

W 516.146

NICOLAE MAXIM

IOAN SĂNDULESCU

IOAN - CEZAR MARCU

# MATERII PRIME ȘI PROCESE NECONVENȚIONALE

– LUCRĂRI PRACTICE –

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI

- 1998 -



BIBLIOTECA CENTRALA  
UNIVERSITARA  
București

Cota

U 516.196

Inventar

C. 1993 01392

IOAN SĂNDULESCU

NICOLAE MAXIM

IOAN - CEZAR MARCU

182572

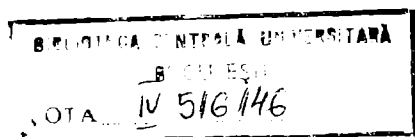
# MATERII PRIME ȘI PROCESE NECONVENȚIONALE

– LUCRĂRI PRACTICE –

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI

- 1998 -

Referenți științifici: **Prof. dr. Emilian ANGELESCU**  
**Prof. dr. Alfred SZABO**



132/39

© Editura Universității din București  
Șos. Panduri 90-92, București - 76235; Tel./Fax: 410.23.84

B.C.U. București



C199901392

ISBN 973 – 575 – 273 – 5

## **Prefata**

Prezenta lucrare se adreseaza studentilor din anii terminali ai Facultatii de Chimie si din ciclul de studii aprofundate, specializarile “Cataliza si procese catalitice eterogene” si “Controlul calitatii mediului”.

Caietul de lucrari practice are drept scop punerea la dispozitia studentilor a unui material didactic ce urmareste familiarizarea acestora cu o serie de procese neconventionale de un deosebit interes pentru industria chimica moderna si protectia mediului, cum ar fi conversia oxidativa a butanului, descompunerea catalitica a metanolului in gaz de sinteza, desulfurarea gazelor reziduale ce contin dioxid de sulf etc.

Lucrarea poate fi utilizata si ca indrumar de realizare a unei teme de cercetare in domeniul catalizei de contact si al protectiei mediului.

S-a urmarit ca cele 7 lucrari de laborator sa fie prezentate cat mai explicit pentru a usura intelegerea si efectuarea lor, inlesnind astfel atingerea obiectivelor didactice propuse. In acelasi scop materialul este completat cu 3 anexe: analiza calitativa si cantitativa in cromatografia de gaze, notiuni de baza privind metoda difractiei de raze X, aplicatii de calcul.

Lucrarea prezentata valorifica, partial, activitatea unor cadre didactice care au lucrat sau lucreaza in domeniile mai sus mentionate.

Multumim pe aceasta cale celor care ne-au sprijinit in realizarea lucrarii si celor care, prin observatiile lor, vor contribui la imbunatatirea acesteia.

Multumim, de asemenea, domnului Leonard Vizireanu pentru ajutorul acordat la tehnoredactarea acestei lucrari.

**Autorii**



## Cuprins

Cuprins	1
Introducere	2
Lucrarea 1. Desulfurarea gazelor reziduale, ce contin dioxid de sulf, prin adsorbție selectiva pe zeoliti	6
Partea I. Sinteza și caracterizarea prin difracție de raze X a unui zeolit de tip A	8
Partea a II a. Desulfurarea gazelor ce contin SO <sub>2</sub> , prin adsorbție pe zeolit A	17
Lucrarea 2. Dehidrogenarea oxidativa a alchilbenzenilor	22
Lucrarea 3. Obținerea de alchene prin conversia oxidativa a n-butanului	29
Lucrarea 4. Reacții în puls cromatografic. Hidrogenarea selectiva a stirenului	37
Lucrarea 5. Descompunerea catalitica a metanolului în gaz de sinteza	44
Lucrarea 6. Aromatizarea catalitica a hidrocarburilor inferioare pe zeoliti	54
Lucrarea 7. Reacție catalitica desfășurata în câmp electric. Transformarea alcoolului izopropilic pe ZnO	65
Anexa 1. Analiza calitativa și cantitativa în cromatografia de gaze	74
Anexa 2. Noțiuni de cristalografie și difracție de raze X	83
Anexa 3. Aplicații de calcul	93

## INTRODUCERE

Daca materiile prime si procesele conventionale sunt materiile prime si procesele clasice, traditionale, uzuale, atunci *neconventionale* sunt acele materii prime si procese mai putin uzuale, la ora actuala, ele putand deveni conventionale intr-un viitor mai apropiat sau mai indepartat.

Pentru o mai buna intelegere a ceea ce numim materii prime si procese neconventionale, vom folosi cateva exemple.

Este bine cunoscut faptul ca marile si oceanele reprezinta 97% din totalul apei de pe Pamant, 2% se afla sub forma de ghetari, care reprezinta la randul lor 75% din apa curata, iar 1% se afla in adancuri. Apa disponibila, care circula, reprezinta 0,6% si aceasta este distribuita neuniform pe suprafata pamantului. Se pune deci problema obtinerii apei curate din cea a marilor si oceanelor. Astfel, exista la ora actuala cateva procedee, cum ar fi evaporarea, inghetarea, extractia si hiperfiltrarea, prin care se obtine apa curata din apa de mare, ultimul procedeu fiind cel mai nou si cu cele mai mari perspective.

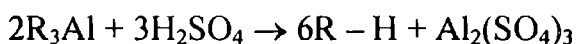
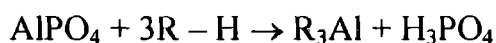
Apa marilor si oceanelor poate fi o sursa de materii prime pentru obtinerea unor produse chimice. Astfel, magneziul se gaseste in apa marilor si oceanelor sub forma de clorura si sulfat si se poate obtine prin precipitare sub forma de  $Mg(OH)_2$ . Principalele procedee constau in tratarea apei marilor cu lapte de var sau lapte de dolomita. Apa marilor si oceanelor contine si potasiu, sub forma de KCl, a carui extragere este foarte dificil de realizat prin metode clasice deoarece este prezent in concentratie foarte mare (350 – 400mg/l) si alaturi de el exista ioni de calciu si magneziu care interfera. Cateva procedee constau in precipitarea



cu dipicrilamina sau sub forma de fosfat, sau retinerea potasiului pe rasini schimbatoare de ioni selective.

De asemenea, din apa marilor si oceanelor sau din apele epuizate de la sondele petroliere se poate obtine bromul care se gaseste in aceste ape sub forma de ioni bromura in concentratii de aproximativ 1g/l. Metoda consta intr-un proces de oxidare a ionului bromura cu clor, urmata de absorbtia sau absorbtia si reducerea bromului eliberat.

O clasa de materiale care mijloceste multe procese neconventionale o constituie schimbatorii de ioni, care sunt substante macromoleculare organice si anorganice, naturale sau sintetice, capabile sa se imbibe cu solutii de electroliti si sa realizeze schimburi ionice intre ionii din solutie si centrii de schimb din structura proprie. Acestia pot fi utilizati atat la dezinfectarea apelor, chiar puternic infestate, daca sunt puternic acizi sau puternic bazici, cat si la epurarea apelor reziduale ce contin mercur ( $Hg^{2+}$ ), argint ( $Ag^+$ ), crom ( $CrO_4^{2-}$ ), cu recuperarea metalelor sau a sarurilor metalelor respective. De asemenea, schimbatorii de ioni se pot utiliza in procese neconventionale cum ar fi obtinerea acidului fosforic prin schimb ionic conform reactiilor:



care se constituie intr-un proces tehnologic foarte simplu ce permite o optimizare si o automatizare avansate a acestuia. Obtinerea  $K_2CO_3$  este un alt proces neconventional mijlocit de schimbatorii de ioni, acesta neputandu-se obtine prin procedeul amoniacal datorita solubilitatii mari in apa a  $KHCO_3$ . Acestea sunt doar cateva exemple de procese neconventionale mijlocite de schimbatorii de ioni.

Obtinerea de noi surse de energie – procese neconventionale de perspectiva. Hidrogenul este unul dintre virtualii succesori ai petrolului, dar numai in eventualitatea in care se va obtine din apa (actualmente 77%

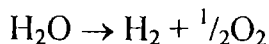
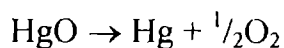
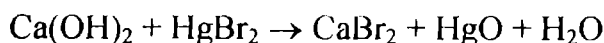
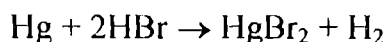
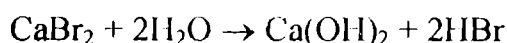
din hidrogenul obtinut pe plan mondial provine din hidrocarburi, 18% din carbuni, 4% din electroliza apei si 1% din alte surse).

Hidrogenul, ca si combustibil, prezinta cateva avantaje notabile:

- produsul de ardere este apa, care este *nepoluanta*;
- transportul hidrogenului se realizeaza foarte usor;
- hidrogenul poate fi stocat fie prin comprimare, fie prin lichefiere, fie prin adsorbție pe solide sau sub forma de compusi solizi.

Obținerea hidrogenului din apa prezinta avantajul ca materia prima este foarte raspandita si, de asemenea, regenerabila.

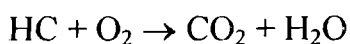
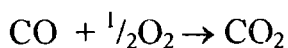
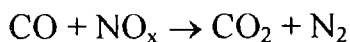
In prezent, hidrogenul se obtine din apa, prin electroliza acesteia, dar energia consumata la electroliza este de doua ori mai mare decat energia rezultata din arderea hidrogenului. Astfel, la ora actuala, se studiaza procese care decurg printr-un numar de reactii ciclice pentru care nivelul termic global sa fie mult mai mic decat cel de la descompunerea termica a apei. Un exemplu in acest sens il constituie procesul termochimic aplicat industrial, ce are la baza reactiile:



Am dori sa subliniem in cele din urma, dar nu in ultimul rand, ca multe procese neconventionale se constituie in procese de depoluare.

Procesul de depoluare cel mai studiat si care a avut cel mai puternic impact socio-economic este procesul de depoluare a gazelor de post-combustie de la motoarele de aprindere prin scanteie. Acesta consta in trecerea gazelor de post-combustie peste un catalizator monolitic

asamblat la teava de esapament si care are rolul de a transforma, practic, total oxidul de carbon si hidrocarburile in dioxid de carbon si apa, iar oxizii de azot in azot molecular. Acest sistem catalitic este cunoscut sub numele de catalizator cu trei cai, datorita reactiei de oxido-reducere si a celor doua reactii de oxidare care sunt reactiile principale de indepartare a poluantilor din gazele de post-combustie:



Cartusul catalitic este unul dintre cele mai complicate reactoare catalitice, in el producandu-se reactii contradictorii ale caror mecanisme de reactie nu se cunosc, el trebuie sa fie activ atat in conditii reductoare cat si oxidante si care este departe de functionarea in conditii cvasistationare. Acesta este constituit dintr-un substrat monobloc sub forma unui fagure de miere cilindric cu ochiuri patrute sau hexagonale ce contine 50 – 60 de astfel de ochiuri per  $\text{cm}^2$ . Pe peretii substratului, avand o grosime de 150 – 200  $\mu$ , se depune suportul, de obicei dintr-o alumina de tranzitie care sa aiba o aderenta buna fata de substrat si sa ofere o suprafata mare care sa asigure o distributie la dimensiuni atomice a componentelor active. Componenta activa principala este platina, dar pentru 95% dintre catalizatorii in uz, alaturi de platina se mai afla rhodiu si paladiu.

Alte procese neconventionale vor fi discutate pe larg in partea introductiva a lucrarilor practice.

