26	0.2875	5760	410	182	200	26	0.464	11500
572	131	140.5	17	0.289	8800	455	165	173.5	17	0.465	5900
630	119	125	12	0.291	16700	504	157	157	16	0.466	6250
680	110	114.5	9	0.293	22200	560	134	146.5	15	0.469	20000
760	98.5	104.25	12	0.296	25000	610	123	128.5	11	0.47	9100
830	90	94.25	8	0.297	12500	662	113	118	10	0.474	40000
890	84	87	6	0.299	33300	710	106	110	7	0.475	14300
960	78	81	6	0.3025	58400	760	98.5	102	7.5	0.476	13300
						820	81.3	95	7.2	0.479	41600
						880	85	88	6.3	0.481	31800
						940	79	82	6	0.486	83500

supraf. specifică = 75-75000 A = 5,4 m<sup>2</sup>/gr

supraf. specifică = 8,17 m<sup>2</sup>/gr

Determinări porozimetrice

proba 3 f				proba 4 f							
p atm	R <sub>A</sub>	R̄	AR	Vcm <sup>3</sup> /gr	( $\frac{NV}{AR}$ )10 <sup>8</sup>	p atm	R <sub>A</sub>	R̄	AR	Vcm <sup>3</sup> /gr	( $\frac{NV}{AR}$ )10 <sup>8</sup>
0	75000					0	75000	50000	50000	0,00282	56
2	25000			0,00135	2,7	2	25000	20000	10000	0,049	465
4	15000			0,0795	795	4	15000	13750	12500	0,0988	396
5	12500			0,128	1920	5	12500	11625	1850	0,1764	4190
7	9370			0,17	1340	7	10700	9100	3200	0,2215	1410
10	7500			0,1848	791	10	7500	6050	2000	0,244	805
21	3410			0,202	420	15	4700	3790	1820	0,201	935
36	2080			0,205	225	25	2880	2650	460	0,267	1305
99	750			0,2055	263	31	2420	2060	720	0,271	556
230	325			0,2115	705	43	1700	1455	490	0,278	1430
268	979			0,213	3260	61	1210	1017,5	325	0,281	923
310	241			0,2155	6159	90	825	787,5	75	0,2822	1600
355	211			0,217	5000	100	750	685	130	0,284	1385
400	187			0,2175	2080	120	620	575,5	90	0,2865	2780
445	168			0,2195	10500	140	531	473	116	0,29	3020
490	153			0,222	16700	180	415	381,5	67	0,292	2990
592	1435			0,224	20000	215	348	324	48	0,294	4160
570	131			0,226	16650	249	300	270,5	59	0,299	8460
630	119			0,229	25000	310	241	287,5	27	0,3	3700
650	1135			0,2305	25000	350	214	196	36	0,305	19900
720	104			0,232	15000	420	178	155	46	0,309	8700
765	98			0,234	33400	565	132,5	130	5	0,311	40000
828	906			0,2355	18780	590	127	124	6	0,3125	25000
870	86,2			0,208	34200	620	121	118	6	0,314	25000
915	82			0,24	50000	650	115	110	11	0,319	45500
965	77,6			0,242	40000	720	104	100	7	0,322	43000
						770	93,5	95	4	0,323	25000
						800	88	90,7	5,5	0,325	36400
						850	82,7	85	6	0,3265	25000
						905	78,7	80,7	4	0,329	62500
						950					

S = 5,1 m<sup>2</sup>/gr

S = 4,7 m<sup>2</sup>/gr

Determinări porozimetrice

6 f		7 f							$\frac{\Delta V}{\Delta R}$		
p atm	R <sub>A</sub>	R	$\Delta R$	Vcm <sup>3</sup> /gr	$\frac{\Delta V}{\Delta R}$	p atm	R <sub>A</sub>	R	$\Delta R$	Vcm <sup>3</sup> /gr	$\frac{\Delta V}{\Delta R}$
0	75000	62500	25000	0.0279	112	0	75000	56250	37500	0.0217	58
0,5	50000	43750	12500	0.0388	88	1	37500	31250	12500	0.2175	1560
1	25000	31250	12500	0.109	560	2	25000	21850	6300	0.348	2070
2	18700	21850	6300	0.209	1590	3	18700	14350	8700	0.461	1300
3	12500	15600	6200	0.341	2100	6	10000	8400	3200	0.493	1000
5	10000	11250	2500	0.349	3200	10	6800	5500	1800	0.5075	805
6	6800	8400	3200	0.372	720	15	5000	3890	2220	0.521	636
10	5000	5900	1800	0.383	610	26	2780	2365	830	0.524	361
15	2900	3950	2100	0.388	238	37.5	1950	1590	720	0.526	278
25	1470	2185	1430	0.404	1120	60	1230	925	610	0.53	6560
50	1000	1235	470	0.42	3400	120	620	533	174	0.531	575
75	825	912.5	175	0.425	2860	167	446	396	99	0.534	3030
90	750	787.5	75	0.43	6680	215	347	317.5	59	0.536	3400
100	570	660	80	0.436	7500	260	238	262	50	0.538	4000
130	504	537	66	0.437	1515	315	202	220	36	0.54	5550
148	372	438	68	0.442	7350	370	178	190	24	0.541	4160
200	311	341.5	61	0.446	6550	420	156	167	22	0.544	13600
240	266	288.5	45	0.447	2220	480	138	147	18	0.546	11100
280	226	246	40	0.445	5000	544	127	132.5	11	0.549	27200
330	194	210	32	0.451	6650	550	114	120.5	13	0.551	15400
385	166	180	28	0.4525	5350	658	105.5	110	11.5	0.554	26000
450	150	158	16	0.455	15600	710	98.5	102	7	0.555	14300
500	133.5	141.75	16.5	0.4575	15100	760	90.5	94.5	2	0.557	100.000
560	98.5	116	24	0.46	10400	830	85	87.75	5	0.558	20.000
760	91.5	95	7	0.461	14300	885	78	81.5	7	0.562	57000
820	84	87.75	7	0.464	42700	960					
890	79	81.5	5	0.466	40000						
950	75	77	4	0.47	100000						

Suprafata specifică = 5,6 m<sup>2</sup>/gr  
Greutate luată în lucru = 0,4873 gr

Suprafata specifică = 5,9 m<sup>2</sup>/gr  
Greutate luată în lucru = 0,4554 gr

Anexa 2

Determinări porozimetrice

8 f		11 f									
p atm	RA	R	AR	Vcm <sup>3</sup> /gr	( $\frac{V}{DR}$ )10 <sup>8</sup>	p atm	RA	R	AR	Vcm <sup>3</sup> /gr	( $\frac{V}{DR}$ )10 <sup>8</sup>
0	75000					0	75000				
2	25000	50000	50000	0.00141	3	1,5	30000	52500	45000	0.0141	31
5	12500	18750	12500	0.042	328	3	18750	24375	11250	0.113	879
8	8340	10420	4160	0.172	3120	7,5	8830	13790	9920	0.179	665
10	6820	7580	1520	0.248	5000	10	6820	7825	2010	0.183	198
20	3570	5195	3250	0.41	5000	20	3570	5195	3250	0.214	955
25	2890	3780	680	0.429	2800	25	2890	3230	680	0.224	1470
29	2500	2695	390	0.435	1540	30	2500	2695	390	0.229	1280
40	1830	2165	670	0.444	1340	42	1640	2120	760	0.24	1450
61	1210	1515	620	0.449	808	62	1190	1405	550	0.253	2360
74	1000	1105	210	0.45	476	75	1000	1095	190	0.255	1050
110	676	838	324	0.453	925	100	750	875	250	0.261	2400
130	574	605	102	0.454	980	120	620	685	130	0.264	2300
155	480	527	94	0.456	2130	140	530	585	90	0.27	6660
290	393	436.5	87	0.458	2300	150	496	513	34	0.271	2940
212	352	372.5	41	0.46	4900	180	414	455	82	0.276	6100
250	300	326	52	0.461	1920	210	355	384.5	59	0.281	8440
300	250	275	50	0.465	8000	250	300	327	55	0.283	3640
340	220.5	235	30	0.466	3340	285	262	281	38	0.2875	11800
400	187.5	204	33	0.468	6060	325	230	246	32	0.289	4700
450	166.5	177	21	0.47	9550	350	214	222	16	0.292	18800
500	150	158	16.5	0.471	6050	410	182	198	32	0.296	12500
555	135	142.5	15	0.474	20000	450	166	174	16	0.2975	9400
610	123	129	12	0.476	16650	480	156	161	10	0.3	25000
680	110	116.5	13	0.479	23100	510	147	151	9	0.302	22200
760	98.6	100	12	0.48	8340	575	130	138	17	0.303	5900
832	90	94	8	0.482	25000	600	125	127	5	0.306	60000
890	84	87	6	0.484	33400	640	117	121	8	0.307	12500
960	78	81	6	0.487	50000	682	110	113	7	0.31	42800
						725	103	106	7	0.311	14300
						775	96.5	100	6.5	0.313	30800
						825	90.6	93.5	6	0.316	50000
						870	86	88	4.6	0.317	21800
						900	83	84.5	3	0.315	23600
						980	76.5	80	6.5	0.321	30800
							S = 7,5 m <sup>2</sup> /gr				
							S = 5,7 m <sup>2</sup> /gr				

