



Universitatea Babeş – Bolyai
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică



Teză de Doctorat

- *Rezumat* -

Reducerea catalitică a oxizilor de azot din gazele reziduale ale coloanei de separare a ^{15}N

Doctorand
Ing. Maria Cîmpean (căs. Miheț)

Conducător Științific
Prof. Dr. Ing. Paul Șerban Agachi

Cluj-Napoca
2015

COMISIA DE DOCTORAT:

PREȘEDINTE:

prof. dr. ing. PETRU ILEA
Universitatea Babeș-Bolyai,
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

CONDUCĂTOR DOCTORAT:

prof. dr. ing. PAUL-ȘERBAN AGACHI
Universitatea Babeș-Bolyai,
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

REFERENȚI:

prof. dr. ing. GRIGORE BOZGA
Universitatea Politehnica București,
Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor

conf. dr. RODICA ZĂVOIANU
Universitatea București, Facultatea de Chimie

prof. dr. ing. VASILE-MIRCEA CRISTEA
Universitatea Babeș-Bolyai,
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

Mulțumiri

Se cuvine să-I mulțumesc lui Dumnezeu pentru că mi-a dat privilegiul de a duce la bun sfârșit un lucru început, completându-mi sănătatea și înnoindu-mi puterea de muncă. Fără ajutorul și binecuvântarea Lui acest lucru nu ar fi fost posibil.

De asemenea, Îi sunt recunoscătoare pentru toți aceia care în acești ani au avut o vorbă bună, un sfat, sau chiar o critică. Toate acestea m-au făcut să merg înainte și să nu mă dau bătută. Sunt mulțumitoare pentru d-l prof. dr. ing. Paul-Serban Agachi, care mi-a lăsat libertate de acțiune și care mi-a acordat înțelegere când aveam mare nevoie.

Mă bucur și sunt recunoscătoare lui Dumnezeu pentru locul în care mi-am desfășurat activitățile de cercetare din cadrul tezei și nu numai, Institutul Național de Cercetare-Dezvoltarea pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare-INCDTIM, Cluj-Napoca și pentru sprijinul financiar de care am avut parte în acest demers prin bunăvoința d-lui director dr. ing. Adrian Bot. De asemenea, sunt mulțumitoare pentru libertatea de care m-am bucurat în acești ani de a învăța să lucrez cu diverse echipamente prin imboldul d-lui dr. ing. Valer Almășan. Mai mult, mă bucur și sunt recunoscătoare pentru echilibrul pe care l-am descoperit în colega și prietena mea, dr. Mihaela Diana Lazăr, prin toate discuțiile și dezbaterile în care m-a ajutat să văd pădurea dincolo de fiecare copac.

Sunt recunoscătoare lui Dumnezeu și pentru d-l prof. dr. ing. Vasile-Mircea Cristea, care m-a îndrumat încă din timpul studenției. Apreciez toate discuțiile și disponibilitatea dumnealui.

Nu în ultimul rând, mă simt binecuvântată să am o asemenea familie, să mă bucur de sprijin și liniște în familia mea. Familia mea a dus greul în acești ani împreună cu mine, dar mai ales Timi, soțul meu. Pentru voi toți îi sunt mulțumitoare lui Dumnezeu.

CUPRINSUL TEZEI

LISTA DE SIMBOLURI ȘI ABREVIERI	v
INTRODUCERE	1
CAPITOLUL 1 – Stadiul actual în eliminarea oxizilor de azot: Studiu de literatură	3
1.1. Introducere: Problema NO _x	4
1.1.1. Oxizii de azot (NO _x)	4
1.1.2. Surse ale NO _x	4
1.1.2.1. Mecanismul de generare a NO _x	4
1.1.2.2. Surse mobile	5
1.1.2.3. Surse staționare	6
1.1.3. Impactul emisiilor NO _x asupra mediului	7
1.1.4. Aspecte legislative privind emisiile NO _x	9
1.2. Eliminarea emisiilor NO _x	10
1.2.1. Tehnologii de control primare	10
1.2.2. Tehnologii de control secundare	11
1.2.2.1. Reducerea catalitică neselectivă (SNCR)	12
1.2.2.2. Reducerea catalitică selectivă (SCR)	13
1.3. Reducerea catalitică selectivă cu hidrogen (H ₂ -SCR)	16
1.3.1. Hidrogenul – un agent reducător eficient pentru NO _x	16
1.3.2. Catalizatori utilizați în H ₂ -SCR	18
1.4. Tipuri de reactoare pentru eliminarea NO _x	19
1.4.1. Reactoare SCR structurate	19
1.4.2. Reactoare în pat fluidizat	21
1.4.3. Reactoare cu pat mobil	21
1.4.4. Alte tipuri de reactoare	22
1.5. Modelarea matematică a reactorului catalitic denoxificare	24
1.5.1. De ce modelare matematică?	24
1.5.2. Modele matematice pentru reactoare SCR	25
1.6. Concluzii	25
CAPITOLUL 2 – Prepararea catalizatorilor și metode experimentale	27
2.1. Prepararea catalizatorilor	28
2.2. Tehnici de caracterizare	10
2.2.1. Suprafața totală BET și caracteristicile porilor	30
2.2.2. Difrakția de raze X (XRD)	11
2.3. Tehnici de caracterizare la temperatură programată	32
2.3.1. Reducerea la temperatură programată (TPR)	33
2.3.2. Desorbția la temperatură programată a H ₂ (H ₂ -TPD) și dispersia metalică	33
2.3.3. Desorbția la temperatură programată a NO (NO-TPD)	34
2.4. Teste de activitate catalitică	35
2.4.1. Instalația experimentală	35
2.4.2. Reacția NO + H ₂ la temperatură programată (TPRea)	36
2.4.3. Teste de stabilitate	37
2.4.4. Evaluarea datelor	37
CAPITOLUL 3 – Catalizatori de tipul metale nobile depuse pe alumină pentru reducerea NO cu hidrogen	39
3.1. Introducere	40
3.2. Experimental	41

3.2.1. Prepararea catalizatorilor	41
3.2.2. Caracterizarea catalizatorilor	42
3.2.3. Teste de activitate catalitică	42
3.3. Pd (2%mas.)/Al ₂ O ₃ – catalizator pentru determinarea condițiilor optime de reacție	42
3.3.1. Caracterizarea catalizatorilor (BET, XRD)	42
3.3.2. Teste de activitate catalitică	43
3.3.2.1. Influența temperaturii	44
3.3.2.2. Influența raportului molar al reactanților (NO/H ₂)	47
3.3.2.3. Influența concentrației NO în alimentare	49
3.3.2.4. Influența vitezei spațiale (GHSV)	51
3.3.3. Desorbția la temperatură programată a reactanților (NO-TPD, H ₂ -TPD)	52
3.4. Catalizatori de tipul metale nobile (1 %) depuse pe alumină pentru reducerea NO cu H ₂ : Studiu comparativ	56
3.4.1. Caracterizarea fizico-chimică a catalizatorilor (BET, XRD)	57
3.4.2. Desorbția la temperatură programată a reactanților	59
3.4.2.1. Desorbția la temperatură programată a H ₂ (H ₂ -TPD)	59
3.4.2.2. Desorbția la temperatură programată a NO (NO-TPD)	60
3.4.3. Măsurători de activitate catalitică	63
3.4.3.1. Reacția la temperatură programată (TPRea)	63
3.4.3.2. Teste de stabilitate	66
3.5. Concluzii	69
CAPITOLUL 4 – Catalizatori de Ni depuși pe alumină pentru reducerea NO cu H₂: Promotarea cu Pt, Pd și Rh	71
4.1. Introducere	72
4.2. Experimental	73
4.2.1. Prepararea catalizatorilor	73
4.2.2. Caracterizarea catalizatorilor	73
4.2.3. Reacții de suprafață la temperatură programată	73
4.2.4. Teste de activitate catalitică	74
4.3. Rezultate și discuții	74
4.3.1. Proprietăți texturale ale catalizatorilor	74
4.3.1.1. Suprafața specifică BET și caracteristicile porilor	74
4.3.1.2. Rezultate XRD	75
4.3.2. Reacții de suprafață la temperatură programată	77
4.3.2.1. Reducerea la temperatură programată (TPR)	77
4.3.2.2. Desorbția la temperatură programată a H ₂ (H ₂ -TPD) și dispersia metalică	28
4.3.2.3. Desorbția la temperatură programată a NO	81
4.3.3. Măsurători de activitate catalitică	85
4.3.3.1. Reacții la temperatură programată (TPRea)	85
4.3.3.2. Influența timpului de staționare asupra X _{NO} (%) și S _{N2} (%)	30
4.3.3.3. Analiza de cost a catalizatorilor promotați	93
4.4. Concluzii	94
CAPITOLUL 5 – Modelul matematic al reactorului de denoxificare	96
5.1. Introducere	97
5.2. Analiza termodinamică	98
5.3. Modelul cinetic	101
5.3.1. Validarea modelului cinetic	107

5.4. Modelul matematic al reactorului catalitic _____	108
5.4.1. Alegerea tipului de reactor _____	108
5.4.2. Configurația reactorului catalitic _____	109
5.4.3. Ipotezele și ecuațiile modelului _____	110
5.4.3.1. Fenomene de transport în zonele inerte (zona 1 și zona 3) _____	110
5.4.3.2. Fenomene de transport în zona catalitică (zona 2) _____	111
5.4.4. Modelul reactorului folosind COMSOL Multiphysics _____	114
5.5. Rezultatele simulărilor _____	116
5.5.1. Curgerea în reactorul tubular _____	117
5.5.2. Reacția în zona stratului catalitic _____	119
5.6. Studii parametrice _____	123
5.6.1. Efectul temperaturii de reacție _____	123
5.6.2. Influența GHSV _____	126
5.6.2.1. Variația debitului de alimentare _____	126
5.6.2.2. Variația volumului de catalizator _____	130
5.6.3. Influența raportului NO/H ₂ ratio _____	131
5.6.4. Influența concentrației NO în alimentare _____	135
5.7. Concluzii _____	137
CAPITOLUL 6 – Concluzii generale și perspective _____	139
Diseminare în domeniul tezei _____	144
Bibliografie _____	146
Anexe _____	159
Anexa 1 – Analiza termodinamică _____	159
Anexa 2 – Validarea modelului cinetic (MATLAB) _____	161
Anexa 3 – Evaluarea coeficienților de difuzie _____	163
Anexa 4 – Evaluarea proprietăților sistemului _____	163

Observație: Teza a fost scrisă în limba engleză.

Notă: Numerele referințelor bibliografice, figurilor, tabelelor și ecuațiilor sunt identice cu cele din teză.

INTRODUCERE

Protecția mediului, în general, și diminuarea impactului asupra mediului înconjurător a poluanților gazoși, în particular, prezintă un interes major atât pentru autorități cât și pentru mediul academic. De aceea, în ultimele decenii, importante resurse financiare și de cercetare au fost dedicate minimizării impactului asupra mediului a poluanților rezultați ca urmare a creșterii nivelului tehnologic și a dezvoltării industriale. Majoritatea proceselor industriale și din domeniul transporturilor determină producerea de gaze de emisie cu diferite componente nocive cum ar fi: monoxid de carbon (CO), dioxid de carbon (CO₂), compuși organici volatili (VOCs), oxizi de azot (NO_x), oxizi de sulf (SO_x), particule fine (PM), etc. Datorită caracteristicilor diferite ale acestor gaze de emisie, în special în privința compoziției și a temperaturii, tehnologiile de eliminare sau reducere a acestora trebuie să fie adaptate procesului vizat.

Scopul acestei teze este de a găsi o soluție eficientă pentru eliminarea oxizilor de azot rezultați ca și gaze de emisie în urma operării instalației de separare a ¹⁵N la INCDTIM, Cluj-Napoca. Separarea izotopului ¹⁵N se realizează prin schimb izotopic în sistemul NO-HNO₃, într-o instalație formată din două coloane de separare și alte unități, așa cum este descris în detaliu în lucrarea grupului Axente et al. [1]. În comparație cu alte gaze de emisie ce conțin oxizi de azot, în acest caz particular, concentrația NO_x este considerabil mai mare (până la 2 %), celălalt component major fiind azotul. O caracteristică foarte importantă a acestor gaze de emisie este conținutul mic de oxigen sau alți compuși (ex. SO₂), astfel că aceste emisii pot fi asimilate unui amestec gazos format din NO_x într-un gaz inert precum N₂ sau Ar. Îndepărtarea „eficientă” a NO_x implică două aspecte importante: (i) folosirea unor catalizatori cu performanțe bune în reducerea cu H₂ a NO_x (conversii ridicate, selectivități mari în N₂ și stabilitate bună în timp), dar implicând costuri scăzute, fie datorită materiilor prime folosite, fie datorită metodei de sinteză; și (ii) reducerea NO_x la temperaturi de reacție cât mai jos posibile, ținând cont că în cazul emisiilor rezultate la operarea instalației de separare a ¹⁵N gazele de emisie sunt reci (~26°C).

Obiectivele specifice rezultate din acest scop general sunt: (1) design-ul, sinteza, caracterizarea și testarea de catalizatori, cât mai puțin costisitori, pentru îndepărtarea eficientă a NO_x prin reducere catalitică cu hidrogen ca agent reducător, la temperaturi de reacție cât mai scăzute, și (2) modelarea matematică a reactorului catalitic folosit în procesul de denoxificare, bazat pe catalizatorii dezvoltați.

În privința **primului obiectiv**, s-a urmărit designul unor catalizatori eficienți, dar cât mai puțin costisitori. Astfel, pornind de la catalizatori monometalici cu metale nobile depuse pe alumină drept suport catalitic, s-a investigat eficiența reducerii cu H_2 a NO_x și s-au determinat cele mai bune condiții de reacție. Aceste condiții de reacție au fost folosite ulterior pentru investigarea activității catalitice a unor catalizatori bimetalici mai ieftini, pe bază de Ni: Ni–Pt/ Al_2O_3 , Ni–Pd/ Al_2O_3 și Ni–Rh/ Al_2O_3 .

Pentru atingerea celui de-**al doilea obiectiv**, s-a dezvoltat un model matematic pentru reactorul de denoxificare, luând în considerare un pat fix de catalizator format din catalizator granular. Modelul reactorului a fost simulat folosind COMSOL Multiphysics și MATLAB. Modelul matematic dezvoltat a fost ulterior folosit pentru studii parametrice, prin care s-a evidențiat influența mai multor parametri asupra performanțelor catalitice (influența temperaturii, efectul *GHSV*, influența concentrației NO în gazele de alimentare, efectul raportului molar dintre reactanți, NO/H_2 , etc).

Teza este structurată în șase capitole. *Primul capitol* este o privire de ansamblu asupra aspectelor privind poluanții conținând oxizi de azot, cu referire la sursele NO_x și impactul lor asupra mediului, precum și tehnologiile folosite până în prezent pentru eliminarea acestora. *Capitolul al doilea* descrie, în detaliu, metodele folosite pentru prepararea catalizatorilor mono– și bimetalici, tehnicile folosite pentru caracterizarea fizico–chimică a acestor materiale, precum și metodele experimentale dezvoltate pentru evaluarea activității catalitice. *Capitolele 3 și 4* prezintă rezultatele cercetării privind dezvoltarea de catalizatori eficienți pentru reducerea cu H_2 a NO_x (**obiectivul 1**), cu discuții detaliate asupra performanțelor catalitice coroborate cu rezultatele obținute din caracterizarea catalizatorilor. *Capitolul 5* prezintă modelul matematic dezvoltat pentru reactorul catalitic de denoxificare, împreună cu rezultatele simulărilor, precum și studiile parametrice desfășurate cu ajutorul acestui model matematic (**obiectivul 2**). *Capitolul final* prezintă concluziile generale ale tezei și unele perspective.

Cuvinte cheie: oxizi de azot, catalizator metal nobil (1%mas.)/alumină, catalizator Ni (10%mas.)–metal nobil (0,5%mas.)/alumină, H_2 –TPD, NO–TPD, reactor cu deplasare, model matematic, studiu parametric.

CAPITOLUL 1

Stadiul actual în reducerea oxizilor de azot (NO_x): Studiu de literatură

Scopul acestui capitol este de a oferi un context al problemei NO_x : mecanisme de formare, sursele și impactul asupra mediului al acestor emisii de NO_x . Sunt prezentate pe scurt și câteva aspecte legislative. În acest context sunt luate în considerare două abordări: (i) o privire de ansamblu asupra tehnologiilor curente pentru îndepărtarea NO_x , cu o atenție specială asupra procesului de reducere catalitică selectivă (SCR); (ii) o abordare teoretică a procesului de denoxificare prin modelare matematică pentru a descrie fenomenele ce apar în reactorul de denoxificare.

1.1. Introducere: Problema NO_x

Datorită posibilității azotului de a prezenta mai multe stări de oxidare, acesta formează un număr mare de oxizi și anume: N_2O (protoxid de azot), NO (monoxid de azot), NO_2 (dioxid de azot), N_2O_3 (trioxid de azot), N_2O_4 (tetraoxid de azot) și N_2O_5 (pentaoxid de azot). Dintre aceștia, cel mai mare impact negativ asupra mediului înconjurător îl au NO , NO_2 și N_2O , ei ajungând în atmosferă în această formă [2]. Abrevierea NO_x întâlnită adesea în literatură se referă la amestecul gazos format din NO și NO_2 [2–4].

1.1.2. Surse ale NO_x

Oxizii de azot se formează în reacțiile care au loc în fază gazoasă în cursul proceselor de ardere la temperaturi ridicate [5–7]. În motoarele cu combustie internă, unde se ating temperaturi ridicate, N și O se combină între ei formând oxizi de azot: dacă sunt condiții stoichiometrice se formează predominant NO , în timp ce în exces de oxigen NO se oxidează și se formează predominant NO_2 [7]. În funcție de modul de formare a NO_x aceștia s-au clasificat în: NO_x termic, NO_x din combustibil și NO_x instantaneu [3,6–8]. În natură, formarea NO_x poate avea loc în unele cazuri cum ar fi: în timpul fulgerelor, la erupțiile vulcanice sau prin oxidarea amoniacului, dar cantitatea formată este mică și impactul asupra mediului este extrem de limitat [2].

Sursele de NO_x pot fi clasificate nu numai după mecanismul de formare, ci și după tipul de activități în urma cărora se generează. O astfel de clasificare este prezentată în Fig. 1.1 folosind datele din ref. [4]. Majoritatea autorilor sunt de acord cu această clasificare și, prin simplificare, s-a ajuns la definirea a două categorii de surse de NO_x : (1) surse mobile cu

un procent de aproximativ 54 % din totalul cantității de NO_x generată de activitățile umane, și (2) surse staționare care sunt răspunzătoare de 46 % din cantitatea de NO_x generată [9].

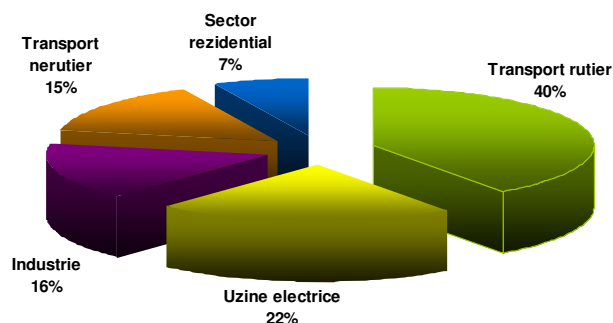


FIGURA 1.1. Estimarea surselor de NO_x generat de activitatea umană: datele sunt luate din ref [4].

1.1.3. Impactul asupra mediului a emisiilor NO_x

Dintre cei doi componenți ai NO_x cea mai mare toxicitate o are NO_2 . Expunerea la concentrații mari, sau expunerea prelungită duce la probleme respiratorii și cardiovasculare, sau chiar la moarte în cazuri extreme [2]. Monoxidul de azot (NO), pe de altă parte, duce la iritarea țesuturilor moi (ochi, gât etc.). Pe lângă aceste probleme directe de sănătate, o serie de alte efecte negative se înregistrează ca urmare a emisiilor de NO_x în atmosferă: ploii acide, smog fotochimic, efect de seră, acumularea de particule fine, etc [2,7,16,17].

1.2. Eliminarea emisiilor NO_x

Diversitatea tipurilor de surse de NO_x și diversitatea compoziției gazelor rezultate din aceste surse a dus la dezvoltarea unei serii de tehnologii de control al emisiilor, adaptate fiecărui caz în parte. Dintre acestea, două mari categorii pot fi evidențiate: (1) strategiile de modificare și control al procesului de ardere (numit și *control primar*) care se aplică înainte sau în timpul arderii; și (2) strategiile de tratament după ardere (numit și *control secundar*) care presupune reducerea conținutului de NO_x în gazele rezultate la ardere [6,28]. În cazuri particulare se poate face și o combinație a acestor două strategii.

1.2.2. Tehnologii de control secundare

Tehnicile de tratament după ardere, după cum sugerează și numele, implică tratamentul gazelor rezultate în procesele de combustie sau în instalații chimice speciale, și au ca scop reducerea conținutului de substanțe poluante, în general, și de NO_x , în special. În acest caz se pot distinge două abordări: (i) fie *îndepărtarea NO_x* prin procedee fizice (adsorbția pe cărbune activ sau în soluții alcaline); (ii) fie *distrugerea NO_x* prin

transformarea lor în produși nepoluauți prin procedee chimice sau biochimice [2]. Distrugerea oxizilor de azot se realizează în principal prin procedee chimice, cum ar fi: (1) *reducerea selectivă* (care poate fi catalitică – SCR, sau necatalitică – SNCR); (2) *oxidarea* (oxidare în plasmă – NTP [30], cu ozon [31], sau oxidare fotocatalitică – PCO [32,33]); (3) *descompunerea NO_x* (necesită energie de activare ridicată [16,34]); (4) *metoda fluxului de electroni* (bazată pe interacțiunea NO_x cu radiația [35,36]). Se pot aplica și combinații ale acestor metode [31,37,38]. Cele mai răspândite metode chimice de îndepărtare a NO_x, aplicate atât surselor staționare, cât și celor mobile, sunt cele de reducere a NO_x folosind diverși agenți reducători [34].

1.2.2.1. Reducerea selectivă necatalitică (SNCR)

Reducerea selectivă necatalitică constă în reducerea NO_x prezenți în gazele de ardere folosind un anumit agent reducător la temperaturi cuprinse între 850 și 1175°C [8]. Avantajele SNCR sunt: (i) abordare tehnică simplă deoarece nu este implicat nici un catalizator, evitându-se astfel problemele generate de acesta; (ii) adaptare ușoară la instalațiile staționare existente; (iii) costuri de investiții și de operare reduse [8,39]. Cele mai importante dezavantaje ale tehnologiei SNCR sunt: (i) funcționează într-o fereastră de temperatură îngustă și situată la temperaturi mari; (ii) eficiență scăzută de reducere; (iii) posibilitatea scăpării în mediu a agentului reducător care este în general amoniacul [5,39].

1.2.2.2. Reducerea catalitică selectivă (SCR)

Reducerea catalitică selectivă a NO_x implică folosirea unui catalizator în scopul reducerii energiei de activare necesară reacției. Procesul este unul heterogen, reacțiile având loc în sistem gaz–solid. Acest procedeu nu este unul foarte nou, primul sistem SCR fiind folosit pentru sursele staționare, în Japonia la sfârșitul anilor '70 și în Europa în 1985 [15], dar este unul foarte versatil putând fi aplicat atât surselor staționare, cât și celor mobile. Cele mai importante avantaje ale SCR sunt: (i) eficiență mare de denoxificare (până la 90 %); (ii) aplicabilitate bună în cazul emisiilor cu concentrații foarte scăzute de NO_x (de nivel ppm); (iii) necesită temperaturi de reacție mai scăzute ducând implicit la economie de energie; (iv) se poate aplica fără necesitatea modificării surselor de NO_x [42]. Există și câteva dezavantaje care ar trebui menționate: (i) costuri de implementare și de operare mai ridicate datorită folosirii catalizatorilor; (ii) poate să apară otrăvirea sau dezactivarea catalizatorilor datorită existenței altor componenți în sursele de NO_x; (iii) poate necesita o curățare anterioară a

gazelor de ardere [42]. S-au identificat și clasificat 4 posibile căi de reducere selectivă catalitică a NO_x [43]:

(1) **NH₃-SCR** presupune reducerea NO de către NH₃ în prezenta O₂:

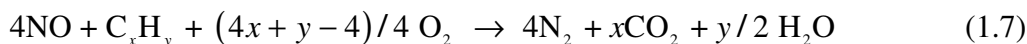


Deși la ora actuală este considerată ca fiind cea mai bună tehnologie existentă, sunt câteva probleme care pot apărea în aplicarea ei: scăpări/scurgeri de NH₃, problemele apărute la transportul și depozitarea amoniacului, mirosul [2,43].