# Lucrarea 1. DESULFURAREA GAZELOR REZIDUALE , **CE CONTIN DIOXID DE SULF,** **PRIN ADSORBTIE SELECTIVA PE ZEOLITI**

## Introducere

Dioxidul de sulf este considerat, la ora actuala, ca fiind unul dintre principalii componenti chimici gazoși poluanti, el provocand, prin contributia sa majora la formarea ploilor acide, distrugerea padurilor, recoltelor, lacurilor si cladirilor pe largi intinderi din Europa si America de Nord. Dioxidul de sulf se poate transforma chimic in particule fine de sulfat care, sub forma de aerosoli, pot patrunde in cele mai fragile tesuturi, aducand odata cu ele metale toxice si gaze ce pericliteaza sanatatea vietuitoarelor si, in primul rand, a oamenilor.

Studiile facute pana in prezent arata ca aproximativ 70% din dioxidul de sulf emis in atmosfera este rezultatul arderii carbunilor, 20% rezultand la prelucrarea si arderea fractiunilor de petrol si numai 10% din prelucrarea minereurilor cu sulf.

Astfel, reducerea eficienta a emisiilor de dioxid de sulf din gazele rezultate la arderea combustibililor ce contin sulf, ramane una dintre cele mai importante probleme de protectia mediului.

Indepartarea dioxidului de sulf prin adsorbtie pe un adsorbant in strat fix este o alternativa potentiala la tehnologiile conventionale, care au la baza epurarea pe cale umeda sau pe cale uscata si care prezinta dezavantajele unor costuri de operare ridicate, a unei eficiente relativ scazute de indepartare a dioxidului de sulf si a problemelor de depozitare a reziduurilor. Procesele de adsorbtie pot decurge cu viteze mari si prezinta o eficienta de indepartare a dioxidului de sulf apropiata de 100%

dar necesita volume mari de adsorbant si un consum mare de energie pentru regenerare. Aceste probleme pot fi, insa, rezolvate utilizand drept adsorbant un material cu o capacitate mare de adsorbție pentru dioxidul de sulf. Dintre materialele testate in adsorbția dioxidului de sulf amintim: carbunele activ, alumina, silicalitul, zeolitii.

In ultima vreme, folosirea zeolitilor drept materiale adsorbante pentru dioxidul de sulf a capatat o dezvoltare nebanuita si aceasta datorita proprietatilor lor fizico-chimice deosebite. Astfel, porozitatea zeolitilor are o structura particulara: in timp ce la ceilalti adsorbanti curba distributiei porilor are o forma gaussiana intinsa intr-un interval mare de raze a porilor, la zeoliti aceasta se restrange la limite atat de inguste incat poate fi considerat ca se reduce la o dreapta, dupa cum se observa in figura 1.

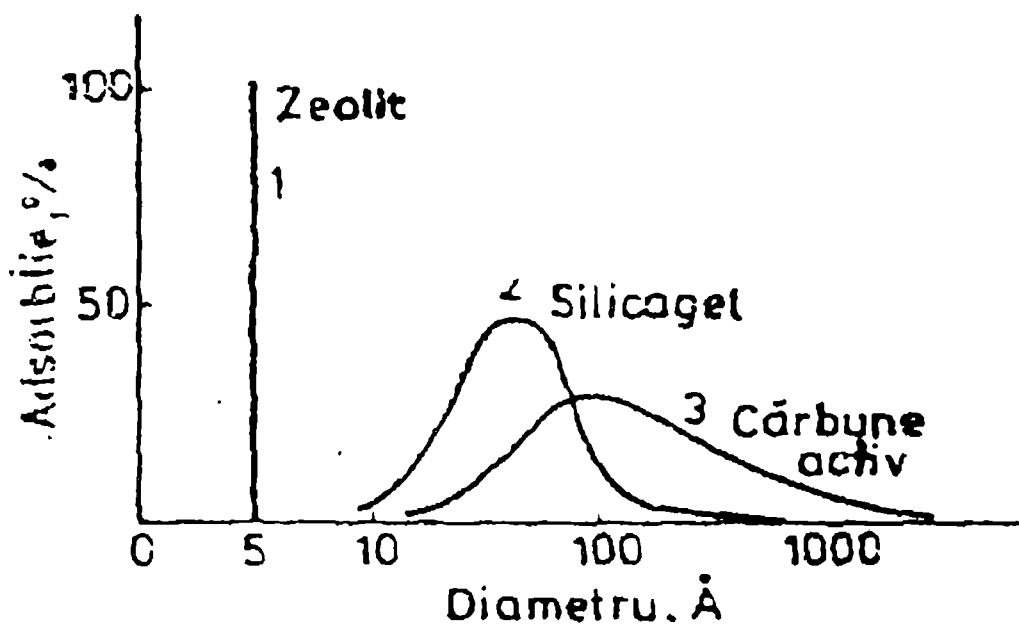


Figura 1.

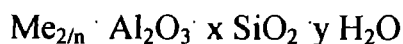
## Scopul lucrării

Lucrarea practica se compune din doua parti. In prima parte se urmareste prepararea prin sinteza hidrotermala a unui zeolit de tip A si caracterizarea prin difractie de raze X a acestuia. Cea de a doua parte a lucrării are drept scop determinarea capacitatii de adsorbție pentru dioxidul de sulf a zeolitului sintetizat.

### Partea I. Sinteza si caracterizarea prin difractie de raze X a unui zeolit de tip A

Din punct de vedere cristalochimic zeoliti sunt compusi aluminosilicatici obtinuti prin incatenarea tridimensionala a unor unitati primare tetraedrice de  $\text{SiO}_4$  si  $\text{AlO}_4$ . Gruparea spatiala diferita a unitatilor primare conduce la o mare varietate de retele, din care mai mult de 60 au fost caracterizate, si care cuprind pori, canale si cavitati interioare cu dimensiuni strict definite.

O structura zeolitica construita in intregime din tetraedre  $\text{SiO}_4$  (adica  $\text{SiO}_2$ ) va fi neutra din punct de vedere electric. Inlocuirea unor tetraedre  $\text{SiO}_4$  cu tetraedre  $\text{AlO}_4$  genereaza o sarcina negativa pe retea aluminosilicatica ce este compensata prin includerea de specii pozitive in cavitatile retelei. Zeoliti pot fi, astfel, reprezentati prin formula oxidica



in care: Me – cation metalic cu valenta n

x – raportul molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

y – raportul molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Zeoliti prezinta trei proprietati importante:

i) Cationii din cavitati sunt interschimbati cu usurinta cu altii din solutii apoase prin schimb ionic. Permutiti utilizati pentru dedurizarea

apei sunt zeoliti ce contin sodiu ce indeparteaza calciul si magneziul din apa dura prin inlocuire cu sodiu. Permutiti se regenereaza prin tratare cu solutie concentrata de NaCl, conditii in care sodiul inlocuieste calciul.

ii) Molecule de diferite marimi sunt adsorbite diferit de catre cavitatile zeolitilor si pe aceasta baza se poate realiza separarea amestecurilor. De exemplu, zeolitul Linde 4A va adsorbi molecule de  $\text{CH}_3\text{Br}$  dar nu si pe cele de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ , care sunt mai mari si nu incap in cavitatile cu o dimensiune de  $4\text{\AA}$  ale acestui zeolit. Aceasta proprietate este frecvent folosita la uscarea solventilor neaposi, din care apa este adsorbita cu usurinta de zeolit, dar nu si solventul.

iii) Zeoliti sunt catalizatori excelenti pentru o serie de procese din chimia hidrocarburilor cum ar fi cracarea, izomerizarea, alchilarea etc.

Zeoliti sintetici se pot prepara pe cale uscata, prin incalzirea unor amestecuri la temperaturi ridicate, dar metodele cele mai uzuale se bazeaza pe precipitarea unor soluri ce contin elementele necesare formarii sitelor moleculare, urmate de cristalizarea in conditii blande in prezenta unor adaosuri organice, metoda cunoscuta ca sinteza hidrotermala. Tipul de zeolit format depinde de concentratiile silicaturii si aluminaturii, pH-ul solutiei, cationii in jurul carora se formeaza reseaua, temperatura si presiunea.

Un mecanism simplificat al sintezei hidrotermale a sitelor hidrotermale este prezentat in figura 2.

In aceasta schema se presupune ca cristalizarea decurge printr-un echilibru intre gel si speciile dizolvate si nu printr-o reorganizare a gelului fara participarea fazei lichide. Intr-o etapa de prenucleere gelul amorf este partial dizolvat de catre agentii de mineralizare (mobilizatori). Acestia sunt in general ioni de  $\text{OH}^-$  sau  $\text{F}^-$ . Din multitudinea de specii eliberate in solutie, o serie de nuclee de dimensiune critica vor initia si propaga procesul de crestere a cristalelor. Nucleerea si etapele de crestere a

cristalelor vor fi direct influentate de catre agentii de structurare (numiti si de directionare sau templare) prezenti in solutie.