Determinări porozimetrice

- 153 -

9 f		10 f									
p atm	RA	B	AR	Vcm <sup>3</sup> /gr	$\frac{NV}{NR}$	p atm	RA	R	AR	Vcm <sup>3</sup> /gr	$\frac{NV}{NR}$
0	75000					0	75000	56250	37500	0.00145	38
0,5	50000	62500	25000	0.0835	33.4	1	37500	23750	27500	0.0507	179
1	37500	43750	12500	0.25	1280	6	10000	8410	3180	0.21	5040
2	25000	31250	12500	0.334	672	10	6820	5910	1820	0.3645	8500
3	18750	21875	6250	0.4175	1330	14	5000	4285	1430	0.476	7760
6	10700	14725	8050	0.542	298	20	3570	2855	1430	0.504	1950
10	6800	8750	9800	0.585	1130	34	2140	1805	670	0.505	151
15	5000	5900	1800	0.605	1110	50	1470	1285	370	0.5065	406
22	3260	4130	1740	0.62	862	67	1100	941	318	0.509	787
35	2080	2670	1180	0.626	508	95	782.5	656	252	0.513	1590
56	1215	1697.5	765	0.631	655	140	530	459	142	0.514	705
76	975	1145	340	0.635	1180	192	318	359	70	0.515	1430
130	573	774	402	0.636	249	235	260	289	58	0.517	3450
180	415	494	158	0.638	1270	287	210	235	50	0.52	6000
230	324	369.5	91	0.642	4400	356	187	198.5	23	0.521	4350
335	224	277	100	0.645	3000	400	160	173.5	17	0.5235	4700
500	150	187	74	0.652	9450	467	141	150	19	0.5245	5200
620	121	135.5	29	0.658	20650	530	127	134	14	0.526	10700
742	100	110.5	21	0.662	19000	550	115	121	12	0.53	33400
810	92.5	96.25	8	0.665	36400	650	105	110	10	0.531	10000
877	85	88.75	7	0.666	14300	710	95	100	10	0.534	30000
940	80	82.25	5	0.67	60000	750	87	91	8	0.535	12500
						860	80	83.5	7	0.536	14300
						940	75	77.5	5	0.538	40000
						1000					

Suprafata specifică 5,7 m<sup>2</sup>/gr  
Greutate lustră în lucru 0,4241 gr

Suprafata specifică 5,5 m<sup>2</sup>/gr  
Greutate lustră în lucru 0,4877 gr

Детерминăри порозиметрице

3 c

p atm	RA	R	ΔR	Vcm <sup>3</sup> /gr	$\frac{DV}{DR}$	p atm	RA	R	ΔR	Vcm <sup>3</sup> /gr	$\frac{DV}{DR}$
0	75000					0	75000				
2	25000	50000	50000	0.0113	22	1	37500	56250	37500	0.0109	29
4	15000	20000	10000	0.0565	452	2	25000	31250	12500	0.0155	37
7	9400	12200	5600	0.1764	2150	3	18750	21875	6250	0.059	696
10	7500	8450	1900	0.24	3340	4	15000	16875	3750	0.1275	1830
20	3750	5625	3750	0.335	2530	5	12500	12756	2500	0.1655	1680
42	1745	2747.5	2005	0.353	900	6.5	10000	11250	2500	0.200	1500
90	825	1285	920	0.363	1960	7	9400	9700	600	0.2142	1200
124	600	712	125	0.369	4800	8	8350	8875	1050	0.23	1505
150	496	548	104	0.374	4800	9.2	7350	7850	1000	0.241	1100
200	374	435	122	0.381	5740	10	6820	7085	530	0.247	1130
240	311	342.5	63	0.384	4760	12	5760	6295	1060	0.258	1035
270	276	293.5	35	0.386	5710	13	5350	5555	410	0.263	1220
330	226.5	251	50	0.391	10000	14	5000	5175	650	0.265	308
380	197	211	29	0.395	13800	15.2	4640	4820	360	0.265	1110
430	174	185.5	23	0.396	4350	16	4410	4525	230	0.2705	662
506	150	162	24	0.4	16700	18	3950	4185	460	0.274	762
540	138.5	144	12	0.402	6700	20	3570	2760	380	0.277	790
600	125	131.75	13	0.404	15200	23.5	3060	3315	510	0.28	590
640	117	121	8	0.406	25000	25.3	2850	2955	210	0.2815	715
682	110	113.5	7	0.408	28600	29	2500	2675	350	0.2845	856
730	102	106	8	0.405	12500	34	2140	2320	360	0.286	416
820	91.5	96.75	11	0.414	45500	79	1870	2005	270	0.289	1120
872	86.1	88.8	5	0.416	40000	51.5	1430	1650	440	0.29	227
930	80.5	83.3	6	0.4175	25000	63.5	1160	1295	270	0.292	740
980	76.5	78.5	4	0.42	62500	99	750	955	410	0.2955	855
						130	574	662	180	0.2982	1500
						170	439	506.5	135	0.3	1330
						225	332	385.5	107	0.3025	2340
						270	270	304	56	0.3045	3570
						300	249	262.5	27	0.3075	11100
						365	205	227	44	0.3099	5450
						430	174	189.5	31	0.311	3556
						485	154	164	20	0.312	5000
						510	146.5	150.25	8	0.315	37400
						570	131	138.75	15	0.318	20000

S = 7,2 m<sup>2</sup>/gr

649	115	123	6	0,32	33400
700	107	111	8	0.322	25000
760	95.5	102.75	9	0.325	33400
819	91.5	95	7	0.3265	21400
866	86.5	89	5	0.3285	40000
930	80.5	83.5	6	0.33	25000
992	75.6	78	5	0.333	60000

$$S = 5,7 \text{ m}^2/\text{gr}$$

---



А М Е Х Е 3

Anexa 3

Conductibilitatea electrică

Proba 2 a

T °C	R <sub>y</sub> K Ω		~ ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ·10 <sup>4</sup>		log ~		
	Argon	oxigen	gaze react.	Argon	oxigen	Argon	oxigen
600	1,55		1,00	20,811	38,25	1,318	1,509
580	1,90		1,10	16,977	29,82	1,230	1,465
560	2,40		1,20	13,440	26,88	1,128	1,429
540	3,20		1,30	10,080	24,81	1,003	1,395
520	4,00		1,48	8,8645	21,83	0,903	1,339
500	5,40		1,73	5,9737	18,14	0,776	1,256
480	7,20		2,00	4,4802	16,12	0,651	1,207
460	11,00		2,40	2,8325	12,91	0,467	1,111
440	15,00		3,10	2,1505	10,40	0,352	1,017
420	22,50		4,10	1,4336	0,786	0,156	0,895
400	36,00		5,60	0,89605	0,576	1,952	0,760
350	150,00			0,21505		1,333	
300	330,00			0,097751		2,990	
250	560,00			0,0048875		3,690	

Anexa 3

Conductibilitatea electrice

Proba 2 b

T °C	R <sub>v</sub> K.Ω		σ phm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> .10 <sup>4</sup>		log σ	
	Argon	gaze react.	Argon	gaze react.	Argon	gaze react.
600	2,14	1,15	15,098	78,096	1,179	1,4485
580	2,35	1,25	13,749	25,848	1,138	1,4173
560	3,60	1,42	8,976	22,674	0,953	1,3554
540	4,85	1,50	6,662	21,540	0,823	21,540
520	6,40	1,65	5,050	19,582	0,703	1,2918
500	8,85	1,96	3,650	16,484	0,562	1,2169
480	13,20	2,30	2,447	14,0479	0,381	1,1477
460	17,00	2,82	1,9007	11,437	0,279	1,0583
440	23,00	3,41	0,8733	9,4696	0,175	0,9763
420	37,00	4,70	0,5668	6,8747	1,941	0,8373
400	57,00	7,00	0,1243	4,6157	1,763	0,6642
350	260,00		0,0263		1,094	
300	1200,00		0,0231		2,420	
250	1400,00		0,0223		2,362	
200	3000,00		0,0108		2,0322	
100	5500,00		0,0059		3,769	

