

**UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI CLUJ-NAPOCA**

**FACULTATEA DE CHIMIE ȘI  
INGINERIE CHIMICĂ**

**Școala Doctorală de Chimie**

**Conversia acidului sulfuric la dioxid de sulf  
Rezumatul tezei de doctorat**

**Doctorand: Ing. Mureșan Ancuța-Carmen (căsătorită Balla)**

**Conducător de doctorat: CSI Dr. Axente Damian**

**Cluj-Napoca**

**2015**

## CUPRINS

Introducere.....	4
Capitolul 1. Conversia termo-catalitică a acidului sulfuric la dioxid de sulf. Studiu de literatură.....	7
1.1. Descrierea procesului de conversie termo-catalitică a acidului sulfuric.....	8
1.2. Parametri care influențează reducerea SO <sub>3</sub> la SO <sub>2</sub> .....	10
1.2.1. Catalizatorii.....	10
1.2.2. Temperatura și presiunea.....	19
1.2.3. Viteza spațială.....	20
1.2.4. Caracteristici geometrice.....	21
1.3. Cinetica și termodinamica reacției de reducere a SO <sub>3</sub> la SO <sub>2</sub> .....	23
1.4. Reactoare pentru reducerea SO <sub>3</sub> la SO <sub>2</sub> .....	26
Capitolul 2. Contribuții personale.....	29
2.1. Aspecte privind metoda de lucru.....	30
2.1.1. Materiale. Catalizatori.....	30
2.1.2. Descrierea modului de lucru.....	32
2.1.2.1. Instalația de laborator.....	32
2.1.2.2. Activarea catalizatorilor.....	34
2.2. Activitatea catalizatorilor. Influența diferiților parametri experimentali asupra conversiei acidului sulfuric la dioxid de sulf.....	34
2.2.1. Activitatea catalitică a Pd 5 % /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	35
2.2.2. Activitatea catalitică a Pd 0,5 % /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
2.2.3. Activitatea catalitică a Pt 0,1 % /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	40
2.2.4. Activitatea catalitică a Pt 2 % / TiO <sub>2</sub> .....	41
2.2.5. Activitatea catalitică a α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Alfa Aesar).....	42
2.2.6. Activitatea catalitică a trioxidului de fier.....	44
2.2.7. Activitatea catalizatorilor preparați: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3 % / SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 % / SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10 % / SiO <sub>2</sub> .....	50
2.3. Analiza catalizatorilor.....	51
2.3.1. BET.....	52
2.3.2. Difrakția de raze X.....	56
2.4. Aspecte privind termodinamica și cinetica reacției de reducere a trioxidului de sulf la dioxid de sulf.....	61
2.4.1. Studiul termodinamic al reacției de reducere a SO <sub>3</sub> la SO <sub>2</sub> .....	62
2.4.2. Calculul conversiei la echilibru.....	63
2.4.3. Studiul cinetic al reacției de reducere a SO <sub>3</sub> la SO <sub>2</sub> .....	65
2.5. Dimensionarea reactorului pentru reducerea trioxidului de sulf la dioxid de sulf.....	76
2.6. Reciclarea dioxidului de sulf în instalația de separare a izotopului <sup>15</sup> N.....	82
Concluzii și observații finale.....	88
Bibliografie.....	92

**Cuvinte cheie:** conversie acid sulfuric, dioxid de sulf, reducere, catalizator, termodinamică, cinetică, parametri de activare, dimensionare reactor

## INTRODUCERE

Acidul sulfuric este un subprodus des întâlnit în industria chimică, devenind un potențial deșeu chimic dacă nu este reciclat. Un proces chimic particular, în care se obține  $H_2SO_4$  ca subprodus, este separarea izotopului  $^{15}N$  prin schimb izotopic în sistemul  $(NO, NO_2)_{(g)} - HNO_{3(s)}$ . Pentru acest proces este importantă conversia  $H_2SO_4$  la  $SO_2$ , deoarece reducerea acidului azotic la oxizi de azot are loc prin reacție cu dioxid de sulf [1]. Astfel reciclarea  $SO_2$  în instalația de separare izotopică duce la reducerea costurilor de producere a izotopului  $^{15}N$ . Conversia acidului sulfuric la dioxid de sulf se poate realiza prin diferite metode: termo-catalitic, termo-electrolitic, sau cu un agent reducător, dar în cadrul acestei lucrări de doctorat se va studia prima metodă.

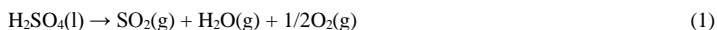
*Obiectivul general* al tezei de doctorat este *studiul conversiei termo-catalitice a  $H_2SO_4$  la  $SO_2$  în vederea reciclării acestuia în instalația de separare a  $^{15}N$  prin schimb izotopic în sistemul  $(NO, NO_2)_{(g)} - HNO_{3(s)}$ .*

Această lucrare de doctorat are două capitole. Primul capitol este un studiu de literatură, care prezintă rezultatele obținute până acum în ceea ce privește conversia termo-catalitică a acidului sulfuric la dioxid de sulf. Capitolul 2 prezintă rezultatele cercetărilor proprii în acest domeniu. Lucrarea se încheie cu concluziile desprinse din cercetările efectuate și cu prezentarea surselor bibliografice folosite în text.

## CAPITOLUL I

### Conversia termo-catalitică a acidului sulfuric la dioxid de sulf. Studiu de literatură

Conversia  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la  $\text{SO}_2$  poate fi caracterizat prin următoarea reacție chimică:



dar, din punct de vedere calitativ, este un proces ce decurge în două etape consecutive. În prima etapă are loc descompunerea (disocierea) termică necatalizată a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la  $\text{SO}_3$  și vapori de apă la temperaturi cuprinse între 350 și 400°C [8]:



În a doua etapă are loc reducerea  $\text{SO}_3$  la  $\text{SO}_2$  și  $\text{O}_2$ , la temperaturi peste 750°C [10], în prezența unui catalizator:



Reacția de descompunere a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  în  $\text{SO}_3$  și  $\text{H}_2\text{O}$  vapori, (2), decurge cu viteză mult mai mare decât reacția de reducere a  $\text{SO}_3$  la  $\text{SO}_2$  și  $\text{O}_2$ , (3). Se consideră că peste 700°C, disocierea acidului este completă [30], iar în zona de reducere, intră un amestec echimolar de  $\text{SO}_3$  și vapori de apă [33]. Astfel, viteza globală a procesului (1) este determinată de viteza reacției de reducere a  $\text{SO}_3$  la  $\text{SO}_2$ , (3) [34]. Având în vedere că etapa determinantă de viteză a procesului de conversie a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  este reacția de reducere a  $\text{SO}_3$  la  $\text{SO}_2$ , aceasta trebuie să decurgă cu o viteză cât mai mare și cu un randament ridicat, rolul major avându-l catalizatorul. Acesta trebuie să îndeplinească două condiții esențiale [11]: *activitate suficientă pentru a cataliza reducerea  $\text{SO}_3$  la  $\text{SO}_2$  și capacitatea de a menține conversia pe o perioadă lungă de timp, asigurată numai în cazul unei structuri stabile a catalizatorului.*

Cercetările privind identificarea catalizatorului care să îndeplinească cele două condiții majore au început încă din anii '70 continuând și în prezent, fiind testați atât catalizatori comerciali, cât și catalizatori nou sintetizați. Sunt investigate materiale precum: oxizi metalici, de exemplu:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [10], metal pe suport, de exemplu:  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [35], oxizi metalici pe suport, de exemplu:  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  [52], oxizi metalici micști, de exemplu:  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  [61].

Temperatura este un alt factor important deoarece are o influență majoră asupra cineticii reacției de reducere a  $\text{SO}_3$  la  $\text{SO}_2$  [66]. Atât viteza reacției cât și echilibrul termodinamic sunt influențate de temperatură [55]. Reducerea  $\text{SO}_3$  la  $\text{SO}_2$  este influențată și de presiune – conversii mari se obțin la valori mici ale presiunii [71]. Conversii mari ale  $\text{SO}_3$  la  $\text{SO}_2$  se obțin la presiuni mici și temperaturi mari [72].

În procesul de conversie a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la  $\text{SO}_2$ , viteza spațială este un parametru important, care influențează gradul de conversie a  $\text{SO}_3$  la  $\text{SO}_2$  și intervine în calculele pentru dimensionarea reactorului. În general sunt utilizate trei tipuri de viteze spațiale: LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) [11]; GHSV (Gas Hourly Space Velocity) [43]; WHSV (Weight Hourly Space Velocity) [32]. În majoritatea studiilor privind influența vitezei spațiale asupra conversiei  $\text{SO}_3$  la  $\text{SO}_2$ , aceasta se exprimă ca WHSV,

definită ca raportul dintre debitul masic de soluție de acid sulfuric alimentat în reactor (exprimat în g/h) și masa catalizatorului introdus în reactor (exprimat în g).

Descompunerea (disocierea) termică a  $H_2SO_4$  în  $SO_3$  și vapori de apă (2) este un proces endoterm, cu  $\Delta H_{298}^0 = 97,54 \text{ kJ/mol}$  [80]. Constanta de echilibru a acestei reacții poate fi calculată din datele termodinamice ale componentilor puri, de exemplu la  $37^\circ\text{C}$ ,  $K_p = 2,9 \cdot 10^{-9}$  [81]. La  $400^\circ\text{C}$ , constanta de echilibru este mai mare de 1 și crește rapid [66].

Reducerea  $SO_3$  la  $SO_2$  și  $O_2$  (3) este tot un proces endoterm, cu  $\Delta H_{298}^0 = 98,92 \text{ kJ/mol}$  [80] care, deși are loc la temperaturi ridicate, decurge cu viteză foarte mică, de aceea pentru mărirea vitezei de reacție se utilizează un catalizator [50]. Constanta de echilibru pentru această reacție devine mai mare de 1 la temperaturi peste  $777^\circ\text{C}$  [66].

Studierea procesului de reducere a  $SO_3$  la  $SO_2$  s-a abordat în general la nivel de laborator, caz în care reacția se desfășoară într-un reactor tubular realizat din cuarț, încălzit cu ajutorul unui cuptor electric. În vederea trecerii la scară industrială, se studiază modelarea și proiectarea altor tipuri de reactoare, care trebuie să fie realizate din materiale rezistente atât la temperaturi ridicate cât și la mediul corosiv dat de amestecul de reacție:  $SO_3$  nereacționat,  $SO_2$ , vapori de apă. Materialele cele mai mult studiate sunt: *aliaje speciale* cum ar fi Hastelloy C-276 [28], Incolloy 800H [93]; *materiale ceramice* precum SiC, SiSiC,  $Si_3N_4$  [95]; diferite materiale ceramice depuse pe un aliaj special, de exemplu: SiC/Hastelloy X [98], SiC/Inconel 800H, SiC/Inconel 690 [97].

Studiul de literatură a procesului de conversie a  $H_2SO_4$  la  $SO_2$  arată că este un subiect de actualitate, intens cercetat pentru a putea fi aplicat în ciclurile cu S-I de producere a hidrogenului.