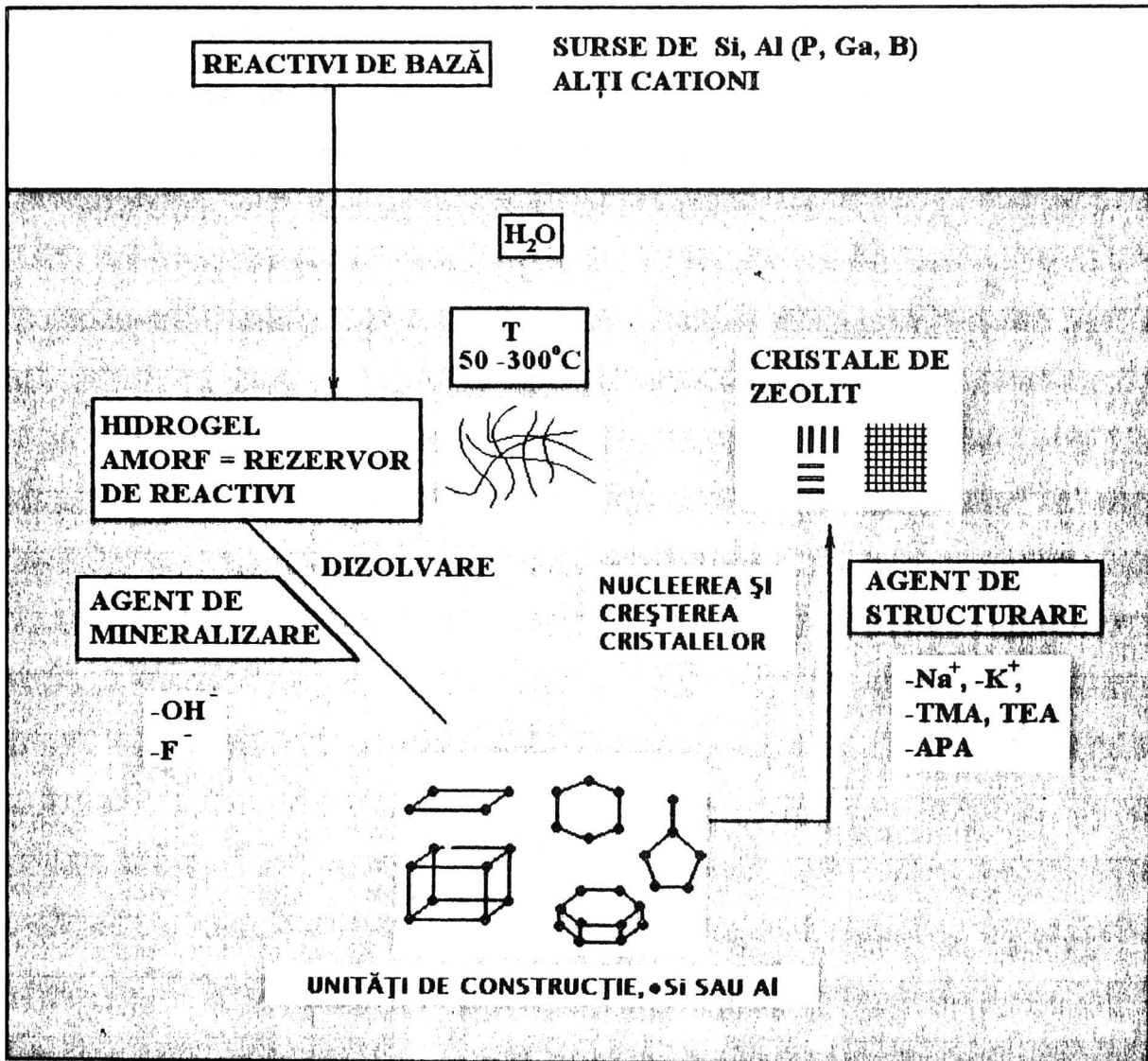


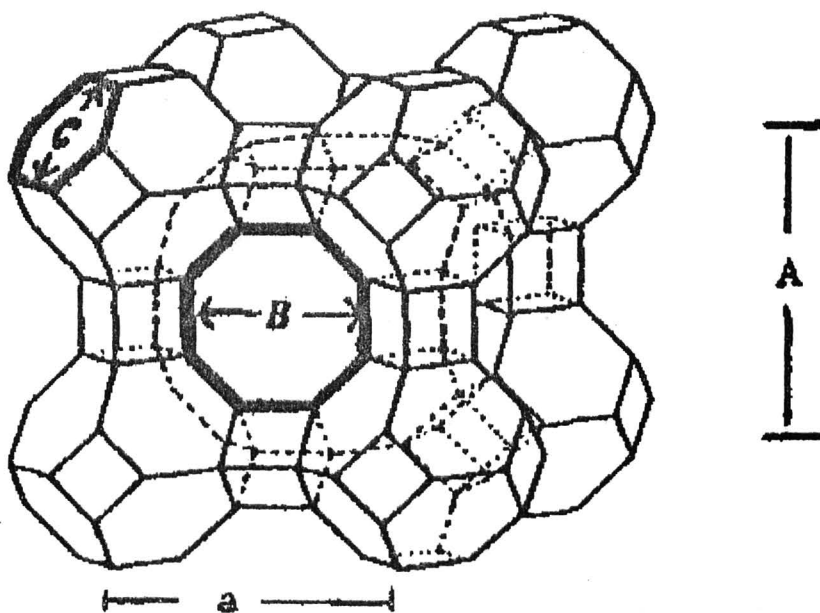
Figura 2. Schema simplificată a sintezei hidrotermale a zeolitilor.

Prin sinteza hidrotermala au fost preparate diferite tipuri de zeolitii sintetici fara corespondent in natura cum ar fi zeolitii A, X, Y, ZSM etc. Primul Zeolit sintetic preparat prin aceasta metoda si care cunoaste si astazi o larga utilizare este zeolitul de tip A. Acesta se obtine in mod



obisnuit in forma Na, dar prin schimb ionic in solutii apoase pot fi obtinute si alte forme cationice ale metalelor mono-, di- sau trivalente.

Structura cristalina a zeolitului A poate fi explicata pe baza aranjamentului spatial a doua tipuri de poliedre: cel de cub simplu format din 8 tetraedre si cel de octaedru taiat pe colturi (cuboctaedru) format din 24 de tetraedre, numit si celula sodalitica sau cavitate  $\beta$ . Celula sodalitica contine 8 inele de 6 tetraedre si 6 inele de 4, are diametrul interior de circa  $6,6\text{\AA}$  iar accesul in interiorul ei se face prin ferestrele hexagonale de 6 ioni de oxigen al caror diametru liber este de  $2,2\text{\AA}$ . In zeolitul A, cuboctaedrii sunt uniti intre ei pe fetele patratice prin intermediul unor cuburi. Intre 4 cuboctaedri legati prin 4 cuburi, se formeaza un inel de 8 atomi de oxigen al carui diametru liber este de  $4,2\text{\AA}$ . Prin combinarea a 8 cuboctaedri dupa fetelele lor patratice se obtine o cavitate mare, numita cavitate  $\alpha$ , al carui diametru liber este de  $11,4\text{\AA}$ .



**Figura 3.** Structura rețelei zeolitului A: a – constanta de retea,

A – marimea maxima a cavitatii  $\alpha$ , B – dimensiunea principalului sistem de canale,

C – dimensiunea sistemului secundar de canale.

Fiecare cavitate  $\alpha$  este inconjurata de 8 cavitati  $\beta$  si 12 cuburi cuburi, si comunica la randul ei cu alte 6 cavitati  $\alpha$  vecine, prin ferestrele de 8 avand deschiderea de 4,2Å si cu 8 cavitati  $\beta$  prin ferestrele de 6 avand deschiderea de 2,2Å. Acest aranjament spatial conduce la 2 sisteme de canale intersectate tridimensional. Primul sistem consta din cavitatile  $\alpha$ , unite prin ferestrele de 8 avand diametrul de 4,2Å, iar cel de al doilea sistem rezulta din alternanta cavitatilor  $\alpha$  si  $\beta$  separate prin ferestre de 6, avand diametrul de aproximativ 2,2 – 2,3Å. In timp ce primul sistem de canale se dezvolta dupa cele trei axe ale cubului, cel de al doilea sistem se dezvolta dupa diagonala acestuia. Cel de al doilea sistem de canale este prea mic pentru trecerea moleculelor substantelor gazoase sau lichide, dar prezinta interes in cazul schimbului ionic.

Zeolitul A cristalizeaza in sistem cubic iar spectrul sau de difractie de raze X este prezentat in figura 4.

#### Referinte de literatura utile

- 1.“Site moleculare zeolitice”, M.Cruceanu si colab., Ed. Stiintifica si Enciclopedica, Bucuresti, 1986
- 2.“Organic and Inorganic Agents in the Synthesis of Molecular Sieves” J.P.Gilson, NATO-ASI Series, 1991

#### Modul de lucru

Procesul de sinteza al zeolitilor este influentat de urmatoorii factori: compozitia amestecului initial, perioada de omogenizare care variaza de la cateva ore la cateva zeci de ore, timpul si temperatura de cristalizare si natura materiei prime.

Funcție de raportul componentelor din sistem se pot obține zeoliti de tipuri diferite. Domeniile de compoziție inițiale în sinteza sitelor moleculare de tip A, X și Y sunt prezentate în tabelul 1.

Funcție de raportul componentelor din sistem se pot obține zeoliti de tipuri diferite. Domeniile de compoziție inițiale în sinteza sitelor moleculare de tip A, X și Y sunt prezentate în tabelul 1.

**Tabelul 1.** Domeniile de compoziții inițiale în sinteza sitelor moleculare de tip A, X și Y.

Tipul de zeolit	Compoziția molară inițială		
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O
A	1,5 – 2,5	0,7 – 1,5	40 – 120
X	3 – 5	1,2 – 1,5	35 – 60
Y	8 – 40	0,2 – 1	20 – 60

Calculul cantitatilor de reactanti. Sinteza zeolitului se poate realiza pornind de la silicat de sodiu și aluminat de sodiu tehnic, sau de la silice și aluminiu metalic dizolvate în soluții de hidroxid de sodiu. În lucrarea de față se va utiliza cea de a doua variantă, iar modelul de calcul a compoziției molare inițiale pentru un zeolit de tip A este exemplificat în cele ce urmează.

În vederea obținerii unui zeolit de tip A se consideră următoarele rapoarte molare:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \qquad \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1 \qquad \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 80$$

Soluția de hidroxid de sodiu necesară obținerii aluminatului de sodiu va avea o concentrație de 12,9 % NaOH (la concentrații mai mici se poate produce hidroliza aluminatului de sodiu format inițial), iar soluția finală de aluminat de sodiu va avea concentrația de 18 %.

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \quad \text{deci} \quad 2 \times 60\text{g SiO}_2 \text{ ----- } 102\text{g Al}_2\text{O}_3 = 54\text{g Al} \\ 120\text{g SiO}_2 \text{ și } 54\text{g (56g, tehnic) Al}$$

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1$        $\text{Na}_2\text{O}/2 = 1$     deci 2 moli  $\text{Na}_2\text{O} = 4$  moli  $\text{NaOH} = 160\text{g}$

$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 80$      $\text{H}_2\text{O}/2 = 80$     deci 160 moli  $\text{H}_2\text{O} = 2880\text{g}$

Respectand concentratiile impuse mai sus rezulta:

160g NaOH {  
                  { 110g NaOH pentru solutia de aluminat  
                  { 50g NaOH pentru solutia de silicat

2880g H<sub>2</sub>O {  
                  { 750g H<sub>2</sub>O pentru solutia de aluminat  
                  { 2130g H<sub>2</sub>O pentru solutia de silicat

Solutia de silicat

Solutia de aluminat

120g SiO <sub>2</sub>	:4	30g SiO <sub>2</sub>	54g Al	:4	13,5g Al
50g NaOH	:4	12,5g NaOH	110g NaOH	:4	27,5g NaOH
2130g H <sub>2</sub> O	:4	532,5g H <sub>2</sub> O	750g H <sub>2</sub> O	:4	187,5g H <sub>2</sub> O

Se pot prepara diferite cantitati de zeolit A plecand de la 13,5g Al, 27,0g Al etc.

Sinteza zeolitului. Pentru prepararea solutiei de silicat de sodiu, cantitatea de silicagel calculata se dizolva la cald sub agitare in cantitatea corespunzatoare de hidroxid de sodiu, apoi se filtreaza prin hartie cu banda albastra. Solutia de aluminat de sodiu se prepara prin dizolvarea cantitatii calculate de hidroxid de sodiu in cantitatea corespunzatoare de apa, urmata de adaugarea treptata a cantitatii de aluminiu cu racirea paharului sub jet de apa. Solutia obtinuta se filtreaza la cald prin hartie cu banda albastra.

Solutia fierbinte de silicat se introduce intr-un pahar de sticla de marime adecvata care se aseaza pe o plita prevazuta cu agitare magnetica. Peste solutia de silicat se adauga lent solutia de aluminat de sodiu. Amestecul obtinut se mentine sub agitare, la o temperatura de aproximativ 90°C, timp de 4 ore. Dupa acest interval de timp se opreste

agitarea iar suspensia se depune rapid. Se filtreaza suspensia fierbinte la vid prin hartie cu banda albastra si se spala cu apa distilata calda pana ala pH 9-10, dupa care se usuca la etuva timp de 4 ore la 120°C.

Se calculeaza randamentul sintezei fata de siliciu fara a lua in considerare apa de cristalizare. Structura cristalina a zeolitului preparat se poate caracteriza prin difractie de raze X.

### Prezentarea si interpretarea rezultatelor

1. Se calculeaza randamentul sintezei fata de siliciu.

2. Se analizeaza spectrul de difractie de raze X al probei obtinute, iar daca acesta nu este disponibil se utilizeaza spectrul DRX de la o preparare anterioara, prezentat la sfarsitul lucrarii (figura 3). Se utilizeaza metoda descrisa in anexa 2 pentru a indexa picurile din spectru si se deduce valoarea parametrului  $a$  al celulei elementare pentru o retea cubica ( $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ ).