(2) **CO-SCR** este întâlnită cel mai adesea la sursele mobile în cadrul tehnologiei catalitice cu trei căi (three-way-catalysis – TWC), care permite eliminarea simultană a trei compuși din gazele de eșapament: NO_x, CO și hidrocarburile (HC). În acest caz, catalizatorul folosit determină oxidarea CO și HC, concomitent cu reducerea NO_x [28]. Reducerea NO de către CO se desfășoară conform reacției [7]:



(3) **HC-SCR** s-a dezvoltat pe ideea folosirii hidrocarburilor din combustibil neconsumate sau consumate parțial, în reacția de ardere pentru reducerea NO_x formați [16,43,46]. Reacția generală este:



Dar procesele chimice implicate sunt mult mai complexe.

(4) **H₂-SCR** s-a dezvoltat în ultimele două decenii, inițial considerându-se că H₂, ca și CO de altfel, nu este eficient pentru reducerea NO_x. Chiar dacă s-a demonstrat posibilitatea folosirii H₂ pentru SCR, acesta a fost considerat un produs chimic prea scump pentru a putea fi utilizat în acest scop [16]. Odată cu dezvoltarea tehnologiilor de producere a H₂ din surse regenerabile s-a dezvoltat și utilizarea lui în denoxificare.

1.3. Reducerea catalitică selectivă cu hidrogen (H₂-SCR)

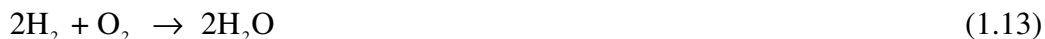
1.3.1. Hidrogenul - agent reducător eficient pentru NO_x

Creșterea interesului pentru tehnologiile bazate pe conceptul de “green chemistry” a dus la creșterea interesului pentru folosirea hidrogenului în diverse procese. Reducerea NO de către H₂ are ca rezultat formarea N₂, N₂O și NH₃, ca specii reduse, și are loc conform reacțiilor [61]:





În prezența oxigenului, însă, procesul de reducere decurge conform următoarelor reacții [59]:



H₂ este considerat a fi un agent reducător curat și prietenos cu mediul, acesta fiind unul dintre principalele avantaje ale folosirii lui în procesul de reducere a NO. Prin aceasta se evită folosirea unui compus chimic toxic și potențial poluant pentru îndepărtarea unui alt poluant. Pe de altă parte, costurile folosirii H₂ în locul NH₃ sunt categoric mai scăzute deoarece amoniacul se produce din hidrogen. Nu trebuie însă uitat că, dacă hidrogenul folosit provine din combustibili fosili, acesta este de fapt o sursă indirectă de CO₂ [43,60]. Un alt avantaj important al H₂-SCR este că permite scăderea costurilor energetice datorită posibilității scăderii temperaturii de reacție chiar sub 150–200°C, în funcție de catalizatorul folosit [62,63].

1.3.2. Catalizatori utilizați în H₂-SCR

O serie largă de catalizatori au fost testați pentru H₂-SCR și rezultatele obținute au fost raportate în ultimii ani. Cei mai mulți dintre acești catalizatori sunt pe bază de metale nobile. Metalele nobile sunt cele mai potrivite pentru a cataliza procesul de reducere selectivă, deoarece funcționarea lor nu este afectată de oxigenul care poate fi prezent în gazele de ardere [43]. Cele mai folosite metale nobile sunt Pt, Pd, Rh, Ir depuse pe suport oxidic sau pe zeoliți. În opinia noastră, cele mai importante contribuții în dezvoltarea H₂-SCR în ultimul deceniu au fost aduse de două grupuri de cercetare, unul din Cipru (Universitatea din Nicosia) condus de Efstathiou și unul din Franța (Universitatea de Știință și Tehnologie din Lille) condus de Granger. Grupul din Cipru lucrează la dezvoltarea unor catalizatori cu conținut scăzut de metale nobile care să fie eficienți în reducerea NO_x de către hidrogen în condiții de lucru similare cu cele întâlnite în sursele staționare (de exemplu termocentrale unde gazele de ardere conțin cantități importante de SO₂, PM, O₂ etc.). Astfel, ei au dezvoltat un catalizator nou Pt (0,1% mas.)/CeO₂-MgO care s-a dovedit aplicabil pentru sursele de NO_x industriale [59,62,65]. Mecanismul reacției a fost de asemenea studiat cu scopul elucidării influenței pe care suportul catalitic o are în procesul de reducere selectivă [66–68]. Grupul din Franța s-a axat mai mult pe studii cinetice folosind diferiți catalizatori,

atât în prezența, cât și în absența oxigenului. Studiile lor au abordat în special catalizatorii pe bază de Pd depus fie pe γ -Al₂O₃ [63,69,70], fie pe un suport nou dezvoltat de ei: LaCoO₃ [69,71,72].

1.4. Tipuri de reactoare pentru eliminarea NO_x

În funcție de tehnologia aleasă pentru îndepărtarea NO_x, există o varietate largă de reactoare care pot fi utilizate. De exemplu, în cazul reducerii selective necatalitice se folosește un reactor în care se injectează soluția de amoniac sau de uree în zona radiantă sau de convecție a unui fierbător pe bază de cărbune unde are loc reducerea NO_x într-o zonă îngustă cu temperatura cuprinsă între 870 și 980°C [6]. Dar considerând că majoritatea tehnologiilor de control secundar al denoxificării folosesc procedee catalitice, rezultă că marea majoritate a reactoarelor folosite pentru acest proces sunt reactoare catalitice. Selectarea și proiectarea unui reactor catalitic pentru îndepărtarea NO_x depinde de o serie de factori cum ar fi: tipul de catalizator, proprietățile reactanților, timpul de contact, temperatură, presiune, fenomenele de transfer de masă și de căldură etc. [73]. Într-o lucrare de sinteză apărută recent, reactoarele catalitice pentru aplicațiile industriale au fost clasificate în trei categorii: (1) reactoare structurate; (2) reactoare în pat fluidizat; și (3) reactoare cu strat catalitic în deplasare [74].

1.5. Modelarea matematică a reactorului catalitic de denoxificare

1.5.1. De ce modelare matematică?

Principalele motive ale dezvoltării unui model matematic pentru un anumit proces sunt: (1) *descrierea* performanțelor sau comportării unui proces; (2) *justificarea/explicarea* apariției unor comportări specifice ale sistemului; (3) *predicția* unor rezultate de așteptat în urma schimbării unor parametri ai sistemului care nu pot fi prevăzute sau obținute experimental. Al treilea motiv este cel mai important în cazul științelor ingineresti, în general, și al ingineriei chimice, în particular, deoarece poate duce la reducerea costurilor odată cu renunțarea la realizarea efectivă a unor experimente consumatoare de timp și resurse. Trebuie precizat, totuși, că partea experimentală nu poate fi ocolită în întregime, deoarece orice model matematic trebuie validat prin rezultate experimentale, astfel că o bună interacțiune și conexiune între tehnicile experimentale și modelele matematice pot duce la rezultate foarte bune pentru un sistem studiat.

1.5.2. Modele matematice pentru reactoarele SCR

Interesul manifestat pentru dezvoltarea unor modele matematice pentru procesul de denoxificare a crescut în ultimele decenii, el fiind îndreptat spre o varietate largă de procedee [88]. Majoritatea modelelor au fost dezvoltate pentru reactoarele NH₃-SCR cu catalizator monolit în formă de fagure, datorită răspândirii industriale a acestei tehnologii. Unul dintre primele modele a fost propus de Tronconi et al. [89] și a constatat dintr-un reactor unidimensional bazat pe o ecuație de viteză de tipul Eley-Rideal. O serie de alte modele au fost apoi propuse de același grup, având adaptări atât din punct de vedere cinetic, cât și din punct de vedere al reactorului, necesare pentru aplicarea la convertoarele catalitice destinate surselor mobile [90,91]. Schaub et al. au propus un model pseudo-omogen izoterm pentru un filtru catalitic în care reducerea NO se face cu NH₃ [92]. Trebuie spus aici că majoritatea acestor modele sunt unidimensionale, modelele 2D sau 3D fiind propuse doar mai târziu de către Dhanushkodi et al. [3] și Chen & Tan [93].

Pentru alte sisteme SCR care folosesc alți agenți reducători s-au propus mai puține modele matematice ale procesului. Astfel, pentru CO-SCR a fost propus un model unidimensional folosind un reactor cu deplasare dispersat axial (axially dispersed plug flow reactor) [94], iar pentru etanol-SCR, Lim et al. au propus un model cinetic cuprinzător împreună cu simulări ale unui model de reactor în regim staționar [95]. Pentru H₂-SCR s-au dezvoltat câteva modele de reactoare, atât în prezența oxigenului [97], cât și în absența acestuia [96]. În ambele cazuri, modelele dezvoltate au luat în considerare un reactor catalitic având catalizatorul de tip monolit, în formă de fagure. S-au raportat și câteva încercări de modelare matematică a reactoarelor bifuncționale, de exemplu pentru un convertor NSR-SCR s-a propus un model 1D ce ține cont de ecuațiile de bilanț de masă și bilanț termic în ambele unități [88]. În plus, Faghihi și Shamekhi au dezvoltat un model bazat pe o rețea neuronală artificială care permite obținerea unor timpi de rulare mult mai rapizi [98].

CAPITOLUL 2

Prepararea catalizatorilor și metode experimentale

În acest capitol sunt descrise metodele de preparare pentru catalizatorii mono și bi-metalici despuși pe alumină, precum și tehnicile experimentale folosite pentru caracterizarea lor (aria suprafeței BET și porozitatea, XRD, TPR, H₂-TPD, NO-TPD). Sunt descrise atât metodele experimentale folosite pentru testarea performanțelor catalitice, cât și instalația folosită. Este prezentat de asemenea modul de calcul al parametrilor catalitici.

2.1. Prepararea catalizatorilor

Prepararea catalizatorilor heterogeni se poate face printr-o serie de metode cum ar fi: precipitare, co-precipitare, depunere-precipitare, metode sol-gel, impregnare sau co-impregnare, metode hidrotermale, etc [99–101].

Catalizatorii monometalici pe bază de metale nobile au fost preparați prin impregnare folosind un suport de alumină obținut în laborator prin precipitare, metodă descrisă în referințele [102,103]. Impregnarea s-a făcut cu soluții de H₂PtCl₆·6H₂O (Alfa Aesar, 99,9 %), Pd(NO₃)₂·xH₂O (Alfa Aesar, 99,9 %) și RhCl₃·xH₂O (Sigma-Aldrich, 99,9 %) în concentrațiile necesare obținerii unei concentrații metalice în catalizator de 1 % masic. După impregnare, catalizatorii au fost uscați la temperatura camerei timp de 24 h, calcinați la 450°C în Ar timp de 4 h, iar apoi reduși la 450°C în H₂ timp de încă 4 h.

Catalizatorii pe bază de Ni, simplu sau promotați cu metale nobile, au fost preparați prin impregnare, respectiv co-impregnare folosind un suport de alumină comercială (Alfa Aesar, $S_{BET}=134 \text{ m}^2/\text{g}$) [61,104]. Catalizatorul Ni/Al₂O₃ (10%mas.Ni) s-a obținut prin impregnarea suportului cu cantitatea necesară de soluție apoasă de Ni(NO₃)₂ (Ni(NO₃)₂·6H₂O, 98 %, Alfa Aesar), în timp ce catalizatorii bimetalici s-au preparat folosind amestecuri de soluții conținând cantitățile necesare de săruri de Ni sau de metale nobile pentru a obține o concentrație a metalelor pe suport de 10 % (masic) pentru Ni și 0,5 % (masic) pentru metalul nobil. Ulterior impregnării, catalizatorii au fost uscați la temperatura camerei peste noapte, apoi la 100°C timp de 2 h, calcinați la 550°C pentru 3 h în Ar, iar apoi reduși tot la 550°C timp de încă 3 h în H₂.

Toți catalizatorii obținuți din precursori clorurați au fost spălați de mai multe ori cu apă distilată pentru înlăturarea ionului Cl⁻.

2.2. Tehnici de caracterizare

2.2.1. Suprafața specifică BET și caracteristicile porilor

Determinarea ariei suprafeței totale se bazează pe adsorbția fizică a unui gaz pe suprafața unui solid și folosește modelul matematic dezvoltat de Brunauer–Emmett–Teller (BET). Izotermele de adsorbție–desorbție a N₂ s-au măsurat folosind un aparat Sorptomatic 1990 (Thermo Electron, USA) la –196°C. Înainte de fiecare măsurătoare, probele au fost degazate în vid la 200°C timp de 3 h. Aria suprafeței este estimată din izoterma de adsorbție în intervalul de presiune 0,02–0,3 p/p_0 . Datele de porozitate s-au obținut folosind metoda Dollimore–Heal [106]. Diametrul mediu al porilor s-a obținut din ramura de desorbție a izotermei în intervalul de presiune 0,01–0,95 p/p_0 .

2.2.2. Difracția de raze X (XRD)

Difracția de raze X este o metodă versatilă folosită des pentru caracterizarea structurii cristaline și pentru estimarea dimensiunii medii a cristalitelor. Trebuie menționat că particulele cu diametre foarte mici (< 3–5 nm) nu pot fi detectate prin XRD și că se poate obține numai o dimensiune medie a cristalitelor, nu și distribuția dimensiunilor. Difractogramele de raze X au fost obținute folosind un aparat Bruker D8 Advanced Diffractometer cu radiație Cu K α 1 și monocromator de Ge, în intervalul 40 kV și 40 mA. Dimensiunea medie a cristalitelor a fost estimată cu ajutorul ecuației lui Scherrer [107].

2.3. Tehnici de caracterizare la temperatură programată

Tehnicile de reacție la temperatură programată sunt utilizate foarte des pentru caracterizarea catalizatorilor, deoarece pot aduce informații importante, sunt relativ ieftine și nu necesită aparatură complicată. Ele constau în general în urmărirea desfășurării unei reacții în condițiile creșterii temperaturii cu o anumită viteză.

2.3.1. Reducerea la temperatură programată (TPR)

Tehnica TPR furnizează informații despre speciile metalice oxidate prezente pe suprafața precursorului catalitic după impregnare, dar și despre tăria interacțiunii acestora cu suportul. De asemenea, indică temperatura de reducere necesară pentru reducerea completă a catalizatorului [107]. Aplicată catalizatorilor bimetalici, această tehnică poate indica dacă cele două specii metalice sunt în contact direct sau nu, sau gradul lor de amestecare cu suportul.

Pentru măsurătorile TPR s-a folosit echipamentul Microactivity Reference Reactor (PID Eng & Tech, Spain) care constă într-un reactor catalitic tubular cu diametrul interior de 9 mm, cuplat cu un spectrometru de masă (PrismaPlus, Pfeiffer Vacuum, Germany). S-au folosit 0,5 g catalizator calcinat, temperatura a fost crescută de la temperatura camerei la 750°C cu o viteză de 10°C/min, iar amestecul de gaze pentru reducere a fost H₂ în Ar (10 vol.%) cu un debit de 50 mL/min. Consumul de hidrogen a fost monitorizat cu SM [61,104].

2.3.2. Desorbția la temperatură programată a H₂ (H₂-TPD) și dispersia metalică

Tehnicile de desorbție la temperatură programată furnizează informații privind tipul și tăria centrilor de chemosorbție pentru diferite specii (H₂, NH₃, NO, CO etc), care duc la obținerea unor indicii importante despre mecanismul unui anumit proces catalitic. Pentru cazul specific al reducerii selective a NO_x cu H₂ au fost efectuate desorbții la temperatură programată a H₂ (H₂-TPD) și a NO (NO-TPD) în scopul elucidării interacțiunii fiecăreia dintre speciile implicate în proces cu suprafața catalizatorului.

Pentru catalizatorii pe bază de metale nobile, experimentele au fost realizate în același aranjament experimental descris mai sus pentru TPR, și anume, cuplajul Microactivity Reference Reactor – Spectrometru de masă, folosindu-se câte o șarjă de 2 g catalizator. Adsorbția hidrogenului s-a făcut la temperatura camerei și la 150°C pentru 30 min folosind un amestec de H₂ în Ar (5 % vol. pentru Pd (2%mas.)/Al₂O₃, și 20 % vol. pentru catalizatorii cu concentrația metalului de 1 % mas.). După chemosorbția la 150°C, catalizatorul a fost răcit în H₂ și apoi curățat în flux de Ar pentru a îndepărta speciile adsorbite fizic. Temperatura a fost crescută cu 5°C/min pentru Pd (2%mas.)/Al₂O₃ și cu 20°C/min pentru restul catalizatorilor. Înainte de chemosorbție catalizatorii au fost activați in-situ, la 300°C, în flux de H₂ pentru 30 min.

Pentru catalizatorii pe bază de Ni s-a folosit un echipament pentru reacții la temperatură programată de tipul TPDRO 1100 Series (Thermo Scientific). În acest caz, desorbția s-a efectuat cu o viteză de creștere a temperaturii de 10°C/min, de la temperatura camerei până la 1100°C, sub un debit de 20 mL/min Ar. Gazele desorbite s-au înregistrat cu un detector de termoconductivitate. S-au folosit ~0,35 g, iar pre-tratamentul a fost următorul: reducere în flux de H₂ (20 mL/min, 10,1 vol.% H₂ în Ar) la 550°C pentru 3 h, răcire la 50°C, curățarea suprafeței în 20 mL/min Ar timp de 1 h, saturarea cu H₂ la 50°C (20 mL/min, 10,1 vol.% H₂ în Ar) pentru 1 h, și curățarea în Ar (20 mL/min) pentru 30 min, la 50°C [61,104]. Dispersia metalului (procentul de atomi de metal expuși pe suprafață) a fost

calculat folosind cantitatea de H₂ desorbit, ținându-se cont de o stoichiometrie de $M/H_2 = 2$. Pentru catalizatorii bi-metalici s-a presupus că, la suprafață, concentrația metalelor este identică cu cea din volum.

2.3.3. Desorbția la temperatură programată a NO (NO-TPD)

În afară de cazurile în care se precizează altfel, adsorbția NO s-a făcut la 150°C dintr-un amestec de NO în Ar (0,5 vol.% în Ar), folosind ~0,5 g catalizator și un debit de 25 mL/min. Catalizatorul a fost răcit apoi la temperatura camerei în aceleași condiții de debit de gaz și curățat în Ar pentru 0,5 h pentru a îndepărta speciile adsorbite fizic. Desorbția s-a făcut prin creșterea temperaturii cu 10°C/min până 750°C și produșii de desorbție au fost înregistrați cu SM. Înainte de fiecare măsurătoare, catalizatorii au fost activați în H₂ la 350°C, pentru 1 h, iar apoi răciți până la 150°C în Ar [61,102].

2.4. Testarea activității catalitice

2.4.1. Instalația experimentală

Măsurătorile de activitate catalitică s-au făcut folosind cuplajul Microactivity Reference Reactor (PID Eng & Tech, Spain) – Spectrometru de masă (PrismaPlus, Pfeiffer Vacuum, Germany) descris în secțiunea 2.3.2. Cuplajul dintre reactor și SM s-a făcut prin intermediul unei capilare care poate fi încălzită până la 200°C pentru a evita condensarea produșilor de reacție. Reactorul catalitic constă într-un tub de oțel inoxidabil (i.d. 8 sau 9 mm) care poate fi încălzit electric până la 800°C (Fig. 2.2).

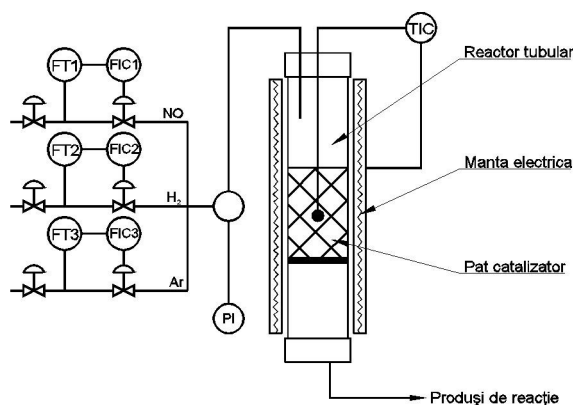


FIGURA 2.2. Instalația experimentală folosită pentru studiile de activitate catalitică.

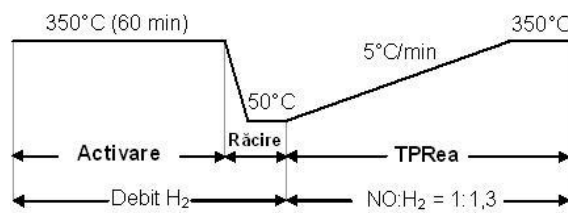


FIGURA 2.3. Secvențele experimentale folosite în testele de tip TPREa.

Toate testele de activitate catalitică au fost făcute la presiune atmosferică, folosindu-se 1 g de catalizator (dacă nu se precizează altfel). S-au folosit gaze de intrare cu diferite concentrații de NO în Ar (1,8 %, 1 % sau 0,5 % v/v NO în Ar). În cadrul studiilor catalitice preliminare s-a testat influența câtorva parametri asupra activității catalitice: temperatura de

reacție (T), concentrația NO în gazele de intrare ($[NO]^{in}$), raportul molar între reactanți (NO/H_2), viteza spațială ($GHSV$). Înainte de testare, catalizatorii au fost reduși in-situ în H_2 la $350^\circ C$ timp de 1 h, după care tot sistemul a fost curățat în Ar, iar reactorul răcit până la temperatura de reacție. Gazele rezultate în urma reacției au fost analizate cu ajutorul spectrometrului de masă urmărindu-se numerele de masă (m/z): 2 pentru H_2 , 15 pentru NH_3 , 28 pentru N_2 , 30 pentru NO, 32 pentru O_2 , 44 pentru N_2O și 46 pentru NO_2 .

2.4.2. Reacția NO + H₂ la temperatură programată (TPRea)

Pentru experimentele de reacție la temperatură programată ($NO + H_2$), reactorul conținând proba de catalizator s-a încălzit cu o viteză de $5^\circ C/min$ până la $350^\circ C$ (prezentat schematic în Fig. 2.3). S-a folosit un flux de intrare total de $75 mL/min$ care corespunde la o valoare a $GHSV$ de $4500 h^{-1}$. Amestecul de intrare conține 0,5 % NO, 0,65 % H_2 , iar restul Ar, corespunzând unui raport molar NO/H_2 de 1:1,3. Condițiile de curgere cu deplasare au fost asigurate conform criteriilor lui Froment [109]. Gazele rezultate au fost analizate cu SM.

2.4.3. Teste de stabilitate

Testele de stabilitate ale catalizatorului s-au făcut pentru stabilirea influenței timpului de reacție asupra performanțelor catalitice. Reacția a fost monitorizată pentru un interval de timp (t) și s-a evaluat dezactivarea catalizatorului.

2.4.4. Evaluarea datelor experimentale

Conversia (X) unui reactant la o temperatură dată este definită ca procentul de reactant transformat în produși de reacție din totalul de reactant introdus în reacție. În cazul NO, gradul de conversie se calculează cu relația:

$$X_{NO} = \frac{[NO]^{in} - [NO]^{out}}{[NO]^{in}} \times 100, (\%) \quad (2.5)$$

Selectivitatea (S) pentru un anumit produs se definește ca fiind cantitatea de produs formată în urma transformării reactanților. Selectivitatea pentru N_2 s-a calculat cu relația:

$$S_{N_2} = \frac{2[N_2]^{out}}{[NO]^{in} - [NO]^{out}} \times 100, (\%) \quad (2.6)$$

Randamentul (Y) într-un anumit produs este un parametru care cumulează activitatea unui catalizator pentru reacția studiată cu selectivitatea pentru formarea aceluși produs (în cazul nostru N_2):

$$Y_{N_2} = X_{NO} \cdot S_{N_2}, (\%) \quad (2.7)$$

CAPITOLUL 3

Catalizatori de tipul metale nobile depuse pe alumină pentru reducerea NO cu hidrogen

Pentru determinarea condițiilor optime de reacție pentru reducerea catalitică selectivă a NO cu H₂, s-a folosit catalizatorul Pd (2%mas.)/Al₂O₃. S-a studiat influența următorilor parametri: temperatura de reacție (T), raportul molar al reactanților (NO/H₂), concentrația NO în gazele de reacție ([NO]ⁱⁿ) și viteza spațială (GHSV). Rezultatele obținute au arătat că parametri care influențează cel mai mult rezultatele catalitice sunt temperatura de reacție și viteza spațială. Folosind rezultatele obținute pe catalizatorul Pd (2%mas.)/Al₂O₃, s-au stabilit condițiile de reacție cele mai bune, iar apoi s-au testat o serie de catalizatori cu concentrații mai mici ale metalului nobil, și anume, Pt (1%mas.)/Al₂O₃, Pd (1%mas.)/Al₂O₃ și Rh (1%mas.)/Al₂O₃. Catalizatorul cel mai eficient s-a dovedit a fi cel pe bază de Pd pentru care s-au obținut valori ale conversiei de cel puțin 90 % și ale selectivității pentru N₂ de 85 % la temperaturi de 75–100°C. Performanțele catalitice pentru cei trei catalizatori studiați cresc în ordinea Rh (1%mas.)/Al₂O₃ < Pt (1%mas.)/Al₂O₃ < Pd (1%mas.)/Al₂O₃. Rezultatele prezentate în acest capitol au fost publicate în ref. [102,103].