Conductibilitaten electrica

T o C	$R_V$ K. $\Omega$	Argon	oxygen	gaze react.	Argon	oxygen	gaze react.	Argon	oxygen	gaze react.	log $\sigma$	oxygen	gaze react.
$\sigma \sim \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 10^4$													
600	0,41	0,38	0,35	83,682	98,029	80,700	1,9226	1,9668	1,9948				
580	0,49	0,47	0,37	70,018	92,729	73,046	1,8495	1,8635	1,9071				
560	0,62	0,55	0,41	55,337	83,682	62,422	1,7430	1,7926	1,9225				
540	0,76	0,71	0,46	45,190	74,587	48,355	1,6550	1,6844	1,8726				
520	0,93	0,98	0,52	36,892	65,980	35,0262	1,5670	1,5440	1,8162				
500	1,15	1,15	0,59	29,889	58,153	29,8418	1,4754	1,4748	1,7646				
480	1,45	1,55	0,72	23,661	47,653	22,1434	1,3740	1,3452	1,6781				
460	2,00	2,15	0,82	17,154	41,841	15,9619	1,2943	1,2030	1,6216				
440	2,50	2,80	1,05	9,272	32,675	12,2564	1,3735	1,088	1,5142				
420	3,20	4,00	1,37	5,360	25,043	8,5837	0,9672	0,9336	1,4087				
400	6,40	6,20	2,30	1,7154	14,916	5,5371	0,7292	0,7432	1,1736				
350	20,00	20,00		0,5046		1,7158	0,2343	0,2343					
300	68,00	110,00		0,2637		0,3120	1,7029	1,4940					
250	130,00	2800,00		0,1906		0,1226	1,4211	1,088					
200	180,00			0,1372			1,2801						
150	200,00						1,1374						

Conductibilitatea electrică

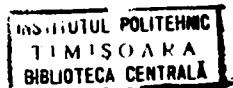
Proba 4

T °C	R <sub>v</sub> K Ω		~ ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ·10 <sup>4</sup>		log ~	
	Argon	oxygen	Argon	oxygen	Argon	oxygen
600	0,71	0,49	45,694	66,203	1,6599	1,8309
580	0,86	0,60	37,727	54,065	1,5767	1,7324
560	1,05	0,74	30,901	45,212	1,4914	1,6646
540	1,40	0,95	23,176	34,177	1,3650	1,5333
520	1,80	1,20	18,188	27,032	1,2600	1,4327
500	2,50	1,60	12,978	15,447	1,1139	1,3069
480	3,50	2,10	9,2704	12,014	0,9671	1,1890
460	5,00	2,70	6,4892	8,5367	0,8122	1,0794
440	7,10	3,80	4,5690	5,8983	0,6598	0,93125
420	11,00	5,50	2,9496	4,1588	0,4697	0,7707
400	18,00	7,80	1,8025	1,0137	0,2559	0,6189
350	63,00	32,00	0,5150	0,40549	1,7118	0,0059
300	150,00	80,00	0,3704		1,5682	1,6080
250	270,00		0,1202		1,0792	
200	600,00		0,0547		2,7324	

Conductibilitatea electrică

Proba 5

T °C	R <sub>v</sub> K.Ω	κ · Ohm <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> · 10 <sup>4</sup>				log κ			
		Argon	oxigen	Gaze React.	Argon	oxigen	gaze React.	Argon	oxigen
600	1,3	1,6	1,05	20,662	16,770	25,557	1,3151	1,2246	1,4072
580	1,7	1,85	1,28	15,800	14,503	20,962	1,1987	1,1614	1,3214
560	2,1	2,15	1,35	12,790	12,480	19,875	1,1069	1,0962	1,2982
540	2,7	2,50	1,47	9,348	10,732	18,253	0,9977	1,0306	1,2613
520	3,4	2,95	1,65	7,901	9,095	16,262	0,8976	0,9588	1,21112
500	4,6	3,75	2,00	5,8394	7,252	13,415	0,7664	0,8605	1,1274
480	6,1	4,20	2,35	4,4035	6,3889	11,417	0,6438	0,8054	1,0576
460	7,8	5,30	3,00	3,4437	5,0627	8,943	0,5371	0,7044	1,95148
440	11,0	6,90	3,90	2,4419	3,8888	6,880	0,3878	0,5897	0,8376
420	25,0	9,70	5,22	1,0744	2,766	5,1402	0,0210	0,4419	0,7109
400	115,0	15,00	8,25	0,23357	1,788	3,2523	1,3683	0,2524	0,5119
300	320,0	550,00		0,08394	0,04128	2,9239	2,65574		



Conductibilitatea electrică

Proba 6

$\delta C$	$R_V$ K.Ω	$\sim \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1} \cdot 10^4$		$\log$					
		Argon	oxigen	Argon	oxigen				
600	0,775	0,46	0,59	41,88	55,0118	70,5587	1,6220	1,7404	1,8486
580	0,950	0,52	0,70	34,165	46,3671	62,1844	1,5336	1,6662	1,7937
560	1,280	0,60	0,94	25,357	34,5287	54,5497	1,4041	1,5382	1,7368
540	1,700	0,70	1,20	19,092	27,0475	46,3671	1,2790	1,4322	1,6662
520	2,200	0,80	1,70	14,753	19,1205	40,5712	1,1688	1,2813	1,6082
500	3,200	0,96	2,40	10,142	15,5237	33,8100	1,0061	1,1307	1,5291
480	5,150	1,15	3,20	6,302	10,1428	28,2234	0,7994	1,0060	1,4505
460	7,800	1,35	5,00	4,1611	6,4914	24,0425	0,6192	0,8125	1,3381
440	14,000	1,80	8,30	2,3183	3,9105	18,0316	0,3651	0,5922	1,25600
420	24,00	2,35	12,00	1,352	2,7047	13,8114	0,1310	0,4321	1,1402
400	43,00	3,50	26,00	0,7548	1,23356	9,2734	1,8778	0,0912	0,9672
350	260,00		220,00	0,12483	1,14753		1,0962	1,1689	
300	3600,00		1,00 M	0,09015	32,45699,10 <sup>-3</sup>		2,9550	2,5113	
250	14000,00		5,00 M	?,3183,10 <sup>3</sup>	10,49139,10 <sup>-3</sup>		3,3651	3,8123	
200	220.000,00		46,00 M	0,14753,10 <sup>-3</sup>	0,70561,10 <sup>-3</sup>		4,1688	4,8486	
					0,03416,10 <sup>-3</sup>				
					32,45699,100 <sup>-7</sup>				

Anexa 3  
Kroba 7

Conductibilitatea electrică

T °C	R <sub>v</sub> KΩ	~ ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> · 10 <sup>4</sup>		log ~	
		Argon oxygen gaze react.	Argon nitrogen gaze react.	Argon oxygen gaze react.	Argon oxygen gaze react.
600	0,355	85,350	93,77	1,97206	1,93123
580	0,420	73,975	72,264	1,89894	1,86906
560	0,490	65,274	67,939	1,83213	1,81471
540	0,615	57,995	54,130	1,73344	1,75884
520	0,790	52,015	51,300	1,71012	1,71609
500	1,200	43,8021	42,140	1,62469	1,64147
480	1,700	37,404	27,740	1,44311	1,57287
460	2,700	30,262	19,581	1,29115	1,48087
440	4,400	23,777	12,330	1,09096	1,37603
420	6,250	17,520	7,566	0,87887	1,24353
400	9,200	12,329	5,326	0,7264	1,09090
350	35,000		3,618	0,55847	
300	68,000		0,9511	1,97777	
250	100,000		0,4895	1,68975	
200	185,000		0,3329	1,52231	
150	300,000		0,1799	1,25503	
100	820,000		0,1109	1,04493	



## Anexa 3

## Conductibilitate electrică

## Proba 8

T °C	$R_V$ K $\Omega$		$\sim \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1} \cdot 10^4$		log $\sim$	
	Argon	oxygen gaze react.	Argon	oxygen gaze react.	Argon	oxygen gaze react.
600	2,1	1,85	15,820	17,858	1,19921	1,75188
580	3,5	2,20	9,4921	15,101	0,97736	1,17898
560	5,8	2,50	5,7280	13,289	0,75800	1,12352
540	9,6	2,90	3,4606	11,456	0,53908	1,05918
520	17,0	3,40	1,9542	9,7713	0,29092	0,98038
500	26,0	4,10	1,2777	8,1030	0,10653	0,90865
480	35,0	4,90	0,94921	6,7801	1,97736	0,83123
460	46,0	6,40	0,72223	5,1910	1,85866	0,71523
440	70,0	8,20	0,47460	4,0515	1,67633	0,60756
420	98,0	13,00	0,93900	2,5555	1,53020	0,40739
400	150,0	31,00	0,22148	1,0716	1,34537	0,03019