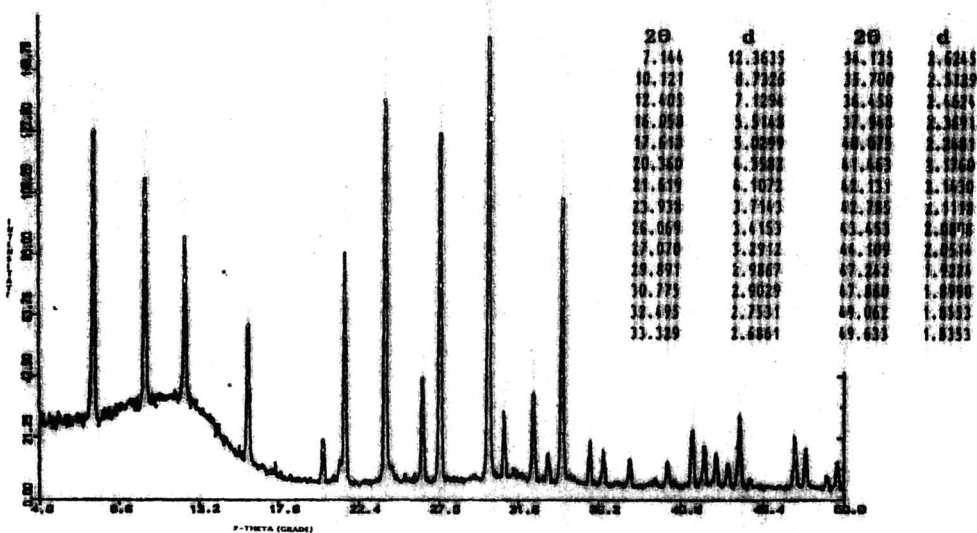


Figura 3. Spectrul de difractie de raze X al zeolitului A

3. Parametrul de retea,  $a$ , gasit corespunde distantei intre centrele octaedrelor trunchiate, dupa cum este marcat in figura 2. Considerand ca

o distanta tipica Si – O sau Al – O este de 1,65Å si ca toate unghiurile dintre legaturi sunt tetraedrice, se estimeaza dimensiunea canalului B si marimea maxima, A, a cavitatii  $\alpha$ .

Raspundeti la urmatoarele intrebari:

1. Care sunt cele mai importante proprietati ale zeolitilor.
2. Care sunt principalii factori care influenteaza sinteza hidrotermala a zeolitilor.
3. Reprezentati schematic mecanismul sintezei hidrotermale a zeolitilor.
4. S-a constatat ca depunerea de platina pe zeolit A (in forma Ca) conduce la obtinerea unui catalizator activ in reactii de oxidare a amestecurilor de hidrocarburi. Totusi daca amestecul contine hidrocarburi ramificate, acestea nu reactioneaza. Sugerati o explicatie posibila.
5. Atat etena cat si propena pot difuza in interiorul canalelor unui anumit catalizator de tip mordenit utilizat in reactii de hidrogenare. Explicati de ce se produce doar etan.
6. Explicati de ce atunci cand 3-metil pentanul si n-hexanul sunt cracate pe zeolit A (in forma Ca) cu formare de hidrocarburi inferioare, conversia procentuala pentru 3-metil pentan este mai mica de 1% in timp ce aceea pentru n-hexan este de 9,2%.

## Partea a II-a. Desulfurarea gazelor ce contin SO<sub>2</sub>,

### **prin adsorbție pe zeoliti sintetici**

Avantajele metodei de desulfurare prin adsorbție au orientat cercetarile către găsirea de noi materiale solide cu proprietăți de adsorbție selectivă față de dioxidul de sulf.

O atenție deosebită s-a acordat testării de noi adsorbanti, cum ar fi silicalitul (polimer amorf al SiO<sub>2</sub>), silicatul de calciu și zeolitul înalt silicios, pentru desulfurarea directă a gazelor de combustie fierbinti, care au o presiune de 5 până la 30 atm și o temperatură de 600-800°C. Astfel, silicalitul a fost folosit în S.U.A. la purificarea gazelor derivate din arderea carbunilor, necesare la punerea în funcțiune a turbinelor generatoare de curent electric. Silicalitul este foarte stabil termic, degradându-se încet la temperaturi mai mari de 1100°C, este stabil la acizi datorită hidrofobicității sale și poate adsorbi selectiv dioxidul de sulf în prezența celorlalte componente ale gazului rezidual, cum ar fi N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>x</sub>, vapori de apă. Marele dezavantaj al utilizării silicalitului ca adsorbant în procesele de desulfurare este capacitatea de adsorbție mică a acestuia față de dioxidul de sulf, chiar și la temperaturi scăzute.

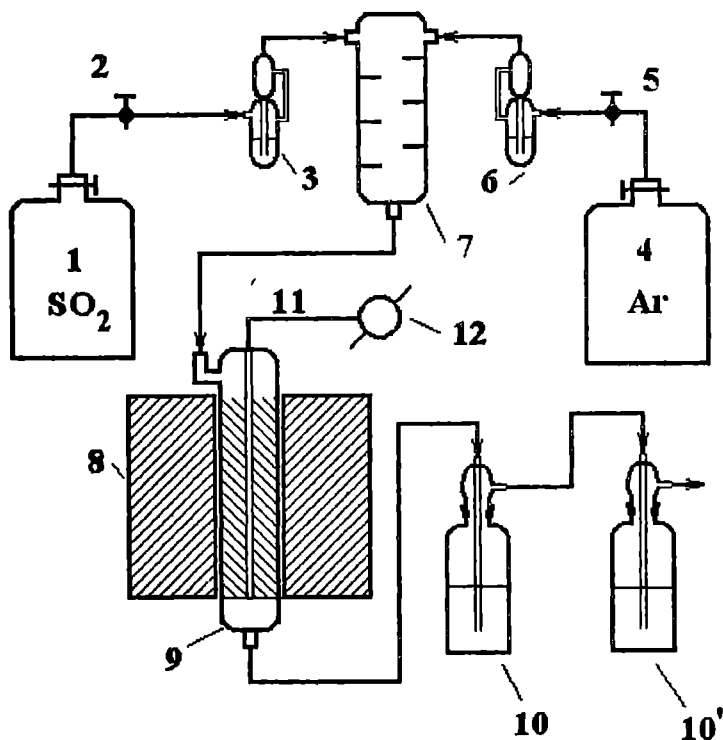
Au fost puse la punct și procese de adsorbție a dioxidului de sulf la temperaturi joase, utilizând diferite tipuri de zeoliti ca materiale adsorbante, acestea necesitând însă răcirea gazelor de cos pentru o purificare eficientă. La temperaturile relativ scăzute la care se realizează adsorbția dioxidului de sulf pe zeoliti, se consideră că mecanismul procesului implică atât adsorbția fizică cât și chemosorbția. Cationii de compensație din zeoliti pot constitui centri de chemosorbție a dioxidului de sulf.



### Referinte de literatura utile:

1. C.D.Chriswell, D.T.Gjerde, Anal.Chem., 54, 1911 (1982)
2. S.V.Gollakota, C.D.Chriswell, Ind.Eng.Chem.Res., 27, 139 (1988)
3. J.Tantet, M.Eic, R.Desai, Stud.Surf.Sci.Catal., 84, 1269 (1994)

### Instalatia experimentală și modul de lucru



**Figura 4.** Instalatia experimentală pentru desulfurarea gazelor reziduale

Se utilizează un gaz sintetic format din Ar și SO<sub>2</sub> de concentrație 1,85% (% vol.). Din amestecul sintetic dioxidul de sulf se poate adsorbi fie la temperatura camerei fie la o temperatură mai ridicată. Adsorbția se realizează într-un reactor de sticlă (9) în care se află zeolitul în strat fix. Reactorul se introduce într-un cuptor (8), reglarea și controlul



temperaturii facandu-se cu ajutorul termocuplului (11), milivoltmetrului (12) si a unui autotransformator.

In vasul barbotor (10) se introduc 40 cm<sup>3</sup> solutie de iod 0,1N iar acesta se cupleaza la iesirea din reactor. Daca in reactor temperatura este cea dorita, se deschide butelia cu gaz inert (4) si apoi cea cu dioxid de sulf (1), si se regleaza debitele celor doua gaze cu ajutorul flowmetrelor (5) si, respectiv, (3), astfel incat concentratia dioxidului de sulf in gazul sintetic sa fie cea dorita. Se ajunge la echilibru de adsorbție cand concentratia dioxidului de sulf din efluent este egala cu cea din gazul de alimentare. Determinarea timpului de adsorbție se face prin adsorbția dioxidului de sulf din efluent in vasul cu 40 ml solutie de iod 0,1N cuplat la iesirea din reactor. In aceasta lucrare vom considera ca terminarea adsorbției este indicata de decolorarea completa a solutiei de iod din vasul barbotor. Dupa terminarea adsorbției se opreste alimentarea cu dioxid de sulf iar la iesirea din reactor se cupleaza un vas barbotor care contine 125 ml solutie de iod decinormala. Se face incalzirea reactorului pana la 400°C, iar desorbția se considera incheiata si adsorbantul regenerat dupa mentinerea reactorului la aceasta temperatura timp de 30 de minute. La capatul acestui interval de timp se opreste incalzirea reactorului si se intrerupe curentul de gaz inert. Excesul de iod din vasul barbotor se determina prin titrare cu tiosulfat de sodiu 0,1 N, in prezenta de amidon.

#### Parametrii procesului:

Temperatura de adsorbție: 25 – 150°C

Temperatura de desorbție – regenerare: 400°C

Concentratia SO<sub>2</sub> in gazul sintetic: 0,5 – 2% (% vol.)

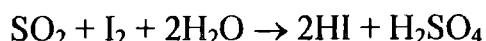
Debitul gazului: 150 ml/min

Volum adsorbant: 2 cm<sup>3</sup> (2 – 3g)

## Prezentarea si interpretarea rezultatelor

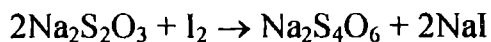
Capacitatea de adsorbție – exprimata in mg SO<sub>2</sub> adsorbit per gram de zeolit – se poate calcula in doua moduri:

Cunoscand debitul dioxidului de sulf la adsorbție, timpul t de adsorbție si volumul molar al SO<sub>2</sub>,  $V_{\mu}^{20} = 23,82$  l/mol, se calculeaza cantitatea de dioxid de sulf care a trecut peste zeolit in timpul adsorbției. Cantitatea de dioxid de sulf adsorbita pe zeolit este data de diferenta dintre cantitatea de dioxid de sulf care a trecut peste zeolit si cantitatea de dioxid de sulf care reactioneaza cu iodul din vasul barbotor conform reactiei:



Capacitatea de adsorbție se obtine prin raportarea cantitatii de dioxid de sulf adsorbita la cantitatea de zeolit din reactor.

Cantitatea de iod care nu a reactionat cu dioxidul de sulf rezultat din desorbția termica, se determina prin titrare cu tiosulfat de sodiu, conform reactiei:



Prin diferenta se poate determina cantitatea de iod care a reactionat cu dioxidul de sulf desorbit termic de pe zeolit. Se poate determina astfel cantitatea de dioxid de sulf adsorbita (desorbita) pe (de pe) zeolit si, in final, capacitatea de adsorbție a zeolitului.