3.1. Introducere

Catalizatorii pe bază de metale nobile s-au studiat pentru procesul de reducere a NO_x proveniți atât din surse staționare [15,65], cât și mobile [2,10]. În cazul surselor staționare, care sunt de interes pentru această lucrare, folosirea acestui tip de catalizatori fost abandonată deoarece provocau de asemenea oxidarea NH₃ [15]. Trebuie menționat aici că, la ora actuală, cea mai dezvoltată tehnologie de înlăturare a NO_x proveniți din surse staționare este NH₃-SCR, cu marele ei dezavantaj reprezentat de scăpările de amoniac în atmosferă.

Odată cu revenirea în atenție a tehnologiei H₂-SCR a crescut și interesul arătat catalizatorilor bazați pe metale nobile pentru acest proces, datorită abilității lor de a chemosorbi și activa ambii reactanți, NO și H₂. Catalizatorii dezvoltați pentru aplicații staționare s-au bazat la început pe modelul catalizatorului de tip „three way” (TWC) de la sursele mobile, dar au dezavantajul unui conținut mare de metale nobile (în jur de 3 % mas.). Dintre catalizatorii dezvoltați până acum pentru aplicații industriale îi amintim pe cei bazați pe Pt (Pt/MgO-CeO₂ [65], Pt/La₂O₃, Pt/SiO₂, Pt/CaO [59], Pt/TiO₂ [59,111], Pt/Ti-MCM-41 [112]), sau bazați pe Pd (Pd/SiO₂, Pd/MgO, Pd/Al₂O₃ cu 2 % mas. Pd [113]).

Scopul acestui capitol este de a studia procesul de reducere catalitică selectivă a NO folosind H₂ ca agent reducător și o serie de metale nobile (Pt, Pd, Rh) depuse pe alumină ca și catalizatori. Astfel, s-a studiat prima dată catalizatorul Pd (2% mas.)/Al₂O₃ cu scopul stabilirii celor mai bune condiții experimentale pentru procesul urmărit, apoi s-au studiat

catalizatorii de Pt, Pd și Rh, de asemenea depuși pe alumină, dar având concentrații ale metalului la jumătate (1% mas.).

3.3. Pd (2%mas.)/Al₂O₃ – catalizator pentru determinarea condițiilor optime de reacție

3.3.1. Caracterizarea catalizatorului (BET, XRD)

În urma impregnării Al₂O₃ pentru obținerea catalizatorului cu conținut de Pd de 2%, atât aria suprafeței totale, cât și porozitatea se diminuează. Aria suprafeței scade de la 232,5 m²/g pentru γ -Al₂O₃, la 190,8 m²/g pentru Pd/Al₂O₃. Raza medie a porilor scade de asemenea de la 1,92 nm pentru suport la 1,75 nm pentru catalizator, odată cu volumul total al porilor care este 0,18 cm³/g pentru Pd/Al₂O₃ comparativ cu 0,26 cm³/g pentru suport. Ambele materiale, atât suportul, cât și catalizatorul, sunt mezoporoase, având o izoterma de adsorbție–desorbție de tipul IV și o distribuție îngustă a mărimii porilor (Fig. 3.1).

Spectrele de difracție de raze X conțin linii largi datorate γ -Al₂O₃ situate la 37,2°, 45,6° și 66,9°, dovedind caracterul mai degrabă amorf, decât cristalin al suportului. Pentru catalizatorul Pd (2%mas.)/Al₂O₃, Pd este prezent numai în formă metalică și are o dimensiune a cristalitelor evaluată la 540 Å.

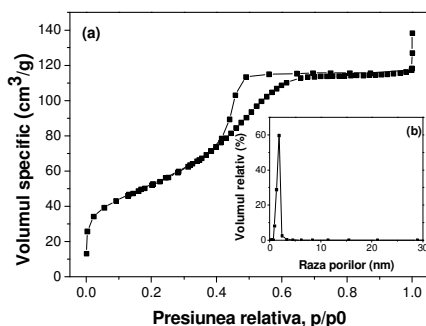


FIGURA 3.1. (a) Izoterme de adsorbție–desorbție a N₂ și (b) distribuția porilor pentru Pd (2%mas.)/Al₂O₃ (suport preparat prin precipitare).

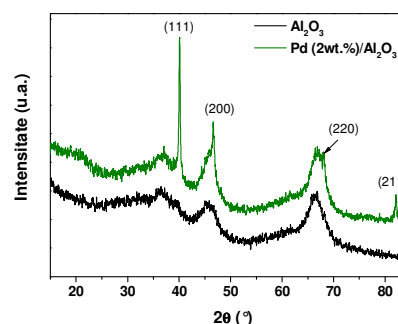


FIGURA 3.2. Spectre XRD pentru suportul de alumină preparat și pentru Pd (2%mas.)/Al₂O₃ (liniile marcate corespund liniilor de difracție ale Pd).

3.3.2. Testarea activității catalitice

3.3.2.1. Influența temperaturii

Pentru a obține informații primare despre efectul temperaturii asupra parametrilor catalitici ai procesului de reducere a NO cu H₂ s-a efectuat inițial un experiment de reacție la temperatură programată, în intervalul de temperatură 50–350°C, folosind o viteză de creștere a temperaturii de 5°C/min. Producții de reacție detectați în urma reacției au fost numai N₂,

N₂O și H₂O. Nu s-a observat formarea NO₂ sau a NH₃. Conversia NO crește rapid pe măsură ce temperatura se apropie de 100°C. La această temperatură, NO este convertit în proporție de 71 %, în timp ce la 110°C conversia este mai mare de 95 %. Nu se observă creșteri semnificative ale conversiei NO la $T > 110^\circ\text{C}$. În ceea ce privește conversia H₂, creșterea acesteia cu temperatura are o pantă mai lină, conversii de peste 85 % atingându-se numai la $T > 200^\circ\text{C}$. Influența temperaturii asupra formării diversilor produși de reacție este prezentată în Fig. 3.4 și este mai accentuată decât influența asupra conversiei. Astfel formarea N₂O este favorizată la $T < 150^\circ\text{C}$, având un maxim la 110°C. La temperaturi de peste 175°C, N₂O este practic absent din amestecul de produși de reacție, singura specie redusă fiind N₂, produsul de reacție dorit. Rezultatele obținute sunt în bună concordanță cu cele raportate în literatură pentru alți catalizatori: Pt (5%mas.)/SiO₂ [118], Rh (0,2%mas)/Al₂O₃ [119], PdMOR or CePdMOR [117], etc.

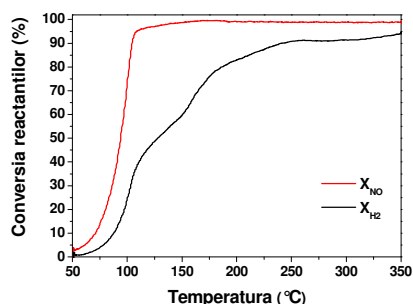


FIGURA 3.3. Conversia NO și H₂ pentru Pd (2%mas.)/Al₂O₃ în funcție de temperatură (NO/H₂ = 1:1,1, GHSV = 6000 h⁻¹, [NO]ⁱⁿ = 1,8 %).

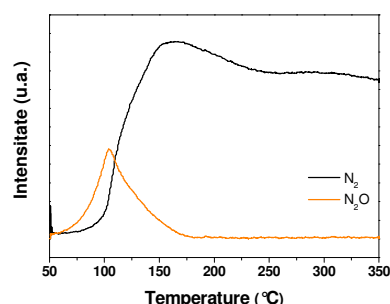


FIGURA 3.4. Influența temperaturii asupra formării produșilor pe Pd (2%mas.)/Al₂O₃ (NO/H₂ = 1:1,1, GHSV = 6000 h⁻¹, [NO]ⁱⁿ = 1,8 %).

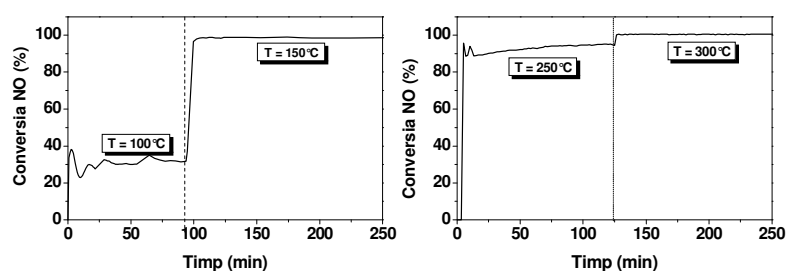


FIGURA 3.6. Profile de conversie a NO pe Pd (2%mas.)/Al₂O₃ la diferite temperaturi (condiții de reacție: NO/H₂ = 1:1,25, GHSV = 12000 h⁻¹, [NO]ⁱⁿ = 1,0 %).

Influența temperaturii asupra stabilității catalizatorilor a fost studiată la 5 temperaturi diferite între 100 și 300°C (Fig. 3.6). În afară de testele efectuate la 100°C, pentru toate celelalte temperaturi starea staționară se atinge rapid după atingerea temperaturii de lucru, iar

conversia NO se menține pe durata testului. La 150°C, NO este convertit aproape total, X_{NO} depășind 98 % pentru temperaturile mai ridicate testate.

Atât experimentele de reacție la temperatură programată, cât și testele de stabilitate efectuate la diferite temperaturi, au demonstrat că reducerea NO cu H₂ în prezența catalizatorului de Pd/Al₂O₃ poate fi efectuată cu succes la 150°C, obținându-se conversii ale NO mai mari de 98 % și selectivități pentru N₂ mai mari de 70 %.

3.3.2.2. Efectul raportului molar al reactanților (NO/H₂)

Rezultatele testelor efectuate folosind câteva rapoarte molare NO:H₂ situate în jurul valorii stoichiometrice sunt prezentate în Fig. 3.7 și 3.8. Se poate observa că un raport molar apropiat de 1:1 este cel mai potrivit pentru obținerea unor conversii maxime ale NO. Folosirea unui exces mai mare de H₂ nu duce la rezultate mai bune. Folosirea unui raport molar NO:H₂ subunitar duce la conversii mai mici (Fig. 3.7) și selectivități pentru N₂O mai ridicate (Fig. 3.8). Nu s-au observat diferențe semnificative ale S_{N_2O} provenite în urma variației raportului NO:H₂ în jurul valorii de 1 sau supraunitar. Ușoara creștere a conversiei NO comparativ cu datele prezentate în paragraful precedent se datorează valorii mai mici a GHSV la care s-a lucrat.

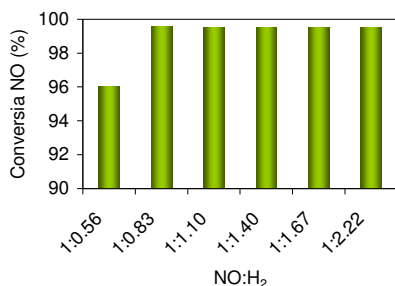


FIGURA 3.7. Conversia NO pe Pd (2%mas.)/Al₂O₃ în funcție de raportul molar al reactanților ($T = 150^\circ\text{C}$, $GHSV = 6000 \text{ h}^{-1}$, $[NO]^{in} = 1,8 \%$).

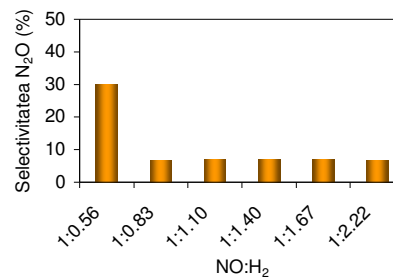


FIGURA 3.8. Formarea N₂O (S_{N_2O}) funcție de raportul molar al reactanților, pe Pd (2%mas.)/Al₂O₃ ($T = 150^\circ\text{C}$, $GHSV = 6000 \text{ h}^{-1}$, $[NO]^{in} = 1,8 \%$).

3.3.2.3. Efectul concentrației NO în alimentare

Pentru a testa efectul concentrației NO în debitul de alimentare asupra performanțelor catalitice, s-a lucrat cu două concentrații ale NO în Ar și anume 1 % vol. și 1,8 % vol., alese astfel încât să se încadreze în domeniul de concentrații ale NO în gazele rezultate în urma operării coloanei de separare a ¹⁵N. Rezultatele prezentate în Fig. 3.10 (a) și (c) dovedesc că nu există o influență majoră a concentrației NO (în acest domeniu de concentrații) asupra conversiei NO. Astfel, atât la 100°C, cât și la 150°C se obțin valori foarte asemănătoare ale

conversiei NO pentru cele două concentrații NO studiate, și anume, aproximativ 30 % la 100°C, respectiv 98 % la 150°C. Nici distribuția produșilor de reacție nu este influențată semnificativ de concentrația inițială a NO. Selectivitatea pentru N₂O este mai mare la 150°C, decât la 100°C, conform discuției prezentate în secțiunea 3.3.2.1.

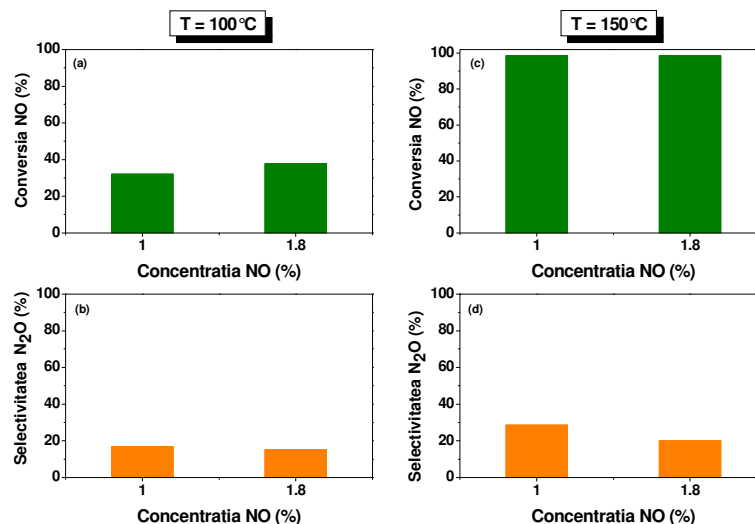


FIGURA 3.10. Efectul concentrației NO în debitul de alimentare asupra gradului de conversie al NO și selectivității în N₂O pe Pd (2%mas.)/Al₂O₃, la două temperaturi ($GHSV = 12000 \text{ h}^{-1}$, $\text{NO}/\text{H}_2 = 1:1,25$).

3.3.2.4. Efectul vitezei orare spațiale (GHSV)

Viteza orară spațială (GHSV) leagă debitul de intrare al reactanților gazoși de volumul reactorului sau volumul catalizatorului și se calculează cu relația [120, pp. 530]:

$$GHSV = \frac{\text{Debitul volumetric de intrare al reactanților în CS (m}^3/\text{h)}}{\text{Volumul reactorului sau al catalizatorului (m}^3)} \text{ (h}^{-1}\text{)} \quad (3.1)$$

Se poate observa că una dintre căile de modificare a GHSV este modificarea vitezei de intrare a reactanților, dacă se păstrează volumul de catalizator neschimbat.

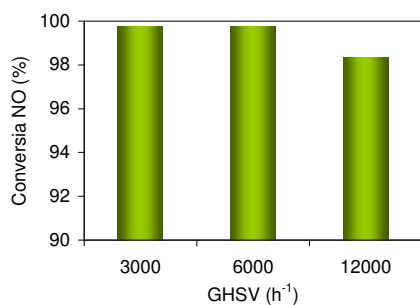


FIGURA 3.11. Influența GHSV asupra conversiei NO (condiții de reacție: Pd (2%mas.)/Al₂O₃, $T = 150^\circ\text{C}$, $\text{NO}/\text{H}_2 = 1:1,25$, $[\text{NO}]^{\text{in}} = 1,8 \%$).

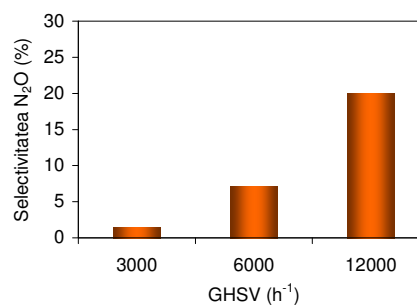


FIGURA 3.12. Influența GHSV asupra formării N₂O (condiții de reacție: Pd (2%mas.)/Al₂O₃, $T = 150^\circ\text{C}$, $\text{NO}/\text{H}_2 = 1:1,25$, $[\text{NO}]^{\text{in}} = 1,8 \%$).

În cazul experimentelor prezentate aici s-a folosit 1 g de catalizator având un volum de 1 cm³ diluat cu 1 g cuarț de aceeași densitate și s-a calculat valoarea *GHSV* luând în considerare volumul catalizatorului. S-au testat trei valori ale acestui parametru: 3000, 6000 și 12000 h⁻¹. Rezultatele arată că variația *GHSV* influențează mai puțin conversia NO, dar influențează major selectivitatea pentru N₂O. Prin creșterea *GHSV* de la 3000 h⁻¹ la 12000 h⁻¹ conversia scade foarte puțin de la 99 % la 98 % (Fig. 3.11), în timp ce selectivitatea pentru N₂O crește semnificativ de la 2 % la 20 % (Fig. 3.12). Se poate concluziona că formarea N₂ (produsul dorit) în urma reducerii NO de către H₂ este favorizată de valori mici ale *GHSV*.

3.4. Catalizatori de tipul metale nobile (1 %) depuse pe alumină pentru reducerea NO cu H₂: Studiu comparativ

Această secțiune prezintă performanțele catalitice ale catalizatorilor de tipul metale nobile depuse pe alumină, cu un conținut de 1 % metal nobil (procente masice), la temperaturi de reacție sub 350°C. Catalizatorii cu metale nobile raportați în literatură pentru reducerea NO sunt, în general, destinați aplicațiilor în domeniul surselor mobile și nu pentru NO_x rezultați din surse staționare. Catalizatorii propuși pentru testare comparativă sunt Pt (1%mas.)/Al₂O₃, Pd (1%mas.)/Al₂O₃ și Rh (1%mas.)/Al₂O₃, în condițiile stabilite în Secțiunea 3.3 în cazul Pd (2%mas.)/Al₂O₃.

3.4.1. Caracterizarea fizico–chimică a catalizatorilor (BET, XRD)

Izotermele de adsorbție–desorbție a N₂ corespunzătoare catalizatorilor cu metale nobile depuse pe alumină, dar și suportului sunt de tipul IV, caracteristice materialelor mezoporoase. Impregnarea aluminei precipitate cu metale nobile duce la o scădere atât a suprafeței specifice BET cât și a caracteristicilor porilor (Tabel 3.2). Măsurătorile de difracție de raze X nu au evidențiat linii de difracție corespunzătoare vreunui dintre metalele nobile. Acest lucru s-ar putea datora concentrației mici de metal nobil, dar și faptului că particulele metalice depuse sunt mici.

TABEL 3.2. Suprafața specifică (S_{BET}), volumul specific (V_p), și raza medie a porilor (R_m) pentru suport și catalizatorii monometalici

Catalizator	S_{BET} (m ² /g cat)	V_p (cm ³ /g)	R_m (nm)
Al ₂ O ₃	245	0,22	1,74
Pt/Al ₂ O ₃	209,3	0,17	1,69
Pd/Al ₂ O ₃	220,6	0,19	1,73
Rh/Al ₂ O ₃	210,6	0,18	1,70

3.4.2. Desorbția la temperatură programată a reactanților

3.4.2.1. Desorbția la temperatură programată a H₂ (H₂-TPD)

Profilele H₂-TPD sunt similare ca formă, picurile de desorbție fiind centrate în jurul unor valori similare ale temperaturii; amplitudinea acestor picuri de desorbție este însă diferită, sugerând un comportament diferit al acestor catalizatori în raport cu adsorbția hidrogenului, din punct de vedere cantitativ. Astfel, se poate observa scăderea cantității de hidrogen desorbite în următoarea serie: Pt (1%mas.)/Al₂O₃ > Pd (1%mas.)/Al₂O₃ ≥ Rh (1%mas.)/Al₂O₃ > Al₂O₃ (Fig. 3.17).

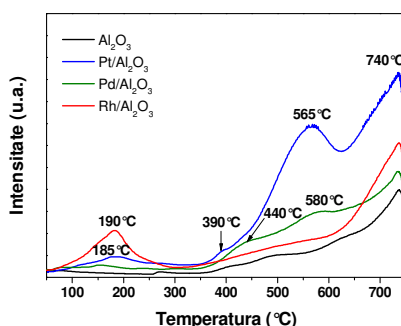


FIGURA 3.17. Profile de desorbție a H₂ pentru Al₂O₃, Pt (1%mas.)/Al₂O₃, Pd (1%mas.)/Al₂O₃ și Rh (1%mas.)/Al₂O₃ (chemisorbția H₂ la 150°C, viteză de creștere a temperaturii de 20°C/min).

3.4.2.2. Desorbția la temperatură programată a NO (NO-TPD)

Experimentele de desorbție la temperatură programată a NO s-au efectuat atât pe suport cât și pe catalizatorii de metal nobile depuse pe suport pentru a obține informații privind tipul centrilor catalitici activi și pentru a investiga modul de adsorbție a reactantului, NO, dar și modul în care speciile cu N rezultate sunt desorbite de pe suprafața catalizatorului. În Fig. 3.18 se poate observa că, pentru fiecare probă, adsorbția NO la 150°C este urmată de desorbția NO, N₂ și N₂O. În condițiile noastre experimentale nu s-a observat desorbția NO₂ sau NH₃. Prezența acestor specii de desorbție demonstrează că adsorbția NO pe suprafața catalizatorilor are loc atât molecular cât și disociativ, NO disociat fiind desorbit ulterior sub formă de N₂ și N₂O. Profilele NO-TPD sugerează că prezența metalelor nobile (Pt, Pd, Rh) pe alumină intensifică adsorbția NO, dar și disocierea lui pentru a forma N₂ sau N₂O. Picurile de desorbție situate la temperaturi sub 200°C confirmă ipoteza lui Granger et al. că la temperaturi mici (< 150°C) siturile de metale nobile sunt acoperite cu specii NO legate puternic [130].

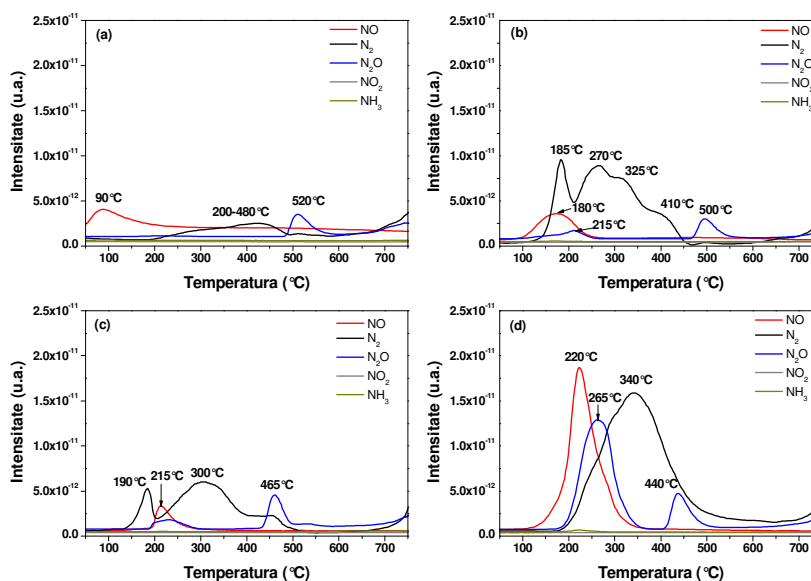


FIGURA 3.18. Profile de desorbție la temperatură programată a NO, N₂, N₂O, NO₂ și NH₃ obținute după adsorbția NO la 150°C pe (a) Al₂O₃, (b) Pt (1% mas.)/Al₂O₃, (c) Pd (1% mas.)/Al₂O₃ și (d) Rh (1% mas.)/Al₂O₃ (viteza de creștere a temperaturii 20°C/min).

3.4.3. Determinarea activității catalitice

3.4.3.1. Reacții la temperatură programată (TPRea)

În cazul catalizatorilor de tipul metale nobile depuse pe alumină cu un conținut de 1 % metal nobile, testele TPRea au evidențiat că NO este redus de H₂ cu formarea N₂ și H₂O ca produși principali, iar N₂O este format ca produs secundar. Nu a fost evidențiată prezența NO₂ sau a NH₃ în gazele efluate.

Conversia NO crește odată cu creșterea temperaturii în cazul fiecărui catalizator (Fig. 3.19). Pentru catalizatorii de Pt și Pd, X_{NO} prezintă valori similare odată cu creșterea T . La 50°C, X_{NO} pentru Pt este de cel puțin două ori mai mare decât pentru Pd (40 %, comparativ cu 16 %), dar crește mult mai rapid în cazul celui de-al doilea, astfel că amândoi catalizatorii prezintă valori similare ale X_{NO} la 75°C (92 % pentru Pt și 94 % pentru Pd). În domeniul de temperatură de 75–200°C, catalizatorul de Pd prezintă valori superioare ale X_{NO} , comparativ cu cel de Pt, cea mai mare diferență fiind observată la 150°C. Catalizatorul de Rh prezintă un comportament foarte diferit, astfel că X_{NO} crește mult mai lent odată cu creșterea temperaturii, atingând doar ~27 % până la 150°C, dar crește mult mai rapid până la 200°C, când se atinge o conversie de 96 %. La $T > 200^\circ\text{C}$ toți catalizatorii cu metale nobile prezintă $X_{NO} > 95 \%$.