Pentru noi, cercetarea acestui proces este importantă, deoarece aplicat pentru reciclarea  $SO_2$  în instalația de separare a  $^{15}\text{N}$  ar duce la o reducere a costurilor de producție, mai mult de atât ar reprezenta o noutate în ceea ce privește producerea acestui izotop.

## CAPITOLUL II

### Contribuții personale

#### 2.1. Aspecte privind metoda de lucru

##### 2.1.1. Materiale. Catalizatori

În vederea conversiei  $H_2SO_4$  la  $SO_2$  am testat catalizatorii comerciali: Pd 5 % /  $Al_2O_3$  (catalizator industrial produs în Rusia), Pd 0,5 % /  $Al_2O_3$  (Sigma – Aldrich), Pt 0,1 % /  $Al_2O_3$  (Alfa Aesar), Pt 2 % /  $TiO_2$  (Johnson Mathey),  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  (Alfa Aesar) și trioxid de fier. În cadrul acestei lucrări de doctorat am încercat și prepararea unui catalizator prin metoda impregnării umede și anume trioxid de fier impregnat pe silicagel:  $Fe_2O_3$  3 % /  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  5 % /  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  10% /  $SiO_2$ .

##### 2.1.2. Descrierea modului de lucru

Conversia  $H_2SO_4$  la  $SO_2$  s-a testat în instalația de laborator prezentată schematic în Figura 14. Utilizând o pompă peristaltică,  $H_2SO_4$  conc. se alimentează dintr-o măsură gradată, în reactorul tubular de cuarț, plasat într-un cuptor electric. Odată ajuns în zona cu temperatură ridicată,  $H_2SO_4$  se descompune în trioxid de sulf și vapori de apă, aceștia trec peste patul de catalizator, unde  $SO_3$  este redus la  $SO_2$ . Catalizatorul este fixat în reactor între două paturi de granule de cuarț imobilizate cu vată de cuarț. Amestecul gazos ( $SO_2$ ,  $O_2$ ,  $SO_3$  nereacționat, vapori de apă, He), care părăsește reactorul, trece printr-un refrigerent de sticlă răcit cu apă, unde  $SO_3$  nereacționat se recombina cu apa formând  $H_2SO_4$  diluat, care se colectează într-o trapă, iar amestecul  $SO_2$  și  $O_2$  se barbotează în soluție de NaOH 0,1N pentru absorbția  $SO_2$  și determinarea cantității formate în reacție.  $H_2SO_4$  colectat se dozează prin titrare cu NaOH 0,1N.

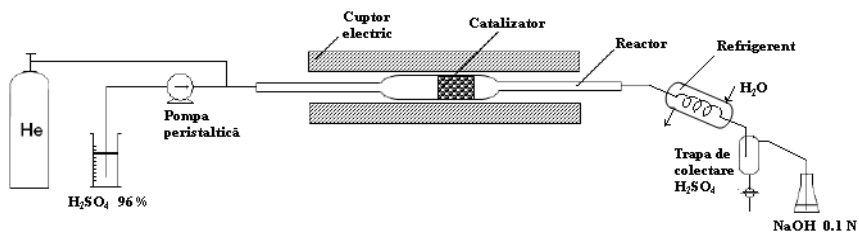


Figura 14. Instalația experimentală

Catalizatorul este poziționat în mijlocul reactorului între două paturi de granule de cuarț. Având în vedere că nu folosim un alt reactor pentru descompunerea  $H_2SO_4$  lichid în  $SO_3$  și vapori de apă, un alt rol foarte important al granulelor de cuarț din fața catalizatorului, este acela că reprezintă secțiunea de descompunere a  $H_2SO_4$  alimentat în reactor, asigurându-se o evaporare omogenă și astfel o circulație uniformă a amestecului gazos prin patul de catalizator.

## 2.2. Activitatea catalizatorilor. Influența diferiților parametri experimentali asupra conversiei acidului sulfuric la dioxid de sulf

Activitatea catalizatorilor este exprimată prin gradul de conversie a  $H_2SO_4$  la  $SO_2$  determinat cu următoarea ecuație:

$$x = \frac{F_{SO_2}}{F_{H_2SO_4}^0} \cdot 100 \quad (12)$$

unde:  $x$  este gradul de conversie a  $H_2SO_4$  la  $SO_2$  (%), în continuare „conversie”;  $F_{SO_2}$  este debitului molar de  $SO_2$  (mol/h);  $F_{H_2SO_4}^0$  este debitul molar de  $H_2SO_4$  concentrat pur alimentat în reactor (mol/h).

Debitul molar de  $SO_2$  format în reacție, s-a determinat din cantitatea de  $SO_2$  absorbită într-un volum cunoscut de soluție de NaOH 0,1 N, într-un anumit interval de timp, în care se pun câteva picături de fenolftaleină, soluția colorându-se în roz; de asemenea, în soluția de NaOH 0,1 N s-au pus și câteva picături de  $H_2O_2$  30 %. Gazele care ies din instalația de conversie se barbotează în această soluție și se cronometrează timpul în care are loc virajul de culoare, de la roz la incolor. Astfel debitul molar de  $SO_2$  poate fi calculat cu următoarea relație:

$$F_{SO_2} = \frac{N_{NaOH} \cdot 3600}{t_{viraj}} \quad (13)$$

în care:  $N_{NaOH}$  este numărul de moli de NaOH corespunzător volumului de 25 ml (moli);  $t_{viraj}$  este timpul de viraj al soluției de NaOH de la roz la incolor (s).

### 2.2.1. Activitatea catalitică a Pd 5 % / $Al_2O_3$

*Influența vitezei spațiale orare de lichid (WHSV) asupra conversiei acidului sulfuric la dioxid de sulf.* Catalizatorul Pd 5 % /  $Al_2O_3$ , granule 0,4 ÷ 0,8 mm, a fost testat în procesul de conversie a  $H_2SO_4$  la  $SO_2$ , utilizând trei debite diferite de  $H_2SO_4$  96 %, la temperatura de 850°C și presiune atmosferică și s-a păstrat constantă cantitatea de catalizator introdusă în reactor: 1 g. Se observă o scădere a conversiei cu creșterea WHSV, respectiv a debitului de alimentare cu  $H_2SO_4$ , deoarece crește viteza de deplasare a amestecului gazos prin patul catalitic, astfel timpul de contact gaz – catalizator scade.

*Influența temperaturii asupra conversiei.* Temperatura are influență majoră asupra gradului de conversie a  $H_2SO_4$  la  $SO_2$ , aceasta crescând odată cu mărirea temperaturii la care are loc reacția.

**Tabelul 5.** Conversia  $H_2SO_4$  la  $SO_2$  în funcție de temperatură în prezența Pd 5 % /  $Al_2O_3$

Debit $H_2SO_4$ (ml/h) Conversia (%)	Temperatura (°C)					
	750	800	825	850	875	900
9	-	72,00 ± 6,6	-	79,37 ± 1,8	-	81,08 ± 6
28	31,27 ± 3,2	51,34 ± 1,0	57,63 ± 1,0	63,93 ± 1,7	68,25 ± 2,3	72,78 ± 1,7

*Menținerea activității catalitice în timp.* Rezultatele bune obținute din determinările inițiale de activitate ale acestui catalizator ne-au motivat să-i determinăm capacitatea de a-și menține activitatea catalitică în timp în mediul de reacție. La un debit de alimentare cu  $H_2SO_4$  conc. de 9 ml/h, catalizatorul

menține o conversie aprox. constantă (68,91 %) timp de 15 ore, apoi conversia scade treptat, ajungând la 57,64 % după 20 ore (Figura 16). La un debit de alimentare cu  $H_2SO_4$  conc. de 18 ml/h, conversia are o scădere accentuată într-un interval de 10 ore, astfel, în primele 5 ore, s-a obținut o conversie medie de 63,52 %, apoi aceasta scade brusc, ajungând până la o valoare de 26,96 % (Figura 16).

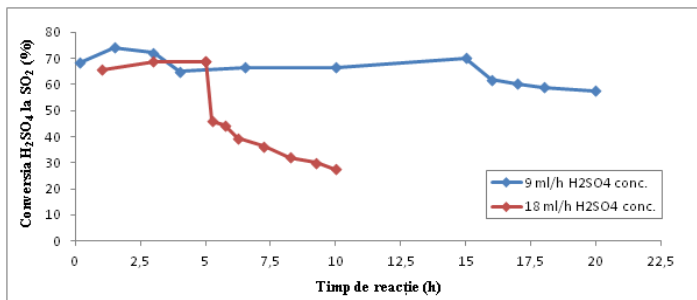


Figura 16. Variația conversiei  $H_2SO_4$  în timp în prezența Pd 5 % /  $Al_2O_3$

Aceste rezultate nu sunt foarte promițătoare în vederea utilizării acestui catalizator într-o instalație pilot pentru conversia  $H_2SO_4$  la  $SO_2$ , având în vedere că pentru o astfel de aplicație este nevoie de un catalizator cât mai eficient, rezistent în mediul de reacție foarte coroziv pentru o perioadă cât mai mare de timp, care poate realiza o conversie cât mai mare la o singură trecere a reactantului prin patul catalitic. În plus trebuie menționat că acest catalizator este costisitor fiind vorba de un metal nobil (Pd) pe suport.

### 2.2.2. Activitatea catalitică a Pd 0,5 % / $Al_2O_3$

Utilizând un debit de alimentare cu  $H_2SO_4$  conc. de 9 ml/h am testat activitatea acestui catalizator pentru trei temperaturi de reacție: 800°C, 850°C și 900°C, obținându-se următoarele conversii:  $61,35 \pm 4,5 \%$ ,  $64,1 \pm 1,6 \%$ , respectiv  $81,14 \pm 3,5 \%$ .

Am ales catalizatorii de Pd pe suport de alumină deoarece în literatură nu am găsit prea multe date despre activitatea catalitică, cu excepția a două surse bibliografice [6, 88]. Ginosar și colaboratorii [6] sugerează că un astfel de catalizator de paladiu depus pe alumină ar fi stabil, mai ales în cazul în care se lucrează la temperaturi ridicate, dar desigur sunt necesare investigații pentru a confirma acest lucru. Petropavlovskii și colaboratorii [88] prezintă un studiu cinetic, în prezența unui catalizator de Pd/ $Al_2O_3$ , cu dimensiuni ale granulelor între 0,25 și 0,4 mm, dar nu specifică cantitatea de metal depus pe suport. Mai mult de atât, acest studiu s-a efectuat într-un domeniu de presiune foarte ridicat, de la 0,1 MPa până la 3 MPa, obținând conversii sub 20 %, ceea ce este normal, deoarece operarea la presiuni ridicate duce la conversii mici.

### 2.2.3. Activitatea catalitică a Pt 0,1 % / $Al_2O_3$

Catalizatorul Pt 0,1 % /  $Al_2O_3$  s-a utilizat în câteva experimente pentru a determina efectul WHSV, respectiv a debitului de alimentare cu  $H_2SO_4$  conc. asupra conversiei la  $SO_2$ . Rezultatele sunt prezentate



în Tabelul 6.