Adsorbția se poate realiza la 4 – 5 temperaturi diferite, iar rezultatele se trec in tabelul 2.

**Tabelul 2.**

<b>Zeolit</b>					
<b>Temperatura de adsorbție</b>					
<b>Capacitatea de adsorbție</b>					

**Raspundeti la urmatoarele intrebari:**

1. Ce alte surse de poluare cunoasteti?
2. Ce procedee clasice de epurare a gazelor cu  $\text{SO}_2$  cunoasteti?

**Scrieti ecuatiile reactiilor chimice care stau la baza acestora.**

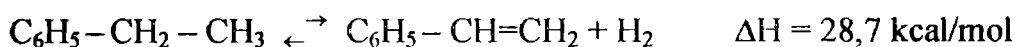
3. In ce consta efectul de selectivitate difuzionala a zeolitilor?
4. Cum se explica prezenta cationilor de compensatie din structura zeolitilor?

5. Considerand ca la adsorbția dioxidului de sulf pe un zeolit, ponderea fizisorbtiei este cu mult mai mare decat cea a chemosorbției, imaginati o curba de variatie a capacitatii de adsorbție cu temperatura. Justificati.

## Lucrarea 2. DEHIDROGENAREA OXIDATIVA A ALCHILBENZENILOR

### Introducere

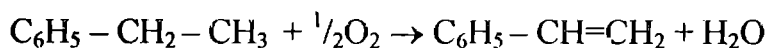
Stirenul și  $\alpha$ -metilstirenul sunt doi monomeri importanți pentru industria chimică, ei obținându-se actualmente prin dehidrogenarea termocatalitică a alchil-benzenilor corespunzători. Astfel, reacția principală care se produce în procesul de dehidrogenare a etilbenzenului este următoarea:



Fiind o reacție de echilibru, endotermă și care are loc cu o ușoară mărire de volum. Catalizatorul utilizat în acest proces este un amestec de oxid de fier și oxid de crom, cu adaos de carbonat de potasiu. Se lucrează la 580 – 650°C în prezența vaporilor de apă (raport molar abur:etilbenzen = 16:1). Acest proces prezintă însă unele dezavantaje:

- temperatura de reacție relativ ridicată și deci consum mare de energie;
- conversii relativ scăzute (40%), limitate de echilibrul termodinamic.

Acest proces de echilibru și endoterm poate fi transformat într-un proces ireversibil și exoterm prin introducerea în sistem a unui acceptor de hidrogen care, cel mai adesea este oxigenul din aer, dar mai poate fi un halogen. Astfel procesul de extragere a hidrogenului dintr-o moleculă organică cu ajutorul unui oxidant, care poate fi  $\text{X}_2$ ,  $\text{O}_2$  etc., este cunoscut sub numele de *oxidarehidrogenare*. În acest caz reacția principală este:



care este ireversibilă datorită formării apei și se poate obține astfel o conversie totală a etilbenzenului. Reacția fiind exotermă și având loc cu mărire de volum (de la 1,5 la 2) va fi favorizată de temperaturi și presiuni scăzute. Reducerea presiunii parțiale a etilbenzenului se poate realiza, pe

langa diluarea care se face cu azotul din aer, prin introducerea de vapori de apa in sistem.

Cele mai bune rezultate, pentru acest proces, au fost obtinute in prezenta de catalizatori care contin fosfor: amestecuri de oxizi ( $P_2O_5$  + un alt oxid metalic) si fosfati.

Reactia de dehidrogenare oxidativa a etilbenzenului este insotita de o serie de reactii secundare care au ca produse de reactie benzenul, toluenul si dioxidul de carbon. Mai sunt posibile si reactii de cracare sau polimerizare.

#### Referinte de literatura utile:

1. J.C.Lambert, J.E.Germain, Bull.Soc.Chim.France, 7-8, 293 (1982)
2. T.Tagawa, T.Hattori, Y.Murakami, J.Catal., 75, 56 (1982)
3. W.S.Chang, Y.Z.Chen, B.L.Yang, Appl.Catal.A: General 124, 221 (1995)

#### Scopul lucrarii.

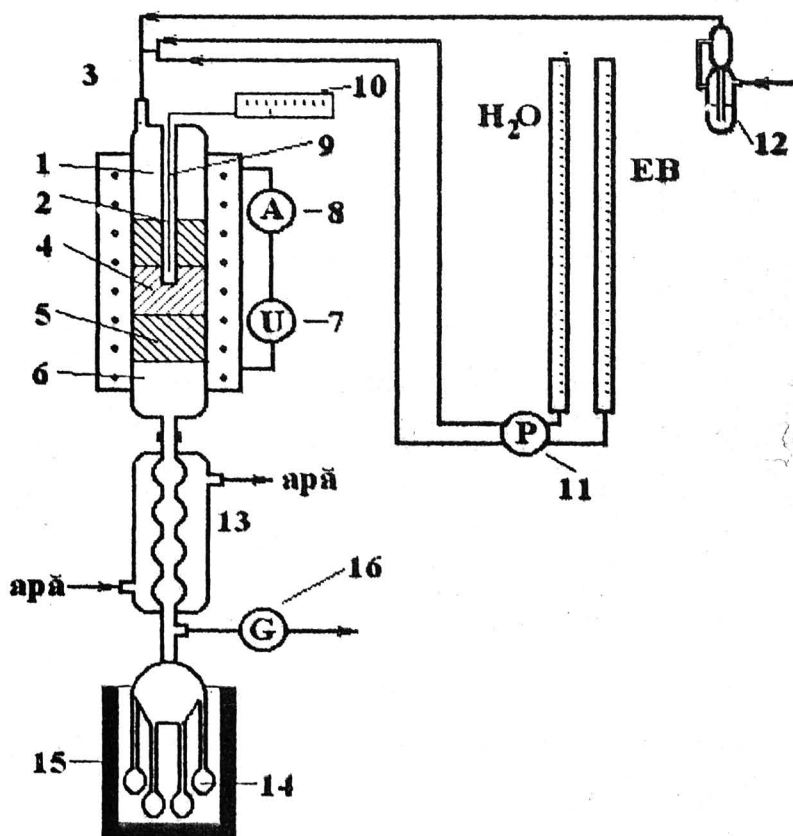
Lucrarea are drept scop realizarea reactiei de dehidrogenare oxidativa a alchilbenzenilor, etilbenzen sau izopropilbenzen, cu oxigenul din aer si in prezenta sau in absenta vaporilor de apa. Se urmareste activitatea si selectivitatea catalizatorului utilizat (fosfat de bor) in functie de natura reactantilor si de conditiile de reactie.

Instalatia este alcatuita dintr-un reactor de cuart (1), prevazut cu o teaca pentru termocuplu (2) si o gura de alimentare (3). Reactorul lucreaza in flux continuu, in regim cvasiizoterm, cu catalizatorul in strat fix. Catalizatorul (4) se afla la mijlocul inaltimii reactorului, intre doua straturi de umplutura inerta (inele ceramice) (5). Reactorul este introdus intr-un cuptor electric (6), a carui temperatura se regleaza dintr-un autotransformator (7). Intensitatea curentului electric care trece prin

rezistenta cuptorului este masurata cu ampermetrul (8). Masurarea temperaturii in stratul de catalizator se realizeaza cu termocuplul (9) legat la inregistratorul (10).

Alimentarea cu hidrocarbura, apa si aer se face pe la partea superioara a reactorului cu ajutorul pompei dozatoare cu doua pistoane (11) si, respectiv, a unui flowmetru (12), care asigura mentinerea debitelor la valorile calculate. La iesirea din reactor, produsii de reactie trec prin refrigerentul (13) unde o parte din ei condenseaza iar faza lichida este colectata in fiolele (14), aflate intr-un vas Dewar (15) ce contine gheata. Prdusele necondensate sunt evacuate in atmosfera prin gazometrul (16).

Instalatia experimentală și modul de lucru.



**Figura II.1.** Instalatia experimentală de oxidohidrogenare a alchilbenzenilor

### Parametrii de lucru.

Temperatura de reactie: 550°C

Raportul molar hidrocarbura/aer: 1/ 2,5

Volum de catalizator: 10 cm<sup>3</sup>

Viteza volumara: 1h<sup>-1</sup> fata de hidrocarbura

Se calculeaza debitele de hidrocarbura si aer conform cu viteza volumara si raportul molar hidrocarbura/aer, alese. Se incepe incalzirea reactorului si se deschide apa de racire prin refrigerent. Se cantaresc fiolele de culegere pentru produsele de reactie. Se pune apa cu gheata in vasul Dewar in care se vor fi introdus fiolele de colectare a catalizaturii. Se porneste compresorul si se umple biureta cu reactant. Cand temperatura va fi atins 550°C se regleaza debitele de hidrocarbura si de aer la valorile calculate si se incepe alimentarea reactorului, urmarindu-se colectarea produsului lichid. Curgerea primei picaturi in prima fiola se considera momentul zero al reactiei, si din acest moment se completeaza valorile parametrilor de reactie, din 10 in 10 minute, in tabelul 1.

**Tabelul 1.**

Nr. crt.	Timp (min.)	Temp. (°C)	Vol. EB introd. (cm <sup>3</sup> )	Debit aer (cm <sup>3</sup> )	Nr. Fiola	Observatii
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						
7.						
8.						
9.						
10.						
11.						
12.						
13.						

Se lucreaza cata 30 de minute pentru fiecare dintre cele 4 fiole. Dupa cele doua ore de reactie se opreste alimentarea reactorului, se scot fiolele de culegere, care se sterg cu hartie de filtru, se cantaresc iar produsul lichid se analizeaza prin metoda cromatografica.

Peste catalizator se lasa sa treaca aer la 600°C, timp de 30 de minute, pentru regenerarea acestuia. Dupa aceasta se opreste incalzirea reactorului, se inchide apa de racire si se opresc compresorul si cromatograful.

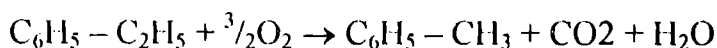
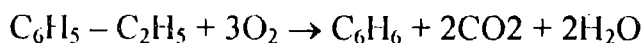
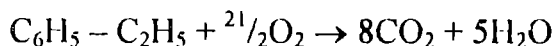
### Prezentarea rezultatelor

Rezultatele obtinute se vor prezenta in tabelul 2.

**Tabelul 2.**

Nr. Fiola	Temp. Reala (°C)	V <sub>v</sub> reala (h <sup>-1</sup> )	R.m. real EB/O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	Masa fiolei goale (g)	Masa fiolei cu catalizat (g)	Masa catalizat (g)
1.						
2.						
3.						
4.						

Dupa calcularea cromatogramelor obtinute (vezi anexa 1), se calculeaza conversiile si selectivitatile, care vor fi prezentate in tabelul 3. Pentru aceasta se tine seama de faptul ca reactia principala este insotita de urmatoarele reactii secundare:





**Tabelul 3. Conversia, randamentul si selectivitatile reactiei  
de oxidehidrogenare a etilbenzenului**

Nr. crt.	Conversie (%)	Randament (%)	Selectivitati (%)		
			STIREN	BENZEN	TOLUEN
1.					
2.					
3.					
4.					

Se va intocmi bilantul de materiale, completandu-se tabelul 4.