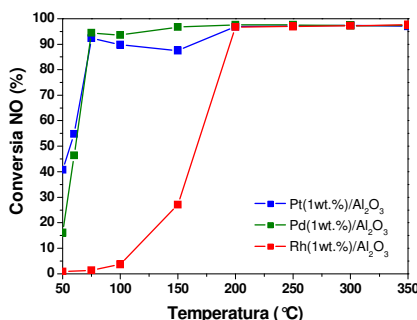


FIGURA 3.19. X_{NO} în reacția NO + H₂ la temperatură programată pentru Pt (1%mas.)/Al₂O₃, Pd (1%mas.)/Al₂O₃ și Rh (1%mas.)/Al₂O₃ ($T = 50\text{--}350^\circ\text{C}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $GHSV = 4500\text{ h}^{-1}$, $NO/H_2 = 1:1,2$, $[NO]^{in} = 0,5\%$).

TABEL 3.3. Temperatura pentru $X_{NO} = 50\%$ și $X_{NO} = 90\%$.

Catalizator	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)
Pt (1%mas.)/Al ₂ O ₃	59	68
Pd (1%mas.)/Al ₂ O ₃	61	68
Rh (1%mas.)/Al ₂ O ₃	162	181

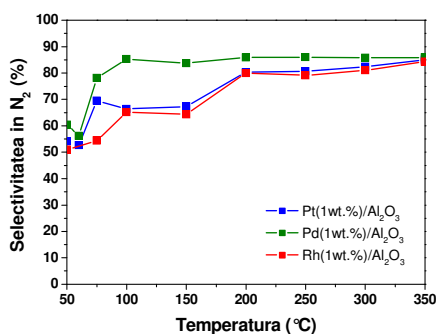


FIGURA 3.20. Selectivitatea în N₂ (S_{N_2}) în reacția NO+H₂ la temperatură programată pentru Pt (1%mas.)/Al₂O₃, Pd (1%mas.)/Al₂O₃ și Rh (1%mas.)/Al₂O₃ ($50\text{--}350^\circ\text{C}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $GHSV = 4500\text{ h}^{-1}$, $NO/H_2 = 1:1,2$, $[NO]^{in} = 0,5\%$).

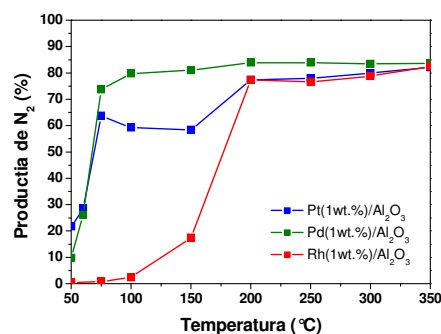


FIGURA 3.21. Randamentul în N₂ (Y_{N_2}) în reacția NO+H₂ la temperatură programată pentru Pt (1%mas.)/Al₂O₃, Pd (1%mas.)/Al₂O₃ și Rh (1%mas.)/Al₂O₃ ($50\text{--}350^\circ\text{C}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $GHSV = 4500\text{ h}^{-1}$, $NO/H_2 = 1:1,2$, $[NO]^{in} = 0,5\%$).

Performanțele catalizatorilor au fost evaluate și prin determinarea temperaturii necesare atingerii unei conversii de 50 % (T_{50}), sau a temperaturii pentru conversie de 90 % (T_{90}). Atât T_{50} cât și T_{90} întăresc concluzia că în raport cu X_{NO} la temperaturi mici, catalizatorii de Pt și Pd sunt foarte similari și amândoi sunt superiori catalizatorului de Rh (Tabel 3.3).

În raport cu selectivitatea în N₂, catalizatorul de Pd este cel mai promițător (Fig. 3.20). Astfel, valorile S_{N_2} pentru acest catalizator sunt superioare celor corespunzătoare

catalizatorilor de Pt sau Rh, pe întreg domeniul de temperatură studiat (50–350°C). Deja la 75°C, selectivitatea în N₂ atinge 80 %, comparativ cu 70 % pentru Pt și, respectiv, 54 % pentru Rh. Începând cu temperaturi de reacție peste 100°C, S_{N₂} pentru Pd (1%mas.)/Al₂O₃ prezintă valori peste 85 %. Cu excepția domeniului de temperatură de 50–100°C, atât catalizatorul de Pt cât și cel de Rh prezintă valori ale S_{N₂} similare, apropiindu-se de 85 % doar la 300°C.

Evaluarea randamentului în N₂ (Y_{N₂}) subliniază mai bine superioritatea catalizatorului de Pd, în contrast cu ceilalți doi catalizatori investigați (Fig. 3.21). Se poate observa că începând cu 75°C, Y_{N₂} pentru Pd (1%mas.)/Al₂O₃ este de cel puțin 75 %, depășind 80 % la orice valoare a temperaturii peste 100°C. Nici catalizatorul de Pt, dar nici cel de Rh nu se apropie de aceste valori la nici o temperatură, cu excepția temperaturii de 300°C la care fiecare din acești catalizatori dau randamente similare în N₂. Cea mai lentă creștere cu temperatura apare în cazul catalizatorului de Rh.

Experimentele TPRea au arătat că există o puternică influență a temperaturii asupra performanțelor catalitice ale celor trei catalizatori de metale nobile depuse pe alumină. Cel mai activ este Pd (1%mas.)/Al₂O₃, atât în ce privește conversia NO, dar și selectivitatea sau randamentul în N₂. Se poate concluziona că performanțele catalitice în reacția de reducere a NO cu H₂ crește în seria Rh (1%mas.)/Al₂O₃ < Pt (1%mas.)/Al₂O₃ < Pd (1%mas.)/Al₂O₃.

3.4.3.2. Teste de stabilitate

Influența timpului de staționare asupra performanțelor catalitice a fost studiată pentru fiecare catalizator la mai multe temperaturi de reacție. Un exemplu de astfel de test este prezentat numai pentru catalizatorul de Pd (1%mas.)/Al₂O₃, cel mai activ catalizator în reducerea NO cu H₂.

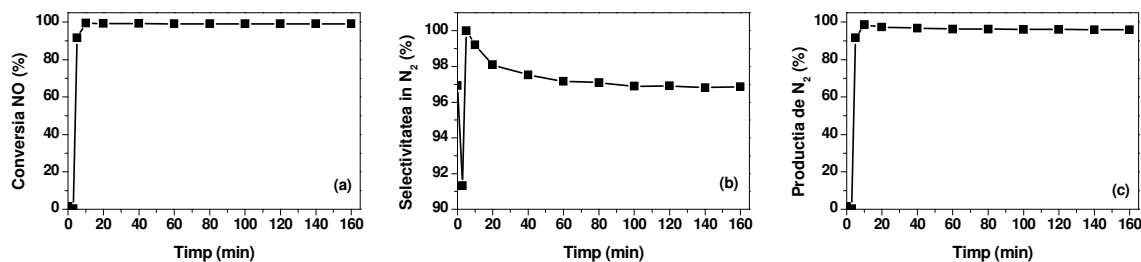


FIGURA 3.22. Efectul timpului de staționare asupra conversiei NO (a), selectivității în N₂ (b) și randamentului în N₂ (c) în cazul Pd (1%mas.)/Al₂O₃ (condiții: T = 150°C, GHSV = 9000 h⁻¹, NO/H₂ = 1:1,5, [NO]ⁱⁿ = 0,5 %).

În acest caz, dacă se ia în considerare X_{NO} sau Y_{N_2} , se poate observa că regimul staționar se atinge rapid, în numai 10 min timp de reacție (Fig. 3.22 (a) și (c)). Valorile de regim staționar sunt ~99 % pentru X_{NO} , și ~96 % pentru Y_{N_2} . În cazul S_{N_2} , regimul staționar se atinge după un timp de reacție mai lung (~60 min), ajungându-se la ~96–97 % (Fig. 3.22 (b)). Acest comportament al S_{N_2} este în concordanță cu profilele gazelor efluențe înregistrate cu spectrometrul de masă în timpul reacției pe Pd (2%mas.)/Al₂O₃ (Fig. 3.5).

3.5. Concluzii

Catalizatorii de metale nobile depuse pe alumină se dovedesc eficienți în reducerea NO cu H₂ la $T < 350^\circ\text{C}$. Producții de reacție în cazul fiecărui catalizator sunt N₂, H₂O și N₂O, ca produs secundar. În condițiile de reacție investigate nu s-a pus în evidență formarea NO₂ sau NH₃.

Folosind catalizatorul de Pd (2%mas.)/Al₂O₃ s-au determinat cele mai bune condiții de reacție. S-a arătat că dintre parametri studiați (T , NO/H₂, $GHSV$, $[NO]^m$) temperatura de reacție are cea mai mare influență asupra performanțelor catalitice. Un raport al reactanților apropiat de 1:1 este suficient pentru reducerea aproape totală a NO cu H₂, dar și pentru atingerea celei mai bune selectivități în N₂. Concentrația NO și debitul de alimentare nu au o influență semnificativă asupra nici unuia dintre parametri catalitici evaluați. $GHSV$ influențează în special selectivitatea în N₂ și nu conversia NO. Astfel, selectivități, dar și randamente mai bune în N₂ sunt favorizate de valori mai mici ale $GHSV$.

În seria metalelor nobile cu conținut metalic mai mic (1%), catalizatorul de Pd s-a dovedit a fi cel mai eficient. Deja la temperaturi în jur de 75–100°C, conversia NO este peste 90 %, în timp ce selectivitatea în N₂ este de cel puțin 85 %. În raport cu conversia NO, performanțele catalizatorului de Pt sunt similare celui de Pd, dar selectivitatea și randamentul în N₂, sunt inferioare. Catalizatorul de Rh este cel mai ineficient, activitate catalitică bună fiind obținută în acest caz numai la $T > 200^\circ\text{C}$. Chemisorbția reactanților (NO or H₂) este intensificată de prezența metalului nobil, iar H₂ asistă disocierea NO pentru formarea speciilor reduse cu azot (N₂ or N₂O).

CAPITOLUL 4

Catalizatori de Ni depuși pe alumină pentru reducerea NO cu H₂: Promotarea cu Pt, Pd și Rh

A fost luată în considerare utilizarea catalizatorului de Ni/Al₂O₃ pentru reducerea NO cu H₂, datorită costurilor sale mai mici. De asemenea, s-a luat în considerare și efectul promovării acestui catalizator cu metale nobile în concentrații mici. Astfel, Ni(10%mas.)/Al₂O₃ și omologii promotați cu 0,5 % mas. metale nobile (Ni–Pt/Al₂O₃, Ni–Pd/Al₂O₃ și Ni–Rh/Al₂O₃) au fost testați în reacția de reducere a NO cu H₂. Tehnicile de caracterizare au evidențiat că promovarea cu metale nobile intensifică reductibilitatea NiO din precursorul catalizatorului, precum și dispersia metalică pe suprafața catalizatorului. Testele de activitate catalitică constând în reacție la temperatură programată (TPRea) și teste de stabilitate la diferite temperaturi, în condiții de curgere cu deplasare, au arătat că în reacția NO + H₂, cel mai eficient catalizator este Ni–Pd/Al₂O₃: conversii NO peste 95 % și selectivități în N₂ de cel puțin 90 % la T ≥ 100°C. În mod neașteptat, deși atât Ni cât și Rh sunt eficienți pentru adsorpția disociativă a NO (așa cum arată experimentele NO–TPD), performanța catalizatorului Ni–Rh/Al₂O₃ s-a dovedit a fi doar puțin superioară celei corespunzătoare Ni/Al₂O₃.

Rezultatele prezentate în acest capitol au fost publicate în [61,104].

4.1. Introducere

Cel mai mare impediment în înlocuirea actualei tehnologii SCR pe bază de NH₃ pentru sursele staționare cu una bazată pe utilizarea H₂, este costul ridicat al catalizatorilor necesari. Catalizatorii H₂–SCR sunt în principiu pe bază de metale nobile cu concentrații de până la 3 % a metalului depus pe diferiți suporturi [102,111,133]. Pentru a minimiza costul cu catalizatorii în întreaga tehnologie, ar trebui folosite concentrații mai mici ale metalelor nobile, fără a compromite performanțele catalizatorilor. În acest scop, se pot lua în considerare două abordări: (1) utilizarea unor materiale reducătoare ca suport catalitic, datorită implicării atât a metalului cât și a suportului catalitic în mecanismul de reacție [130,134]; sau (2) promovarea unor metale mai ieftine cu metale nobile [135]. Catalizatorii bimetalici pe suport au primit în ultimul timp o atenție considerabilă, datorită posibilității ca un metal constituent să îmbunătățească sau să modifice proprietățile catalitice ale celuilalt metal [136,137]. Până acum s-au raportat mai mulți catalizatori bimetalici pentru H₂–SCR aplicată surselor staționare: Pd(0,63%mas.)–Co(0,58%mas.)/Al₂O₃ [138], Pt(1,3%mas.)–Ni(0,0265%mas.)/Al₂O₃ [139], Pt(1,3%mas.)–Co(0,0265%mas.)/Al₂O₃ [140], Pd(0,9%mas.)–Ir(Rh)(0,9%mas.)/TiO₂ [133]. Rezultatele prezentate în acest capitol sunt menite să demonstreze efectul benefic al promovării cu metale nobile a catalizatorului comun și ieftin de Ni/Al₂O₃ (10 % mas. Ni) pentru reducerea cu H₂ a NO.

4.3. Rezultate și discuții

4.3.1. Proprietăți structurale ale catalizatorilor

4.3.1.1. Suprafața specifică BET și caracteristicile porilor

Impregnarea suportului de alumina fie doar cu Ni, fie cu Ni promotat cu Pt, Pd sau Rh duce atât la scăderea suprafeței specifice (S_{BET}) cât și modificarea caracteristicilor porilor (V_p , R_m) (Tabel 4.1). Catalizatorii de Ni promotați au o suprafață specifică comparabilă cu a catalizatorului nepromotat. În ce privește volumul specific al porilor, toți catalizatorii prezintă valori similare, cu excepția Ni–Rh/Al₂O₃, care prezintă valori ușor crescute. Conform clasificării IUPAC [105], atât suportul de alumina cât și catalizatorii pe bază de Ni prezintă izoterme de adsorbție–desorbție de tipul IV, caracteristice materialelor mezoporoase. De asemenea, toți catalizatorii prezintă o distribuție îngustă a porilor.

TABEL 4.1. Proprietăți texturale ale catalizatorilor

Catalizator	S_{BET} (m ² /g cat)	V_p (cm ³ /g)	R_m (nm)	d_{Ni}^{XRD} (nm)	d_{MN}^{XRD} (nm)	D_M (%)
Al ₂ O ₃	134	0,256	2,61	–	–	–
Ni/Al ₂ O ₃	105,2	0,176	2,73	12,27	–	4,57
Ni–Pt/Al ₂ O ₃	107,3	0,178	2,75	4,37	–	10,43
Ni–Pd/Al ₂ O ₃	104,0	0,174	2,76	6,45	15,75	6,86
Ni–Rh/Al ₂ O ₃	107,2	0,191	2,78	4,75	–	7,42

S_{BET} – suprafața specifică; V_p – volumul specific al porilor; R_m – raza medie a porilor (nm); d_{Ni}^{XRD} – dimensiunea cristalitelor de Ni; d_{MN}^{XRD} – dimensiunea cristalitelor de metal nobil (MN); D_M – dispersia metalică.

4.3.1.2. Difracția de raze X

Fiecare catalizator prezintă linii de difracție corespunzătoare γ -Al₂O₃ (37.3°, 45.7° și 67.1°) și Ni metalic (44.5° – Ni(1 1 1), 51.8° – Ni(2 0 0) și 76.5° – Ni(2 2 0)) (figură nereprezentată aici). În cazul catalizatorilor promotați, însă, liniile de difracție ale Ni sunt puțin mai largi și mai mici în amplitudine. Pe de altă parte, lipsa liniilor de difracție corespunzătoare altor specii ale Ni, cum ar fi NiO or NiAl₂O₄, dovedește că Ni este prezent în fiecare probă de catalizator numai în formă metalică. Cu excepția catalizatorului de Ni-Pd, liniile de difracție corespunzătoare metalelor nobile nu se evidențiază în spectrele înregistrate. Acest lucru se datorează cel mai probabil concentrației mici de metal nobil. Rezultatele prezentate în Tabelul 4.1 arată că dimensiunea cristalitelor de Ni este semnificativ mai mică în cazul catalizatorilor bimetalici, datorită efectului promotor al Pt, Pd sau Rh.

4.3.2. Reacții de suprafață la temperatură programată

4.3.2.1. Reducerea la temperatură programată (TPR)

Reducerea la temperatură programată (TPR) a fost utilizată pentru a investiga influența promovării cu metal nobil asupra reductibilității ionilor de Ni²⁺ în catalizatorii de Ni depuși pe alumină, care poate fi mai apoi folosită pentru evaluarea tăriei interacțiunii Ni–suport [146]. Catalizatorul de Ni/Al₂O₃ nepromotat prezintă un pic de reducere larg situat la 730°C, cu un umăr la 500°C. Este discutabil dacă acest pic la temperatură înaltă corespunde NiAl₂O₄ [146] sau NiO interacționând puternic cu suportul de alumină [147], cu atât mai mult cu cât spectrele de raze X discutate anterior nu pun în evidență nici una din aceste specii. Picul de reducere situat la temperaturi mai mici poate fi atribuit NiO aflat în interacțiune mai slabă cu suportul [145]. Profilele de reducere ale catalizatorilor bimetalici diferă semnificativ de cel corespunzător Ni/Al₂O₃, astfel că se observă o modificare a raportului între amplitudinile picurilor corespunzătoare celor două tipuri de NiO aflate în interacțiune cu suportul. Experimentele TPR demonstrează că promovarea cu cantități mici de metale nobile influențează puternic reductibilitatea NiO. Mai mulți autori au afirmat că această intensificare a reductibilității NiO datorate prezenței metalelor nobile sugerează o proximitate a acestor metale în structura catalizatorilor bimetalici [128,147].

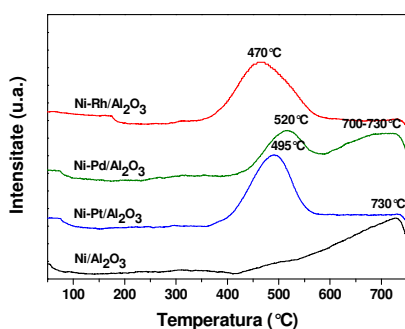


FIGURA 4.3. Profile TPR pentru Ni/Al₂O₃, Ni–Pt/Al₂O₃, Ni–Pd/Al₂O₃ și Ni–Rh/Al₂O₃ (5°C/min).

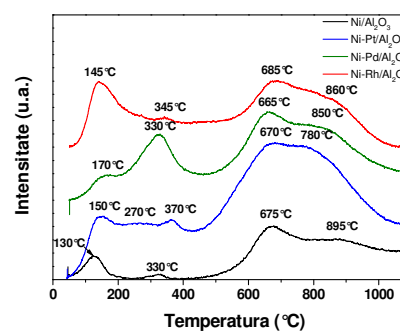


FIGURA 4.4. Profile H₂–TPD pentru Ni/Al₂O₃, Ni–Pt/Al₂O₃, Ni–Pd/Al₂O₃ și Ni–Rh/Al₂O₃ (chemisorbția H₂ la 50°C, desorbția în Ar, 10°C/min).

4.3.2.2. Desorbția la temperatură programată a H₂ (H₂–TPD) și dispersia metalică

Desorbția la temperatură programată a H₂ a fost utilizată pentru a investiga tipul și tăria centrilor catalitici activi pentru chemisorbția și activarea hidrogenului. Profilele H₂–TPD evidențiază faptul că desorbția H₂ are loc la diferite temperaturi (Fig. 4.4). În funcție de tăria legăturilor de tipul hidrogen–metal superficial (de la suprafață), se pot distinge patru tipuri de picuri de desorbție. Aceste picuri sunt situate la temperaturi similare, dar au

amplitudini diferite, demonstrând astfel că acești catalizatori prezintă centri catalitici similari. O evaluare mai atentă a spectrelor H₂-TPD pune în evidență separarea a două regiuni de desorbție: (i) o regiune situată la temperaturi mai joase (< 500°C) și (ii) a doua regiune corespunzătoare temperaturilor mai mari (> 500°C). În literatură, aceste domenii au fost denumite ca regiuni de desorbție de tip-1 și respectiv tip-2 [150,151]. Picurile de tip-1 sunt atribuite hidrogenului desorbit de pe nanoparticule de Ni, în timp ce picurile de tip-2 sunt considerate ca fiind date de hidrogenul depozitat în straturi de sub suprafața catalizatorului, sau de hidrogenul rezultat prin spillover. Profilele de desorbție ale hidrogenului corespunzătoare catalizatorilor bimetalici prezintă picuri mai mari, demonstrând că în aceste cazuri chemisorbția hidrogenului are loc într-o măsură mai mare decât în cazul Ni/Al₂O₃. Profilul de desorbție al Ni-Pd/Al₂O₃ se evidențiază în serie, mai ales datorită schimbării raportului între picurile prezente în regiune de tip-1.

Evaluarea cantitativă a spectrelor H₂-TPD relevă faptul că promovarea cu oricare dintre metalele nobile luate în discuție intensifică dispersia metalică totală, adică capacitatea metalelor nobile de chemisorbție a H₂ (91,82 μmol H₂/g_{cat} pentru Ni-Pt/Al₂O₃, 59,91 μmol H₂/g_{cat} pentru Ni-Pd/Al₂O₃ și 64,90 μmol H₂/g_{cat} pentru Ni-Rh/Al₂O₃, în comparație cu 38,86 μmol H₂/g_{cat} pentru Ni/Al₂O₃). Dispersia metalică crește în seria Ni/Al₂O₃ < Ni-Pd/Al₂O₃ < Ni-Rh/Al₂O₃ < Ni-Pt/Al₂O₃ (Tabel 4.1). Această intensificare a dispersiei metalice poate fi explicată prin prezența Pt, Pd sau Rh pe suprafața catalitică, ceea ce duce la o creștere a numărului de centri metalici activi [147,152].

4.3.2.3. Desorbția la temperatură programată a NO

Este de așteptat ca nichelul să fie activ în adsorbția NO, dar influența metalelor nobile promotoare asupra gradului și tipului de adsorbție a NO poate fi evaluată numai prin investigații potrivite pe suprafața catalizatorului. Astfel, experimentele NO-TPD s-au efectuat pe Ni/Al₂O₃, precum și pe omologii promotați, pentru a investiga interacțiunea chimică a NO cu suprafața catalizatorului. În cazul catalizatorilor de Ni, adsorbția NO s-a făcut numai la 150°C (nu și la temperatura camerei ca pentru Pd(2%mas.)/Al₂O₃). Această temperatură de adsorbție a fost aleasă ținând cont că s-a observat o activitate catalitică promițătoare a acestor catalizatori în jurul acestei valori a temperaturii. Spectrele NO-TPD obținute în urma adsorbției la 150°C au evidențiat desorbția de pe suprafața catalizatorului a trei specii ce conțin N: NO, N₂ și N₂O (Fig. 4.5), demonstrând că adsorbția NO pe suprafața catalitică are loc atât molecular cât și disociativ. Spectrele TPD obținute pentru Ni/Al₂O₃ arată că speciile moleculare coexistă cu cele disociative, raportul între ele fiind deplasat

înspre cele din urmă (Fig. 4.5 (a)). Pe de altă parte, se poate observa că aceste două mecanisme de adsorbție a NO pot fi asociate cu domenii de temperatură: (i) domeniul temperaturilor mai joase corespunzătoare adsorbției moleculare a NO ($T < 300^{\circ}\text{C}$) și (ii) regiunea temperaturilor mai mari corespunzătoare adsorbției disociative ($T > 300^{\circ}\text{C}$). Promotarea cu metale nobile pare să intensifice capacitatea catalizatorilor bimetalici de adsorbție a NO, mai ales în cazul catalizatorilor de Ni–Pt și Ni–Rh, fie prin mecanismul molecular, fie prin cel disociativ.