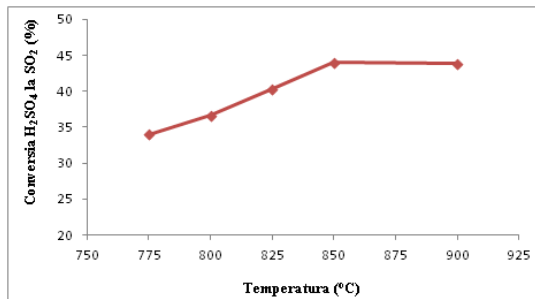
**Tabelul 6.** Conversia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la SO<sub>2</sub> în funcție de WHSV în prezența Pt 0,1 % / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

WHSV (h <sup>-1</sup> )	Debit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96 % (ml/h)	Conversia (%)
15,9	9	66,25 ± 1,6
30,0	17	62,67 ± 2,0
58,3	33	55,78 ± 1,9

Catalizatorul de platină depus pe alumină, cu diferite procente masice de Pt, este indicat [6] ca fiind un catalizator promițător și în multe studii care analizează diferiți catalizatori eficienți pentru această reacție este dat ca referință. Comparativ cu datele de literatură, conversiile obținute de noi utilizând acest catalizator sunt mai mari. Ginosar și colaboratorii [6] au testat acest catalizator la un debit de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 52 g/h, ceea ce înseamnă aprox. 28 ml/h, la 850°C, obținând o conversie de cca. 50 %. De asemenea, autorii [6] arată că acest catalizator își reduce activitatea catalitică în timp, datorită oxidării platinei de către oxigenul produs în reacție.

#### 2.2.4. Activitatea catalitică a Pt 2 % / TiO<sub>2</sub>

Catalizatorul Pt 2 % / TiO<sub>2</sub> a fost testat în procesul de conversie a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la SO<sub>2</sub>, la diferite temperaturi. Valorile conversiilor obținute pentru fiecare temperatură de lucru sunt prezentate în Figura 19 și vor fi utilizate pentru studiul cinetic al reacției de reducere a SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub>.



**Figura 19.** Conversia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la SO<sub>2</sub> în funcție de temperatură în prezența catalizatorului Pt 2 % / TiO<sub>2</sub>

Un astfel de catalizator, dar cu un conținut de Pt de 1 %, a fost testat de Petkovic și colaboratorii [23], la 850°C și presiune atmosferică, pentru un debit de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. de 49,5 g/h. Catalizatorul a fost testat într-un interval de 548 h în mediul de reacție, conversia inițială fiind de 65 % și scade treptat ajungând la cca. 35 % la final, datorită sinterizării și oxidării platinei, o parte din ea pierzându-se prin volatilizare [23].

#### 2.2.5. Activitatea catalitică a α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar)

În primele 5 ore de reacție, conversia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la SO<sub>2</sub> a fost de cca. 62 %, comparabilă cu cea obținută în cazul utilizării Pd 0,5 % / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (64,1 %) și a Pt 0,1 % / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (66,25 %) [115, 117], dar

după aprox. 60 de ore, conversia a scăzut cu cca. 10 %.

Într-un alt experiment, 0,5 g  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar) pulbere a fost amestecat cu granule de cuarț (0,1 ÷ 0,3 mm) determinându-se o conversie medie a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la SO<sub>2</sub> de cca. 57 %, pe un interval de timp de aproape 100 h, dar apare o cădere de presiune în reactor și experimentul a fost oprit.

### 2.2.6. Activitatea catalitică a trioxidului de fier

Pentru determinarea conversiei, în reactor s-au introdus 0,5 g catalizator amestecat cu 1,5 g cuarț granule (0,1÷0,3 mm), care formează un pat catalitic cu lungimea de 2 cm. Debitul de alimentare cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. a fost 9 ml/h, iar temperatura de lucru 850°C, obținându-se o conversie medie de cca. 54 %. Deși pulberea de trioxid de fier a fost amestecată cu granule de cuarț, apare o cădere de presiune în reactor, de aceea, pentru a depăși acest inconvenient în testele ulterioare, acest catalizator a fost utilizat sub formă de granule de 1÷3 mm.

#### *Teste de lungă durată*

Rezultatele satisfăcătoare obținute în experimentul de 200 h arată că acest catalizator este rezistent în mediul coroziv al procesului de conversie a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la SO<sub>2</sub>, ceea ce ne-au determinat să-l testăm pe o perioadă cât mai mare de timp. Mai mult de atât, în literatură lipsesc datele privind performanța acestui catalizator pe o perioadă mai mare de 120 h [12] în mediul de reacție.

Având în vedere că într-un experiment de lungă durată instalația rămânea nesupravegheată, era necesară înlocuirea reactorului din cuarț cu unul metalic. Am ales ca material pentru reactor Incolloy 800, deoarece este utilizat în industria chimică pentru construirea de reactoare, schimbătoare de căldură, etc. Deoarece la conversia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la SO<sub>2</sub> în reactor se formează un amestec foarte coroziv (SO<sub>3</sub> nereacționat, vapori de apă, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), și se lucrează la temperaturi ridicate (800-900°C), materialul ales trebuia testat din punct de vedere al rezistenței chimice și termice în mediul de reacție. Teste efectuate au arătat că acest material se corodează în mediul extrem de coroziv al reacției. Totuși pentru a se putea efectua teste de lungă durată, trebuia realizat un reactor rezistent din punct de vedere mecanic și chimic.

Astfel soluția propusă și testată a fost introducerea unui tub de cuarț în tubul de Incolloy 800. Tubul de cuarț a fost fixat în cel metalic cu ajutorul a două piese realizate din teflon, configurația acestui reactor se poate vedea în Figura 25.



**Figura 25.** Reactorul pentru conversia acidului sulfuric la dioxid de sulf

Variația conversiei în 1100 de ore este prezentată în Figura 26. În primele 400 de ore când temperatura s-a fixat la 850°C, s-a obținut o conversie medie de cca. 51 %. Apoi am ridicat temperatura la 900°C, observându-se o creștere substanțială a conversiei la cca. 78 %, care s-a menținut aproape 27 de ore, apoi conversia a scăzut cu 10 %, menținându-se la o valoare de cca. 67 % aproape 173 h. După aproximativ 600 de ore, experimentul a fost întrerupt pentru cca. 1 lună, la reluarea experimentului observându-se iar o ușoară creștere a conversiei la aprox. 72%, probabil datorită acestei pauze în funcționare. După repornire, catalizatorul a mai fost testat încă 500 de ore, obținându-se o conversie medie de 69 %.

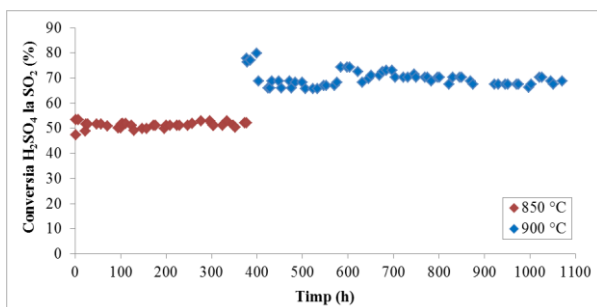


Figura 26. Experimentul de lunga durată pentru în prezența Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granule

### 2.2.7. Activitatea catalizatorilor preparați: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 % / SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 % / SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 % / SiO<sub>2</sub>

Activitatea catalizatorilor preparați a fost testată în diverse condiții de reacție: s-a păstrat constant debitul de alimentare cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. și s-a variat temperatura de lucru; s-a păstrat constantă temperatura și s-a variat debitul de alimentare cu acid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc.; s-au păstrat constante atât debitul de alimentare cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, cât și temperatura și s-a variat cantitatea de catalizator introdusă în reactor. În fiecare caz se observă o scădere semnificativă a conversiei după două ore de reacție.

## 2.3. Analiza catalizatorilor

### 2.3.1. BET

Izotermele de adsorbție-desorbție obținute pentru toți catalizatorii testați sunt izoterme de tip IV, conform clasificării IUPAC [119], cu histereză de tip H2. Conform aceleași clasificări [119], izotermele de tip IV sunt caracteristice materialelor mezoporoase, care au dimensiunile porilor cuprinse între 2 și 50 nm (sau 20 și 500 Å). După cum se poate observa din Tabelul 10, toți catalizatorii utilizați în studiul nostru se încadrează în categoria materialelor mezoporoase.

După utilizare în reacție, se poate observa că toți catalizatorii suferă modificări structurale: suprafața specifică și volumul porilor scad foarte mult, iar dimensiunea porilor crește și apare o distribuție mai puțin ordonată a acestora.

În cazul trioxidului de fier granulat nu s-a reușit determinarea ariei suprafeței specifice, aceasta fiind sub domeniul de măsură al aparatului, ceea ce sugerează că acest catalizator este un material neporos.

**Tabelul 10.** Caracteristicile suprafeței catalizatorilor comerciali

Catalizator	Aria suprafeței (m <sup>2</sup> /g)		Volumul porilor (cm <sup>3</sup> /g)		Raza porilor (Å)	
	Neutilizat	Utilizat	Neutilizat	Utilizat	Neutilizat	Utilizat
Pd 5% / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	185	82,6	0,53	0,20	80-90	140-156
Pd 0,5% / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84	52	0,20	0,10	80	117-155
Pt 0,1% / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	290	73,7	0,35	0,13	20	88
Pt 2% / TiO <sub>2</sub>	64	6,64	0,28	0,0084	80	206-226
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Alfa Aesar)	19	3,55*	0,036	0,001*	171	9-30* 50-225

\* utilizat la 750°C

### 2.3.2. Difrakția de raze X

Analiza prin difrakție de raze X arată modificări în structura cristalină a suportului în cazul catalizatorilor cu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, datorită transformării  $\gamma$  - aluminei în  $\delta$  - alumină la temperaturi apropiate de 800°C, acest comportament fiind menționat și în alte lucrări științifice [6]. Această transformare poate fi responsabilă pentru scăderea ariei suprafeței catalizatorilor pe suport de alumină după utilizare în reacție [115]. De asemenea, analiza XRD a catalizatorilor pe suport de alumină indică sulfatarea acestora.

În cazul Pt 2 % / TiO<sub>2</sub>, suportul este în faza anatas, iar după utilizare în reacție este un amestec de anatas și rutil. Această transformare de fază s-a produs în urma tratamentului termic la care a fost supus catalizatorul: activarea în curent de H<sub>2</sub> la 400°C, apoi ridicarea temperaturii la valoarea utilizată pentru reacție. De remarcă în cazul acestui catalizator este faptul că suportul nu se sulfatază.

În ceea ce privește α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar), analiza prin difrakție de raze X arată că nu apar transformări de fază, doar o creștere a dimensiunilor cristalitelor de la 444 Å, în proba de catalizator neutilizată, la 623 Å în proba utilizată în reacție [115].