**Tabelul 4. Bilantul de masa al procesului**

Materiale intrate	Cantitate (g)	Materiale iesite	Cantitate (g)
Etilbenzen Apa Oxigen		Fractia lichida: -Benzen -Toluen -Etilbenzen -Stiren -Apa Fractia gazoasa: -Dioxid de carbon -Oxigen nereactionat Pierderi	
TOTAL		TOTAL	

**Raspundeti la urmatoarele intrebari:**

1. Care este rolul aburului in procesul de dehidrogenare catalitica a alchilbenzenilor?

2. Care sunt avantajele procesului de oxidehidrogenare a etilbenzenului in comparatie cu dehidrogenarea clasica?

### Lucrarea 3. OBTINEREA DE ALCHENE PRIN CONVERSIA OXIDATIVA A n-BUTANULUI

#### Introducere.

Butanul este un constituent principal al gazelor petroliere lichefiate. El se găsește în cantitate mare în gazele de sonda, gazele naturale sau care rezultă în urma unor procese din petrochimie, cum ar fi cracarea și piroliza, ceea ce face din acesta o potențială materie primă pentru industria chimică. Astfel, la ora actuală, valorificarea acestei materii prime se face prin dehidrogenare la butene (care constituie la rândul lor materii prime în procese de aditie, oxidare și, în principal, obținere de butadiena), oxidare la acid acetic sau, mai recent, oxidare la anhidrida maleică.

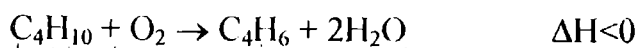
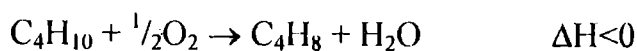
O alternativă tentantă a dehidrogenării butanului, care se realizează cu randamente per trecere scăzute (din considerente de ordin termodinamic), iar catalizatorii utilizați se dezactivează rapid ca urmare a unei cocsări înaintate, s-a dovedit a fi dehidrogenarea oxidativă (oxidehidrogenarea). Aceasta din urmă se poate realiza în două moduri: metoda oxidativă directă în care hidrocarbura este amestecată cu un gaz ce conține oxigen, de obicei aer, iar amestecul obținut este trecut peste un catalizator adecvat, iar a doua metodă constă în trecerea peste un catalizator a unui amestec format din butan, aer și un halogen. În acest fel echilibrul reacției de hidrogenare a butanului este deplasat spre dreapta, în sensul formării butenelor și butadienei, prin fixarea hidrogenului ce rezultă din reacție cu oxigen sau halogen. Este de menționat faptul că reacția trece din domeniul endoterm în domeniul exoterm. De exemplu, în cazul utilizării iodului ca acceptor de hidrogen, butanul a fost dehidrogenat la 1,3-butadiena într-o singură etapă cu un randament foarte

bun, in prezenta catalizatorilor de oxizi de mangan. Cu toate acestea procesul nu s-a constituit intr-un proces comercial din cauza pretului foarte ridicat al iodului si a problemelor de coroziune pe care le ridica.

Pentru un amestec butan – aer, produsii de reactie favorizati termodinamic sunt apa si oxizii de carbon, in timp ce alchenele sunt, de obicei, defavorizate termodinamic. Un catalizator potrivit poate inlatura aceasta limitare, el putind constitui o sursa controlata de oxigen inalt reactiv care poate activa alcanii la o temperatura mai scazuta, la care produsii de dehidrogenare nu reactioneaza atat de rapid cu oxigenul. Reactivitatea alchenelor rezultate in urma reactiei poate fi, de asemenea, redusa prin micșorarea timpului lor de rezidenta pe suprafata catalizatorului. Procesul este, de altfel, foarte complex, oxigenul fiind capabil de a reactiona cu butanul prin mai multe cai de reactie diferite, paralele si consecutiv, dupa cum se poate vedea din schema 1.

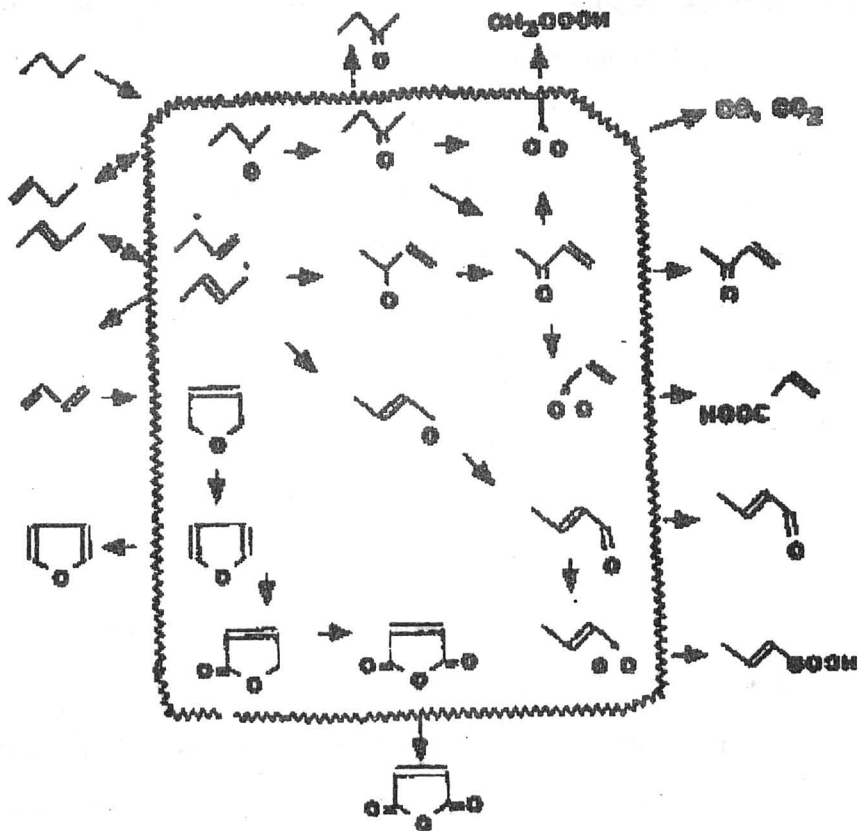
In acest proces catalizatorul trebuie sa exercite un control cinetic foarte bun pentru a accelera secventa de etape elementare consecutive dorita si sa supprime toate celelate etape elementare posibile, paralele sau consecutive. Catalizatorii care au prezentat selectivitati mari la conversii acceptabile in reactia de dehidrogenare oxidativa a n-butanului sunt sisteme de tip oxid mixt dintre care se mentioneaza Co-Mo-O, Fe-Zn-O, V-Mg-O, Me-V-Mg-O.

Reactiile principale care au loc in procesul de oxidehidrogenare a n-butanului sunt:



Aceste reactii sunt exoterme, deci procesul va fi favorizat de temperaturi scazute, inasa nu mai scazute de 300°C cand activarea alcanului este nesemnificativa dar nici mai ridicate de 500 – 550°C cand predomina cracarea n-butanului. Temperatura optima de reactie se situeaza astfel,

intre 350 si 550°C. Randamentul in butene si butadiena poate fi marit prin diluarea amestecului de reactie cu vapori de apa.



Schema 1. Cai de reactie la oxidarea butanului.

In anumite conditii si in prezenta unui catalizator adecvat, procesul poate fi astfel condus incat reactia principala sa fie cracarea oxidativa:

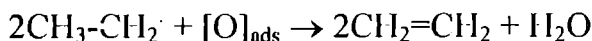


In acest caz raportul dintre etena rezultata si etan este superior celui din cracarea termica (1:1).

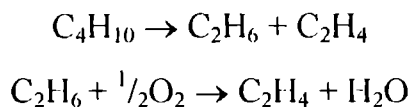
Procesul de cracare oxidativa prezinta interes deoarece conduce, in principal, la formarea de etena si, astfel, s-ar putea constitui intr-un mod de valorificare a butanului.

Reactia care sta la baza acestui proces este slab exoterma, avand loc cu marire de volum, deci va fi favorizata de temperaturi scazute (mai mici decat cele necesare cracarii termice) si presiuni scazute.

Acceptind ideea ca are loc o rupere radicalica a moleculei de n-butan cu formare de radicali etil, iar acestia reactioneaza apoi cu oxigenul, atunci se poate explica temperatura de reactie mai ridicata decat in cazul dehidrogenarii oxidative. Actiunea catalizatorului se poate explica prin interventia sa in a doua etapa a reactiei:



Raportul molar supraunitar etena/etan se poate datora si dehidrogenarii oxidative a etanului rezultat in urma cracarii termice a n-butanului:



Ca si dehidrogenarea oxidativa, si cracarea oxidativa este insotita de o serie de reactii secundare care conduc la produsi de reactie nedoriti, in principal produsi de ardere si de cracare.

Singurul catalizator care a prezentat selectivitati apreciabile pentru cracarea oxidativa a n-butanului a fost cel de Pt depusa pe suport monolitic poros.

In aceasta reactie este interesant de studiat proprietatile catalitice ale catalizatorilor oxidici semiconductori care, conform teoriei electronice a catalizei, se comporta ca niste poliradicali datorita valentelor libere (electroni liberi si gauri mobile) de la suprafata lor.

#### Referinte de literatura utile:

1. M.A.Chaar, D.Patel, M.C.Kung, H.H.Kung, J.Catal., 105, 483 (1987)
2. M.Huff, L.D.Schmidt, J.Catal 149, 127 (1994)
3. J.Haber, Appl.Catal.A:General, 113, 199 (1994)
4. E.Finocchio, R.J.Willey, G.Ramis, G.Busca, V.Lorenzelli, Stud.Surf. Sci.Catal., 101, 483 (1996)

## Scopul lucrării.

Lucrarea are drept scop realizarea reacției de dehidrogenare oxidativă sau de cracare oxidativă a n-butanului (în funcție de condițiile de reacție și catalizatorul utilizat) și se urmărește influența raportului molar butan/aer și a timpului de contact asupra activității catalizatorului și a distribuției produsilor de reacție.

## Instalația experimentală și modul de lucru.

Componenta principală a instalației este un reactor de cuarț (1), prevăzut cu o teacă pentru termocuplu (2) și o gură de alimentare (3). Catalizatorul în strat fix (4) se află la mijlocul înălțimii reactorului între două straturi de umplutură inertă (inele ceramice sau inele de cuarț) (5). Reactorul este introdus într-un cuptor electric (6) a cărui temperatură se reglează cu ajutorul unui autotransformator (7). Măsurarea temperaturii în stratul de catalizator se realizează cu termocuplul (9), legat la înregistratorul (8). Reactorul lucrează în flux continuu în regim cvasiizoterm. Alimentarea reactorului cu amestec butan – aer se face pe partea superioară, butanul fiind preluat din butelia (10) iar aerul de la compresorul (14). Debitul gazelor sunt reglate cu ajutorul a două ventile de gaze (11) și (11') și sunt măsurate cu ajutorul a două flowmetre (12) și (12'). Înainte de intrarea în reactor gazele de reacție sunt amestecate într-o coloană cu sicane (13) și uscate prin trecerea lor peste silicagel în uscătoarele tubulare (16). La ieșirea din reactor se află refrigerentul (19) unde o parte din produsele de reacție condensează, faza lichidă fiind colectată în fiola (20), iar produsele necondensate trec printr-un uscător, după care sunt direcționați către cromatograf pentru analiză. Când reacția se realizează în prezența vaporilor de apă, alimentarea cu apă se va face din biureta (17) cu ajutorul pompei microdozatoare (18).