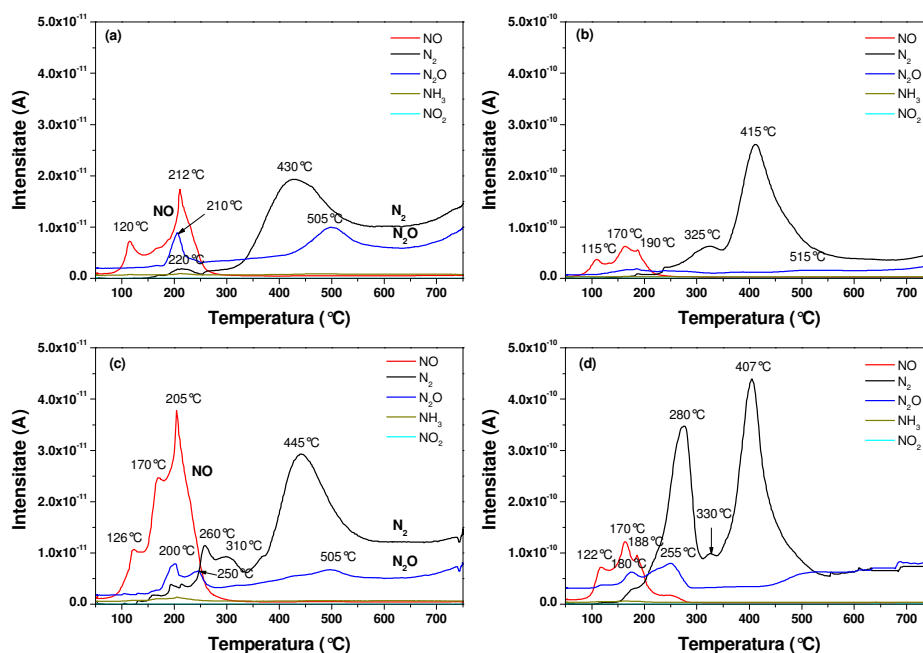


FIGURA 4.5. Profilele de desorbție la temperatură programată a NO, N₂, N₂O obținute pentru (a) Ni/Al₂O₃; (b) Ni–Pt/Al₂O₃; (c) Ni–Pd/Al₂O₃; (d) Ni–Rh/Al₂O₃; adsorbția NO la 150°C, desorbția în Ar, viteza de creștere a temperaturii de 10°C/min.

4.3.3. Măsurători de activitate catalitică

4.3.3.1. Reacția la temperatură programată (TPRea)

Și în cazul catalizatorilor pe bază de Ni, produșii de reacție detectați prin SM sunt N₂, N₂O și H₂O. Nu s-a observat formarea NH₃ sau NO₂ în aceste condiții de reacție, astfel că și pentru acești catalizatori s-au luat în considerare numai reacțiile (1.8) și (1.9). TPRea în domeniul de temperatură 50–350°C arată că, odată cu creșterea temperaturii, crește și conversia NO atât pentru Ni/Al₂O₃, cât și pentru catalizatorii promotați, atingând valori similare ale conversiei la temperaturi de peste 200°C. Totuși, în domeniul temperaturilor mai mici, de ex. $T < 200^{\circ}\text{C}$, promovarea cu Pt, Pd sau Rh duce la îmbunătățirea gradului de

conversie al NO. În seria catalizatorilor promotați, Ni–Pd/Al₂O₃ prezintă cele mai bune valori ale conversiei: deja la 100°C, conversia NO depășește 95 %, iar la temperaturi peste 150°C, X_{NO} este mai mare de 98 %. Ni–Pt/Al₂O₃, pe de altă parte, prezintă valori ale conversiei NO peste 80 % numai la $T > 130^\circ\text{C}$, dar atinge 98 % la 150°C, asemeni catalizatorului cu Pd. În cazul Ni–Rh/Al₂O₃ se obțin valori ale conversiei NO inferioare celorlalți doi catalizatori promotați, valoarea de 80 % fiind atinsă numai la 140°C.

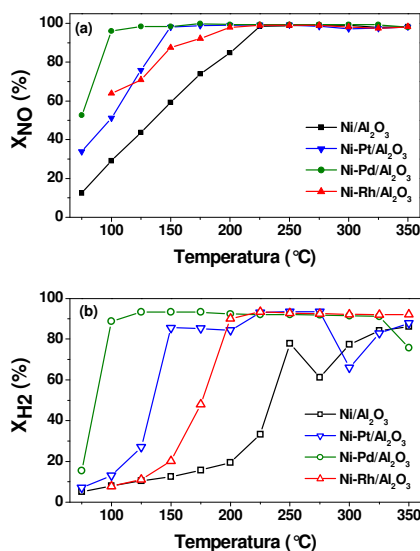


FIGURA 4.6. Conversia (a) NO (X_{NO}) și (b) H₂ (X_{H_2}) în reacția NO+H₂ la temperatură programată pe Ni/Al₂O₃, Ni–Pt/Al₂O₃, Ni–Pd/Al₂O₃ și Ni–Rh/Al₂O₃ (50–350°C, 5°C/min, $GHSV = 4500 \text{ h}^{-1}$).

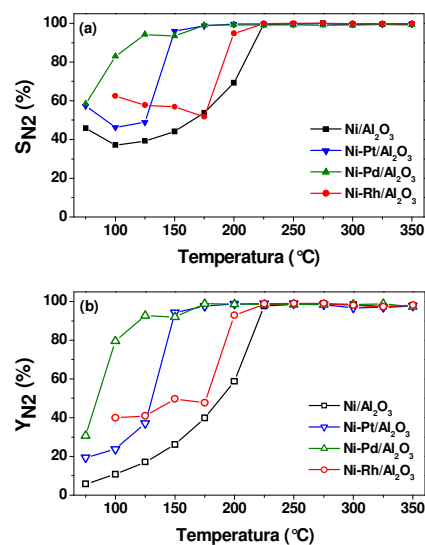


FIGURA 4.7. (a) Selectivitatea în N₂ (S_{N_2}) și (b) randamentul în N₂ (Y_{N_2}) în reacția NO+H₂ la temperatură programată pe Ni/Al₂O₃, Ni–Pt/Al₂O₃, Ni–Pd/Al₂O₃ și Ni–Rh/Al₂O₃ (50–350°C, 5°C/min, $GHSV = 4500 \text{ h}^{-1}$).

TABEL 4.2. Temperatura pentru atingerea conversiei NO de 75 % și 95 %

Temperatura/Catalizator	Ni/Al ₂ O ₃	Ni–Pt/Al ₂ O ₃	Ni–Pd/Al ₂ O ₃	Ni–Rh/Al ₂ O ₃
T_{75} [°C] (pt. $X_{NO} = 75 \%$)	178	125	87	132
T_{95} [°C] (pt. $X_{NO} = 95 \%$)	218	145	98	186

Tabelul 4.2 prezintă temperaturile la care se atinge o conversie a NO de 75 % sau 95 % în cazul fiecărui catalizator. Se poate observa că pentru fiecare țintă de conversie, catalizatorul promodat cu Pd prezintă cele mai bune performanțe catalitice, urmat la o distanță apreciazabilă de cei promotați cu Pt sau Rh. În raport cu conversia NO, performanțele catalitice ale catalizatorilor investigați cresc în seria Ni–Pd/Al₂O₃ > Ni–Pt/Al₂O₃ > Ni–Rh/Al₂O₃ > Ni/Al₂O₃ la temperaturi sub 225°C. Totuși, la temperaturi mai mari, performanțele lor catalitice sunt similare în aceste condiții de reacție.

Conversia H₂ nu crește la fel de rapid precum conversia NO, în ciuda raportului dintre reactanți apropiat de stoichiometrie (Fig. 4.6 (b)). Astfel, conversia H₂ atinge 90 % numai la 350°C, în cazul catalizatorului de Ni nepromotat. Pentru catalizatorii promotați, în schimb, prezența metalului nobil în catalizatorul de Ni/Al₂O₃ este benefică, deși diferențele între acești catalizatori bimetalici pare accentuată.

Un grad mare de conversie al reactanților este important numai dacă transformarea chimică duce la formarea produșilor de reacție cu un conținut minim de produși secundari. Astfel, selectivitatea în N₂ crește lent în cazul Ni/Al₂O₃ odată cu creșterea temperaturii, atingând 70 % la 200°C, în timp ce la temperaturi mai mari, panta se schimbă astfel că se obține o S_{N₂} de 95 % la 220°C (Fig. 4.7 (a)). Ni–Rh/Al₂O₃ arată valori ale selectivității în N₂ numai cu puțin superioare catalizatorului nepromotat. Catalizatorul cu Pt prezintă valori sensibil mai bune la temperaturi sub 125°C, dar la T > 150°C, selectivitatea în N₂ atinge valori similare celor obținute pentru Ni–Pd/Al₂O₃. Catalizatorul cu Pd prezintă cele mai bune valori ale selectivității în N₂ pe întreg domeniul de temperatură. Astfel, valori ale S_{N₂} de 95 % se obțin la 125°C și 98 % la 175°C.

În raport cu randamentul în N₂, toți catalizatorii promotați prezintă valori superioare catalizatorului nepromotat (Fig. 4.7 (b)). Totuși, Ni–Rh/Al₂O₃ prezintă valori ale randamentului N₂ doar ușor superioare catalizatorului de Ni/Al₂O₃ în domeniul de temperatură de 150–350°C. Prin contrast, promovarea cu Pd duce la randamente în N₂ de 80 % deja la 100°C, în timp ce valori mai mari de 90 % sunt obținute la T > 125°C.

Era de așteptat ca, atât Ni cât și Rh, cunoscută fiind abilitatea lor de a disocia ușor NO și de a recombina atomii de N rezultați pentru a forma N₂, să prezinte cea mai bună performanță catalitică în reacție de reducere a NO. Experimentele TPD pentru cei doi reactanți (H₂–TPD și NO–TPD) efectuate pentru Ni–Rh/Al₂O₃ au evidențiat un grad mare de activare atât a NO cât și a H₂ pe suprafața catalitică, în contrast totuși cu performanțele catalitice scăzute comparativ cu a celorlalți doi catalizatori promotați. Acest comportament deosebit al catalizatorului de Ni–Rh poate fi determinat fie (i) de faptul că reducerea NO cu hidrogen se desfășoară preferențial via NO adsorbit molecular, fie (ii) de adsorbția disociativă extinsă a NO pe Ni–Rh care ar putea inhiba disocierea moleculelor de H₂. Ținând cont de rezultatele obținute în urma caracterizărilor și a altor observații raportate în literatură, s-a concluzionat că adsorbția disociativă extinsă a NO fie pe Ni/Al₂O₃ fie pe Ni–Rh/Al₂O₃ nu duce la performanțe catalitice superioare în reacția NO + H₂ în principal datorită

mecanismului de reacție implicat în care NO adsorbit molecular reacționează cu atomi H chemisorbiți.

Performanța catalitică a catalizatorului de Ni promotat cu Pd este, de asemenea, surprinzătoare. Gradul extins al adsorbției moleculare ce are loc pe suprafața acestui catalizator este probabil cea mai plauzibilă explicație. Totuși, nu ar trebui exclusă contribuția formării hidrurilor de Pd, PdH_x, în timpul secvenței de reducere a catalizatorului înainte de testele catalitice [63,128]. Aceste hidruri de Pd ar putea pune la dispoziție cantități suplimentare de hidrogen, care ar putea fi ulterior implicate în reducerea NO. Această ipoteză poate fi susținută și de profilul H₂-TPD diferit, obținut pentru Ni-Pd/Al₂O₃, comparativ cu ceilalți trei catalizatori, mai ales în domeniul temperaturilor mici (Fig. 4.4). O reprezentare schematică a mecanismului propus pentru reducerea NO pe catalizatorul promotat cu Pd este prezentată în Fig. 4.8 [61].

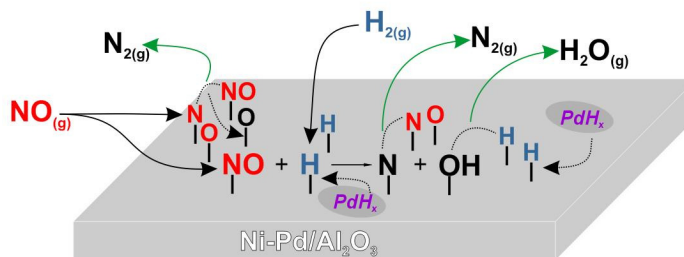


FIGURA 4.8. Reprezentarea schematică a reacției NO+H₂ pe Ni-Pd/Al₂O₃ [lucrarea proprie 61].

4.3.3.2. Efectul timpului de staționare asupra X_{NO} (%) și S_{N_2} (%)

Catalizatori eficienți pentru o anumită reacție nu presupun doar valori bune ale parametrilor de activitate catalitică (conversie, selectivitate), dar și stabilitate bună în condiții de expunere prelungită a acestora în mediul de reacție. Testele de stabilitate efectuate arată că, pentru fiecare catalizator în parte, se pot obține valori stabile ale parametrilor de activitate catalitică după aproximativ două ore timp de staționare (Fig. 4.9). În ciuda faptului că se obțin relativ repede valori stabile ale parametrilor, acestea sunt în principiu mult mai mici decât cele corespunzătoare testelor TPRea, în special în cazul Ni/Al₂O₃ și Ni-Rh/Al₂O₃. Ni-Pd/Al₂O₃ este singurul catalizator din serie care, în testele de stabilitate, prezintă performanțe catalitice similare cu cele obținute în cazul TPRea. Astfel. La 100°C, X_{NO} se stabilizează în jur de 97 % (foarte aproape de 95 % din TPRea), în timp ce S_{N_2} se apropie de 85 % (Fig. 4.9 (e)). Pe de altă parte, la 250°C, NO este practic total convertit, cu valori corespunzătoare ale selectivității în N₂ în jur de 98 % (Fig. 4.9 (f)). În concluzie, și testele de

stabilitate demonstrează că Ni promotat cu Pd este cel mai eficient catalizator din seria studiată, cu atât mai mult cu cât se obțin performanțe foarte bune încă de la 100°C, îndeplinind astfel toate criteriile de performanță.

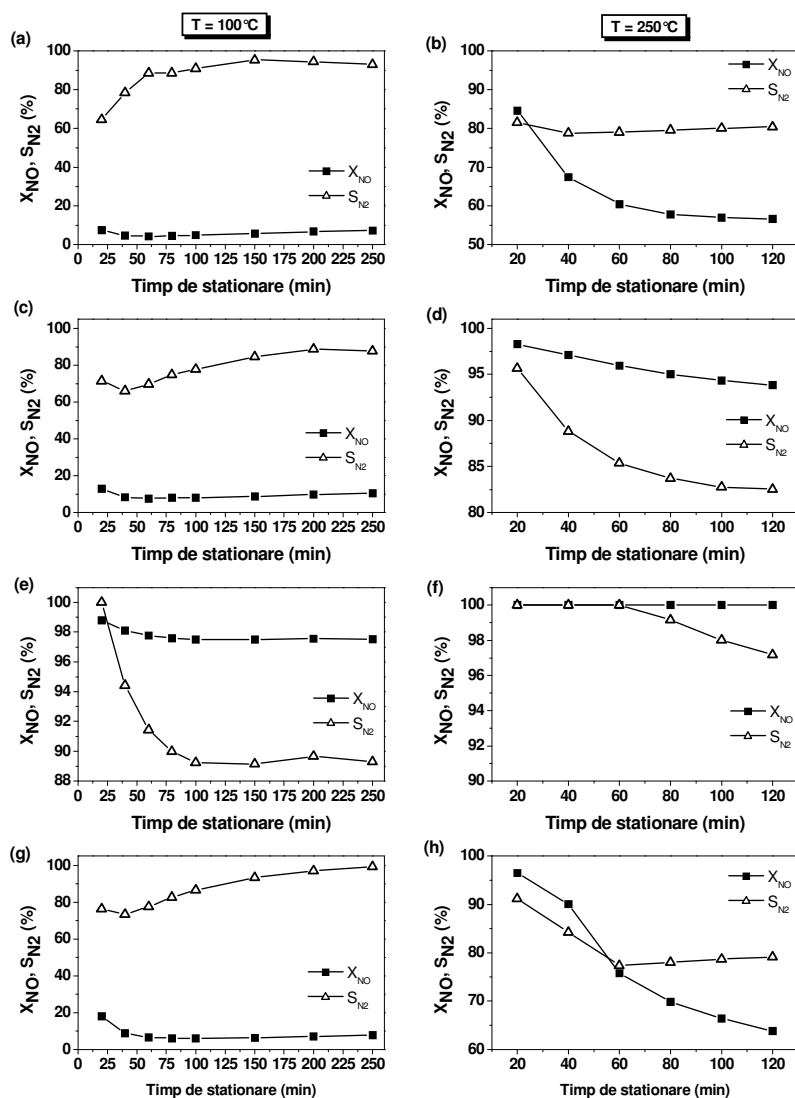


FIGURA 4.9. Influența timpului de staționare asupra X_{NO} (%) și S_{N_2} (%) la $T = 100^\circ\text{C}$ și $T = 250^\circ\text{C}$ pentru (a)–(b) Ni/Al₂O₃; (c)–(d) Ni–Pt/Al₂O₃, (e)–(f) Ni–Pd/Al₂O₃, (g)–(h) Ni–Rh/Al₂O₃ (NO/H₂=1:1,3, $GHSV = 4500 \text{ h}^{-1}$).

4.3.3.3. Analiza de cost a catalizatorilor promotați cu metale nobile

Rezultatele activității catalitice prezentate și discutate mai sus demonstrează că promovarea Ni/Al₂O₃ cu mici cantități de Pd ar putea fi o alternativă interesantă pentru minimizarea costurilor procesului H₂–SCR. Acest deziderat s-ar putea atinge din două motive: (i) temperatura de reacție poate fi minimizată ceea ce duce la costuri energetice mai

mici; (2) reducerea costului catalizatorului. Avantajul economic al catalizatorilor promotați asupra catalizatorilor cu un conținut de metal nobil mai mare (ex. 1 %) poate fi evidențiat printr-o analiză de cost, luând în considerare numai costul cu materiile prime (Tabel 4.3). Aceste estimări arată că s-ar putea obține o reducere a costurilor catalizatorilor cu 50 %, dacă metalele nobile sunt înlocuite cu metale mai ieftine (ex. Ni), dar totuși promovate cu cantități mici de metale nobile în scopul prezervării performanțelor catalitice în procesul de H₂-SCR.

TABEL 4.3. Costurile catalizatorilor estimate din prețurile materiile prime

Catalizator	Cost (\$/kg)
Pt (1%)/Al ₂ O ₃	540
Ni (10%)–Pt (0.5%)/Al ₂ O ₃	278
Pd (1%)/Al ₂ O ₃	272
Ni (10%)–Pd (0.5%)/Al ₂ O ₃	144
Rh (1%)/Al ₂ O ₃	392
Ni (10%)–Rh (0.5%)/Al ₂ O ₃	203

4.4. Concluzii

Ni(10%mas.)/Al₂O₃, împreună cu echivalenții promotați: Ni(10%mas.)–Pt(0,5%mas.)/Al₂O₃, Ni(10%mas.)–Pd(0,5%mas.)/Al₂O₃ și Ni(10%mas.)–Rh(0,5%mas.)/Al₂O₃ au fost testați comparativ în reacția de reducere a NO cu H₂ la temperaturi sub 350°C. Tehnicile de caracterizare (XRD, TPR, H₂-TPD) au arătat că promovarea cu Pt, Pd sau Rh crește reductibilitatea catalizatorului de Ni și crește dispersia Ni pe suportul de alumina și, deci, numărul centrilor catalitic activi pentru chemisorbția H₂.

Testele catalitice de tip TPRea au arătat că Ni/Al₂O₃ este eficient în reacția NO + H₂, dar numai la $T > 220^\circ\text{C}$. În acest domeniu, Ni/Al₂O₃ prezintă conversii NO de ~95 % și selectivități în N₂ de peste 70–80 %. Promotarea cu cantități mici (0.5 %) de Pt, Pd sau Rh a Ni/Al₂O₃ duce la o îmbunătățire a activității catalitice în reacția NO + H₂, la temperaturi semnificativ mai mici. Ni–Pd/Al₂O₃ este de departe cel mai activ: la temperaturi de 100°C sau mai mari se atinge o conversie de 95 %, iar selectivitatea în N₂ este de cel puțin 90 %, în domeniul 120–125°C. Testele de stabilitate arată că numai Ni–Pd/Al₂O₃ prezintă valori stabile ale parametrilor catalitici la expunere prelungită. Activitatea catalitică foarte bună obținută pentru Ni–Pd/Al₂O₃ poate fi atribuită atât preferinței pentru adsorbția moleculară a Pd, dar și posibilității de formare a hidrurilor de Pd, care ar putea elibera specii de hidrogen suplimentare în timpul reacției. Superioritatea performanțelor catalitice, împreună cu costurile mai mici implicate, fac din Ni–Pd/Al₂O₃ o alternativă interesantă pentru aplicații industriale specifice, cum ar fi sursele NO_x cu conținut mai mic de oxigen.

CAPITOLUL 5

Modelarea matematică a reactorului de denoxificare

Acest capitol descrie modelul matematic dezvoltat pentru reactorul experimental utilizat în testele de activitate catalitică, luând în considerare un pat de catalizator format de the Pd (1%mas.)/Al₂O₃. S-a construit un model 3D în COMSOL Multiphysics care a fost utilizat pentru descrierea reacțiilor și a fenomenelor de transport ce apar în zonele libere și în zona catalitică a tubului reactorului. Modelul dezvoltat a fost ulterior utilizat pentru studii parametrice în vederea investigării influenței unor parametri cheie asupra performanțelor catalitice ale reactorului. Astfel, studiile parametrice au inclus influența temperaturii de lucru, efectul GHSV, influența raportului NO/H₂, sau concentrația NO în debitul de alimentare asupra conversei NO și a randamentului de N₂.

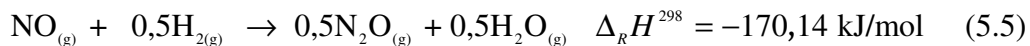
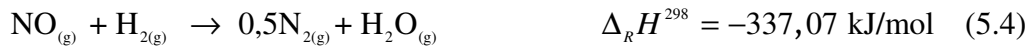
5.1. Introducere

Designul și dezvoltarea unor catalizatori noi și eficienți pentru un proces specific implică un volum important de muncă și de timp și, în consecință de resurse financiare, datorită numărului mare de experimente necesare pentru caracterizarea și testarea fiecărui catalizator dintr-o serie în diferite condiții de operare. Mai mult, implementarea în proces a unui catalizator astfel obținut, adaugă semnificativ la totalul costurilor implicate. În aceste condiții, modelarea proceselor a atras un interes sporit în ultimele decenii, întrucât se pot „economisi” experimente scumpe și de lungă durată [159]. Dezvoltarea modelelor de proces nu este menită să înlocuiască cu totul cercetarea experimentală, ci doar să o limiteze pe cât posibil și astfel să aducă completări în înțelegerea proceselor. În cazul modelelor detaliate a proceselor chimice, simulările pot ajuta în înțelegerea comportamentului specific al procesului, dar și a interconexiunilor între diferitele procese chimice și fizice ce apar în sistem [160].

Scopul acestui capitol este de a dezvolta un model matematic bazat pe ecuații de bilanț de impuls și de masă, folosind un model cinetic bazat pe mecanisme de reacție pentru (i) a descrie și înțelege curgerea și reacțiile ce au loc în reactorul experimental prin efectuarea de simulări în regim staționar și (ii) pentru a prezice comportamentul reactorului în cazul variației anumitor parametri de operare. Abordarea noastră a constat în integrarea modelului cinetic propus pentru Pd (1%mas.)/Al₂O₃ în modelul reactorului și validarea lui cu datele experimentale obținute pentru același catalizator. Modelul validat a fost ulterior folosit pentru efectuarea unor studii parametrice în scopul găsirii unor condiții de operare mai favorabile, fără a afecta performanțele catalitice.

5.2. Analiza termodinamică

Analiza termodinamică pune la dispoziție informații importante pentru proiectarea și operarea reactoarelor chimice, cum ar fi: (i) cantitatea de căldură adsorbită sau eliberată în timpul procesului chimic, care mai apoi permite proiectarea termică a reactorului și (ii) conversia maximă care se poate atinge în condiții specifice de reacție. Evaluarea entalpiei de reacție din date termodinamice duce la următoarele ecuații termochimice:



Se poate observa că reacțiile luate în discuție sunt toate exoterme, adică reducerea NO cu hidrogen are loc cu eliberare de căldură.

Calcululele termodinamice pot furniza informații și despre echilibrul chimic al sistemului, sau despre spontaneitatea reacției chimice. Evaluarea energiei libere Gibbs în domeniul de temperatură 50–350°C (identic cu cel folosit în testele catalitice) arată că, la orice temperatură, aceste reacții sunt spontane în direcția formării speciilor reduse de N, datorită valorilor negative de pe întreg domeniul (Fig. 5.1).

În contextul reacțiilor catalitice, trebuie menționat că echilibrul chimic nu este influențat de catalizator, ci acesta contribuie la micșorarea energiei de activare necesare atingerii acestui echilibru. În practică, procesele chimice sunt conduse departe de echilibru pentru a favoriza cât mai mult reacția în sensul dorit. În această ordine de idei se ridică o întrebare importantă: cât de departe de echilibru este convenabil să se desfășoare procesul de reducere al NO? Aproximarea de echilibru (η_{eq}) (*l. eng.* approach-to-equilibrium) este un parametru care poate fi utilizat cu succes pentru a favoriza reacția dorită [161] (reducerea NO):

$$\eta_{eq} = \frac{Q}{K} \quad (5.9)$$

$$\Delta_R G^T = -RT \ln K + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K} = RT \ln \eta \quad (5.11)$$

O reacție este cu atât mai aproape de echilibru cu cât η_{eq} se apropie de 1, adică o reacție este cu atât mai departe de echilibru cu cât $\ln \eta$ este mai negativ. Figura 5.2 arată că toate trei reacțiile sunt foarte departe de echilibru, întrucât $\ln \eta$ prezintă valori negative foarte mari pe întreg domeniul de temperatură. Aceasta înseamnă că la fiecare temperatură de lucru reacția

directă este favorizată și, că la presiune atmosferică, fiecare temperatură de reacție este o alegere bună din punct de vedere termodinamic. Aceste rezultate conduc la concluzia că aceste trei reacții sunt practic ireversibile în condițiile experimentale investigate.