## Anexa 3

## Conductibilitate electrică

## Proba 9

T °C	R <sub>v</sub> KΩ		κ ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ·10 <sup>4</sup>		log κ	
	Argon	gaze react.	Argon	gaze react.	Argon	gaze react.
600	0,260	0,275	117,697	111,2	2,07071	2,04610
580	0,300	0,310	102,041	91,93	2,00876	1,96346
560	0,365	0,350	87,784	87,37	1,94342	1,94136
540	0,440	0,395	69,502	77,423	1,84199	1,88917
520	0,535	0,450	57,161	67,957	1,75709	1,83223
500	0,930	0,530	32,868	57,700	1,51693	1,76118
480	1,500	0,610	20,387	50,132	1,30936	1,70012
460	1,900	0,760	16,095	40,238	1,20670	1,60464
440	2,950	0,980	10,366	31,205	1,01560	1,42422
420	4,300		7,112		0,85199	
400	6,150		4,973		0,69663	
350	20,500		1,492		0,17377	
300	43,000		0,711		1,85184	
250	76,000		0,40238		1,60463	
200	150,000		0,20387		1,30936	
150	200,000		0,1529		1,18441	
100	400,000		0,07645		2,88338	

Anexa 3

Conductibilitate electrică

Proba 10

T o C	R <sub>v</sub> K Ω		~ ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> .10 <sup>4</sup>		log ~	
	Argon	oxigen gaze react.	Argon	oxigen gaze react.	Argon	oxigen gaze react.
600	1,15	2,50	28,050	12,903	1,44793	1,11059
580	1,33	2,95	22,558	10,900	1,35334	1,04493
560	2,98	3,50	10,624	9,2165	1,03423	0,96452
540	4,70	4,05	6,8634	7,9649	0,83651	0,90119
520	7,80	4,60	4,2356	7,0126	0,61658	0,84578
500	11,00	5,50	2,9325	5,8651	0,46716	0,76827
480	16,50	6,70	1,9550	4,8146	0,29115	0,68260
460	21,50	8,60	1,5003	3,7509	0,17609	0,57415
440	27,50	12,00	1,1730	2,6881	0,06930	0,42781
420	37,50	29,00	0,86021	1,1123	1,93460	0,05038
400	53,00	42,00	0,60864	0,76804	1,78433	1,86806

## Anexa 3

## Conductibilitate electrică

## Proba 11

T °C	R <sub>v</sub> KΩ		~ ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ·10 <sup>4</sup>		log ~	
	Argon	oxigen gaze react.	Argon	oxigen gaze react.	Argon	oxigen gaze react.
600	0,240	0,200	138,8	165,8	2,14082	2,21958
580	0,270	0,215	123,4	154,3	2,09096	2,18804
560	0,320	0,245	104,1	135,3	2,01703	2,13098
540	0,375	0,270	88,49	122,8	1,94689	2,08920
520	0,440	0,300	75,75	110,4	1,87938	2,04297
500	0,545	0,350	60,97	94,78	1,78512	1,97673
480	0,705	0,400	47,16	82,91	1,67357	1,91861
460	0,940	0,470	35,33	70,52	1,54814	1,84925
440	1,700	0,610	19,50	54,33	1,29003	1,73496
420	2,800	0,800	11,83	41,43	1,07298	1,61731
400	4,200	1,100	7,89	30,13	0,89708	1,47900
350	14,800		2,23		0,34830	
300	18,000		1,84		0,26482	
250	22,000		1,50		0,17609	
200	31,000		1,04		0,0703	
150	45,00		0,71		1,85126	
100	75,000		0,02325		2,36642	

## Anexa 3

## Conductibilitate electrică

Proba 12						
T °C	R <sub>v</sub> KΩ	~ ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> .10 <sup>4</sup>			log ~	
		Argon oxigen gaze react.	Argon oxigen gaze react.	Argon oxigen gaze react.	Argon oxigen gaze react.	Argon oxigen gaze react.
600	0,82	0,96	34,260	29,178	1,53479	1,46509
580	1,07	1,13	26,178	24,788	1,41797	1,39428
560	1,25	1,30	22,408	21,540	1,35025	1,33325
540	1,70	1,50	16,476	18,674	1,21696	1,27114
520	2,35	1,75	11,919	16,006	1,07555	1,20412
500	3,80	2,10	7,3713	13,338	0,86753	1,12516
480	6,80	2,60	4,1192	10,773	0,61498	1,03222
460	11,00	3,15	2,6180	8,8924	0,41797	0,94900
440	18,50	4,15	1,5341	6,7496	0,18583	0,82924
420	29,00	6,10	0,96590	4,5920	1,98493	0,66200
400	46,00	9,20	0,160893	3,0446	1,78455	0,48359

**A N E X E 4**

**TABEL III**

Calculul valorilor lui  $\eta$  la temperatura camerei, pentru catalizatorii 7-12

Pro- bed	Grout. bed	DI mm	DI mm	DH mm	Ge	N mm <sup>2</sup> .DI	H <sub>2</sub> O G/g	M Hg	$\delta$	T <sub>2</sub> sec. $10^{-7}$	$\eta$ la 10 <sup>16</sup> CF
7	12,10	29,5	29,5	73,5	287,9	2.445.149	3.385,2	9.418,5	1,988	4,588	2,019
8	10,95	211	29,5	48	188,0	1.042.648	3.379,3	9.420,0	1,992	7,013	0,952
9	11,48	39,5	39,5	48	188,0	1.396.088	3.420,4	9.415,3	1,967	7,102	1,216
10	11,82	31,5	31,5	48	188,0	1.113.336	3.408,7	9.408,4	1,972	7,083	0,942
11	10,77	41,5	41,5	42	164,5	1.123.000	3.408,7	9.418,9	1,974	8,015	1,043
12	10,24	118	118	37	223,3	5.883.821	3.367,6	9.419,6	1,999	5,884	5,428
M.F.P.H	0,03	199	628,8	1,5	5,9	21.889	3.376,3	9.419,3	1,993	223,287	7,296

Anexa 4  
 proba de catalizator nr.1 13,2 mg

To C	Tratare	DI'	DI	DH	DH	DH	H <sub>2</sub> O	V. H <sub>2</sub>	g	T <sub>2sec.</sub> 10 <sup>-7</sup>	Y <sub>210</sub> <sup>16</sup> Gr
		mm	mm	mm	mm	mm	Gr	l			
comercial	air	21	21	54	208,0	908,544	3,396,3	9.307,3	1,958	2,659	0,688
(30)											
500	SO <sub>2</sub>	41	41	25,5	98,2	395,373	3,407,9	9.305,2	1,951	13,706	0,300
400	SO <sub>2</sub>	50	50	22,5	88,7	393,386	3,396,3	9.305,7	1,958	16,943	0,298
420	SO <sub>2</sub>	46,5	46,5	21	80,9	304,334	3,390,5	9.305,2	1,961	16,553	0,231
440	SO <sub>2</sub>	49	49	21	80,9	320,696	3,390,5	9.305,2	1,961	16,553	0,243
460	SO <sub>2</sub>	47	47	21	80,9	307,606	3,384,8	9.305,3	1,964	16,525	0,233
480	SO <sub>2</sub>	47	47	21	80,9	307,606	3,384,8	9.304,9	1,964	16,525	0,233
500	SO <sub>2</sub>	49	49	27	104,0	529,984	3,384,8	9.304,7	1,964	12,855	0,402
520	SO <sub>2</sub>	53,5	53,5	19,5	75,1	301,741	3,384,8	9.304,7	1,964	17,802	0,229
540	SO <sub>2</sub>	58	58	24	90,4	495,190	3,384,8	9.304,6	1,964	14,469	0,375
560	SO <sub>2</sub>	55	55	24	92,4	495,190	3,384,8	9.304,2	1,964	14,470	0,375
580	SO <sub>2</sub>	49	49	21	80,9	320,696	3,384,8	9.304,1	1,964	16,527	0,243
600	SO <sub>2</sub>	41	41	24	92,4	350,048	3,384,8	9.304,1	1,964	14,470	0,266



Anexa 4  
probe de catalizator nr.2 a 13,7 mg

T <sub>oc</sub>	Treatare	DI <sup>o</sup> mm	DI mm	DR mm	DI Gs	DI <sup>o</sup> DH <sup>o</sup> .DI	H CG	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C	T <sub>sec.</sub> 10 <sup>-7</sup>	N <sub>2</sub> 10 <sup>-16</sup> Gr
400	Gr	103,5	103,5	30	119,5	1.478.006	3.385,2	9.308,8	1.965	11,184	1,079
420	Gr	128	128	25,5	103,6	1.321.288	3.385,2	9.306,9	1.964	13,157	0,964
440	Gr	131,5	131,5	24	95,6	1.201.826	3.385,2	9.307,1	1.964	13,903	0,877
460	Gr	126	126	25,5	101,6	1.300.709	3.385,2	9.307,4	1.965	13,156	0,949
480	Gr	117,5	117,5	21	83,6	821.203	3.385,2	9.307,2	1.964	15,020	0,599
500	Gr	66	66	25,5	101,6	681.289	3.385,2	9.307,0	1.964	13,157	0,497
320	Gr	74,5	74,5	33	131,4	1.286.631	3.373,2	9.303,2	1.972	10,136	0,930
460	Gr	104,5	104,5	30	119,5	1.492.280	3.385,2	9.307,9	1.966	21,185	1,009
480	Gr	125	125	30	119,5	1.795.031	3.385,2	9.308,1	1.965	11,135	1,303
400	bioxid sulf	126,5	126,5	31,5	125,2	1.092.407	3.305,2	9.307,7	1.965	10,621	1,454
420	bioxid sulf	133	133	24	95,6	1.219.532	3.385,2	9.307,7	1.965	13,992	0,837
440	bioxid sulf	134	134	25,5	101,6	1.383.223	3.385,2	9.307,6	1.965	13,155	1,010
460	bioxid sulf	131,5	131,5	25,5	101,6	1.357.417	3.301,2	9.307,3	1.961	13,180	0,991
480	bioxid sulf	108,5	108,5	24	95,6	691.621	3.301,2	9.307,1	1.961	14,007	0,724
500	bioxid sulf	46	46	24	95,6	420.411	3.301,2	9.307,0	1.961	14,008	0,307
520	bioxid sulf	34	34	30	119,5	485.529	3.301,2	9.306,9	1.961	11,706	0,354