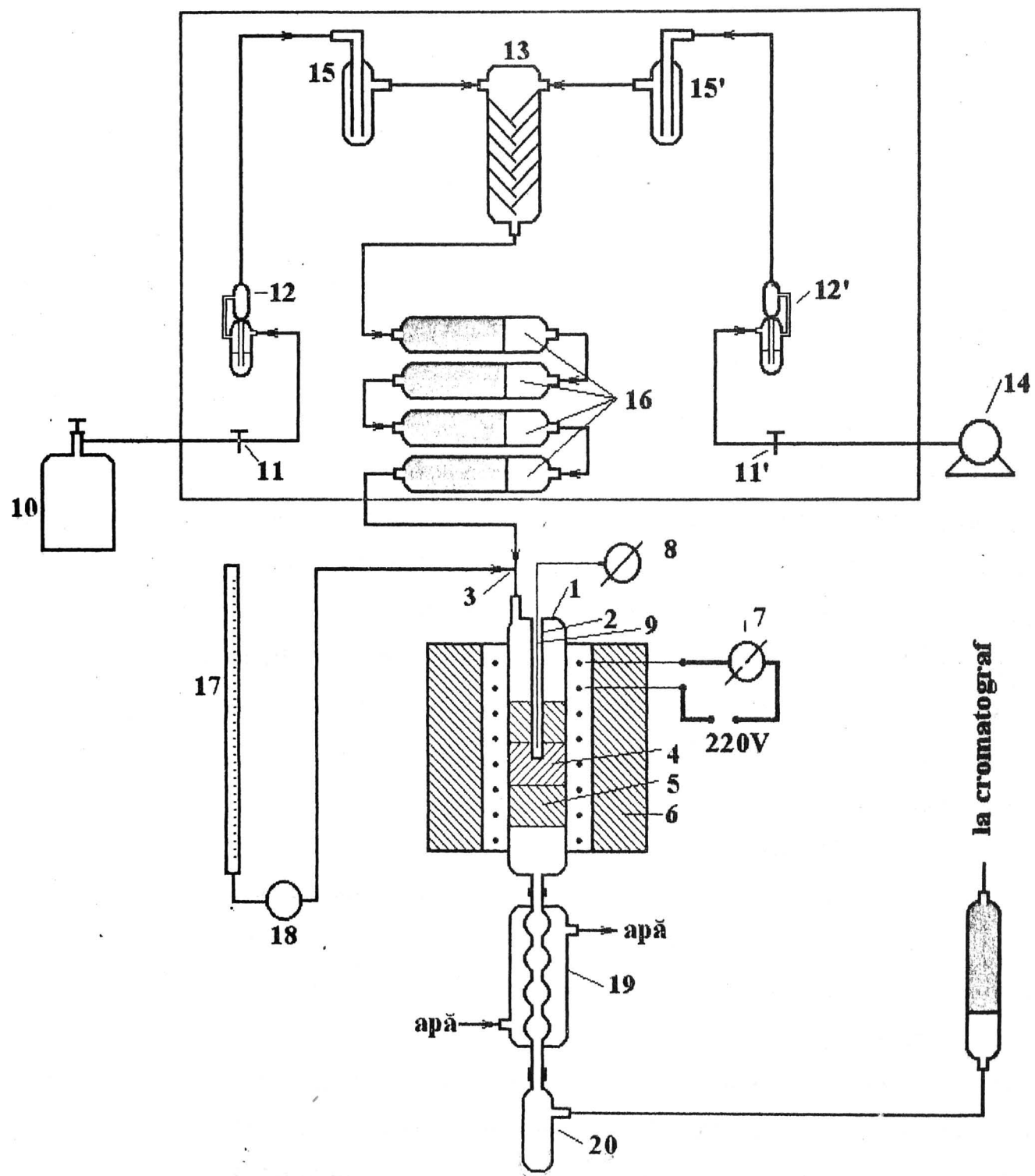


Figura 1. Instalatia experimentală de oxidare a butanului în faza gazoasă



### Parametrii de lucru.

Temperatura de reactie: 400 – 600°C

Raportul molar butan/aer: 1/2 – 1/5

Volum catalizator: 2 cm<sup>3</sup>

Viteza volumara: 500 – 2000 h<sup>-1</sup> (fata de butan)

Se pune in functiune cromatograful de gaze, apoi se porneste incalzirea apoi se porneste incalzirea reactorului.

Se calculeaza debitele de hidrocarbura si de aer in conformitate cu viteza volumara si raportul molar butan/aer, alese.

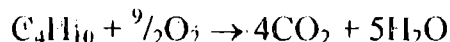
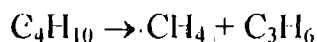
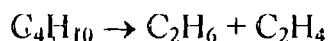
Cind temperatura va fi ajuns la valoarea stabilita, se regleaza debitele de butan si de aer la valorile calculate iar din acest moment se urmaresc si se mentin constanti parametri de lucru timp de o jumatate de ora, dupa care se face analiza cromatografica a produsilor gazosi. Se modifica un parametru de lucru, mentinand la valori constante ceilalti parametri si se face o noua reactie cu analiza produsilor gazosi obtinuti.

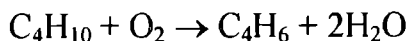
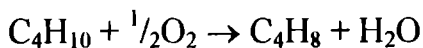
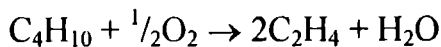
Dupa ce sau efectuat reactii la 3 – 4 valori ale parametrului de reactie ales, se opreste alimentarea cu reactanti si incalzirea reactorului, si se inchide apa de racire.

Se opreste compresorul si cromatograful de gaze.

### Prezentarea rezultatelor.

Dupa calcularea cromatogramelor (vezi anexa 1) se vor calcula conversiile si selectivitatile, tinandu-se seama de urmatoarele reactii posibile ale n-butanului:





Rezultatele obtinute se vor prezenta in tabelul 1.

**Tabelul 1.** Rezultatele experimentale obtinute la oxidarea butanului.

Nr. crt.	Param.1 (const.)	Param.2 (const.)	Param.3 (var.)	Conv. %	Selectivitati					R.m. C <sub>2</sub> '/C <sub>2</sub>
					C <sub>4</sub> '	C <sub>4</sub> ''	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> '	C <sub>2</sub> '	
1.										
2.										
3.										
4.										

Raspundeti la urmatoarele intrebari:

1. Care sunt ecuatiile reactiilor chimice care au loc la dehidrogenarea oxidativa a n-butanului cu iod ?
2. Cum poate fi micorat timpul de rezidenta al alchenelor pe suprafata catalizatorului ?
3. Cum influenteaza prezenta vaporilor de apa reactia de dehidrogenare oxidativa ?

# Lucrarea 4. REACTII IN PULS CROMATOGRAFIC.

## HIDROGENAREA SELECTIVA A STIRENULUI

### Introducere

Tehnica cromatografiei de gaze este des utilizata la studiul reactiilor catalitice eterogene. Aceasta tehnica se aplica in doua moduri distincte, primul in care cromatografia de gaze este utilizata doar ca un instrument analitic si al doilea in care aceasta tehnica reprezinta o parte integrala a studiului reactiei.

Metoda reactiilor in puls cromatografic reprezinta o tehnica neconventionala de studiu in cataliza datorita conditiilor specifice de realizare a reactiilor. Astfel cand o reactie catalitica este studiată prin aceasta metoda reactantul este introdus intr-un curent de gaz purtator sub forma unui puls scurt prin injectare in capul de injectie al unui microreactor de tipul celui din figura 1.

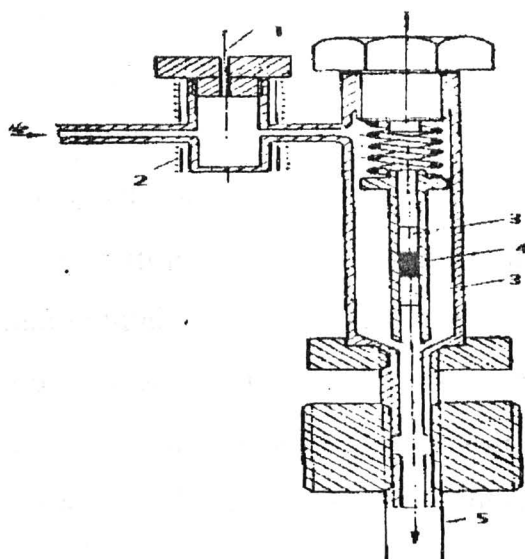


Figura 1. Schema constructiva a unui microreactor in puls

Acest puls traverseaza apoi stratul de catalizator in care are loc transformarea catalitica a reactantului in produsii de reactie. In continuare este introdus intr-o coloana de separare cromatografica dupa care este trimis la detector (nereprezentat in figura). Pe cromatograma se inregistreaza produsii de reactie, putandu-se calcula direct conversia si selectivitatea catalizatorului studiat.

Metoda face posibila aprecierea rapida a activitatii catalitice relative si a selectivitatii unui numar mare de catalizatori in diferite reactii la diferite temperaturi si debite de gaz purtator. Gazul purtator poate fi el insusi unul dintre reactanti, de exemplu hidrogenul in reactiile de hidrogenare, sau oxigenul in cele de oxidare, si deci modificarea debitului sau este echivalenta cu modificarea raportului molar intre reactanti.

Aceasta metoda permite un bun control al temperaturii catalizatorului, utilizeaza cantitati mici de catalizatori si reactanti si se preteaza la explorari multiple si sistematice.

Metoda reactiilor in puls cromatografic permite, de asemenea, determinarea unor marimi, cum ar fi caldura de adsorbtie a reactantilor si produsilor in conditiile de reactie sau energia de activare a reactiei superficiale.

Reactiile in puls se deosebesc de cele efectuate in regim dinamic obisnuit prin efectele cinetice si cromatografice care intervin. Astfel, reactantul introdus sub forma de puls, discontinuu, intalneste catalizatorul curat degajat de reactantii si produsii de reactie obtinuti la injectia anterioara. Aceasta inseamna ca nu se atinge o stare stationara, cu respectarea echilibrului de adsorbtie – desorbtie, la suprafata catalizatorului.

Pe de alta parte, pulsul de reactant la trecerea prin stratul de catalizator sufera o difuzie longitudinala datorata faptului ca trecerea sa in curentul de gaz purtator nu se realizeaza instantaneu. Se produce o

modificare a presiunilor parțiale ale reactantului și produsilor de reacție în diferite părți ale pulsului pe înălțimea stratului de catalizator.

Catalizatorul solid este un compus cu o anumită structură poroasă și exercită el însuși un efect de separare a componentelor amestecului similar fazei staționare din coloana cromatografică.

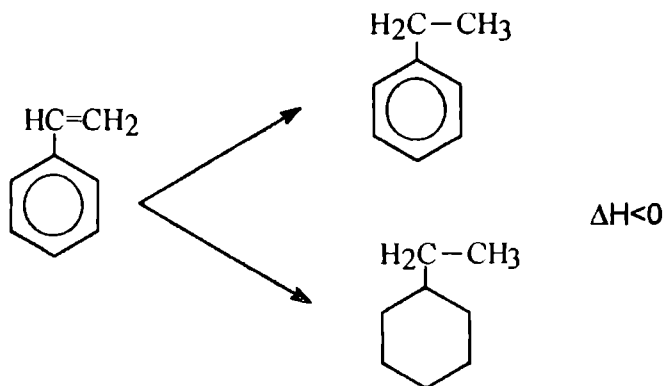
Dacă reactantul este adsorbit suficient de puternic este posibilă conversia completă a acestuia chiar în situația unei reacții de echilibru. Produsii de reacție sunt antrenati în curentul de gaz purtător și, în plus, reactantul vine tot timpul în contact cu catalizatorul proaspăt, curat, acesta deplasând echilibrul în sensul formării produsilor. Astfel, se explică de ce în anumite condiții se obțin conversii mai înalte decât cele calculate din date de echilibru termodinamic.