Analiza prin difrakție de raze X a trioxidului de fier granule arată că acesta este sub formă de hematită (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), și, atât după calcinare la 1000°C, cât și după utilizare în reacție timp de 1100 h nu apar modificări de fază. Spectrul XRD al probei utilizate în reacție indică prezența sulfatului de fier, dar în cantitate foarte mică, comparativ cu catalizatorii pe suport de alumină. De asemenea, s-au calculat dimensiunile cristalitelor obținându-se următoarele valori: 776 Å pentru proba sub formă de pulbere, 892 Å pentru proba calcinată la 1000°C și 1024 Å pentru proba utilizată în reacție timp de 1100 h. Valorile mari ale dimensiunilor cristalitelor explică imposibilitatea măsurării ariei suprafeței specifice pentru acest catalizator, având în vedere că dimensiuni mari ale cristalitelor sunt corelate cu arii mici ale suprafeței specifice.

### 2.4. Aspecte privind termodinamica și cinetica reacției de reducere a trioxidului de sulf la dioxid de sulf

După cum am precizat, conversia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la SO<sub>2</sub> are loc în două etape, dar se consideră că

descompunerea  $H_2SO_4$  în  $SO_3$  și vapori de apă este un proces mult mai rapid decât reducerea catalitică a  $SO_3$  la  $SO_2$  și  $O_2$ , astfel cea de a doua reacție este etapa determinantă de viteză a întregului proces [33, 34]. De asemenea, se consideră că descompunerea  $H_2SO_4$  este totală la temperaturi peste  $350^\circ C$  [5], astfel încât în patul catalitic intră un amestec echimolar de  $SO_3$  și  $H_2O$  sub formă de vapori. Astfel, întreg procesul de conversie a  $H_2SO_4$  la  $SO_2$  se rezumă la reducerea  $SO_3$  la  $SO_2$ , de aceea în acest subcapitol al tezei se vor prezenta aspecte privind termodinamica și cinetica acestei reacții.

**2.4.1. Studiul termodinamic al reacției de reducere a  $SO_3$  la  $SO_2$**

Entalpia de reacție ( $\Delta H_{r,T}^0$ ), entropia de reacție ( $\Delta S_{r,T}^0$ ) și energia liberă Gibbs ( $\Delta G^0$ ) s-au calculat pornind de la datele termochimice tabelate pentru condiții standard [127], utilizând următoarele ecuații:

$$\Delta H_{r,T}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT \tag{15}$$

$$\Delta S_{r,T}^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT \tag{16}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H_{r,T}^0 - T \cdot \Delta S_{r,T}^0 \tag{17}$$

unde:  $\Delta H_{298}^0$ —căldura standard de reacție (98,3 kJ/mol), calculată din căldurile de formare standard ale  $SO_3$ ,  $SO_2$ ,  $O_2$ ;  $\Delta S_{298}^0$ —entropia standard de reacție (94,385 J/mol·K), calculată din entropiile absolute standard ale  $SO_3$ ,  $SO_2$ ,  $O_2$ ;  $\Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c}{T^2}$ —variația capacității calorice;  $T$ —temperatura de reacție (K).

Valorile mărimilor termodinamice calculate în intervalul de temperatură  $700-925^\circ C$  sunt prezentate în Tabelul 13. Acestea arată că reacția de reducere a  $SO_3$  la  $SO_2$  este favorizată de creșterea temperaturii.

**Tabelul 13.** Mărimile termodinamice ale reacției de reducere a  $SO_3$  la  $SO_2$

T (°C)	T (K)	$\Delta H_{r,T}^0$ (kJ/mol)	$\Delta S_{r,T}^0$ (J/mol·K)	$\Delta G$ (kJ/mol)
700	973	97,45	95,58	4,44
725	998	97,20	95,33	2,06
750	1023	96,95	95,08	-0,32
775	1048	96,69	94,83	-2,69
800	1073	96,41	94,57	-5,06
825	1098	96,13	94,31	-7,42
850	1123	95,84	94,05	-9,77
875	1148	95,54	93,78	-12,12
900	1173	95,23	93,51	-14,46
925	1198	94,91	93,24	-16,80

**2.4.2. Calculul conversiei la echilibru**

Constanta de echilibru (K) pentru reacția de reducere a  $SO_3$  la  $SO_2$ , s-a determinat utilizând relația:

$$-RT \cdot \ln K = \Delta G \tag{18}$$

în care:  $R = 8,314$  J/mol·K – constanta universală a gazelor;  $T$  – temperatura, K (vezi Tabel 13);  $\Delta G$  – energia liberă Gibbs, kJ/mol (vezi Tabel 13).

Constanta de echilibru a reacției de reducere a  $SO_3$  la  $SO_2$  s-a determinat cu ajutorul ecuației:

$$K_y = \frac{y_{SO_2} y_{O_2}^{1/2}}{y_{SO_3}} \quad (20)$$

în care:  $y_{SO_2} = \frac{x}{1+0,5x}$  – fracția molară a SO<sub>2</sub>

$$y_{O_2} = \frac{0,5x}{1+0,5x}$$
 – fracția molară a O<sub>2</sub>

$$y_{SO_3} = \frac{1-x}{1+0,5x}$$
 – fracția molară a SO<sub>3</sub>

Rezolvând ecuația (20), s-a determinat conversia fracțională ( $x$ ), precum și compoziția la echilibru a amestecului gazos (SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>), rezultatele fiind prezentate în Tabelul 14.

**Tabelul 14.** Mărimile de echilibru ale reacției de reducere a SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub>

T (°C)	T (K)	K	$x$	$y_{SO_3}$	$y_{SO_2}$	$y_{O_2}$
700	973	0,577135	0,6112	0,297794	0,468137	0,234069
725	998	0,78014	0,6421	0,270921	0,486053	0,243026
750	1023	1,038369	0,6705	0,24677	0,502153	0,251077
775	1048	1,36236	0,6966	0,225024	0,516651	0,258325
800	1073	1,7637	0,7208	0,205234	0,529844	0,264922
825	1098	2,254984	0,7428	0,187546	0,541636	0,270818
850	1123	2,849746	0,7645	0,170374	0,553084	0,276542
875	1148	3,562382	0,7809	0,157575	0,561617	0,280808
900	1173	4,408044	0,7973	0,144925	0,57005	0,285025
925	1198	5,402534	0,8123	0,133485	0,577677	0,288838

#### 2.4.3. Studiul cinetic al reacției de reducere a SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub>

În general studiile cinetice privind reducerea catalitică a SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub> pornesc de la premisa că această reacție este guvernată de o lege cinetică de ordin întâi [5, 83], care se desfășoară într-un reactor tubular cu pat fix de catalizator [10, 83]. Și în cadrul acestei lucrări se pleacă tot de la acest considerent, iar studiul cinetic al reacției de reducere a SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub> se bazează pe modelul propus de Giaconia și colaboratorii [10].

*Determinarea energiei de activare și a factorului pre-exponențial.* Se introduce  $k$ , exprimat prin legea lui Arrhenius, în ecuația:

$$-\ln(1 - X) = \frac{k}{WHSV} \quad (28)$$

și prin logaritizarea ambilor membri, rezultă:

$$\ln[-\ln(1 - X)] = -\ln(WHSV/A) - E_a/RT \quad (30)$$

Reprezentând grafic  $\ln[-\ln(1 - X)]$  în funcție de  $1/T$  se obține o dreaptă, din a cărei pantă se calculează energia de activare ( $E_a$ ), iar din ordonata la origine se determină factorul pre-exponențial ( $A$ ).

Cei doi parametri cinetici,  $E_a$  și  $A$ , s-au determinat pentru reacția de reducere a SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub> în prezența a patru dintre catalizatorii studiați în această lucrare, și anume: Pd 5 % / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt 2 % / TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar) sub formă de pulbere amestecată cu granule de cuarț, cât și trioxidul de fier sub formă de granule. Valorile celor doi parametri sunt:

- În cazul utilizării catalizatorului Pd 5 % / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> energia de activare este 61,6 ± 2,3 kJ/mol, iar factorul pre-exponențial: 3,6×10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup> [128, 129]. Energia de activare obținută de noi este mult mai mică decât cea raportată de Petropavlovskii și colaboratorii [88]: 154 kJ/mol, pentru catalizatorul APK-2 (paladiu depus pe alumină), pentru care nu se specifică concentrația metalului depus pe suport.

- În cazul utilizării catalizatorului Pt 2 % / TiO<sub>2</sub> E<sub>a</sub> = 44,9 ± 3,3 kJ/mol, iar A = 3,5×10<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> [128]. După cum am mai precizat, acest tip de catalizator a fost testat numai din punct de vedere al activității și stabilității în reacția de reducere a SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub> [38], în literatură nu am găsit studii cinetice ale reducerii trioxidului de sulf în prezența acestui catalizator.

- În cazul utilizării catalizatorului α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar) E<sub>a</sub> = 109,4 ± 5,1 kJ/mol, A = 3,1×10<sup>6</sup> h<sup>-1</sup> [128], iar pentru trioxidului de fier granule energia de activare este 112,1 ± 4,9 kJ/mol, iar factorul pre-exponențial: 1,91×10<sup>6</sup> h<sup>-1</sup>. Diferența dintre factorii pre-exponențiali este dată de granulația diferită, acesta fiind unul din parametri de care depinde factorul pre-exponențial [10]. O granulație mai mică a catalizatorului duce la factori pre-exponențiali mai mari, deoarece oferă o suprafață de contact reactant-catalizator mai mare [10].

*Dependența constantei de viteză de temperatură.* Constantele de viteză pentru reacția de reducere a SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub> s-au calculat din legea lui Arrhenius, în care s-au introdus valorile E<sub>a</sub> și A determinate anterior. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 15.

**Tabelul 15.** Dependența constantei de viteză de temperatură

Catalizator	Temperatura (°C)	Constanta de viteză (h <sup>-1</sup> )
Pd 5% / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	36,10
	825	42,24
	850	49,09
	875	56,67
	900	65,03
Pt 2% / TiO <sub>2</sub>	775	20,23
	800	22,81
	825	25,58
	850	28,55
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pulbere amestecat cu granule de cuarț)	750	8,04
	800	14,64
	825	19,35
	850	25,27
	875	32,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tehnic (granule 1÷3 mm)	900	41,64
	750	3,61
	775	4,94
	800	6,66
	850	11,66
	900	19,45

Determinarea parametrilor de activare:  $\Delta H^{0\ddagger}$ ,  $\Delta S^{0\ddagger}$  și  $\Delta G^{0\ddagger}$ . Pentru determinarea parametrilor de activare se utilizează forma liniară a ecuației Eyring-Polyani:

$$\ln \frac{k}{T} = \left( \ln \frac{\kappa}{h} + \frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R} \right) - \frac{\Delta H^{0\ddagger}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (34)$$

Reprezentând grafic  $\ln(k/T)$  în funcție de  $(1/T)$  se obține o dreaptă cu panta egală cu  $(-\Delta H^{0\ddagger}/R)$  din care se obține entalpia de activare, iar din ordonata la origine, egală cu  $(\ln \kappa/h + \Delta S^{0\ddagger}/R)$ , se obține entropia de activare, valorile acestora sunt prezentate în Tabelul 16.