Anexa 4  
 probe de catalizator nr. 2 b 13,7 mg

T <sup>o</sup> C	Trețare	DI <sup>o</sup> mm	DI mm	DI mm	DI mm	DI <sup>o</sup> mm	M mm <sup>2</sup>	H <sub>o</sub> Gs	H <sub>o</sub> Gs	ΔH <sub>2</sub>	E	T <sub>2</sub> sec.10 <sup>-7</sup>	M.10 <sup>-16</sup> gr
camerei	ser	101,5	101,5	40,5	348,0	2.285,483	3.339,8	9.308,5	1,991	8,874	1,668		
50	ser	61,5	61,5	43,5	159,6	1.566,538	3.356,3	9.314,6	1,983	8,297	1,143		
400	gr	57	57	25,5	93,6	499,375	3.361,8	9.313,4	1,979	14,173	0,365		
420	gr	80,5	80,5	22,5	82,6	549,232	3.356,3	9.312,9	1,983	16,035	0,401		
440	gr	90,5	90,5	27	99,1	838,783	3.372,8	9.312,4	1,973	13,432	0,649		
460	gr	92	92	25,5	93,6	806,008	3.367,3	9.312,3	1,976	14,198	0,588		
430	gr	88,5	88,5	27,5	99,1	869,142	3.372,8	9.311,9	1,973	13,432	0,634		
500	gr	65,5	65,5	22,5	82,6	446,891	3.367,3	9.312,2	1,976	16,089	0,326		
320	gr	67	67	33	121,2	982,569	3.367,3	9.313,3	1,976	10,973	0,717		
350	gr	56,5	56,5	31,5	115,6	735,030	3.372,8	9.312,9	1,973	11,514	0,551		
380	gr	88,5	88,5	27	99,1	869,142	3.356,3	9.313,1	1,983	13,365	0,634		
380	bioxid s.	87,5	87,5	30	110,1	1.060,676	3.372,8	9.312,7	1,973	12,089	0,774		
400	bioxid s.	90	90	30	110,1	1.090,981	3.361,8	9.312,2	1,979	12,052	0,796		
420	bioxid s.	93	93	24	88,1	721,830	3.361,8	9.312,0	1,979	15,060	0,526		
440	bioxid s.	85,5	85,5	22,5	82,6	583,346	3.372,8	9.311,0	1,973	16,117	0,425		

Anexa 4  
proba de catalizator nr. 3, 13,6 mg

T <sup>o</sup> C	Tratare	DI mm	DI mm	DH mm	DH mm	DH Ge	DH <sup>2</sup> .DI N	H <sub>2</sub> O G	√M.H <sub>2</sub>	ε	T <sub>2</sub> sec.10 <sup>-7</sup>	N <sub>2</sub> 10 <sup>-16</sup> gr
400	gr	73	73	27	105,8	817,136	3.378,9	9.308,0	1,968	12,610	0,601	
420	gr	127,5	127,5	28,5	111,6	1.587,956	3.378,9	9.308,2	1,968	11,954	1,168	
440	gr	130,5	130,5	24	94,0	1.163,098	3.378,9	9.307,6	1,968	14,193	0,848	
460	gr	110	110	27	105,8	1.231,300	3.384,8	9.307,5	1,965	12,633	0,905	
480	gr	76,5	76,5	24	94,0	675,954	3.373,0	9.307,4	1,972	14,169	0,497	
320	gr	108	108	30	117,5	1.491,075	3.373,0	9.308,5	1,972	11,334	1,096	
370	gr	153	153	25,5	99,9	1.526,942	3.378,9	9.308,3	1,968	13,354	1,123	
400	bioxid s.	152	152	30	118,5	2.098,550	3.378,9	9.308,1	1,968	11,354	1,543	
420	bioxid s.	174,5	174,5	27	105,8	1.953,290	3.384,8	9.307,8	1,965	12,632	1,436	
440	bioxid s.	185	185	28,5	111,6	2.304,094	3.384,8	9.308,1	1,965	11,975	1,694	
460	bioxid s.	176	176	24	94,0	1.555,136	3.384,8	9.307,5	1,965	14,218	1,143	
480	bioxid s.	124	124	24	94,0	1.095,664	3.378,9	9.307,5	1,968	14,194	0,806	
500	bioxid s.	95	95	24	94,0	839,420	3.373,0	9.307,2	1,972	14,169	0,617	
520	bioxid s.	57,5	57,5	30	117,5	793,859	3.390,6	9.306,9	1,961	11,395	0,584	
540	bioxid s.	31	31	30	117,5	427,994	3.384,8	9.306,9	1,965	11,375	0,315	

Anexa 4  
probs de catalizator nr. 4, 13,9 mg

T <sub>oc</sub>	Tratare	DI mm	DI mm	DH mm	DH Gs	DH <sup>2</sup> ·DI <sup>2</sup> N	H <sub>0</sub> Gs	√X.E.g	ε	T <sub>2sec</sub> ·10 <sup>-7</sup>	M <sub>10</sub> <sup>-16</sup> gr
50	ser	111	39	162,2	2.920.398	3.376,7	9.307,1	1,969	8,221	2,101	
400	gr	155	24	99,8	1.543.896	3.376,7	9.307,2	1,969	13,360	1,111	
420	gr	164	25,5	106,1	1.846.182	3.382,9	9.307,2	1,966	12,590	1,328	
440	gr	157,5	24	99,8	1.568.706	3.389,1	9.307,2	1,962	13,409	1,129	
460	gr	148	24	99,8	1.474.086	3.389,1	9.307,1	1,962	13,410	1,060	
480	gr	109	27	112,3	1.374.631	3.382,9	9.306,9	1,966	11,895	0,989	
500	gr	41,5	33	137,2	781.189	3.382,9	9.306,4	1,966	9,737	0,562	
310	gr	109	31,5	131,0	1.870.549	3.376,7	9.308,0	1,970	10,177	1,346	
345	gr	155,5	24	99,8	1.548.786	3.376,7	9.307,7	1,970	13,360	1,114	
360	gr	168	25,5	106,1	1.891.211	3.376,7	9.307,7	1,970	12,566	1,361	
380	gr	181	28,5	118,5	2.541.647	3.389,1	9.308,0	1,962	11,292	1,829	
340	bi oxid s.	141	34,5	131,1	2.423.397	3.373,0	9.307,1	1,972	10,160	1,743	
400	bi oxid s.	179,5	28,5	111,6	2.235.594	3.384,8	9.306,3	1,937	11,978	1,608	
420	bi oxid s.	195,5	27	105,8	2.188.357	3.373,0	9.306,2	1,971	12,590	1,574	
440	bi oxid s.	196,5	27	105,8	2.059.630	3.384,8	9.306,0	1,964	12,635	1,482	
460	bi oxid s.	184	24	94,0	1.625.824	3.378,9	9.306,0	1,968	14,196	1,170	
480	bi oxid s.	103	24	94,0	910.108	3.373,0	9.305,7	1,971	14,171	0,652	
500	bi oxid s.	35	25,5	99,9	349.300	3.378,9	9.305,5	1,968	13,358	0,251	