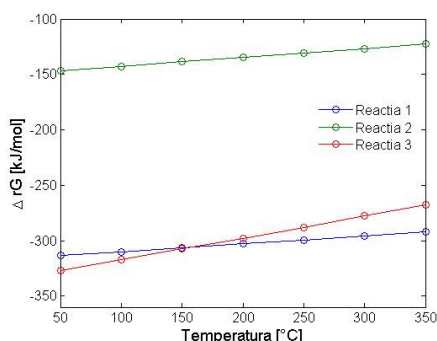


FIGURA. 5.1. Valorile energiei libere Gibbs în funcție de temperatură pentru reacțiile (5.4) – Reacția 1, (5.5) – Reacția 2 și (5.6) – Reacția 3.

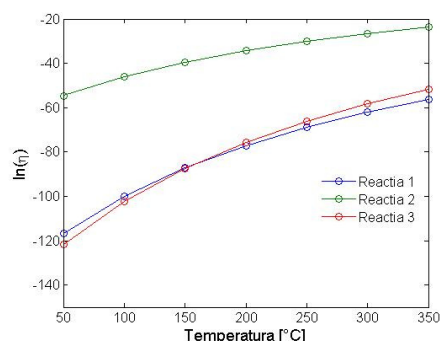
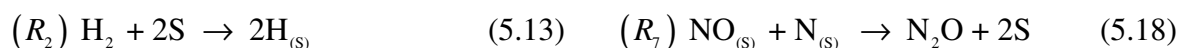


FIGURA. 5.2. Apropierea de echilibru la diferite temperaturi pentru reacțiile (5.4) – Reacția 1, (5.5) – Reacția 2 și (5.6) – Reacția 3.

5.3. Modelul cinetic

Modelul cinetic propus și descris în cele ce urmează ia în considerare formarea și distribuția produșilor de reacție formați în timpul reducerii cu hidrogen a NO pe catalizatori de tipul metal nobil/alumină: N_2 , N_2O și H_2O . Trebuie amintit aici că în condițiile experimentale prezentate anterior nu s-a observat formarea de NH_3 sau NO_2 . Etapele de reacție sunt prezentate mai jos, unde S simbolizează un centru catalitic vacant:



Mecanismul propus ilustrează contribuția hidrogenului chemisorbit la disocierea moleculară a NO adsorbit (ec. (5.14)). Formarea N_2 , produsul de reacție dorit, se datorează fie recombinației a doi atomi de N adiacenți (ec. (5.16)), fie combinării NO adsorbit molecular cu un atom de N adsorbit format anterior (etapa 5.17). Pe de altă parte, formarea predominantă a N_2O la temperaturi sub 150°C (vezi Fig. 3.4) se datorează recombinației fie a două molecule adiacente de NO adsorbit (etapa 5.19), fie combinării unei molecule adsorbite de NO cu un atom N adsorbit din vecinătate (5.18). De asemenea, se presupune că formarea apei potrivit etapei (5.21) este ireversibilă și că desorbția ei are loc instantaneu [96]. Viteza

de transformare a NO în produși, sau viteza corespunzătoare celorlalte specii din spațiul reactorului sunt date de:

$$R_{NO} = \frac{2k_3 \lambda_{NO} p_{NO} \sqrt{\lambda_H p_{H_2}}}{\left(1 + \lambda_{NO} p_{NO} + \sqrt{\lambda_H p_{H_2}}\right)^2} \quad (5.33)$$

$$R_{H_2} = \frac{2k_6 + k_7}{k_6 + k_7} k_3 \theta_{NO} \theta_H \quad (5.35)$$

$$R_{N_2} = \frac{k_6}{k_6 + k_7} k_3 \theta_{NO} \theta_H \quad (5.36)$$

$$R_{N_2O} = \frac{k_7}{k_6 + k_7} k_3 \theta_{NO} \theta_H \quad (5.37)$$

$$R_{H_2O} = \frac{2k_6 + k_7}{k_6 + k_7} k_3 \theta_{NO} \theta_H \quad (5.38)$$

unde k_6 sunt k_7 sunt constantele cinetice ale reacțiilor R_6 (5.17) și R_7 (5.18).

Viteza de reacție a NO este similară cu cea obținută de grupul lui Granger [163]. Trebuie menționat însă că modelul lor cinetic a luat în considerare și formarea amoniacului ca produs secundar, pe lângă N_2 și N_2O . Totuși, aproximările utilizate în modelul cinetic propus de Granger sunt echivalente observațiilor noastre experimentale în privința absenței NH_3 în produșii de reacție. Pe de altă parte, caracteristicile catalizatorului folosit de grupul lor pentru analizele cinetice (suprafața specifică BET, porozitatea, dispersia metalică, etc.) sunt similare celor corespunzătoare catalizatorului de Pd (1%)/ Al_2O_3 investigat de noi. Din acest motiv, în modelul matematic al reactorului s-au folosit constantele cinetice și parametri calculați de grupul lui Granger (Tabel 5.1)

TABEL 5.1. Parametri modelului cinetic [69,163].

Catalizator	A (mol/m ³ /s)	E (J/mol)	f_{NO} (Pa ⁻¹)	f_H (Pa ⁻¹)	$\Delta_{ads} H^{NO}$ (J/mol)	$\Delta_{ads} H^H$ (J/mol)
Pd (1%mas)/ Al_2O_3	$2,69 \cdot 10^{13}$	$82 \cdot 10^3$ *	$7,11 \cdot 10^{-10}$	$3,45 \cdot 10^{-9}$	$-42,6 \cdot 10^3$	$-16,6 \cdot 10^3$

$k_3 = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$, $\lambda_{NO} = f_{NO} \exp\left(-\frac{\Delta_{ads} H^{NO}}{RT}\right)$, $\lambda_H = f_H \exp\left(-\frac{\Delta_{ads} H^H}{RT}\right)$; *valoare ajustată pentru a surprinde evoluțiile observate experimental.

Totuși, nu există estimări ale parametrilor cinetici pentru reacțiile R_6 (5.17) și R_7 (5.18) necesare evaluării vitezelor de reacție ale tuturor componenților. Trebuie amintit aici că rezultatele experimentale prezentate anterior au arătat că formarea N_2 și N_2O este dependentă de temperatură, selectivitatea în N_2O fiind mai ridicată în domeniul temperaturilor mai mici, adică $T < 100^\circ C$ (vezi Fig. 3.4 și 3.20). De aceea, pentru a ilustra această dependență, am propus o relație între constantele cinetice ale reacțiilor R_6 (5.17) și R_7 (5.18), care validează satisfăcător rezultatele noastre experimentale. Astfel, în domeniul temperaturilor mici ($T < 100^\circ C$), raportul $k_6/(k_6 + k_7)$ poate fi aproximat prin $a = (T - 273)/100$, unde T este temperatura de reacție [K], în timp ce la temperaturi mai mari acest raport poate fi aproximat

printr-un factor de 0,85, luând în considerare că în acest domeniu selectivitatea în N_2 este practic constantă.

5.3.1. Validarea modelului cinetic

Validitatea modelului cinetic propus în raport cu rezultatele experimentale a fost verificată mai întâi utilizând o subrutină MATLAB în care s-a ținut cont numai de reacțiile ce au loc în spațiul catalitic. Evaluarea conversiilor NO și a selectivității N_2 pe întreg domeniul de temperatură (50–350°C) folosind modelul cinetic propus, arată o concordanță bună cu rezultatele experimentale (Fig. 5.5). Se poate deci concluziona că modelul cinetic propus este convenabil pentru implementarea în modelul reactorului.

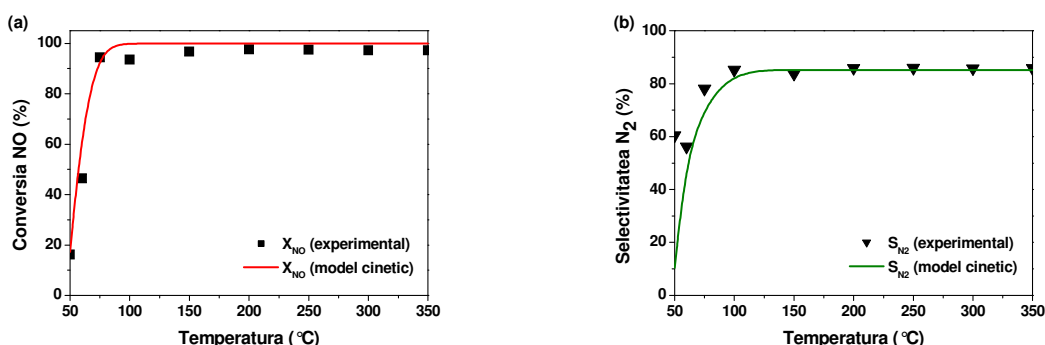


FIGURA. 5.5. Profile simulate și experimentale pentru conversia NO (a) și selectivitatea în N_2 (b) folosind modelul cinetic propus în domeniul de temperatură 50–350°C (pentru Pd (1% mas.)/ Al_2O_3 , $GHSV = 4500 \text{ h}^{-1}$, $NO/H_2 = 1:1,2$, $m_{cat} = 2 \text{ g}$, $L_{bed} = 3,2 \text{ cm}$).

5.4. Modelul matematic al reactorului catalitic

5.4.1. Alegerea tipului de reactor

Testele de activitate catalitică au fost efectuate folosind un reactor cu pat fix ce operează în regim de curgere cu deplasare, astfel că modelul matematic prezentat în cele ce urmează ia în considerare acest reactor. Condițiile de operare ale reactorului, împreună cu detaliile geometrice și caracteristicile catalizatorului sunt prezentate în Tabelelele 5.2.

5.4.2. Configurația reactorului catalitic

Reactorul este format din trei zone (Fig. 5.6): *zona 1* și *zona 3* sunt porțiuni inerte din punct de vedere chimic, unde apar numai fenomene de transport, în timp ce *zona 2* este reprezentată de patul catalitic, unde are loc reacția chimică pe lângă fenomenele de transport corespunzătoare. În privința distribuției speciilor, în *zona 1* sunt prezenți numai reactanții (NO și H_2), în timp ce *zonele 2* și *3*, sunt caracterizate atât de prezența reactanților cât și a

produșilor de reacție (N_2 , N_2O , și H_2O) funcție de condițiile de reacție. Totuși, în *zona 3* nu mai apar modificări ale distribuției speciilor.

5.4.3. Ipotezele și ecuațiile modelului

Modelul matematic al reactorului de denoxificare în strat fix de catalizator a fost dezvoltat pe baza unor ipoteze de lucru, cum ar fi:

- ◆ curgere laminară în fiecare zonă a reactorului;
- ◆ nu au loc reacții în fază gazoasă;
- ◆ reacțiile au loc numai în spațiul catalitic (*zona 2*), pe suprafața catalizatorului;
- ◆ reacțiile au loc conform unui mecanism de tip Langmuir–Hinshelwood [163];
- ◆ gradientii difuzionali sunt neglijabili, adică toți centrii metalici de la suprafață sunt accesibili reactanților gazoși [164];
- ◆ temperatura catalizatorului este uniformă [89], ținând cont că reactanții au concentrații foarte mici, astfel încât reactoarele de denoxificare sunt practic operate în regim izoterm și control chimic și difuzional combinat.

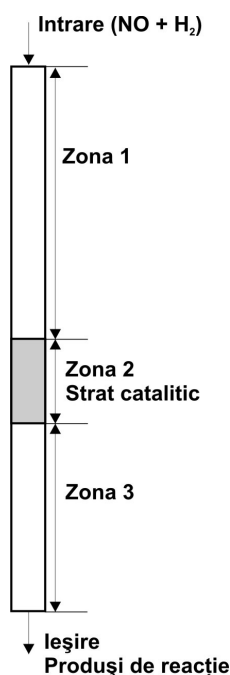


FIGURA. 5.6. Schema reactorului de denoxificare.

TABEL 5.2. Parametri operaționali ai reactorului.

Condiții de operare	
NO	0,5 %
H ₂	0,6 %
Ar	balance
GHSV	4500 h ⁻¹
Domeniu de temperatură	50–350°C
Presiune	101325 Pa
Detaliile catalizatorului	
Catalizator	Pd (1%mas)/Al ₂ O ₃
Masa	2 g
Suprafața specifică BET	206 m ² /g
Porozitatea (ϵ)	0,75
Dimensiunea particulelor (d_p)	~0,2 mm
Geometria reactorului	
Lungimea patului catalitic, L_{bed}	32 mm
Lungimea reactorului, L_R	300 mm
Diametrul interior al reactorului	9 mm

5.4.3.1. Fenomene de transport în zonele inerte (*zona 1* și *zona 3*)

Zonele inerte ale reactorului sunt canale libere, de aceea curgerea amestecului gazos, reprezentat fie de reactanți în *zona 1*, sau de produșii de reacție împreună cu reactanții neconverșiți în *zona 3*, este descrisă de ecuația Navier–Stokes:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u &= F - \nabla p + \eta \nabla^2 u \\ \nabla \cdot u &= 0 \end{aligned} \quad (5.45)$$

Întrucât nu au loc reacții chimice în aceste zone, nu apar gradienti de concentrație, astfel că ecuațiile de bilanț de masă nu sunt necesare. Ca urmare, zonele inerte ale reactorului sunt descrise complet de ecuațiile de bilanț de impuls.

5.4.3.2. Fenomene de transport în regiunea catalitică (zona 2)

În zona stratului catalitic, curgerea amestecului gazos are loc printr-un mediu poros determinat de catalizatorul utilizat, astfel că ecuațiile de bilanț de impuls trebuie corectate de ecuația Brinkman care ține cont de porozitatea și permeabilitatea mediului:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\eta}{\kappa} u &= F - \nabla p + \frac{\eta}{\varepsilon} \nabla^2 u \\ \nabla \cdot u &= 0 \end{aligned} \quad (5.49)$$

Ecuațiile de bilanț de masă ce descriu transportul speciilor în zona catalitică (zona 2) sunt date de ecuațiile de difuzie–convecție în regim staționar de-a lungul reactorului:

$$\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i + c_i u) = R_i \quad (5.52)$$

Toți parametri și toate proprietățile necesare pentru rezolvarea modelului reactorului au fost determinate pe baza ecuațiilor bine cunoscute în domeniul chimiei și fizicii, și au fost implementate într-o subrutină MATLAB (Anexa 4 în teză).

5.4.4. Modelul reactorului folosind COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics[®] este o platformă software dedicată modelării și simulării unei varietăți largi de probleme științifice și ingineresti, cu ajutorul unor metode numerice avansate [168]. Una dintre cele mai importante caracteristici ale COMSOL este abilitatea de a cupla diferite domenii într-un model integrat, ducând astfel la posibilitatea rezolvării unor probleme multidisciplinare.

S-a construit un model 3D al reactorului luând în considerare geometria cilindrică a reactorului și ținând cont de poziția exactă a patului catalitic în interiorul reactorului. În elaborarea modelului s-au folosit două module COMSOL: (1) Free and Porous Media Flow Interface (*fp*); și (2) Transport of Diluted Species Interface (*chds*). Simulările au fost făcute folosind un mesh de tip *Coarser* pentru întreaga geometrie a reactorului și un solver de tipul Direct (MUMPS), cu o toleranță relativă de 10^{-3} .

5.5. Rezultatele simulării

5.5.1. Curgerea în reactorul tubular

Simulările efectuate cu ajutorul modelului 3D au arătat că variația presiunii în reactorul experimental de denoxificare apare în principal în zona stratului catalitic (Fig. 5.9), iar căderea de presiune nu depășește 0,03 % din presiunea totală în reactor, la cea mai înaltă temperatură de lucru.

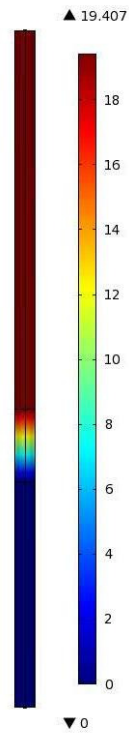


FIGURA. 5.9. Căderea de presiune de-a lungul reactorului la 100°C.

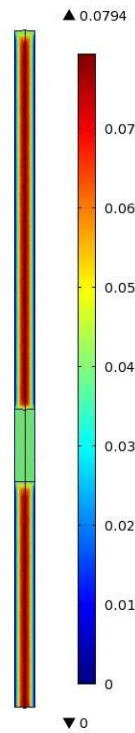


FIGURA. 5.10. Câmpul de viteze în zonele libere și zona poroasă.

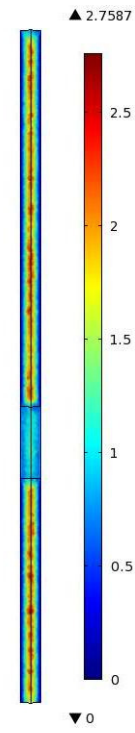


FIGURA. 5.11. Criteriul Reynolds de-a lungul reactorului.

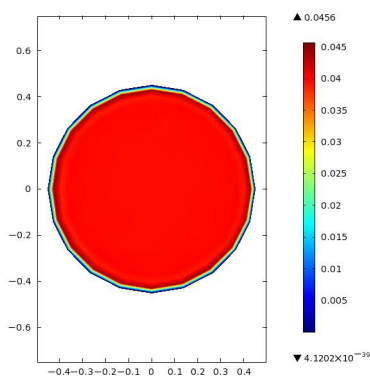


FIGURA. 5.12. Câmpul de viteze la ieșirea din stratul catalitic ($y_{bed} = 3,2$ cm).

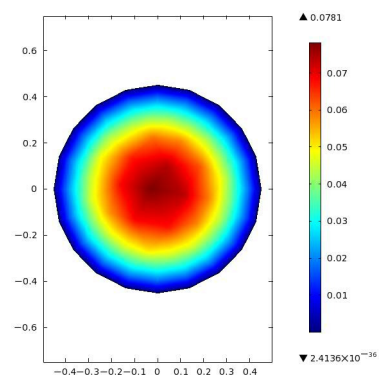


FIGURA. 5.13. Câmpul de viteze la ieșirea din reactor.

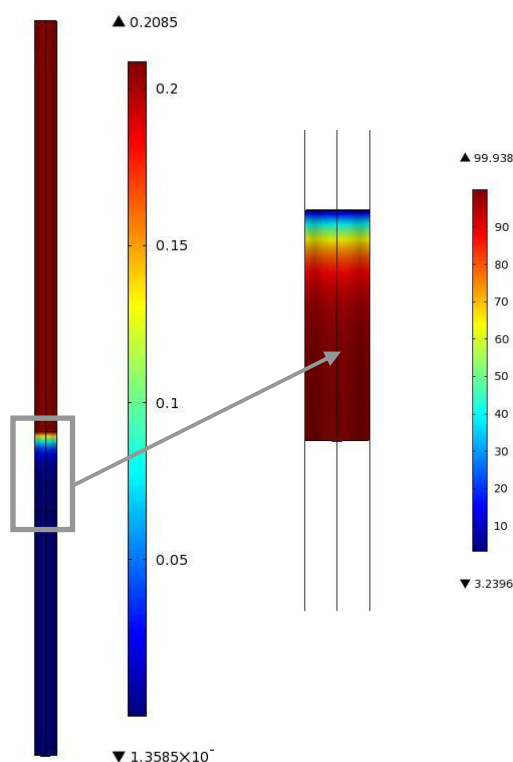
Profilele de viteză obținute prin simulare pentru fiecare valoare a temperaturii arată că în mediul poros al reactorului curgerea este aproape omogenă, în timp ce în zonele libere se dezvoltă un profil de curgere laminară (Fig. 5.10). Într-adevăr, valorile mici ale criteriului Reynolds evaluate ($Re < 1$) confirmă ipoteza curgerii laminare enunțate mai sus (Fig. 5.11). Profilele de viteză din secțiune transversală la diferite poziții în reactorul tubular arată că viteza de curgere a gazelor este practic constantă pe aproape întreaga secțiune a reactorului în zona catalitică (Fig. 5.12), în timp ce după ieșirea din strat, curgerea amestecului gazos este complet dezvoltată în condiții laminare (Fig. 5.13).

5.5.2. Reacția în zona patului catalitic

Ținând cont de reacțiile luate în studiu, simulările în regim staționar sunt în concordanță cu rezultatele experimentale la fiecare temperatură de lucru. Totuși, în urma simulărilor s-au obținut valori ușor superioare ale conversiei NO. Astfel, la 100°C, în urma simulărilor s-a obținut o valoare a conversiei de 99 %, comparativ cu 94 % experimental, iar la 150°C, se obține conversie totală prin simulare, comparativ cu 97 % experimental. În raport cu selectivitatea în N_2 , în urma simulărilor s-au obținut valori în jur de 85 %, în timp ce din date experimentale s-au calculat valori de 85,3 % la 100°C și 83,8 la 150°C

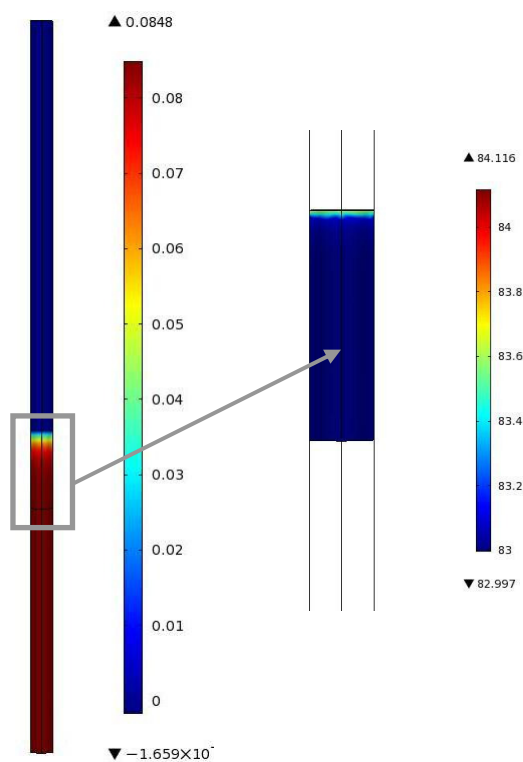
În afară de concordanța bună cu rezultatele experimentale, modelul reactorului pune în evidență și comportamentul catalizatorului în timpul reducerii NO cu hidrogen. Este de remarcat că deja la 100°C, NO este redus rapid de H_2 , după ce gazul de alimentare intră în stratul catalitic. În Fig. 5.14 (a) se poate observa că reducerea NO are loc în prima jumătate a stratului catalitic, în timp ce Fig. 5.14 (b) demonstrează că, la 100°C, conversia totală se atinge până la această poziție, adică $y_{bed} = 1,6$ cm. Profilele de concentrație ale NO prezentate în figurile 5.16 și 5.17, pentru intrarea în stratul catalitic, respectiv la jumătatea stratului catalitic, confirmă că NO este practic complet convertit până spre mijlocul mediului poros. Aceste rezultate sugerează că patul catalitic nu a fost utilizat convenabil pentru reducerea NO cu hidrogen, și că lungimea stratului catalitic ar fi putut fi redusă pentru aceste condiții de reacție. Mai mult, rezultate obținute în urma simulărilor efectuate la temperaturi mai mari întăresc ideea utilizării improprii a catalizatorului în timpul testărilor experimentale. De exemplu, la 150°C, conversia NO se produce mult mai rapid, adică în primul sfert al stratului catalitic (figura nereprezentată aici). În privința distribuției N_2 în stratul catalitic, simulările nu au evidențiat diferențe semnificative între rezultatele obținute la diferite temperaturi. La 100°C, de exemplu, simulările arată că N_2 se formează rapid după intrarea debitului de alimentare în zona catalitică (Fig. 5.15 (a)). În consecință, profilul corespunzător

selectivității N_2 de-a lungul stratului catalitic prezintă valori într-un domeniu îngust, ținând cont că S_{N_2} crește rapid spre valoarea finală (Fig. 5.15 (b)). Trebuie amintit aici că, în afară de valorile diferiților parametri la ieșirea din reactor, distribuția lor de-a lungul reactorului sau a patului catalitic nu poate fi comparată cu rezultatele experimentale, întrucât rezultatele experimentale nu pun în evidență vreun comportament din „interior”.



(a) (b)

FIGURA. 5.14. (a) Profilul de concentrație al NO de-a lungul reactorului și (b) profilul de conversie al NO de-a lungul patului catalitic, la 100°C.



(a) (b)

FIGURA. 5.15. Profilul de concentrație al N_2 de-a lungul reactorului și (b) profilul selectivității N_2 de-a lungul patului catalitic, la 100°C.

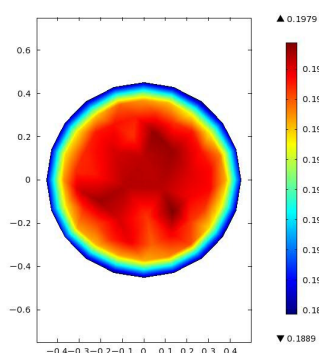


FIGURA. 5.16. Câmpul de concentrație al NO la intrarea în stratul catalitic, la 100°C.