**Tabelul 16.** Parametri de activare

Catalizator	$\Delta H^{0\ddagger}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{0\ddagger}$ (J/K·mol)	$E_a$ (kJ/mol)	A (h <sup>-1</sup> )
Pt 2 % / TiO <sub>2</sub>	35,8 ± 3,2	-128,0 ± 3,0	44,9 ± 3,3	3,5×10 <sup>3</sup>
Pd 5 % / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52,2 ± 2,4	-109,0 ± 2,1	61,6 ± 2,3	3,6×10 <sup>4</sup>
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Alfa Aesar)	100,2 ± 4,9	-71,7 ± 4,4	109,4 ± 5,1	3,1×10 <sup>6</sup>

Diferite studii cinetice pentru unele reacții chimice [131], atât omogene cât și heterogene arată că la formarea complexului activat, între energia de activare,  $E_a$ , și entropia de activare,  $\Delta S^{0\ddagger}$ , se stabilește o dependență liniară, ceea ce dovedește că ecuația cinetică, aplicată pentru a descrie procesul, este corect aleasă, iar parametri procesului au fost bine calculați. Dacă se reprezintă grafic energia de activare în funcție de entropia de activare pentru reacția de reducere a SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub> catalizată de Pt 2 % / TiO<sub>2</sub>, Pd 5 % / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar), se obține o dependență liniară între acești parametri, ceea ce dovedește că modelul ales [10] pentru a caracteriza această reacție este corect și parametri sunt bine calculați.

În ceea ce privește legătura dintre entalpia de activare și entropia de activare, Cremer [135] prezintă 3 posibilități ce pot apărea în reacțiile catalizate:

Cazul 1:  $\Delta H_1^\ddagger > \Delta H_2^\ddagger > \Delta H_3^\ddagger \dots$ ;  $\Delta S_1^\ddagger = \Delta S_2^\ddagger = \Delta S_3^\ddagger \dots$

Cazul 2:  $\Delta H_1^\ddagger > \Delta H_2^\ddagger > \Delta H_3^\ddagger \dots$ ;  $\Delta S_1^\ddagger < \Delta S_2^\ddagger < \Delta S_3^\ddagger \dots$

Cazul 3:  $\Delta H_1^\ddagger > \Delta H_2^\ddagger > \Delta H_3^\ddagger \dots$ ;  $\Delta S_1^\ddagger > \Delta S_2^\ddagger > \Delta S_3^\ddagger \dots$

După cum se poate observa din Tabelul 16, rezultatele obținute pentru reacția de reducere a SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub> se potrivesc cazului 3, și anume:  $\Delta H_{Fe_2O_3}^\ddagger > \Delta H_{Pd/Al_2O_3}^\ddagger > \Delta H_{Pt/TiO_2}^\ddagger$ , corespunzând la  $\Delta S_{Fe_2O_3}^\ddagger > \Delta S_{Pd/Al_2O_3}^\ddagger > \Delta S_{Pt/TiO_2}^\ddagger$ , astfel se poate admite că adsorbția reactantului este mai puternică pe catalizatorul cu Pt, decât pe cel cu Pd, sau decât pe trioxidul de fier. De aceea, legătura formată între complexul activat și catalizator se rupe mult mai ușor în cazul trioxidului de fier decât în cazul catalizatorilor de Pd și Pt.

### 2.5. Dimensionarea reactorului pentru reducerea trioxidului de sulf la dioxid de sulf

Metoda de calcul aleasă pentru dimensionarea reactorului de reducere a SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub> este relativ simplă și poate fi aplicată pentru orice catalizator utilizat pentru această reacție, dacă în prealabil s-a



determinat energia de activare necesară reducerii SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub>. Dacă se cunosc energia de activare și factorul pre-exponențial se calculează constanta de viteză de reacție cu ajutorul ecuației lui Arrhenius [128]. În cazul catalizatorului Pd 5 % / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sub formă de granule cu dimensiunile cuprinse între 0,4 și 0,8 mm, cu o densitate în vrac de 0,6369 g/cm<sup>3</sup>, pentru temperatura de 1123 K (850°C) constanta de viteză de reacție este 49,1 h<sup>-1</sup>. Din ecuația (28):  $-\ln(1 - X) = \frac{k}{WHSV}$  s-a determinat WHSV pentru o anumită conversie fracțională (X). Din ecuația (14), care definește viteza spațială orară de lichid:  $WHSV = \frac{\dot{m}_{H_2SO_4}^0}{W}$ , s-a determinat cantitatea de catalizator care se introduce în reactor: W = 1,029 g pentru un debit masic de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  $\dot{m}_{H_2SO_4}^0 = 49,46 \text{ g/h}$  (28 ml/h H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96 %, cu densitatea 1,84 g/cm<sup>3</sup>)

Cunoscând cantitatea de catalizator și densitatea în vrac a acestuia s-a calculat volumul patului de catalizator din reactorul: 1,61 cm<sup>3</sup>, cu ajutorul relației:

$$V_R = \frac{W_{cat}}{\rho_{cat}} \tag{35}$$

Debitul total de gaze care intră în patul catalitic este 24,22 l/h (SO<sub>3(g)</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>) + 1,8 l/h heliu = 26,02 l/h, iar viteza în stratul liber (9,2 cm/s) s-a obținut prin raportarea acestuia la aria secțiunii reactorului (0,785 cm<sup>2</sup>). Din volumul reactorului (35) și aria secțiunii s-a determinat lungimea patului catalitic, l = 2 cm, pentru catalizatorul Pd 5 % / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, în condițiile de lucru prezentate mai sus. S-a procedat la fel în cazul catalizatorilor: Pt 2 % / TiO<sub>2</sub> – granule 2÷4 mm, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar) – pulbere amestecată cu granule de cuarț, trioxid de fier – granule 1÷3 mm.

*Dependența dimensiunilor reactorului catalitic de conversia fracțională.* Variația lungimii reactorului de reducere a SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub> cu conversia fracțională în cazul în care se utilizează Pt 2 % / TiO<sub>2</sub>, este prezentată în Tabelul 18, iar pentru Pd 5 % / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar), sub formă de pulbere amestecată cu granule de cuarț [128], și trioxid de fier granule 1÷3 mm, în Tabelele 19 și 20.

Nu se poate face o comparație între catalizatorii studiați deoarece suprafața lor este diferită datorită diferenței de granulație. Cu toate acestea se poate observa că nu sunt diferențe foarte mari între volumul, respectiv dimensiunile reactorului catalitic, ceea ce favorizează trioxidul de fier granule, care este cel mai ieftin și la îndemână.

**Tabelul 18.** Variația lungimii reactorului pentru reducerea SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub> în funcție de conversia fracțională, la temperatura de 850°C, pentru Pt 2 % / TiO<sub>2</sub>

Catalizator	X	WHSV (h <sup>-1</sup> )	V <sub>R</sub> (cm <sup>3</sup> )	W <sub>cat</sub> (g)	l (cm)	d (cm)
Pt 2 % / TiO <sub>2</sub>	0,45	47,79	9,48	7,87	3,42	1,88
	0,5	41,22	11,0	9,13	3,96	1,88
	0,6	31,18	14,54	12,07	5,23	1,88
	0,7	23,73	19,10	15,85	6,87	1,88
	0,8	17,75	25,54	21,20	9,18	1,88

**Tabelul 19.** Variația lungimii reactorului pentru reducerea SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub> în funcție de conversia fracțională, la temperatura de 850°C, pentru Pd 5 % / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Catalizator	X	WHSV (h <sup>-1</sup> )	V <sub>R</sub> (cm <sup>3</sup> )	W <sub>cat</sub> (g)	l (cm)	d (cm)
Pd 5 % /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,64	48,06	12,29	7,83	4,42	1,88
	0,70	40,78	14,49	9,33	5,21	1,88
	0,75	35,42	16,67	10,62	5,99	1,88
	0,80	30,51	19,36	12,33	6,96	1,88
	0,75	18,36	18,25	20,49	3,51	2,57
	0,80	15,81	21,20	23,80	4,08	2,57

**Tabelul 20.** Variația lungimii reactorului pentru reducerea SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub> în funcție de conversia fracțională, la temperatura de 850°C, pentru Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Catalizator	X	WHSV (h <sup>-1</sup> )	V <sub>R</sub> (cm <sup>3</sup> )	W <sub>cat</sub> (g)	l (cm)	d (cm)
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Alfa Aesar) pulbere amestecată cu granule de cuarț	0,67	22,95	14,60	16,39	2,80	2,57
	0,70	21,40	15,66	17,58	3,01	2,57
	0,75	18,36	18,25	20,49	3,51	2,57
	0,80	15,81	21,20	23,80	4,08	2,57
Trioxid de fier granule 1±3 mm	0,51	16,34	16,07	23,02	3,09	2,57
	0,60	12,72	20,64	29,57	3,96	2,57
	0,70	9,68	27,13	38,85	5,21	2,57
	0,75	8,41	31,23	44,74	6,00	2,57
	0,80	7,24	36,26	51,94	6,97	2,57

Dependența lungimii reactorului catalitic de viteza în strat liber a amestecului gazos. În Tabelele 21-22 sunt prezentate rezultatele obținute păstrându-se același debit molar de intrare pentru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 4 moli/h, conversia fracțională fiind constantă, egală cu cea determinată experimental în cazul fiecărui catalizator la temperatura de 850°C și se variază viteza în strat liber [128].

Lungimea reactorului de reducere a SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub> crește liniar cu viteza în stratul liber a amestecului gazos. Se observă că nu sunt diferențe mari între lungimile reactorului pentru cei patru catalizatori, ceea ce întărește încă odată ideea că, pentru reducerea trioxidului de sulf, se poate utiliza trioxid de fier, sub formă de granule, pentru a reduce căderea de presiune pe reactor.

**Tabelul 21.** Dependența dimensiunilor reactorului de viteza în strat liber pentru catalizatorul Pt 2 % / TiO<sub>2</sub>, la 850°C

Catalizator	X	V <sub>R</sub> (cm <sup>3</sup> )	v (cm/s)	l (cm)	d (cm)
Pt 2 % / TiO <sub>2</sub>	0,45	9,48	10	3,70	1,80
			9	3,33	1,90
			8	2,96	2,02
			7	2,59	2,16
			6	2,22	2,33

**Tabelul 22.** Dependența dimensiunilor reactorului de viteză în strat liber pentru catalizatorul Pd 5 % / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la 850°C

Catalizator	X	V <sub>R</sub> (cm <sup>3</sup> )	v (cm/s)	l (cm)	d (cm)
Pd 5 % / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,64	12,29	10	4,80	1,80
			9,2	4,42	1,88
			8,0	3,84	2,02
			7,0	3,66	2,16
			6,0	2,87	2,33

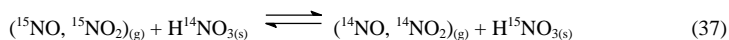
**Tabelul 23.** Dependența dimensiunilor reactorului de viteză în strat liber pentru catalizatorul Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la 850°C

Catalizator	X	V <sub>R</sub> (cm <sup>3</sup> )	v (cm/s)	l (cm)	d (cm)
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Alfa Aesar) pulbere amestecată cu granule de cuarț	0,67	14,60	10	5,70	1,80
			9	5,13	1,90
			8	4,56	2,02
			7	3,13	2,16
			6	3,42	2,33
Trioxid de fier granule 1÷3 mm	0,51	16,07	10	6,27	1,80
			9	5,65	1,90
			8	5,02	2,02
			7	4,39	2,16
			6	3,76	2,33

## 2.6. Reciclarea dioxidului de sulf în instalația de separare a izotopului <sup>15</sup>N

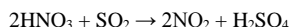
La INCDTIM Cluj-Napoca s-au abordat cercetările privind conversia acidului sulfuric la dioxid de sulf, pentru reciclarea acestuia în instalația de producere a izotopului <sup>15</sup>N.