Anexa 4  
 Proba de catalizator nr. 5. 13.2 mg  
 N<sub>2</sub>O-16  
 gr

T <sub>OC</sub>	Treatare	DI mm	DI mm	DH mm	DH Gs	NH <sub>2</sub> ·DI	N Gs	H <sub>2</sub> O Gs	ΔH <sub>2</sub>	g	T <sub>2</sub> dec.10 <sup>-7</sup>	N <sub>2</sub> O-16 gr
camera	ref	41,5	41,5	40,5	165,5	1.136,695	3.370,1	9307,7	2,011	8,040	0,861	
400	oxigen	73,5	73,5	18	73,6	398,147	3.382,3	9.305,8	1,966	18,149	0,302	
438	oxigen	22	22	22,5	92,0	1.862,08	3.370,1	9.306,0	1,973	14,467	0,141	
420	oxigen	22	22	39	159,4	558,984	3.382,3	9.306,1	1,966	8,380	0,423	
400	oxigen	32,0	32,0	25,5	104,2	347,444	3.388,5	9.306,1	1,962	12,842	0,263	
460	G.R.	83	83	21	85,8	611,016	3.376,2	9.305,8	1,969	15,540	0,463	
400	G.R.	130,5	130,5	28,5	116,5	2.449,791	3.468,2	9.306,0	1,917	11,757	1,856	
420	G.R.	204	204	24	98,1	1.963,216	3.388,5	9.306,2	1,962	13,641	1,487	
400	G.R.	122	122	23	96,5	1.126,094	3.376,2	9.306,5	1,970	13,816	0,861	
400	G.R.	127,5	127,5	28,5	119,6	1.823,780	3.400,7	9.306,5	1,955	11,229	1,382	
420	G.R.	162,5	162,5	28,5	119,6	2.324,426	3.413,0	9.306,0	1,948	11,270	1,761	
440	G.R.	177,5	177,5	27	113,3	2.278,548	3.384,6	9.305,7	1,951	11,832	1,726	
460	G.R.	161,5	161,5	24	100,7	1.637,689	3.388,5	9.306,0	1,962	13,289	1,241	
480	G.R.	146,5	146,5	24	100,7	2.485,582	3.394,6	9.305,7	1,950	13,313	1,125	
500	G.R.	30	30	33	138,5	575,468	3.400,7	9.305,4	1,955	9,697	0,435	
360	G.R.	143	143	27	113,3	1.835,675	3.388,5	9.306,5	1,962	11,810	1,391	
380	G.R.	159	159	24	100,7	1.612,338	3.388,5	9.306,4	1,962	13,288	1,221	
400	G.R.	176,5	176,5	24	100,7	1.789,796	3.388,5	9.306,4	1,962	13,288	1,356	
510	G.R.	113,5	113,5	39	163,6	3.637,823	3.376,2	9.307,2	1,970	8,149	0,230	
310	oxid sulf	102,5	102,5	40,5	169,9	2.958,766	3.370,1	9.307,2	1,973	7,833	2,241	
380	oxid sulf	177	177	30	125,9	2.805,593	3.388,5	9.306,6	1,962	10,628	2,125	
400	oxid sulf	172	172	25,5	107,0	1.969,228	3.388,5	9.306,3	1,962	12,506	1,492	
420	oxid sulf	140	140	21	88,1	1.086,625	3.394,6	9.306,4	1,959	15,216	0,823	
440	oxid sulf	85	85	18	75,5	484,521	3.394,6	9.306,2	1,959	17,756	0,367	
460	oxid sulf	62	62	15	62,8	245,297	3.388,5	9.306,0	1,962	21,275	1,858	
480	oxid sulf	25	25	27	113,3	320,922	3.394,6	9.305,6	1,951	11,833	0,243	
500	oxid sulf	42,5	42,5	31,5	132,2	742,766	3.406,9	9.305,4	1,952	10,178	0,563	
520	oxid sulf	115	115	21	88,1	892,585	3.394,6	9.305,3	1,959	15,218	0,676	
540	oxid sulf	60	60	25,5	107,0	686,940	3.394,6	9.305,2	1,959	12,530	0,520	
560	oxid sulf	34	34	42	176,2	1.055,579	3.400,7	9.305,2	1,955	7,623	0,800	
580	oxid sulf	29	29	46,5	195,1	1.103,856	3.388,5	9.304,8	1,962	6,850	0,826	
600	oxid sulf	29,5	29,5	52,5	220,3	1.432,347	3.406,9	9.304,6	1,951	6,108	1,085	

Anexa 4  
 probe de catalizator nr. 6, 13,4 mg

T <sup>o</sup> C	Tratare	DI mm	DI mm	DH mm	DH Gs	DH <sup>2</sup> ·DI <sup>N</sup> Gs	h <sub>0</sub> Gs	√M H <sub>2</sub>	g	T <sub>2000</sub> ·10 <sup>-7</sup>	N <sub>2</sub> ·10 <sup>-16</sup> gr
	camard	29	29	15	64,1	96.884	3.383,4	9.306,1	1,965	70,845	0,072
	400 bioxid sulf	20,5	20,5	31,5	134,6	371.402	3.389,8	9.308,9	1,962	9,943	0,277
	420 bioxid sulf	25	25	30	128,2	410.891	3.396,2	9.309,6	1,958	10,459	0,307

Anexa 4  
probs de catalizator nr. 7, 15 mg

T <sup>o</sup> C	Tratere	DI mm	DI mm	DI mm	DI mm	DH mm	DH mm	DH <sup>2</sup> .DI N	H GH	√Δ H <sub>2</sub>	ε	T <sub>2</sub> sec.10 <sup>-7</sup>	Δ <sub>2</sub> .10 <sup>16</sup> gr
30	PH <sub>2</sub> gaze	23	23	30	231,2	92,5	1.229,429	3.405,0	9.306,1	1,953	5,816	0,820	
60	oxigen	27	27	12	92,5	231,019	3.335,6	9.308,1	1,999	14,238	0,154		
260	oxigen	25	25	21	161,8	654,481	3.301,0	9.307,1	2,015	8,050	0,436		
400	oxigen	21,5	21,5	24	184,9	735,042	3.335,6	9.306,2	1,993	7,124	0,490		
420	oxigen	22	22	19,5	150,2	496,321	3.335,6	9.306,2	1,993	8,770	0,331		
440	oxigen	18	18	10,5	80,9	117,807	3.335,6	9.306,0	1,993	16,283	0,079		
470	oxigen	20,5	20,5	24	184,9	700,854	3.335,7	9.305,5	1,980	7,174	0,467		
460	oxigen	27	27	18	138,7	519,418	3.335,6	9.308,4	1,994	9,495	0,346		
520	oxigen	17,5	17,5	16,5	177,1	201,930	3.324,1	9.305,3	2,000	10,329	0,135		
545	oxigen	10,5	10,5	12	92,5	89,841	3.335,6	9.305,1	1,993	14,239	0,060		
400	oxigen	13,5	13,5	18	138,7	259,709	3.335,6	9.306,8	1,994	9,494	0,173		
400	G.R.	18	18	18	138,7	346,278	3.335,6	9.306,3	1,993	9,495	0,231		
420	G.R.	18,5	18,5	19,5	150,2	417,361	3.335,6	9.306,1	1,993	8,768	0,278		
440	G.R.	16,5	16,5	12	92,5	136,900	3.335,6	9.306,0	1,993	14,237	0,091		
460	G.R.	15,5	15,5	18	138,7	298,184	3.243,2	9.305,8	2,051	9,235	0,199		
480	G.R.	16	16	9	69,3	76,840	3.335,6	9.305,8	1,993	19,004	0,051		
500	G.R.	15,5	15,5	9	69,3	74,439	3.335,6	9.305,6	1,903	19,003	0,050		
520	G.R.	16,5	16,5	19,5	150,2	372,241	3.335,6	9.305,3	1,993	8,769	0,218		
440	oxid sulf	37,5	37,5	36	277,4	2.835,654	3.289,4	9.305,7	2,021	4,683	1,924		
420	oxid sulf	43,5	43,5	39	300,5	3.928,061	3.335,6	9.306,0	1,993	4,382	2,619		
395	oxid sulf	35	35	33	254,3	2.263,397	3.289,4	9.305,6	2,021	5,109	1,509		
460	oxid sulf	36	36	34,5	265,8	2.543,387	3.312,5	9.304,9	2,007	4,922	1,696		
480	oxid sulf	33	33	40,5	312,1	3.214,412	3.324,1	9.303,2	2,000	4,207	2,043		
500	oxid sulf	19	19	36	277,4	1.462,064	3.312,5	9.304,9	2,007	4,716	0,175		
520	oxid sulf	27,5	27,5	54	416,1	4.761,328	3.381,8	9.305,6	1,966	3,210	3,174		
540	oxid sulf	22	22	51	393,0	3.397,878	3.335,6	9.304,8	1,993	3,351	2,265		