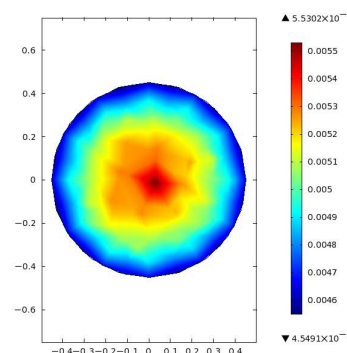


FIGURA. 5.17. Câmpul de concentrație al NO la jumătatea stratului ($y_{bed} = 1,6$ cm), la 100°C.

Rezultatele simulărilor au evidențiat un comportament surprinzător al catalizatorului în reacția de denoxificare. A fost neașteptat ca reacții să fie transformați în produși de reacție atât de repede după ce debitul de alimentare pătrunde în stratul catalitic, cu alte

cuvinte, că cel mult jumătate din catalizatorul disponibil este implicat în reducerea NO. Observații oarecum similare au fost puse în evidență și de simulările efectuate de Chen și Tan [93] cu un model 3D al unui reactor pentru reducerea NO cu amoniac și nu cu H₂. Și în cazul acestui model al reactorului optimizat pentru NH₃-SCR, în urma simulărilor s-a arătat că NO este convertit în produși imediat după intrarea în stratul catalitic. Trebuie precizat însă că nu se poate face o comparație directă între aceste două modele, în principal datorită faptului că Chen și Tan au raportat condiții de reacție diferite de ale noastre, cele mai importante diferențe fiind cele legate de agentul reducător folosit (NH₃ și nu H₂) și de mecanismul de reacție implicat (Eley-Rideal și nu Langmuir-Hinshelwood).

5.6. Studii parametrice

Pentru efectuarea studiilor parametrice s-a folosit modelul 2D al reactorului pentru a reduce duratele lungi de simulare necesare derulării acestor studii cu ajutorul modelului 3D. Modelul 2D al reactorului este complet identic cu cel 3D, exceptând dimensiunile modelului. S-au făcut diferite evaluări în scopul excluderii diferențelor privind rezultatele simulărilor obținute prin rularea unui model 2D în loc de un model 3D și nu s-au observat diferențe pentru nici unul din parametri evaluați cu ajutorul modelului 2D comparativ cu cel 3D.

5.6.1. Efectul temperaturii de reacție

Pentru studiile parametrice ce implică temperatura de reacție, simulările s-au efectuat prin varierea acestui parametru cu pași de 10 grade în domeniul 50–350°C (în conformitate cu domeniul investigat experimental). Rezultatele simulărilor arată că apar modificări ale distribuției concentrației speciilor numai după ce gazul de alimentare intră în stratul catalitic, iar după ieșirea fluxului gazos din catalizator nu se mai observă modificări ale concentrațiilor (Fig. 5.24 și 5.25). Profilele de concentrație ale speciilor (reprezentate aici pentru NO și N₂ în Fig. 5.24, respectiv 5.25) arată că cele mai importante diferențe apar la $T < 100^\circ\text{C}$. Astfel, creșterea temperaturii cu câte 10 grade în acest domeniu îngust duce la scăderi importante ale concentrației NO și în consecință la creșterea concentrației N₂. Trebuie remarcat că deja la 90°C se pot obține valori finale ale concentrației NO și N₂ cu puțin înainte ca fluxul gazos să părăsească stratul catalitic, demonstrând astfel că lungimea stratului catalitic este suficientă pentru convertirea NO la N₂ începând cu această valoare a temperaturii. Pe de altă parte, profilele de concentrație obținute la temperaturi mai mari de 100°C sunt aproape identice, iar valorile finale ale concentrațiilor sunt obținute până la jumătatea stratului catalitic. Focalizarea pe spațiul catalitic, scoate în evidență că temperatura

influențează puternic profilele de conversie ale reactanților de-a lungul catalizatorului (vezi Fig. 5.26 și 5.27). Profilele de concentrație ale celor doi reactanți accentuează faptul că temperaturi de reacție peste domeniul 100–150°C nu conduc la conversii mai bune ale NO. Aceste rezultate obținute din simulări sunt în concordanță cu rezultatele experimentale obținute pentru Pd (1%mas.)/Al₂O₃. În raport cu selectivitatea în produsul dorit, N₂, rezultatele simulărilor arată că profilele pentru randamentele în N₂ sunt similare profilelor de conversie ale reactanților (figură neprezentată aici). Se pot obține randamente maxime în N₂, ~85 %, deja la 90–100°C, în concordanță cu rezultatele experimentale (Fig. 3.21).

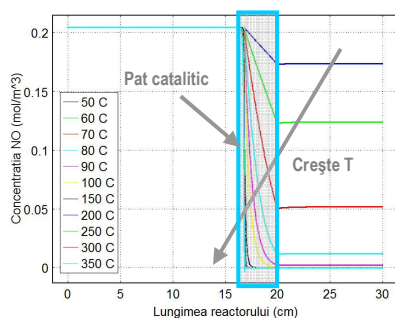


FIGURA. 5.24. Profile de concentrație ale NO de-a lungul reactorului la diferite T ($GHSV = 4500 \text{ h}^{-1}$, $\text{NO}/\text{H}_2 = 1:1,2$, $[\text{NO}]^{\text{in}} = 0,5 \%$, $L_{\text{bed}} = 3,2 \text{ cm}$).

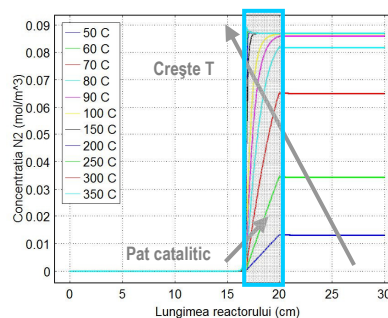


FIGURA. 5.25. Profile de concentrație ale N₂ de-a lungul reactorului la diferite T ($GHSV = 4500 \text{ h}^{-1}$, $\text{NO}/\text{H}_2 = 1:1,2$, $[\text{NO}]^{\text{in}} = 0,5 \%$, $L_{\text{bed}} = 3,2 \text{ cm}$).

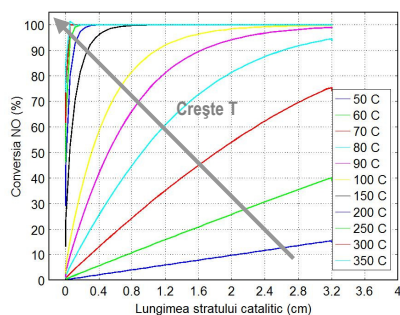


FIGURA. 5.26. Profile de conversie ale NO de-a lungul catalizatorului la diferite T ($GHSV = 4500 \text{ h}^{-1}$, $\text{NO}/\text{H}_2 = 1:1,2$, $[\text{NO}]^{\text{in}} = 0,5 \%$, $L_{\text{bed}} = 3,2 \text{ cm}$).

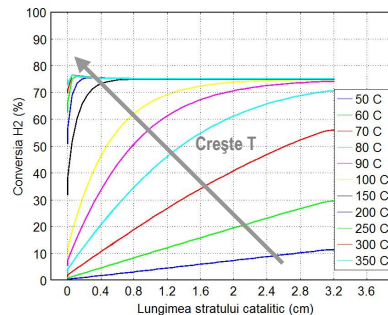


FIGURA. 5.27. Profile de conversie ale H₂ de-a lungul catalizatorului la diferite T ($GHSV = 4500 \text{ h}^{-1}$, $\text{NO}/\text{H}_2 = 1:1,2$, $[\text{NO}]^{\text{in}} = 0,5 \%$, $L_{\text{bed}} = 3,2 \text{ cm}$).

5.6.2. Efectul *GHSV*

Ținând cont de definiția vitezei orare spațiale (*GHSV*) ca fiind raportul dintre debitul volumetric al gazelor de intrare și volumul catalizatorului, se poate observa că variația acestui parametru se poate obține fie prin varierea debitului de alimentare, fie prin varierea volumului catalizatorului. În cele ce urmează vor fi prezentate ambele abordări.

5.6.2.1. Variația debitului de alimentare

Pentru a studia influența *GHSV* asupra performanțelor reactorului prin variația debitului de alimentare, s-au ales valori ale acestui debit în domeniul 60–360 mL/min, în

trepte de 30 mL/min, corespunzând unor valori ale $GHSV$ în domeniul 1800–10800 h^{-1} . Rezultatele simulărilor la 150°C au arătat că profilele de concentrație pentru fiecare specie sunt aproape identice de-a lungul reactorului (Fig. 5.30). Dacă ne concentrăm pe spațiul catalizatorului se poate observa că la această temperatură, variația $GHSV$ nu influențează semnificativ profilele de conversie ale NO (Fig. 5.32): prin creșterea $GHSV$, conversia NO scade puțin până spre jumătatea stratului. Cu toate acestea, valorile finale ale conversiei la ieșirea din strat sunt identice. Profilele pentru randamentul în N_2 nu relevă diferențe importante de-a lungul catalizatorului (rezultatele nu sunt prezentate aici). Aceste rezultate implică faptul că la 150°C, folosind catalizatorul de Pd (1% mas.)/ Al_2O_3 , se pot trata eficient diferite debite de gaze de emisie.

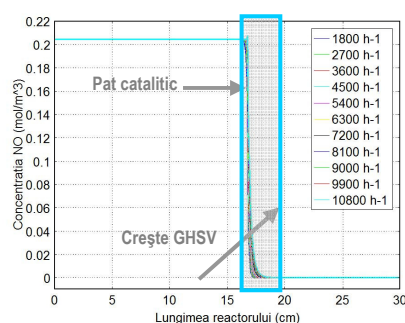


FIGURA. 5.30. Profile de concentrație ale NO de-a lungul reactorului la diferite $GHSV$ ($T = 150^\circ\text{C}$, $\text{NO}/\text{H}_2 = 1:1,2$, $[\text{NO}]^{\text{in}} = 0,5\%$, $L_{\text{bed}} = 3,2\text{ cm}$).

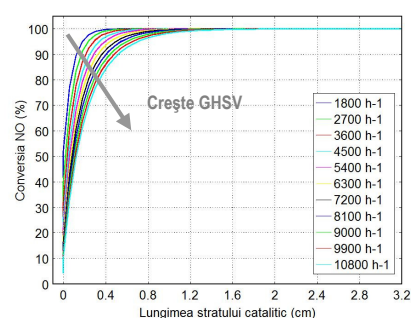


FIGURA. 5.32. Profile de conversie ale NO de-a lungul catalizatorului la diferite $GHSV$ ($T = 150^\circ\text{C}$, $\text{NO}/\text{H}_2 = 1:1,2$, $[\text{NO}]^{\text{in}} = 0,5\%$, $L_{\text{bed}} = 3,2\text{ cm}$).

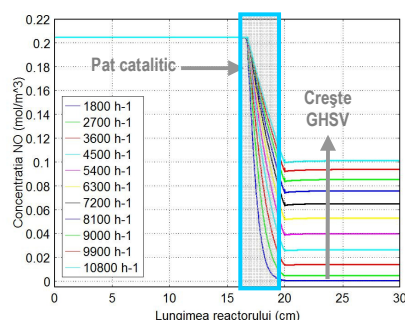


FIGURA. 5.34. Profile de concentrație ale NO de-a lungul reactorului la diferite $GHSV$ ($T = 75^\circ\text{C}$, $\text{NO}/\text{H}_2 = 1:1,2$, $[\text{NO}]^{\text{in}} = 0,5\%$, $L_{\text{bed}} = 3,2\text{ cm}$).

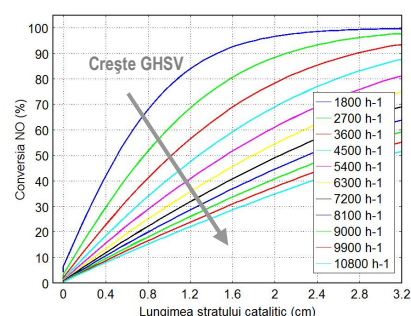


FIGURA. 5.36. Profile de conversie ale NO de-a lungul catalizatorului la diferite $GHSV$ ($T = 75^\circ\text{C}$, $\text{NO}/\text{H}_2 = 1:1,2$, $[\text{NO}]^{\text{in}} = 0,5\%$, $L_{\text{bed}} = 3,2\text{ cm}$).

Prin varierea $GHSV$ s-au obținut rezultate mai interesante la temperaturi mai mici, de ex. 75°C. Debite mai mari (deci $GHSV$ mai mari) duc la valori finale ale concentrației NO mai mari și în consecință la valori ale concentrației N_2 mai mici (Fig. 5.34), demonstrând astfel efectul dăunător al vitezelor spațiale mai mari asupra eficienței reducerii NO la această temperatură. Pe de altă parte, profilele de concentrație ale NO și N_2 arată că la valori mai mici ale $GHSV$, de ex. 1800 h^{-1} , stratul catalitic este bine utilizat în reacție, astfel că NO este

complet redus înainte de ieșirea din strat. Focalizarea pe zona catalitică arată că s-ar putea obține conversia completă a NO chiar și la această temperatură joasă (75°C), dacă se lucrează la o viteză spațială mult mai mică (1800 h^{-1}) (Fig. 5.36), sugerând astfel că în cazul unor debite de alimentare mai mici, temperaturile de lucru mai joase sunt o alternativă bună pentru reducerea completă a NO. Figura 5.38 ilustrează efectul *GHSV* asupra conversiei NO evaluate la ieșirea din stratul catalitic în funcție de temperatură. Se poate observa că, indiferent de valoarea *GHSV*, se poate obține conversia totală a NO la temperaturi peste 125°C , iar valori mici ale *GHSV* (ex. 1800 sau chiar 3600 h^{-1}) asigură conversii foarte mari chiar și în domeniul temperaturilor mici ($75\text{--}125^{\circ}\text{C}$).

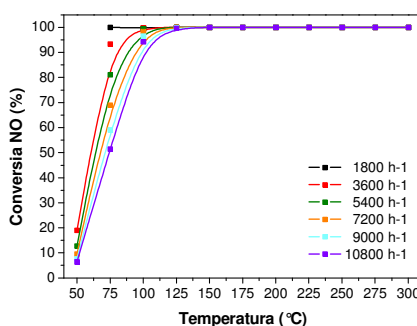


FIGURA. 5.38. Influența *GHSV* asupra conversiei NO la ieșirea din stratul catalitic la diferite temperaturi de lucru ($\text{NO}/\text{H}_2 = 1:1,2$, $[\text{NO}]^{\text{in}} = 0,5\%$, $L_{\text{bed}} = 3,2\text{ cm}$).

5.6.2.2. Variația volumului de catalizator

Luând în considerare că variația *GHSV* implică de fapt o modificare a vitezei amestecului gazos, rezultă că varierea *GHSV* prin varierea volumului catalizatorului poate fi obținută numai prin varierea secțiunii transversale a reactorului și nu a lungimii stratului catalitic pentru un debit ales. Astfel, simulările s-au efectuat prin varierea diametrului reactorului de la $0,4$ la 3 cm cu pași de $0,2\text{ cm}$, ce implică varierea secțiunii reactorului.

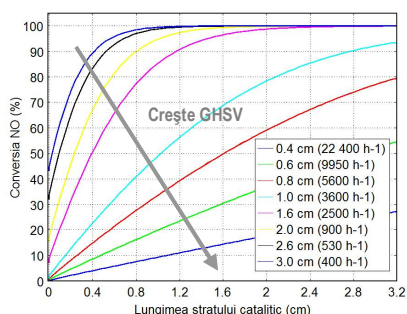


FIGURA. 5.39. Influența diametrului reactorului asupra conversiei NO de-a lungul stratului ($T = 75^{\circ}\text{C}$, $\text{NO}/\text{H}_2 = 1:1,2$, $[\text{NO}]^{\text{in}} = 0,5\%$, $L_{\text{bed}} = 3,2\text{ cm}$).

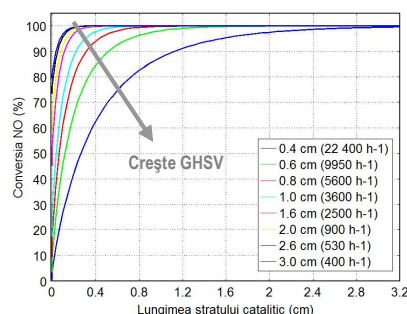


FIGURA. 5.40. Influența diametrului reactorului asupra conversiei NO de-a lungul stratului ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $\text{NO}/\text{H}_2 = 1:1,2$, $[\text{NO}]^{\text{in}} = 0,5\%$, $L_{\text{bed}} = 3,2\text{ cm}$).

Figurile 5.39 și 5.40 arată că prin creșterea $GHSV$ se obțin valori mai mici ale conversiei NO , similar cazului discutat în secțiunea 5.6.2.1. Mai important însă este faptul că indiferent de modul de abordare privind varierea $GHSV$, fie prin variația debitului fie a geometriei reactorului, se obțin parametri de performanță catalitică similari pentru o anumită valoare a $GHSV$. Rezultă că în funcție de limitările procesului, se poate alege una din aceste abordări pentru a obține o anumită valoare a $GHSV$.

5.6.3. Efectul raportului NO/H_2

Raportul dintre reactanți în debitul de alimentare este important din două motive: (i) NO ar trebui să fie redus și convertit în N_2 cât mai mult posibil, iar (ii) folosirea unui exces prea mare de agent reducător ar trebui evitată. Pentru a evalua influența raportului $NO/H_2 = 1/r$ asupra performanțelor catalitice, s-au efectuat simulări prin varierea r de la 0,8 la 2,0 prin pași de 0,2. La $150^\circ C$, în afară de raportul de 1/0,8 pentru care NO este convertit în proporție de numai 89 %, în toate celelalte cazuri s-a atins conversie totală în primul sfert al stratului catalitic (Fig. 5.41). Hidrogenul, pe de altă parte este convertit total numai în cazul în care acesta este reactantul limitativ în sistem ($NO/H_2 = 1/0.8$) (Fig. 5.42). Este interesant de observat că deja pentru un raport $NO/H_2 = 1/1,0$ NO este convertit total, corespunzător unui grad de transformare al H_2 de 90 % și unei selectivități maxime de N_2 (figuri nereprezentate aici). Aceste rezultate sugerează că, în cazul Pd (1%mas.)/ Al_2O_3 , raportul reactanților se poate reduce de la 1/1,2, așa cum a fost folosit experimental, la 1/1,0 fără a afecta gradul de conversie al NO .

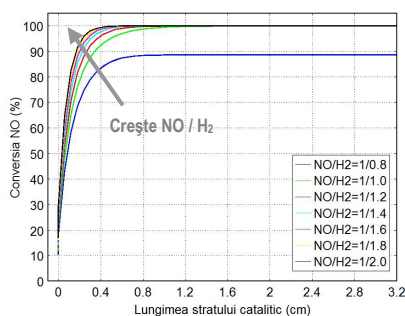


FIGURA. 5.41. Influența NO/H_2 asupra conversiei NO de-a lungul catalizatorului ($T = 150^\circ C$, $GHSV = 4500 h^{-1}$, $[NO]^{in} = 0,5 \%$).

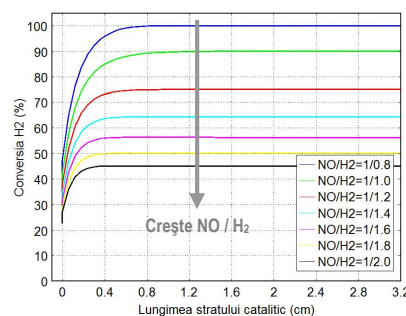


FIGURA. 5.42. Influența NO/H_2 asupra conversiei H_2 conversion de-a lungul catalizatorului ($T = 150^\circ C$, $GHSV = 4500 h^{-1}$, $[NO]^{in} = 0,5 \%$).

Figura 5.46 sumarizează efectul simultan al variației T și NO/H_2 , din perspectiva conversiei NO la ieșirea din stratul catalitic. Se poate observa că, pentru un raport de 1/1, sau r mai mare, conversia totală a NO poate fi asigurată în domeniul de temperatură de $100 - 150^\circ C$. La temperaturi sub $100^\circ C$ până spre $75^\circ C$, conversia NO variază între 80 și 98 %, direct proporțional cu raportul reactanților folosiți. Gradul de conversie al H_2 scade cu creșterea

raportului NO/H_2 , astfel încât valori maxime pentru fiecare raport se ating cel puțin începând cu 100°C (Fig. 5.46 (b)).

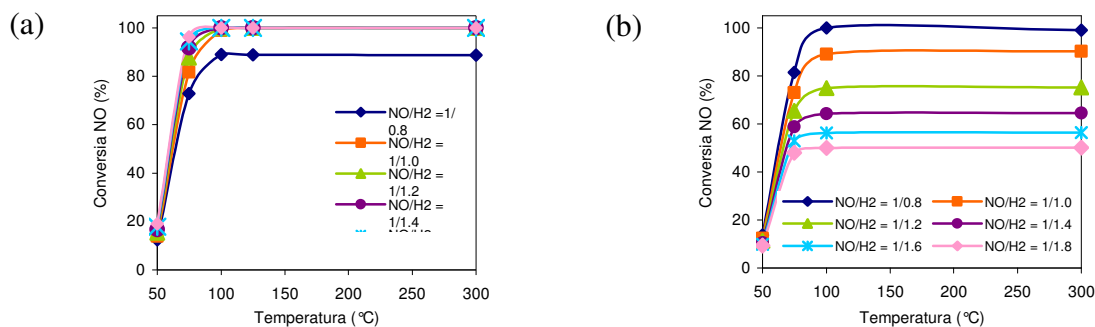


FIGURA. 5.46. Influența NO/H_2 asupra conversiei (a) NO și (b) H_2 , la diferite temperaturi de operare ($GHSV = 4500 \text{ h}^{-1}$, $[\text{NO}]^{\text{in}} = 0,5 \%$, $L_{\text{bed}} = 3,2 \text{ cm}$).

5.6.4. Efectul concentrației NO în alimentare

Unul dintre scopurile dezvoltării unei noi tehnologii este acela de a obține o flexibilitate cât mai mare posibilă în utilizarea ei. În cazul specific al reducerii NO cu H_2 , dacă un catalizator ales ar fi eficient în tratarea unui domeniu larg de concentrații ale NO în debitul de alimentare, aceasta ar duce la o flexibilitate mare a procesului. În acest scop, modelul reactorului a fost utilizat pentru efectuarea unui studiu parametric în raport cu variația $[\text{NO}]^{\text{in}}$ de la $0,1 \%$ la $1,0 \%$, cu pași de $0,1 \%$ și păstrând toți ceilalți parametri constanți. La 150°C , indiferent de concentrația în alimentare, NO este convertit total până la jumătatea stratului catalitic, cel mult (Fig. 5.47 (a)). La 75°C , pe de altă parte, se poate observa în Fig. 5.47 (b) că gradul de conversie al NO crește încet de-a lungul stratului catalitic pentru fiecare valoare a $[\text{NO}]^{\text{in}}$, în timp ce la ieșire din strat variația e între $78\text{--}88 \%$.

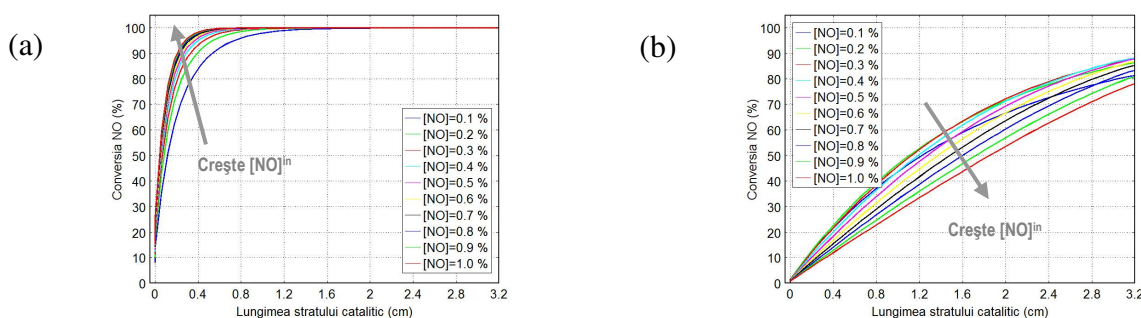


FIGURA. 5.47. Profile de conversie NO simulate de-a lungul patului catalitic la diferite concentrații ale NO în debitul de alimentare: (a) $T = 150^\circ\text{C}$ și (b) $T = 75^\circ\text{C}$ ($GHSV = 4500 \text{ h}^{-1}$, $\text{NO}/\text{H}_2 = 1,2$, $L_{\text{bed}} = 3,2 \text{ cm}$).