Tehnologia de producere a izotopului <sup>15</sup>N, utilizată la INCDTIM Cluj-Napoca, se bazează pe schimbul izotopic în sistemul Nitrox: (NO, NO<sub>2</sub>)<sub>(g)</sub> – HNO<sub>3(s)</sub>, într-o coloană de separare cu umplutură, în care acidul azotic circulă în contra-curent cu oxizii de azot. Reacția de schimb izotopic care are loc în coloana de separare:



este caracterizată de un factor elementar de separare,  $\alpha = 1,055$  pentru HNO<sub>3</sub> 10 M, la temperatura de 20°C și presiune atmosferică. Izotopul <sup>15</sup>N se concentrează în faza lichidă, la baza coloanei de separare, iar izotopul <sup>14</sup>N în faza gazoasă, în vârful coloanei de separare.

Pentru conversia HNO<sub>3</sub> în oxizi de azot se folosește SO<sub>2</sub>, iar procesul are loc în refluxorul de produs, conform reacțiilor:



Acidul sulfuric, deșeu al instalației de producere a izotopului <sup>15</sup>N, este sub formă de soluție de 65-

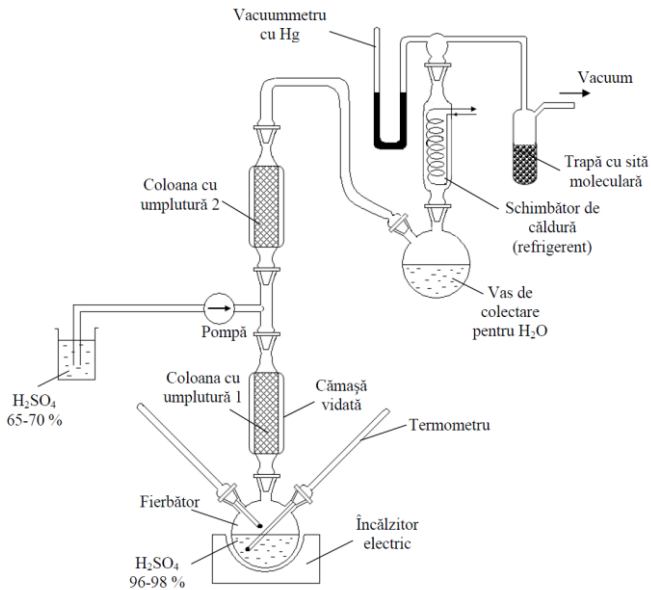
70 %, greu de transportat și valorificat, și costisitor de neutralizat. Pe de altă parte cca. 50 % din costul de producere a izotopului  $^{15}\text{N}$  se datorește alimentării cu  $\text{SO}_2$  al instalației. Reciclarea  $\text{SO}_2$  în instalația de producere a  $^{15}\text{N}$ , prin conversia  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la  $\text{SO}_2$  reprezintă una din metodele importante pentru mărirea eficienței instalației de separare izotopică.

În vederea reciclării  $\text{SO}_2$  în instalația de producere a  $^{15}\text{N}$  trebuie parcurse trei etape importante:

1. Concentrarea acidului sulfuric de la 65 – 70 % la 96 – 98 %
2. Conversia acidului sulfuric concentrat la dioxid de sulf
3. Separarea și colectarea dioxidului de sulf din amestecul gazos, care iese din instalația de conversie ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  și gaz inert – He sau Ar).

#### Concentrarea acidului sulfuric

Pentru etapa de concentrare a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  am realizat și experimentat o instalație de laborator din sticlă (Figura 42).



**Figura 42.** Instalația de laborator pentru concentrarea acidului sulfuric

Instalația are două coloane de sticlă prevăzute cu cămașă vidată, pentru a asigura izolarea termică, prima coloană are lungimea de 35 cm și diametrul interior de 25 mm, iar cea de a doua este de 30 cm lungime și același diametru interior. În cele două coloane s-a introdus umplutură de tip inele Raschig, din sticlă, cu dimensiunile 5x5 mm. Utilizând o pompă peristaltică, soluția de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  65-70 % se introduce în instalație printr-o piesă de sticlă care face legătura dintre cele două coloane. Fierbătorul

instalației, de la baza coloanei 1, constă dintr-un balon de sticlă cu fund rotund, cu 3 gâturi, cu o capacitate de 2 l, iar încălzirea lui se realizează cu ajutorul unui "cuib" electric prevăzut cu termostat. Vaporii de apă, care părăsesc coloana de separare 2, sunt introduși în vasul de colectare, constând dintr-un balon de sticlă cu 2 gâturi, cu o capacitate de 2 l și se condensează în refrigerentul de sticlă, care are o lungime de 25 cm, răcit cu apă de canal, având o temperatură de cca. 15°C. Instalația de distilare este conectată la o pompă de vid preliminar, prin intermediul unei trape cu granule de sită moleculară 5Å.

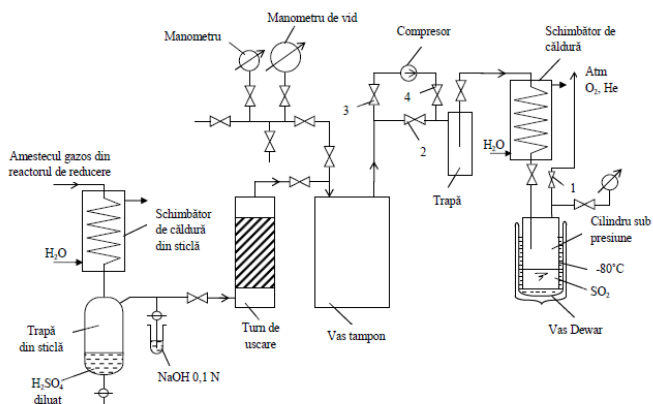
Cu ajutorul acestei instalații am efectuat câteva experimente de concentrare a  $H_2SO_4$ , cu o durată medie de 5-6 ore [136]. La începutul fiecărui experiment în fierbătorul instalației s-a introdus o cantitate cunoscută de soluție de  $H_2SO_4$   $96 \pm 0,5$  %, deoarece aceasta este concentrația la care se dorește să se aducă acidul de 65-70 %. Temperatura de fierbere a lichidului din blaz, corespunzătoare acestei concentrații, este de  $200 \pm 0,5^\circ C$ , sub vid de cca. 5 mm Hg. Dacă se depășește această temperatură crește concentrația produsului, dar o parte din  $H_2SO_4$  se descompune în  $SO_3$  și vapori de apă, ajunge anhidridă sulfurică în vapori și astfel crește aciditatea apei colectate. La o temperatură mai mică de  $200^\circ C$ , concentrația soluției de  $H_2SO_4$  din blaz scade sub 96 %. La o alimentare a instalației cu un debit de  $H_2SO_4$  65,32 % (densitate  $1,557 \text{ g/cm}^3$ ) de 53 ml/h, s-a determinat un debit de extracție de 28,9 ml/h  $H_2SO_4$  96 %, randamentul global al procesului fiind de 98 %.

Etapa de concentrare a  $H_2SO_4$  este importantă în procesul de reciclare a  $SO_2$ , deoarece crește eficiența conversiei acestuia la  $SO_2$ : cu cât  $H_2SO_4$  este mai concentrat cu atât randamentul, la o singură trecere prin reactorul de reducere, este mai ridicat.

#### *Separarea dioxidului de sulf din amestecul gazos care părăsește reactorul de reducere*

Pentru ca  $SO_2$  să poată fi reciclat în instalația de producere a izotopului  $^{15}N$ , acesta trebuie separat din amestecul gazos care părăsește reactorul de reducere. În acest sens am realizat o instalație de laborator cu care am reușit să facem această separare.

Instalația, prezentată în Figura 43 [137], constă din: două schimbătoare de căldură, unul din sticlă, 170 mm lungime și 35 mm diametrul exterior, și unul din oțel inoxidabil, cu o lungime de 250 mm și un diametru exterior de 85 mm; un turn de uscare, având înălțimea de 200 mm și diametrul exterior de 40 mm; un vas tampon cu o capacitate de 19,15 l; o trapă de 310 mm lungime și 55 mm diametru exterior; un cilindru sub presiune pentru colectarea  $SO_2$ , 250 mm lungime și 70 mm diametrul exterior; toate aceste componente ale instalației sunt din oțel inoxidabil; de asemenea instalația de separare mai este prevăzută cu diferiți robineti, manometre și un compresor. Amestecul gazos care părăsește reactorul de reducere conține:  $SO_2$ ,  $O_2$ , He,  $SO_3$  nereacționat și vapori de apă. În schimbătorul de căldură din sticlă (refrigerent), răcit cu apă, are loc condensarea  $SO_3$  și a vaporilor de apă, care sunt colectați sub formă de  $H_2SO_4$  diluat într-o trapă de sticlă. Amestecul gazos rămas:  $SO_2$ ,  $O_2$  și He este uscat în turnul de uscare, umplut cu granule de silicagel, impregnat cu  $H_2SO_4$  concentrat. Înainte ca  $SO_2$  să fie captat, instalația se spală cu amestecul gazos până la eliminarea aerului.



**Figura 43.** Instalația de laborator pentru separarea SO<sub>2</sub>

Pentru separarea SO<sub>2</sub> am încercat două metode: separare la temperatură scăzută (-80°C) și separare la presiune când s-a utilizat un compresor cu membrană, rezistent la coroziune.

Aplicând prima metodă, SO<sub>2</sub> este colectat sub formă solidă în cilindrul sub presiune la -80°C, temperatură obținută prin amestecarea alcoolului etilic cu azot lichid.

Instalația a fost testată pentru separarea SO<sub>2</sub>, utilizând în instalația de conversie un debit de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96,3% de 14 ml/h, respectiv 0,253 mol/h, temperatura de 850°C și un catalizator de trioxidului de fier. După 4 ore, în care cilindrul de captare a SO<sub>2</sub> a fost ținut constant la -80°C, s-a colectat o cantitate de 34,5 g SO<sub>2</sub> sau 8,625 g/h SO<sub>2</sub>. La o conversie medie de 52,51 % a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la SO<sub>2</sub>, separarea SO<sub>2</sub> din amestecul gazos a fost cantitativă.