Anexa 4  
 Proba de catalizator nr.8. 12.8 mg  
 N.10-16

T <sup>o</sup> C	Tratare	DI	DI	DI	DI	UH	UH	N	H	√	G	T <sub>2</sub> sec.10 <sup>-7</sup>	N.10 <sup>-16</sup>
		mm	mm	mm	mm	Co	Co	UH <sup>2</sup> .LI	Co	UH <sup>2</sup> .H <sub>2</sub>			gr
cameră aer		203,5	203,5	22	172,3			6.041.364	3.337,8	9.306,6	1,992	7,650	4,720
400	G.R.	100	100	12,5	97,9			958.441	3.384,8	9.304,7	1,964	13,656	0,749
500	oxigen	18	18	13	101,8			186.538	3.314,3	9.303,6	2,006	12,861	0,146
520	oxigen	46	46	16,5	129,2			767.861	3.318,2	9.303,2	2,003	10,146	0,600
540	oxigen	39,5	39,5	17,5	137			741.376	3.306,5	9.303,3	2,010	9,534	0,579
400	oxigen	31,5	31,5	21	164,4			851.362	3.284,7	9.305,4	2,018	7,915	0,665
440	oxigen	40	40	13	101,8			414.536	3.314,3	9.304,2	2,006	12,860	0,324
420	oxigen	43	43	17,5	137			807.067	3.310,4	9.304,4	2,008	9,544	0,631
440	oxigen	43	43	16	125,3			671.104	3.310,4	9.304,2	2,008	10,436	0,527
460	oxigen	33	33	14,5	113,6			425.864	3.318,2	9.304,2	2,003	11,538	0,333
480	oxigen	44	44	20,5	160,6			1.134.864	3.314,3	9.303,8	2,006	8,152	0,837
500	oxigen	33,5	33,5	15	117,4			461.722	3.326,1	9.304,2	1,999	11,191	0,361
340	oxigen	75,5	75,5	17,5	137			1.182.447	3.330,0	9.305,3	1,997	9,600	0,924
220	oxigen	75,5	75,5	17	133,1			1.337.529	3.326,1	9.305,1	1,999	9,870	1,045
cameră	oxigen	91,5	91,5	14,5	113,6			1.180.804	3.326,1	9.306,2	1,999	11,563	0,923
400	oxigen	175	175	19	140,8			3.874.752	3.316,0	9.301,0	2,004	8,806	0,927
420	oxigen	67	67	17	133,1			1.186.946	3.331,6	9.307,9	1,996	9,891	0,927
440	G.R.	60	60	21	164,4			1.020.506	3.331,6	9.307,9	1,996	10,498	0,797
460	G.R.	52	52	16	125,3			1.621.642	3.316,0	9.300,0	2,004	6,548	1,267
480	G.R.	50	50	17	133,1			816.405	3.331,6	9.299,6	1,994	10,508	0,638
500	G.R.	44	44	18	140,8			885.781	3.312,0	9.299,6	2,006	9,834	0,682
520	G.R.	50	50	19	148,8			873.524	3.312,0	9.299,1	2,006	9,290	0,682
540	G.R.	55	55	17	133,1			1.107.072	3.321,6	9.303,1	1,995	8,845	0,865
560	G.R.	53	53	18,5	144,9			974.359	3.331,6	9.303,2	1,995	9,888	0,761
580	G.R.	52,5	52,5	17	133,1			1.112.788	3.312,0	9.303,8	2,007	9,029	0,869
600	G.R.	44	44	13	101,8			930.070	3.304,2	9.302,9	2,012	9,907	0,727
620	bioxid sulf	68	68	16,5	129,2			455.983	3.316,0	9.302,9	2,005	12,863	0,356
560	bioxid sulf	61	61	14,5	113,6			801.247	3.316,0	9.303,3	2,005	10,139	0,626
500	bioxid sulf	86,5	86,5	16,5	129,2			787.203	3.312,0	9.303,4	2,007	11,517	0,615
440	bioxid sulf	109	109	16	125,3			1.443.913	3.312,0	9.304,1	2,007	10,126	1,128
400	bioxid sulf	133	133	17,5	137			1.711.310	3.316,0	9.304,6	2,005	10,453	1,337
400	bioxid sulf	127,5	127,5	17	133,1			2.496.777	3.331,6	9.304,8	1,996	9,605	1,950
370	bioxid sulf	151	151	19,5	152,7			2.258.740	3.331,6	9.304,8	1,996	9,887	1,165
cameră	bioxid sulf	170,3	170,3	17,5	137			3.520.911	3.335,5	9.305,2	1,993	8,627	2,751
cameră	bioxid s.	174	174	20	156,6			3.339,4	3.339,4	9.302,7	1,991	9,027	2,017
cameră	bioxid s.	173	173	21	164,4			7.552.766	3.339,4	9.306,9	1,991	8,421	3,901
								8.276.048	3.339,4	9.306,9	1,991	0,021	6,466



Anexo 4  
 Proba de catalizador Nr. 9. 12.8.87

Temp	Tratere	DI mm	DI mm	DH mm	DH mm	DH mm	DH <sup>2</sup> DI	H <sub>2</sub> O Gm	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	G	T <sub>2</sub> sec. 10 <sup>-7</sup>	M. 10 <sup>-16</sup>	Gr
350	oxigen	31,5	31,5	10,5	41,8	55,038	3.358,8	9.305,5	1,980	31,732	0,043		
350	oxigen	26	26	16,5	65,7	112,229	3.346,8	9.306,4	1,987	20,117	0,088		
400	oxigen	28	28	34,5	137,4	528,605	3.317,0	9.306,2	2,005	9,534	0,412		
420	oxigen	26	26	28,5	113,5	334,939	3.340,8	9.305,8	1,990	11,625	0,262		
440	oxigen	26	26	27	107,5	300,463	3.334,9	9.305,9	1,994	12,252	0,235		
460	oxigen	28	28	30	119,5	399,847	3.334,9	9.305,6	1,994	11,053	0,312		
480	oxigen	28,5	28,5	33	131,4	492,080	3.317,0	9.305,5	2,004	9,970	0,384		
500	oxigen	27,5	27,5	24	95,6	251,332	3.352,8	9.305,4	1,983	13,851	0,196		
520	oxigen	26	26	42	167,3	727,722	3.317,0	9.305,3	2,004	7,831	0,569		
540	oxigen	24	24	24	95,6	219,345	3.334,9	9.305,0	1,994	13,771	0,171		
400	G.R.	17,5	17,5	24	95,6	159,939	3.334,9	9.305,9	1,994	13,777	0,125		
440	G.R.	19	19	33	131,4	328,053	3.322,9	9.305,9	2,001	9,987	0,256		
460	G.R.	17	17	21	83,6	118,812	3.317,0	9.305,8	2,005	15,670	0,093		
495	G.R.	19,5	19,5	33	131,4	336,686	3.305,0	9.305,4	2,012	9,934	0,263		
520	G.R.	20,5	20,5	30	119,5	285,396	3.322,9	9.305,3	2,001	10,982	0,223		
540	G.R.	16	16	28,5	113,5	206,116	3.305,0	9.304,9	2,012	11,501	0,161		
350	bioxid sulf	23	23	27	107,5	265,784	3.321,0	9.306,5	2,002	12,200	0,208		
400	bioxid sulf	30	30	42	167,3	839,679	3.362,8	9.305,9	1,977	7,938	0,656		
420	bioxid sulf	47	47	39	155,3	1.133,950	3.362,8	9.306,2	1,977	8,551	0,886		
440	bioxid sulf	66	66	33	131,4	1.139,553	3.374,8	9.306,2	1,970	10,143	0,890		
460	bioxid sulf	72,5	72,5	30	119,5	1.035,318	3.385,7	9.305,2	1,963	11,193	0,809		
480	bioxid sulf	52	52	30	119,5	742,573	3.368,8	9.305,3	1,974	11,134	0,360		
500	bioxid sulf	47,5	47,5	27	107,5	548,922	3.385,7	9.305,2	1,963	12,443	0,429		
520	bioxid sulf	55	55	30	119,5	785,414	3.380,7	9.305,5	1,967	11,173	0,634		
540	bioxid sulf	50	50	45	179,2	1.605,632	3.356,8	9.305,2	1,981	7,398	1,254		
560	bioxid sulf	42	42	40,5	161,3	1.092,743	3.362,8	9.305,1	1,977	8,234	0,874		
580	bioxid sulf	36	36	46,5	185,2	1.234,765	3.374,8	9.305,1	1,970	7,197	0,965		
600	bioxid sulf	29	29	36	143,4	596,343	3.374,8	9.304,4	1,970	9,296	0,466		