În Fig. 5.48 este prezentat efectul simultan al variației $[\text{NO}]^{\text{in}}$ și T asupra conversiei NO la ieșirea din strat. Astfel, indiferent de $[\text{NO}]^{\text{in}}$, se obține conversia totală a NO la ieșirea din strat în domeniul de temperatură $100\text{--}150^\circ\text{C}$, cu valori puțin mai scăzute la 100°C și

$[NO]^{in}=0,1 \%$. Aceste rezultate sunt în concordanță cu rezultatele experimentale: un domeniu îngust de temperatură de 100–150°C este suficient pentru conversia totală a NO și cu un randament maxim de N_2 , pentru un domeniu larg de variație a $[NO]^{in}$.

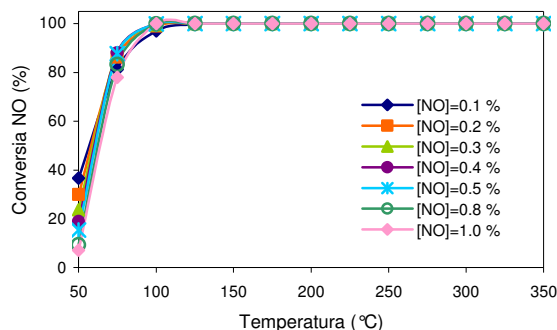


FIGURA. 5.48. Influența concentrației NO în debitul de alimentare asupra conversiei NO la ieșirea din stratul catalitic, la diferite temperaturi de operare ($GHSV = 4500 \text{ h}^{-1}$, $NO/H_2 = 1:1,2$, $L_{bed} = 3,2 \text{ cm}$).

5.7. Concluzii

Reactorul folosit experimental pentru studiul reacției de reducere a NO cu H_2 , a fost luat în considerare pentru dezvoltarea unui model matematic comprehensiv al reactorului. Simulările în regim staționar ale modelului 3D dezvoltat în COMSOL, în condițiile testelor catalitice, pun în evidență o concordanță foarte bună cu rezultatele experimentale. S-a observat, însă, că în condițiile experimentale folosite pentru Pd (1%mas.)/ Al_2O_3 la $T > 100^\circ C$, catalizatorul nu a fost folosit eficient în aceste testări, întrucât conversia totală a NO se atinge până la jumătatea stratului catalitic. Cea mai importantă concluzie rezultată din studiile parametrice este că domeniul de temperatură de 100–150°C este suficient pentru conversia totală a NO și randamentul maxim de N_2 de cca 85 %, indiferent de valorile $GHSV$, $[NO]^{in}$, sau NO/H_2 . Pe de altă parte, studiile parametrice au indicat unele posibilități de scădere a temperaturii de reacție, fără a afecta performanțele catalitice. Totuși, pentru a discrimina corect între efectul acestor parametri asupra performanței reactorului și asupra posibilelor beneficii (eficiență energetică, costuri totale de operare, etc.), ar trebui efectuate proceduri de optimizare. În ce privește rezultatele simulărilor obținute în studiul influenței NO/H_2 , acestea trebuie analizate în mod critic întrucât în cazul unui exces al H_2 în alimentare, NO ar putea fi redus și la NH_3 , în afară de N_2 și N_2O , așa cum s-a ținut cont în mecanismul de reacție. O caracteristică foarte importantă a modelului reactorului este flexibilitatea acestuia în utilizarea pentru alți catalizatori, atât timp cât este disponibil un model cinetic adecvat.

CAPITOLUL 6

Concluzii generale și perspective

Scopul acestei teze a fost de a explora o posibilă soluție pentru diminuarea NO_x emisiși în timpul operării instalației de separare a ^{15}N prin: (1) investigarea și dezvoltarea unor catalizatori cât mai puțin costisitori cu o activitate catalitică bună (conversii NO mari, selectivitate foarte bună pentru N_2 , stabilitate bună în timp) pentru reducerea NO_x la temperaturi de lucru scăzute și fără a adăuga un nou poluant în sistem (ex. NH_3); și (2) dezvoltarea unui model matematic al reactorului catalitic utilizat în procesul de denoxificare. Cele mai importante concluzii și contribuții ale tezei sunt:

Obiectivul 1

- Testele de activitate catalitică efectuate pentru catalizatorul de Pd (2%mas.)/ Al_2O_3 , în scopul determinării celor mai bune condiții de reacție, au arătat că pentru îndepărtarea eficientă a NO_x din gazele de emisie, indiferent de concentrația acestora (0,5–2 %), aceste condiții sunt: domeniul de temperatură de 150–180°C, raportul reactanților NO/H_2 în domeniul 1 la 1,0–1,4 (un mic exces de hidrogen în gazele de alimentare) și valori ale $GHSV$ mai mici (3000–7000 h^{-1}) pentru a obține o selectivitate în N_2 mai bună. Desorbția la temperatură programată a reactanților, pe de altă parte, a evidențiat că atât NO, cât și H_2 sunt chemosorbiți pe suprafața catalitică la temperatură ambiantă, dar și la temperatură mai mare. Experimentele NO-TPD au pus în evidență un mecanism de adsorbție al NO diferit, ca o consecință a temperaturii de adsorbție folosite: la 25°C, NO este adsorbit disociativ într-o mai mare măsură, iar la 150°C, adsorbția moleculară este predominantă. În ambele cazuri, însă, adsorbția NO este urmată de desorbția NO, N_2 , N_2O , O_2 și cantități foarte mici de NO_2 .
- Pentru catalizatorii Pt (1%mas.)/ Al_2O_3 , Pd (1%mas.)/ Al_2O_3 și Rh (1%mas.)/ Al_2O_3 , cu un conținut de metal nobil redus la jumătate (1 %), testele de activitate catalitică de tipul TPRea în condițiile de reacție stabilite anterior ($GHSV$, NO/H_2), au arătat că atât catalizatorul de Pt cât și cel de Pd sunt similari în raport cu conversia NO: ~90 % la 75°C, iar în domeniul 100–150°C, se obțin valori ușor mai mari pentru catalizatorul de Pd. În raport cu selectivitatea în N_2 , Pd (1%mas.)/ Al_2O_3 prezintă cele mai bune valori pe întreg domeniul de temperatură. Catalizatorul de Rh (1%mas.)/ Al_2O_3 prezintă performanțe catalitice bune numai la temperaturi mai mari de 200°C. Astfel, în seria investigată, activitatea catalitică scade astfel: Pd (1%mas.)/ Al_2O_3 > Pt (1%mas.)/ Al_2O_3

>> Rh (1%mas.)/Al₂O₃. Testele de stabilitate, de asemenea, au arătat că cel mai bun catalizator pentru reducerea cu hidrogen a NO este *catalizatorul de Pd*. Tehnicile H₂-TPD și NO-TPD au evidențiat faptul că toate metalele studiate chemisorb atât hidrogenul, cât și NO, dar au comportamente diferite: Pt este cel mai activ metal pentru chemisorbția H₂, urmat de Pd, iar apoi de Rh, în timp ce pentru chemisorbția NO, toate metalele adsorb atât molecular, cât și disociativ.

- După cunoștința noastră, catalizatorii pe bază de Ni, având compozițiile: Ni(10%mas.)-Pt(0,5%mas.)/Al₂O₃, Ni(10%mas.)-Pd(0,5%mas.)/Al₂O₃ și Ni(10%mas.)-Rh(0,5%mas.)/Al₂O₃ au fost testați **pentru prima dată** în reacția de reducere a NO cu hidrogen. Testele de activitate catalitică constând în reacții la temperatură programată au arătat că Ni/Al₂O₃ este eficient în reducerea NO cu hidrogen numai la temperaturi peste 220°C, când se obțin conversii ale NO de ~95 % și selectivități în N₂ peste 70–80 %. Promotarea cu Pt, Pd sau Rh (0,5 % masic) a Ni/Al₂O₃ determină o intensificare a performanțelor catalitice în reacția NO + H₂, la temperaturi de reacție semnificativ mai joase: NO este convertit într-o mai mare măsură, cu selectivități în N₂ mult mai bune. În seria catalizatorilor bimetalici, Ni-Pd/Al₂O₃ este de departe cel mai activ. Deja la temperaturi de 100°C sau mai sus, se atinge o conversie a NO de 95 %, iar selectivități în N₂ de cel puțin 90 % se obțin la 120–125°C. Testele de stabilitate, de asemenea, au evidențiat că numai Ni-Pd/Al₂O₃ prezintă parametri catalitici stabili în timp.
- Măsurătorile TPR și H₂-TPD au dovedit că promovarea cu Pt, Pd și Rh crește gradul de reductibilitate al NiO, crește dispersia Ni pe suportul de alumină și, în consecință, crește numărul centrilor activi pentru chemisorbția hidrogenului. De asemenea, analizele NO-TPD demonstrează că gradul de chemisorbție al NO este intensificat în cazul catalizatorilor bimetalici, comparativ cu Ni/Al₂O₃, fie prin mecanismul de adsorbție molecular ($T < 300^{\circ}\text{C}$), fie prin cel disociativ ($T > 300^{\circ}\text{C}$) ce conduce la desorbția N₂, N₂O, și NO₂.
- Cea mai importantă contribuție a tezei privind dezvoltarea unor catalizatori eficienți pentru reducerea NO cu hidrogen, dar cât mai puțin costisitori, este dată de catalizatorul de Ni-Pd/Al₂O₃, care prezintă o activitate catalitică foarte bună în domeniul temperaturilor joase (100–130°C), dar și o stabilitate bună în timp. Mai mult, acest catalizator este cel mai puțin costisitor în seria investigată (cu excepția Ni(10%mas.)/Al₂O₃). Astfel, pentru cazul specific al instalației de separare a ¹⁵N din cadrul INCDTIM, în urma operării căreia se obțin gaze de emisie cu un conținut scăzut de oxigen, catalizatorul de Ni-Pd/Al₂O₃ ar putea fi o alternativă viabilă.

Obiectivul 2

- S-a dezvoltat un model matematic pentru reactorul experimental folosit în testele de activitate catalitică, considerând un pat catalitic format din catalizator de Pd (1%mas.)/Al₂O₃. Acest model a fost folosit în două scopuri: (a) pentru a descrie și înțelege curgerea și reacția în reactorul experimental; și (b) pentru a prezice comportamentul reactorului în condițiile variației mai multor parametri operaționali.
- Simulările efectuate în regim staționar cu ajutorul modelului 3D al reactorului dezvoltat în COMSOL Multiphysics sunt în bună concordanță cu rezultatele noastre experimentale: conversia NO și randamentul în N₂. Totuși, rezultatele simulărilor au pus în evidență un comportament interesant în interiorul stratului catalitic, care nu a putut fi evidențiat prin tehnicile experimentale. Astfel, la temperaturi de reacție de peste 100°C, simulările au arătat că stratul catalitic nu a fost utilizat eficient în testele experimentale pentru catalizatorul de Pd (1%mas.)/Al₂O₃, întrucât conversia totală NO se obține până la jumătatea stratului catalitic. De asemenea, prin simulare s-a arătat că de-a lungul stratului catalitic curgerea este aproape omogenă, în timp ce în zonele libere este dezvoltat un profil de curgere laminar.
- Modelul validat a fost folosit pentru a efectua studii parametrice, în scopul investigării influenței diferiților parametri de operare asupra performanțelor reactorului. Trebuie amintit aici că Pd (1%mas.)/Al₂O₃ a fost testat experimental numai în condițiile de lucru cele mai bune, determinate prin investigații amănunțite pentru catalizatorul cu o concentrație de 2 %mas. Pd. Astfel, studiile parametrice completează înțelegerea comportamentului reactorului. Cea mai importantă concluzie care se desprinde din studiile parametrice efectuate este că domeniul îngust de temperatură între 100 și 150°C este suficient pentru conversia totală a NO, cu un randament maxim în N₂ de 85 %, indiferent de valoarea *GHSV* utilizată, de concentrația NO în alimentare sau de raportul între reactanți. Pe de altă parte, studiile parametrice au evidențiat unele situații în care s-ar putea conduce reacția la temperaturi mai joase, fără a afecta performanțele catalitice.
- O caracteristică foarte importantă a modelului reactorului este flexibilitatea acestuia în utilizarea pentru alți catalizatori. Astfel, atât timp cât este disponibil un model cinetic adecvat, acesta poate fi integrat în modelul reactorului și folosit ulterior pentru controlul procesului.

Rezultatele prezentate și discutate în această teză au fost publicate în cinci (5) lucrări [61, 102–104, 127], iar o a șasea lucrare este în pregătire (vezi și lista de lucrări și prezentări la conferințe internaționale, în domeniul tezei).

Diseminare în domeniul tezei

Articole ISI și lucrări in extenso publicate

1. **M. Miheț**, M.D. Lazar – “Effect of Pd and Rh promotion on Ni/Al₂O₃ for NO reduction by hydrogen for stationary applications”, *Chem. Eng. J.* **2014**, 251, 310–318.
2. **M. Miheț**, M.D. Lazar, G. Borodi, V. Almasan – “Effect of Pt Promotion on Ni/Al₂O₃ for the Selective Catalytic Reduction of NO with Hydrogen”, *AIP Conf Proc*, **2013**, 1565, 126–132.
3. **M. Miheț**, M.D. Lazar, V. Almasan, V. Mirel – „H₂-SCR at low temperatures on noble metal supported catalysts”, *AIP Conf Proc*, **2012**, 1425, 73–76.
4. **M. Miheț**, M.D. Lazar, V. Almasan, G. Borodi – “Low temperature hydrogen selective catalytic reduction of NO on Pd/Al₂O₃”, *Rev. Roum. Chim*, **2011**; 56(6): 659–665.
5. **M. Miheț**, M. Lazar, V. Almasan – “Mobility of hydrogen species on Ni supported catalysts”, *J. Phys: Conf. Ser.* 182, **2009**, 012051.

Articol în pregătire

M. Miheț, V.–M. Cristea, M. D. Lazar, A–M Cormos, P.S. Agachi – „Reduction of NO by hydrogen on Pd/Al₂O₃ in a plug flow reactor: experimental vs. mathematical modeling approach”

Prezentări la conferințe internaționale

1. **M. Miheț**, V.–M. Cristea, A–M Cormos, M. D. Lazăr, P.S. Agachi – „*Mathematical modeling of a fixed bed catalytic reactor for the reduction of NO by H₂*”, 2nd International Conference on Chemical Engineering, Innovative Materials and Processes, ICCE 2014, Iasi, Romania, 5–7 November **2014** (poster).
2. **M. Miheț**, M. D. Lazăr, G. Borodi, V. Almășan – „*Effect of Pt Promotion on Ni/Al₂O₃ for the Selective Catalytic Reduction of NO with Hydrogen*”, International Conference on Processes in Isotopes and Molecules, PIM 2013, Cluj–Napoca, Romania, 25–27 September **2013** (poster).
3. **M. Miheț**, M.D. Lazăr, V. Almășan, – “*Influence of Noble Metal Addition to Ni/Al₂O₃ for H₂-SCR*”, 11th European Congress on Catalysis “EuropaCat 11”, Lyon, France, 1 – 6 September **2013** (poster).
4. **M. Miheț**, M. D. Lazăr, P. Mărginean, V. Almășan – “*Hydrogen mobility on bimetallic Ni–Noble Metal/Al₂O₃ catalysts*”, International Symposium of the Romanian Catalysis Society, RomCat 2013, Cluj–Napoca, Romania, 29–31 May **2013** (poster).
5. **M. Miheț**, M. D. Lazăr, V. Almășan, V. Mirel – „*H₂-SCR at low temperatures on noble metal supported catalysts*”, International Conference on Processes in Isotopes and Molecules, PIM 2011, Cluj–Napoca, Romania, 29 September–1 October **2011** (oral).
6. **M. Miheț**, M. D. Lazăr, Gh. Borodi, V. Almășan – “*H₂-SCR of NO on Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts at low temperatures*”, 10th European Congress on Catalysis “EuropaCat 10”, Glasgow, Scotland, 28 August – 2 September **2011** (poster).
7. **M. Miheț**, M. D. Lazăr, V. Almășan, G. Borodi – „*Low temperature hydrogen selective catalytic reduction of NO on Pd/Al₂O₃*”, International Symposium of the Romanian Catalysis Society, RomCat 2010, Iași, Romania, 23–26 June **2010** (poster).
8. **M. Miheț**, M. D. Lazăr, V. Almășan – „*Mobility of hydrogen species on Ni supported catalysts*”, International Conference on Processes in Isotopes and Molecules, PIM 2009, Cluj–Napoca, Romania, 24–26 September **2009** (oral).

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] D. Axente, M. Abrudean, A. Baldea, Separarea izotopilor ^{15}N , ^{18}O , ^{10}B , ^{13}C prin schimb izotopic, Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 1994.
- [2] K. Skalska, J.S. Miller, S. Ledakowicz, Trends in NO abatement: a review, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 3976–3989.
- [4] V. Vestreng, L. Ntziachristos, A. Semb, S. Reis, I.S.A. Isaksen, L. Tarrason, Evolution of NO_x emissions in Europe with focus on road transport control measures, *Atmos. Chem. Phys.* 9 (2009) 1503–1520.
- [7] S. Roy, M.S. Hegde, G. Madras, Catalysis for NO_x abatement, *Appl. Energy.* 86 (2009) 2283–2297.
- [9] G. Qi, R. Yang, F. Rinaldi, Selective catalytic reduction of nitric oxide with hydrogen over Pd-based catalysts, *J. Catal.* 237 (2006) 381–392.
- [10] P. Granger, V.I. Parvulescu, Catalytic NO_x abatement systems for mobile sources: from three-way to lean burn after-treatment technologies., *Chem. Rev.* 111 (2011) 3155–207.
- [15] P. Forzatti, Present status and perspectives in de- NO_x SCR catalysis, *Appl. Catal. A Gen.* 222 (2001) 221–236.
- [16] J.N. Armor, Catalytic removal of nitrogen oxides: where are the opportunities?, *Catal. Today.* 26 (1995) 99–105.
- [17] M. Fu, C. Li, P. Lu, L. Qu, M. Zhang, Y. Zhou, et al., A review on selective catalytic reduction of NO_x by supported catalysts at 100–300°C - catalysts, mechanism, kinetics, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 14–25.
- [18] P.K. Hopke, Contemporary threats and air pollution, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 87–93.
- [28] S. Bhattacharyya, R.K. Das, Catalytic control of automotive NO_x : A review, *Int J Energy Res.* 23 (1999) 351–369.
- [44] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review, *Appl. Catal. B Environ.* 18 (1998) 1–36.
- [45] H. Hamada, M. Haneda, A review of selective catalytic reduction of nitrogen oxides with hydrogen and carbon monoxide, *Appl. Catal. A Gen.* 421-422 (2012) 1–13.
- [46] R. Burch, Low NO_x options in catalytic combustion and emission control, *Catal Today.* 35 (1997) 27–36.
- [57] R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 39 (2002) 283–303.
- [58] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catal. Today.* 139 (2009) 244–260.
- [59] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, Low-temperature H_2 -SCR of NO on a novel Pt/MgO-CeO₂ catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 72 (2007) 240–252.
- [60] S. Sharma, S.K. Ghoshal, Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 1151–1158.
- [61] M. Mihet, M.D. Lazar, Effect of Pd and Rh promotion on Ni/Al₂O₃ for NO reduction by hydrogen for stationary applications, *Chem. Eng. J.* 251 (2014) 310–318.
- [63] Y. Renème, F. Dhainaut, P. Granger, Kinetics of the $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ reactions on natural gas vehicle catalysts-Influence of Rh addition to Pd, *Appl. Catal. B Environ.* 111-112 (2012) 424–432.
- [64] R. Burch, M.D. Coleman, An investigation of the $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ reaction on noble-metal catalysts at low temperatures under lean-burn conditions, *Appl. Catal. B Environ.* 23 (1999) 115–121.
- [65] C.N. Costa, P.G. Savva, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, Industrial H_2 -SCR of NO on a novel Pt/MgO-CeO₂ catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 75 (2007) 147–156.
- [68] P.G. Savva, A.M. Efstathiou, The influence of reaction temperature on the chemical structure and surface concentration of active NO_x in H_2 -SCR over Pt/MgO-CeO₂: SSITKA-DRIFTS and transient mass spectrometry studies, *J. Catal.* 257 (2008) 324–333.
- [69] F. Dhainaut, S. Pietrzyk, P. Granger, Kinetic investigation of the NO reduction by H_2 over noble metal based catalysts, *Catal. Today.* 119 (2007) 94–99.

- [70] F. Dhainaut, S. Pietrzyk, P. Granger, NO + H₂ reaction on Pd/Al₂O₃ under lean conditions: kinetic study, *Top. Catal.* 42-43 (2007) 135–141.
- [81] D. Fissore, O.M. Penciu, A. Barresi, SCR of NO_x in loop reactors: Asymptotic model and bifurcational analysis, *Chem. Eng. J.* 122 (2006) 175–182.
- [82] P. Marín, D. Fissore, A. Barresi, S. Ordóñez, Simulation of an industrial-scale process for the SCR of NO_x based on the loop reactor concept, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 48 (2009) 311–320.
- [83] W. Agar, D.W. Ruppel, Extended reactor concept for dynamic DeNO_x design, *Chem. Eng. Sci.* 43 (1988) 2073–2078.
- [84] E. Muñoz, P. Marín, F. V. Díez, S. Ordóñez, Selective catalytic reduction of NO in a reverse-flow reactor: Modelling and experimental validation, *Appl. Energy.* 138 (2015) 183–192.
- [85] C.C. Botar-Jid, P.S. Agachi, D. Fissore, Comparison of reverse flow and counter-current reactors in the case of selective catalytic reduction of NO_x, *Comput. Chem. Eng.* 33 (2009) 782–787.
- [88] R. Zukerman, L. Vradman, M. Herskowitz, E. Liverts, M. Liverts, A. Massner, et al., Modeling and simulation of a smart catalytic converter combining NO_x storage, ammonia production and SCR, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 419–426.
- [92] G. Schaub, D. Unruh, J. Wang, T. Turek, Kinetic analysis of selective catalytic NO_x reduction (SCR) in a catalytic filter, *Chem. Eng. Process.* 42 (2003) 365–371.
- [93] C.-T. Chen, W.-L. Tan, Mathematical modeling, optimal design and control of an SCR reactor for NO_x removal, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43 (2011) 409–419.
- [96] J. Xu, R. Clayton, V. Balakotaiah, M.P. Harold, Experimental and microkinetic modeling of steady-state NO reduction by H₂ on Pt/BaO/Al₂O₃ monolith catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 77 (2008) 395–408.
- [97] J. Xu, M.P. Harold, V. Balakotaiah, Microkinetic modeling of steady-state NO/H₂/O₂ on Pt/BaO/Al₂O₃ NO_x storage and reduction monolith catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 73–86.
- [102] M. Mihet, M.D. Lazar, V. Almasan, G. Borodi, Low temperature Hydrogen selective catalytic reduction of NO on Pd/Al₂O₃, *Rev. Roum. Chim.* 56 (2011) 659–665.
- [103] M. Mihet, M.D. Lazar, V. Almasan, V. Mirel, H₂-SCR at low temperatures on noble metal supported catalysts, *AIP Conf. Proc.* 73 (2012) 73–76.
- [104] M. Mihet, M.D. Lazar, G. Borodi, V. Almasan, Effect of Pt promotion on Ni/Al₂O₃ for the selective catalytic reduction of NO with hydrogen, *AIP Conf. Proc.* 126 (2013) 126–132.
- [109] G.F. Froment, K.B. Bischoff, J. De Wilde, *Chemical Reactor Analysis and Design*, third ed., John Wiley & Sons Inc., New-York, 2011.
- [122] R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 39 (2002) 283–303.
- [127] M. Mihet, M. Lazar, V. Almasan, Mobility of hydrogen species on Ni supported catalysts, *J. Phys. Conf. Ser.* 182 (2009) 012051.
- [130] P. Granger, J.P. Dacquin, F. Dhainaut, C. Dujardin, The formation of N₂O during NO_x conversion: Fundamental approach and practical developments, in: P. Granger, V.I. Parvulescu (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 171, 2007, pp. 291–324.
- [131] M. Gajdoš, J. Hafner, A. Eichler, Ab initio density-functional study of NO on close-packed transition and noble metal surfaces: I. Molecular adsorption, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 13–40.
- [132] J. Pérez-Ramirez, R.J. Berger, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, The six-flow reactor technology A review on fast catalyst screening and kinetic studies, *Catal Today.* 60 (2000) 93–109.
- [161] F.C. Meunier, J. Scalbert, F. Thibault-Starzyk, Unraveling the mechanism of chemical reactions through thermodynamic analyses: A short review, *Appl. Catal. A Gen.* (2014) 1–8.
- [163] F. Dhainaut, S. Pietrzyk, P. Granger, Kinetics of the NO+H₂ reaction over supported noble metal based catalysts: Support effect on their adsorption properties, *Appl. Catal. B Environ.* 70 (2007) 100–110.
- [164] A. Kumar, X. Zheng, M.P. Harold, V. Balakotaiah, Microkinetic modeling of the NO+H₂ system on Pt/Al₂O₃ catalyst using temporal analysis of products, *J. Catal.* 279 (2011) 12–26.
- [165] R.J. Berger, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, G.B. Marin, J. De Wilde, M. Olea, et al., Dynamic methods for catalytic kinetics, *Appl. Catal. A Gen.* 342 (2008) 3–28.
- [168] *Comsol Multiphysics User's Guide*, Version 4., COMSOL AB, 2010.