Dacă separarea SO<sub>2</sub> se face la presiune cu ajutorul compresorului, pentru răcirea cilindrului în care se face captarea SO<sub>2</sub> este suficientă o temperatură de 10-15°C. În cazul utilizării acestei metode, amestecul gazos i se permite să spele întreaga instalație, pentru a elimina aerul, caz în care robinetul 1, Figura 43, este deschis spre atmosferă, iar compresorul este evitat. După etapa de spălare, robinetul 1 se închide, permițând amestecului gazos să intre în vasul tampon la o presiune de aprox. 1,5 atm. absolut, pentru a evita lichefierea SO<sub>2</sub> în instalație. Apoi se pornește compresorul, robinetul (2) se închide, iar (3) și (4) se deschid. Astfel are loc comprimarea amestecului gazos, în schimbătorul de căldură din oțel inoxidabil, cu lichefierea SO<sub>2</sub> care este colectat în cilindrul sub presiune. Compresorul se oprește doar când în vasul tampon se atinge presiunea atmosferică. O<sub>2</sub> și He din cilindrul de colectare a SO<sub>2</sub> sunt evacuați în atmosferă la o presiune ușor mai ridicată decât presiunea vaporilor de SO<sub>2</sub> la temperatura de lucru.

Separarea SO<sub>2</sub> din amestecul gazos se face cu o eficiență de peste 99 % dacă presiunea din cilindrul de colectare este de aprox. 15 atm, la temperatura apei de răcire.

## CONCLUZII ȘI OBSERVAȚII FINALE

Scopul principal al acestei lucrări a fost acela de a studia conversia termo-catalitică a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la  $\text{SO}_2$  în vederea recilării acestuia în instalația de separare a  $^{15}\text{N}$  prin schimb izotopic în sistemul  $(\text{NO}, \text{NO}_2)_{(g)}$  -  $\text{HNO}_{3(s)}$ , tehnologie utilizată la INCDTIM Cluj-Napoca pentru producerea acestui izotop.

Principalele concluzii și observații care se desprind din această lucrare sunt:

1. *S-a testat activitatea catalitică*, exprimată prin gradul de conversie a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la  $\text{SO}_2$ , pentru următorii catalizatori comerciali: Pd 5 % /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pd 0,5 % /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt 0,1 % /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt 2 % /  $\text{TiO}_2$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și s-a preparat (prin metoda impregnării umede) catalizatorul  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

Catalizatorul Pd 5 % /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , granule cu dimensiuni între 0,4 și 0,8 mm, prezintă activitate catalitică bună, dar are capacitate redusă de a menține o conversie constantă pe o perioadă cât mai lungă de timp, de exemplu, la un debit de 18 ml/h  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con., conversia scade de la cca. 63 % la 27 %, după doar 10 ore. Aceste rezultate nu sunt deloc promițătoare în vederea utilizării acestui catalizator într-o instalație pilot pentru conversia  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la  $\text{SO}_2$ . Mai mult de atât, acest catalizator este costisitor fiind vorba de un metal nobil (Pd) pe suport.

Catalizatorii Pd 0,5 % /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt 0,1 % /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ambii sub formă de granule sferice cu diametrul între 2 și 4 mm, duc la conversii de cca. 64 % pentru primul, respectiv 66 %, cel de al doilea. Aceste conversii au fost obținute în 5 ore de reacție la  $850^\circ\text{C}$  și un debit de alimentare cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. de 9 ml/h, fiind cu 15 % mai mică față de cea obținută utilizând catalizatorul Pd 5 % /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  în aceleași condiții experimentale.

S-a testat activitatea catalizatorului Pt 2 % /  $\text{TiO}_2$  la diferite temperaturi, la un debit de alimentare cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. de 28 ml/h, dar conversiile obținute sunt relativ mici și cresc foarte puțin cu creșterea temperaturii: de la 34 % la  $775^\circ\text{C}$  până la doar 44 % la  $850^\circ\text{C}$ , valoare egală cu cea de la  $900^\circ\text{C}$ .

S-a testat catalizatorul  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar) pulbere amestecată cu granule de cuarț (0,1 ÷ 0,3 mm) cca. 100 de ore, obținându-se o conversie de aprox. 57 %, dar apare cădere de presiune pe reactor.

Căderea de presiune a fost evitată atunci când trioxidul de fier s-a granulat, astfel s-a reușit testarea pentru conversia  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la  $\text{SO}_2$  peste 1000 de ore, ceea ce reprezintă o *noutate*, având în vedere că în literatură nu sunt date privind performanța acestui catalizator pe o perioadă mai mare de 120 h.

S-a testat ca material pentru reactor Incolloy 800, dar se corodează în mediul extrem de coroziv al reacției de reducere a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la  $\text{SO}_2$ , cu toate că în literatură este prezentat ca un material rezistent în mediu coroziv și temperaturi ridicate. Soluția propusă și testată a fost introducerea unui tub de cuarț în tubul de Incolloy 800, astfel fiind posibil experimentul de peste 1000 h.

Catalizatorii preparați nu au capacitatea de a menține conversia, aceasta scăzând în 2 ore la peste 50% din valoarea inițială.

2. *S-au analizat catalizatorii*, atât înainte cât și după utilizare în procesul de conversie a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la

SO<sub>2</sub>, prin metoda BET și prin difracție de raze X.

Toți catalizatorii testați sunt materiale mezoporoase, cu excepția trioxidului de fier pentru care nu s-a reușit determinarea ariei suprafeței specifice, ceea ce arată că acesta este un material neporos.

După utilizare în reacție, catalizatorii suferă modificări structurale: suprafața specifică și volumul porilor scad foarte mult, iar dimensiunea porilor crește și apare o distribuție mai puțin ordonată a acestora.

Analiza XRD arată modificări în structura cristalină a suportului atât pentru catalizatorii cu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cât și pentru cel cu TiO<sub>2</sub>, datorită transformărilor de fază: din  $\gamma$ -alumină în  $\delta$ -alumină pentru Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și din anatas în rutil pentru TiO<sub>2</sub>. Această transformare de fază duce la scăderea ariei suprafeței catalizatorilor după utilizare în reacție.

De asemenea, analiza XRD arată transformarea aluminei în sulfat de aluminiu după utilizare în reacție, ceea ce duce la scăderea conversiei în timp pentru catalizatorii pe suport de alumină.

În cazul trioxidului de fier nu apar modificări de fază, dar crește dimensiunea cristalitelor după utilizare în reacție. Analiza XRD indică formarea sulfatului de fier, dar în cantitate foarte mică și care nu influențează activitatea catalitică, având în vedere că valoarea conversiei se menține constantă peste 1000 h.

3. S-au efectuat studii privind termodinamica și cinetica reacției de reducere a SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub>, considerând că descompunerea H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> în SO<sub>3</sub> și vapori de apă este totală la temperaturi peste 350°C, astfel în patul catalitic intră un amestec echimolar de SO<sub>3</sub> și vapori de apă.

S-au calculat mărimile termodinamice ale reacției de reducere a SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub> în intervalul de temperatură 700-925°C, care arată că această reacție este favorizată de creșterea temperaturii.

Studiul cinetic al reacției de reducere a SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub> s-a făcut pe baza modelului propus de Giaconia și colaboratorii. S-au determinat parametri cinetici: energia de activare (E<sub>a</sub>) și factorul pre-exponențial (A) pentru reacția de reducere a SO<sub>3</sub> la SO<sub>2</sub> în prezența catalizatorilor: Pt 2 % / TiO<sub>2</sub> (E<sub>a</sub> = 44,9 ± 3,3 kJ/mol, A = 3,5×10<sup>3</sup>), Pd 5 % / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (E<sub>a</sub> = 61,6 ± 2,3 kJ/mol, A = 3,6×10<sup>4</sup>), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar) pulbere amestecată cu granule de cuarț (E<sub>a</sub> = 109,4 ± 5,1 kJ/mol, A = 3,1×10<sup>6</sup>) și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granule (E<sub>a</sub> = 112,1 ± 4,9 kJ/mol, A = 1,9×10<sup>6</sup>).

S-au calculat entalpia și entropia de activare pentru formarea complexului activat. Între entropia de activare și energia de activare există o dependență liniară, ceea ce dovedește că modelul ales pentru studiul cinetic este corect, iar parametri sunt corect calculați.

4. S-a prezentat o metodă simplă pentru dimensionarea reactorului catalitic pentru reducerea H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la SO<sub>2</sub> la temperatura de 850°C pornind de la energia de activare și factorul pre-exponențial determinate experimental. Astfel a fost posibilă determinarea masei catalizatorului, a volumului reactorului, respectiv a lungimii acestuia. Nu se poate face o comparație propriu zisă între catalizatorii luați în studiu: Pt 2 % / TiO<sub>2</sub>, Pd 5 % / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pulbere amestecată cu granule de cuarț și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granule, datorită structurii diferite a acestora, dar nu sunt diferențe foarte mari între volumul, respectiv



dimensiunile reactorului, de aceea *trioxidul de fier este favorizat având în vedere că este cel mai ieftin și la îndemână catalizator*. De asemenea, este de preferat ca acesta să fie sub formă de granule pentru a evita căderea de presiune pe reactor.

5. Având în vedere că pentru reciclarea  $\text{SO}_2$  în instalația de producere a  $^{15}\text{N}$  pe lângă etapa de conversie a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la  $\text{SO}_2$ , mai sunt necesare încă două etape: concentrarea  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de la 65-70 % la 96-98 %, respectiv separarea și stocarea  $\text{SO}_2$  din amestecul gazos care iese din instalația de reducere. În cadrul acestei lucrări am realizat și testat două instalații de laborator pentru efectuarea celor două etape: randamentul global al procesului de concentrare a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  prin distilare sub vid a fost de 98 %, iar separarea și colectarea  $\text{SO}_2$  din amestecul de gaze ce părăsesc reactorul de reducere a fost cantitativă.

În final subliniem cele mai importante contribuții originale ale acestei lucrări:

- metoda de conversie termo-catalitică a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la  $\text{SO}_2$  pentru reciclarea acestuia în instalația de producere a izotopului  $^{15}\text{N}$  este o noutate la nivel național;

- trioxidul de fier granule este catalizatorul indicat pentru procesul de conversie a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la  $\text{SO}_2$ , fără a fi nevoie de depunerea lui pe un suport inert, având în vedere că acesta suferă transformări structurale în mediul extrem de coroziv al acestei reacții și la temperatura la care se desfășoară reacția, ceea ce duce la scăderea performanțelor catalizatorului.