Anexa 4  
probe de catalizator nr. 10 13 mg

T <sub>0</sub> °C	Tratare	DI mm	DI mm	DH μm	DH Gs	DH <sup>2</sup> DH <sup>2</sup> ·DI	R GB	V L Hz	G	T <sub>2</sub> sec. 10 <sup>-7</sup>	M. 10 <sup>-16</sup>	
											gr	gr
240	oxigen	193	243, 18	30	256, 2	15, 961, 956	3, 252, 0	9, 307, 1	1, 2, 045	5, 012	12, 048	
240	oxigen	158	158	30	256, 2	10, 370, 874	3, 254, 5	9, 305, 9	1, 982	5, 172	7, 978	
300	oxigen	94, 5	94, 5	31, 5	259, 0	6, 838, 114	3, 254, 5	9, 305, 6	1, 982	4, 925	5, 260	
400	oxigen	60	60	33	281, 8	5, 513, 629	3, 254, 5	9, 305, 1	1, 982	5, 271	4, 241	
420	oxigen	57, 5	57, 5	31, 5	269, 0	4, 764, 674	3, 241, 7	9, 304, 7	1, 989	4, 665	3, 665	
440	oxigen	54, 5	54, 5	28, 5	243, 4	3, 228, 774	3, 241, 7	9, 304, 2	2, 005	5, 381	3, 201	
460	oxigen	56, 0	56, 0	27, 5	192, 2	2, 068, 687	3, 228, 9	9, 304, 2	1, 997	6, 841	1, 591	
480	oxigen	48, 0	48, 0	30	256, 2	3, 150, 645	3, 228, 9	9, 303, 6	1, 997	5, 133	2, 424	
500	oxigen	46, 5	46, 5	27	230, 6	2, 472, 701	3, 254, 5	9, 303, 5	1, 982	5, 746	1, 902	
520	oxigen	43	43	27	230, 6	2, 286, 583	3, 241, 7	9, 302, 3	1, 989	5, 725	1, 759	
400	G.F.	80, 0	80	18	153, 7	1, 889, 615	3, 241, 7	9, 304, 6	1, 289	8, 888	1, 454	
420	G.F.	75, 0	75	18	153, 7	1, 771, 777	3, 241, 7	9, 304, 2	1, 289	8, 588	1, 363	
440	G.F.	70, 0	70	19, 5	166, 5	1, 940, 558	3, 228, 9	9, 304, 1	1, 997	7, 897	1, 403	
460	G.F.	67, 5	67, 5	15	128, 1	1, 167, 649	3, 228, 9	9, 304, 1	1, 999	10, 265	0, 852	
480	G.F.	61, 5	61, 5	21	179, 3	1, 977, 132	3, 228, 9	9, 303, 9	1, 996	7, 324	1, 521	
500	G.F.	61, 0	61	12, 5	166, 5	1, 691, 057	3, 241, 7	9, 303, 5	1, 989	7, 928	1, 301	
520	G.F.	58, 0	58	18	153, 7	1, 370, 174	3, 228, 9	9, 303, 0	1, 997	8, 556	1, 054	
540	G.F.	53, 0	53	18	153, 7	1, 252, 056	3, 228, 9	9, 302, 9	1, 997	8, 556	0, 963	
560	G.F.	45, 0	45	16, 5	140, 9	893, 376	3, 228, 9	9, 302, 6	1, 997	9, 334	0, 687	
580	G.F.	40, 0	40	18	153, 7	944, 948	3, 241, 7	9, 302, 6	2, 004	8, 524	0, 727	
600	G.F.	32, 0	32	13, 5	115, 3	425, 411	3, 203, 3	9, 302, 2	2, 012	8, 491	0, 327	
400	Argon	117, 0	117	18	153, 7	2, 763, 972	3, 241, 7	9, 307, 6	2, 005	8, 519	2, 226	
500	Argon	43, 0	43	16, 5	140, 9	1, 052, 199	3, 241, 7	9, 305, 4	2, 005	9, 295	0, 809	
500	Argon	43, 0	43	19, 5	166, 5	1, 192, 057	3, 228, 9	9, 304, 2	1, 997	7, 897	0, 917	



inez 4  
 Prueba de catalizador nr. 12 11.2 mg  
 T<sub>2</sub> sec. 10-7 M<sub>2</sub> 10-16

T <sub>1</sub> °C	Treatare	DI mm	DI mm	DH mm	GH Gs	DH <sub>2</sub> N	H <sub>2</sub> O.I.	H <sub>2</sub> GE	VM Hg	g	T <sub>2</sub> sec. 10-7	M <sub>2</sub> 10-16
	aer	124,5	220,4	60	245,2	12,251,118	3,338,9	1,991	9,305,6	5,378	10,239	10,239
310	oxigen	214	378,8	36	147,1	8,196,630	3,332,9	1,995	9,305,3	8,948	6,210	6,210
340	oxigen	203	359,3	39	159,4	9,103,815	3,338,9	1,992	9,306,2	8,272	6,896	6,896
350	oxigen	218	385,9	37,5	153,3	9,058,993	3,332,9	1,995	9,305,9	8,586	6,970	6,970
400	oxigen	209	369,9	39	159,4	9,398,332	3,326,7	1,999	9,305,8	8,242	7,120	7,120
420	oxigen	178	315,1	39	159,4	8,006,174	3,326,7	1,999	9,305,9	8,242	6,065	6,065
440	oxigen	159,5	285,3	35	147,1	5,108,523	3,326,7	2,002	9,305,4	8,915	4,627	4,627
460	oxigen	151	267,9	34,5	141,0	5,314,191	3,326,7	1,999	9,305,4	8,915	4,026	4,026
480	oxigen	139,5	246,9	36	147,1	5,342,523	3,326,7	1,999	9,305,2	8,932	4,047	4,047
500	oxigen	134	237,2	36	147,1	5,137,631	3,314,4	2,006	9,305,2	8,898	3,888	3,888
520	oxigen	131,5	232,8	37,5	153,3	5,471,097	3,320,5	2,002	9,304,7	9,555	4,145	4,145
540	oxigen	122	219,9	36	147,1	4,671,733	3,326,7	2,006	9,304,7	8,899	3,539	3,539
560	oxigen	107	182,4	42	171,7	4,523,681	3,326,7	1,998	9,304,5	7,553	4,240	4,240
580	oxigen	86	152,2	40,5	165,5	4,153,796	3,326,7	1,998	9,304,5	7,168	3,158	3,158
600	oxigen	73	139,8	42	171,7	4,121,423	3,326,7	1,993	9,304,4	7,553	3,122	3,122
330	S.F.	145	254,0	45,5	195,5	7	3,333,1	1,995	9,304,4	7,359	5,440	5,440
380	S.F.	141,5	250,5	45	179,2	8,711,956	3,345,1	1,995	9,304,4	7,347	6,155	6,155
430	S.F.	143	253,0	45	179,2	8,124,432	3,333,1	1,991	9,304,4	7,884	6,155	6,155
440	S.F.	167	290,3	42	167,3	8,105,291	3,329,1	1,991	9,305,3	9,197	4,805	4,805
460	S.F.	154	295,6	36	143,4	6,073,582	3,333,1	1,991	9,305,3	9,246	4,559	4,559
480	S.F.	169	299,1	39	143,4	6,150,561	3,327,2	1,991	9,305,4	9,246	4,812	4,812
500	S.F.	149	263,7	45	155,3	6,359,949	3,327,2	1,991	9,304,6	7,334	3,596	3,596
520	S.F.	83,5	147,8	45	179,2	4,746,349	3,327,2	1,998	9,304,4	3,462	1,843	1,843
540	S.F.	57	100,9	39	155,3	2,433,315	3,327,2	1,995	9,304,6	10,019	1,206	1,206
560	S.F.	55,5	92,2	33	131,4	1,991,022	3,333,1	1,991	9,303,7	9,796	1,342	1,342
580	S.F.	53	93,8	34,5	137,4	1,770,822	3,330,1	1,998	9,304,5	8,326	2,320	2,320
600	S.F.	77,5	137,2	37,5	149,4	3,062,333	3,327,2	1,998	9,304,5	8,510	7,429	7,429
310	bioxid sulf	217,5	382,0	37,5	149,4	8,593,330	3,345,1	1,988	9,305,2	8,506	6,458	6,458
360	bioxid sulf	181,5	406,0	39	153,3	9,805,415	3,345,1	1,998	9,305,8	8,843	6,458	6,458
400	bioxid sulf	170,5	381,9	37,5	143,4	8,524,146	3,339,1	1,991	9,305,2	8,196	5,409	5,409
420	bioxid sulf	155	347,2	36	143,4	7,139,656	3,333,1	1,995	9,305,2	8,477	5,136	5,136
440	bioxid sulf	126	287,2	39	155,3	6,806,125	3,333,1	1,995	9,305,3	9,180	3,786	3,786
460	bioxid sulf	108,5	243	36	143,4	4,996,945	3,333,1	1,995	9,305,2	9,965	2,710	2,710
480	bioxid sulf	96	215	33	131,4	3,712,181	3,321,2	2,006	9,305,2	9,983	2,564	2,564
500	bioxid sulf	92,5	207,2	33	131,4	3,577,207	3,327,2	1,998	9,305,0	10,001	2,757	2,757
520	bioxid sulf	87,5	196	33	131,4	3,384,128	3,327,2	1,998	9,304,9	9,164	2,564	2,564
540	bioxid sulf	79	177	36	143,4	3,639,750	3,327,2	1,995	9,304,3	9,582	2,643	2,643
560	bioxid sulf	82,5	184,8	34,5	137,4	3,488,795	3,333,1	1,995	9,304,3	9,582	2,643	2,643
580	bioxid sulf	72	151,3	34,5	137,4	3,045,144	3,333,1	1,995	9,304,3	9,582	2,643	2,643
600	bioxid sulf	69,5	155,7	36	143,4	3,201,746	3,327,2	1,998	0,000,0	0,162	0,162	0,162