BIBLIOGRAFIE

1. D. Axente, M. Abrudean, A. Bâldea, Separarea izotopilor <sup>15</sup>N, <sup>18</sup>O, <sup>10</sup>B, <sup>13</sup>C, prin schimb isotopic, Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, **1994**.
5. H. Tagawa, T. Endo, Catalytic decomposition of sulfuric acid using metal oxides as the oxygen generating reaction in thermochemical water splitting process, *International Journal of Hydrogen Energy*, **1989**, *14*, 11-17.
6. D.M. Ginosar, L.M. Petkovic, A.W. Glenn, K.C. Burch, Stability of supported platinum sulfuric acid decomposition catalysts for use in thermochemical water splitting cycles, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**, *32*, 482-488.
8. D. Thomey, L. de Oliveira, J.-P. Säck, M. Roeb, C. Sattler, Development and test of a solar reactor for decomposition of sulphuric acid in thermochemical hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 16615-16622.
10. A. Giaconia, S. Sau, C. Felici, P. Tarquini, G. Karagiannakis, C. Pagkoura, C. Agrafiotis, A.G. Konstandopoulos, D. Thomey, L. de Oliveira, M. Roeb, C. Sattler, Hydrogen production via sulfur-based thermochemical cycles: Part 2: Performance evaluation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts for the sulfuric acid decomposition step, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, *36*, 6496-6509.
11. J.F. Pierre, R.L. Ammon, The Westinghouse sulfur cycle: SO<sub>3</sub> reduction catalyst screening test program, Hydrogen Energy Progress IV, *Proceedings of the 4th World Hydrogen Energy Conference*, California, USA, June **1982**, *2*, 703-712.
12. M. Dokiya, T. Kambyama, K. Fukuda, Y. Kotera, The study of thermochemical hydrogen preparation. III. An oxygen-evolving step through the thermal splitting of sulfuric acid, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1977**, *50*, 2657-2660.
23. V. Barbarossa, S. Brutti, M. Diamanti, S. Sau, G. De Maria, Catalytic thermal decomposition of sulphuric acid in sulphur-iodine cycle for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2006**, *31*, 883-890.
28. F. Gelbard, J.C. Andazola, G.E. Naranjo, C.E. Velasquez, A.R. Reay, High pressure sulfuric acid decomposition experiments for the sulfur-iodine thermochemical cycle, *Sandia Report SAND2005-5598*, **2005**, disponibil la: <http://prod.sandia.gov/techlib/access-control.cgi/2005/055598.pdf>.
30. K. Kondamudi, S. Upadhyayula, Kinetic studies of sulfuric acid decomposition over Al-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the sulfur-iodine cycle for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 3586-3596.
32. Y.S. Kim, H.C. NO, J.Y. Choi, H.J. Yoon, Stability and kinetics of powder-type and pellet-type iron (III) oxide catalysts for sulfuric acid decomposition in practical Iodine-Sulfur cycle, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2013**, *38*, 3537-3544.
33. C.S. Kim, S.-D. Hong, Y.-W. Kim, J.-Ho Kim, W.J. Lee, J. Chang, Thermal design of a laboratory-scale SO<sub>3</sub> decomposer for nuclear hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2008**, *33*, 3688-3699.
34. Y.H. Lee, J.I. Lee, H.C. No, A point model for the design of a sulfur trioxide decomposer for the SI cycle and comparison with a CFD model, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, *35*, 5210-5219.
35. J.H. Norman, G.E. Besenbruch, L.C. Brown, O.R. O'Keefe, C.L. Allen, Thermochemical water-splitting cycle, bench-scale investigations, and process engineering, *General Atomic Report GA-A16713*, **1982**, disponibil la: <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/5063416>.
38. L.M. Petkovic, D.M. Ginosar, H.W. Rollins, K.C. Burch, P.J. Pinhero, H.H. Farrell, Pt/TiO<sub>2</sub> (rutile) catalysts for sulfuric acid decomposition in sulfur-based thermochemical water-splitting cycles, *Applied Catalysis A: General*, **2008**, *338*, 27-36.
43. S.C. Noh, S.Y. Lee, Y.G. Shul, K.D. Jung, Sulfuric acid decomposition on the Pt/SiC catalyst for SI cycle to produce hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 4181-4188.
50. S.S. Lin, R. Flaherty, Design studies of the sulfur trioxide decomposition reactor for the sulfur cycle hydrogen production process, *Hydrogen Energy Progress IV, Proceedings of the 4th World Hydrogen Energy Conference*, California, USA, June **1982**, *2*, 599-810.
52. S. Brutti, G. De Maria, G. Cerri, A. Giovannelli, B. Brunetti, P. Cafarelli, E. Semprini, V. Barbarossa, A. Ceroli, Decomposition of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by direct solar radiation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2007**, *46*, 6393-6400.
55. A. Noglik, M. Roeb, C. Sattler, R. Pitz-Paal, Experimental study on sulfur trioxide decomposition in a volumetric solar receiver-reactor, *International Journal of Energy Research*, **2009**, *33*, 799-812.
61. P. Zhang, T. Su, Q.H. Chen, L.J. Wang, S.Z. Chen, J.M. Xu, Catalytic decomposition of sulfuric acid on composite oxides and Pt/SiC, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 760-764.
66. D. Schwartz, R. Gadiou, J.-F. Brilliac, G. Prado, G. Martinez, A kinetic study of the decomposition of spent sulfuric acids at high temperature, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2000**, *39*, 2183-2189.
71. J. Park, J.H. Cho, H. Jung, K.-D. Jung, II Moon, Exergy analysis of a simulation of the sulfuric acid decomposition process of the SI cycle for nuclear hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 54-61.
72. Y.H. Jeong, M.S. Kazimi, K.J. Hohnholt, B. Yildiz, Optimization of the hybrid sulfur cycle for hydrogen generation, *Nuclear Energy and Sustainability (NES) Program, MIT-NES-TR-004*, **2005**, disponibil la:

<http://web.mit.edu/canes/pdfs/reports/nes-004.pdf>

80. H. Cumping, A. T-Raissi, Analysis of sulfur-iodine thermochemical cycle for solar hydrogen production. Part I: decomposition of sulfuric acid, *Solar Energy*, **2005**, 78, 632-646.
81. A. Givan, L.A. Larsen, A. Loewenschuss, C.J. Nielsen, Infrared matrix isolation study of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and its complexes with H<sub>2</sub>O, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1998**, 94, 827-835.
83. S. Spewock, L.E. Brecher, F. Talko, The thermal catalytic decomposition of sulfur trioxide to sulfur dioxide and oxygen, *Proceedings of the first world hydrogen energy conference WHEC*, **1976**, Miami Beach, USA, 9A53-9A68.
88. A.F. Petropavlovskii, V.N. Kovalev, V.E. Soroko, A.V. Forsov, Kinetics of decomposition of sulfuric acid on alumina palladium catalyst, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **1989**, 10, 2183-2185.
93. G. Rodriguez, J.C. Robin, P. Billot, A. Berjon, L. Cachon, P. Carles, J. Leybros, F. le naour, F. Pra, A. Terlain, P. Tochon, Development program of a key component of the Iodine Sulfur thermochemical cycle : the SO<sub>3</sub> decomposer, 16th World Hydrogen Energy Conference, Lyon, France, June 13-16, **2006**.
95. S. Kubo, M. Futakawa, I. Ioka, K. Onuki, A. Yamaguchi, Corrosion resistance of structural materials in high temperature aqueous sulfuric acids in thermochemical water splitting iodine sulfur process, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2013**, 38, 6577-6585.
97. J.W. Park, Y. Chun, J. Chang, Effects of ion beam mixing of silicon carbide film deposited onto metallic materials for application to nuclear hydrogen production, *Journal of Nuclear Materials*, **2007**, 362, 268-273.
98. J.W. Park, H.J. Kim, Y. Kim, The fabrication of a process heat exchanger for a SO<sub>3</sub> decomposer using surface-modified Hastelloy X materials, *Nuclear Engineering and Technology*, **2008**, 40, 233-238.
115. Ancuța Balla, C. Marcu, D. Axente, G. Borodi, D. Lazăr, Catalytic reduction of sulfuric acid to sulfur dioxide, *Central European Journal of Chemistry*, **2012**, 10, 1817-1823.
127. G. Niac, V. Voiculescu, I. Bâldea, M. Preda, Formule, tabele, probleme de chimie fizică, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, **1984**.
128. Ancuța Balla, D. Axente, C. Marcu, Sizing of a catalytic reactor for sulfuric acid reduction to sulfur dioxide based on the activation parameters of SO<sub>3</sub> → SO<sub>2</sub> reaction, *Revista de Chimie București*, **2015**, 66, 556-561.
131. S. Turmanova, S. Genieva, L. Vlaev, Kinetics of nonisothermal degradation of some polymer composites: change of entropy at the formation of the activated complex from the reagents, *Journal of Thermodynamics*, vol. 2011, Article ID 605712, 10 pages, **2011**; doi:10.1155/2011/605712.
135. E. Cremer, The compensation effect in heterogeneous catalysis, *Advances in Catalysis*, **1955**, 7, 75-91.
136. D. Axente, Ancuța Balla, C. Marcu, PIR No.2 for ASGARD project, Reporting period: July 1 – December 31, **2012**
137. D. Axente, Ancuța Balla, C. Marcu, PIR No.6 for ASGARD project, Reporting period: July 1 – December 31, **2014**

**Lucrări proprii referitoare la subiectul tezei**

**(a) articole publicate**

1. **Ancuța Balla**, C. Marcu, D. Axente, G. Borodi, D. Lazăr, Catalytic reduction of sulfuric acid to sulfur dioxide, *Central European Journal of Chemistry*, **2012**, *10*, 1817-1823.
2. **Ancuța Balla**, D. Axente, C. Marcu, Sizing of a catalytic reactor for sulfuric acid reduction to sulfur dioxide based on the activation parameters of  $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2$  reaction, *Revista de Chimie București*, **2015**, *66*, 556-561.

**(b) brevet**

D. Axente, A. Balla, C. Marcu, Ș. Gergely, Metodă și instalație pentru reciclarea dioxidului de sulf și oxigenului într-o instalație pentru producerea izotopului  $^{15}\text{N}$  prin schimb izotopic ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ )<sub>(g)</sub> -  $\text{HNO}_3$ (s), *trimis spre brevetare*, Nr. Înregistrare OSIM București: A/00114/17 Februarie 2015.

**(c) lucrări prezentate în conferințe**

1. D. Axente, **Ancuța Balla**, “Design of a reactor for catalytic reduction of sulfuric acid to sulfur dioxide”, Progress in Cryogenics and Isotopes Separation, Călimănești-Căciulata, Vâlcea, Romania, 23-24 October 2014.
2. **Ancuța Balla**, D. Axente, C. Marcu, “Activation parameters for the catalytic reduction of sulfur trioxide”, XXXII-th Romanian Chemistry Conference, Râmnicu Vâlcea, Romania, October 01 – 03, 2014.
3. **Ancuța Balla**, D. Axente, C. Marcu, “Influence of temperature on the catalytic reduction of sulfuric acid to sulfur dioxide”, Processes in Isotopes and Molecules (PIM 2013), Cluj-Napoca, Romania, September 25-27, 2013.
4. **Ancuța Balla**, C. Marcu, D. Axente, G. Borodi, D. Lazăr, “Sulfuric acid reduction to sulfur dioxide over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, International Symposium of the Romanian Catalysis Society, RomCat 2013, 29-31 mai 2013
5. **Ancuța Balla**, D. Axente, C. Marcu, “Determination of the activation energy for different catalysts in the sulfuric acid reduction to sulfur dioxide”, XXXII-th Romanian Chemistry Conference, Râmnicu Vâlcea, Romania, October 03 – 05, 2012.
6. **Ancuța Balla**, Cristina Marcu, D. Axente, G. Borodi, N. Jumate, I. Vida – Simiti, “Catalytic

reduction of sulfuric acid to sulfur dioxide”, Processes in Isotopes and Molecules (PIM 2011), Cluj-Napoca, Romania, September 29-October 21, 2011.