Efectul de separare al produsilor și reactantului netransformat în stratul de catalizator are o influență deosebită asupra actului catalitic. De exemplu, în cazul reacțiilor reversibile separarea cromatografică modifică gradul de transformare prin reducerea ponderii proceselor reversibile, putându-se ajunge chiar la transformarea lor în procese ireversibile.

Toate aceste particularități fac ca activitatea catalizatorilor determinată prin tehnica în puls să difere considerabil de cea determinată în regim dinamic, în condiții staționare.

Una dintre reacțiile care se pot investiga prin această metodă este reacția de hidrogenare selectivă a stirenului.

Procesul de hidrogenare a stirenului, ca de altfel toate hidrogenările compusilor cu două sisteme nesaturate prezintă importanța teoretică prin posibilitățile de corelare a naturii catalizatorului și a condițiilor de reacție, cu evoluția sistemului spre hidrogenarea selectivă a grupării vinilice sau a ambelor sisteme nesaturate.



Selectivitatea catalizatorului se apreciază din raportul dintre etilbenzen și etilciclohexan. Pe de altă parte, prezența hidrocarburilor nesaturate în benzine și mai ales în benzinele de piroliza necesită transformarea lor, prin hidrogenare selectivă, în scopul îmbunătățirii calității benzinelor prin suprimarea posibilității de polimerizare a acestor monomeri la temperaturile înalte de funcționare a motorului. Hidrogenarea selectivă a stirenului la etilbenzen poate duce și la creșterea cifrei octanice, deoarece etilbenzenul are o cifră octanică mai mare, însă întrucât concentrația stirenului în benzinele de piroliza este sub 2% scopul principal rămâne transformarea lui într-o hidrocarbura care să nu polimerizeze.

### Referințe de literatură utile

1. Hall, W.K., Hassel, J.A., J.Phys.Chem., 67, 636, 1969.
2. Sandulescu, I., Parvulescu, V., Rev. de Chimie, 30, 11, 1979.

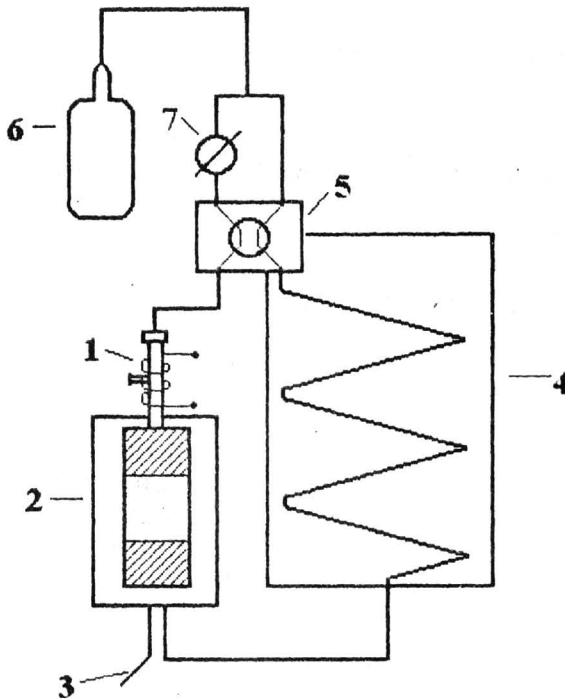
### Scopul lucrării

Lucrarea de față urmărește studiarea hidrogenării selective în puls cromatografic a stirenului pe catalizatori de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr sub formă de Cr(CO)<sub>6</sub> sau complex cu liganzi aromatici) și realizarea unor corelații între conversie, selectivitate, condițiile de reacție și natura catalizatorului. Pentru același catalizator se pot modifica pe rând

temperatura, debitul de gaz purtator – hidrogenul (si deci, implicit si raportul molar stiren:hidrogen) si marimea pulsului injectat.

### Instalatia experimentală si modul de lucru

Hidrogenarea selectivă a stirenului în puls cromatografic se realizează într-o instalație de tipul celei din figura 2.



**Figura 2.** Schema generală a unei instalații experimentale pentru reacții în puls cromatografic

Reactantul este introdus în gazul purtător prin capul de injectare (1), prevăzut cu o rezistență electrică pentru vaporizarea reactantului lichid, plasat înaintea microreactorului (2). Din reactor, unde măsurarea temperaturii se face cu termocuplul (3), gazul purtător cu reactantul netransformat și produsele de reacție trec prin coloana cromatografică termostată (4) ajungând apoi în detectorul de termoconductibilitate (5).

Gazul purtator provine de la butelia (6), iar debitul acestuia se regleaza din ventilul (7).

Conditiiile de reactie sunt urmatoarele:

- temperatura de vaporizare a stirenului: 260°C
- temperatura de reactie: 40 – 70°C
- debitul de hidrogen: 50 – 130 cm<sup>3</sup>/min.
- marimea pulsului injectat: 0,2 – 6 μl
- masa catalizatorului: 20 – 40 mg.

Se fixeaza debitul de gaz purtator si se porneste cromatograful de gaze. Se regleaza apoi temperatura microreactorului si a coloanei cromatografice. Se injecteaza cate 1 μl de stiren la temperaturile de 50, 60 si 70°C, pentru cate 3 debite de hidrogen, de 80, 100 si 120 ml/min, la fiecare temperatura.

Analiza amestecului de reactie se face pe o faza stationara de benton-dodecilsulfat depusa pe suport de Cromosorb W, iar calcularea compozitiilor procentuale masice din cromatogramele obtinute se face conform anexei 1. Dupa obtinerea ultimei cromatograme se opreste cromatograful si se inchide butelia de hidrogen.

### Prezentarea si interpretarea rezultatelor

Se calculeaza cromatogramele obtinand compozitia procentuala masica a amestecului de reactie pentru fiecare pereche de parametri de reactie, temperatura microreactor – debit de hidrogen, iar datele se trec in tabelul 1.



**Tabelul 1. Compozitia amestecului de reactie (% masa) obtinut la hidrogenarea stirenului in diferite conditii de reactie**

Numar puls	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatura									
Debit H <sub>2</sub>									
<b>Compozitia amestecului de reactie (% masa)</b>									
Stiren									
Etilbenzen									
Etilciclohexan									

Se calculeaza conversia si selectivitatea la stiren pentru fiecare puls injectat, iar datele obtinute se trec in tabelul 2.

**Tabelul 2. Conversia si selectivitatea hidrogenarii stirenului pentru diferite conditii de reactie**

Numar puls	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatura									
Debit hidrogen									
Conversia									
Selectivitatea									

Se reprezinta grafic variatia conversiei si a selectivitatii functie de temperatura si de debitul de hidrogen. Se deduc conditiile de reactie optime pentru catalizatorul studiat.

**Raspundeti la urmatoarele intrebari:**

1. Ce procese au loc la trecerea pulsului de reactant prin stratul de catalizator?
2. Care sunt avantajele reactiilor in puls cromatografic fata de metodele clasice de realizare a reactiilor catalitice?

# Lucrarea 5. DESCOMPUNEREA CATALITICA A METANOLULUI **IN GAZ DE SINTEZA**

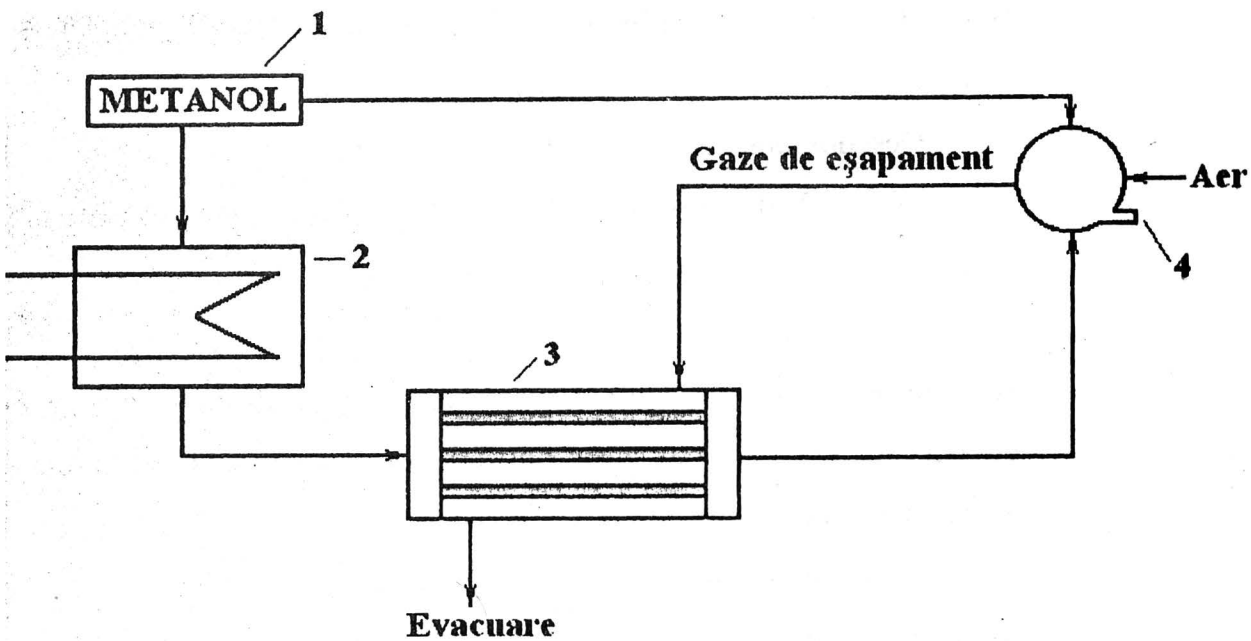
## Introducere

Reducerea sau eliminarea totala a emisiilor poluante generate de motoarele automobilelor aflate in circulatie se poate face fie prin utilizarea unor catalizatori de depoluare a gazelor esapate, cum ar fi asanumitii catalizatori cu trei cai, fie prin utilizarea unor combustibili neconventionali cu grad redus de poluare sau nepoluanti, cum ar fi metanolul, etanolul, gazul de sinteza ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) si in mod deosebit hidrogenul.

Folosirea hidrogenului, carburant ideal al viitorului, ridica la ora actuala probleme de eficienta si rentabilitate datorita modificarilor importante ale motorului si sistemului de alimentare cu carburant, cat si a producerii, transportului si stocarii la indemana a acestuia.

O alternativa la folosirea directa a hidrogenului, o constituie utilizarea unor amestecuri gazoase bogate in hidrogen. Astfel de gaze pot fi obtinute direct pe automobile printr-un proces catalitic de descompunere a metanolului in gaz de sinteza. Metanolul poate fi utilizat ca atare sau in amestec cu apa. Reactia are loc in reactoare catalitice incalzite cu ajutorul gazelor de esapament, in prezenta unor catalizatori cu activitate si selectivitate ridicata.

Schema si modul de functionare al unui motor cu hidrogen sau cu amestec de hidrogen – alcool metilic sunt redate in figura 1.



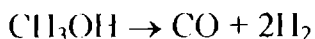
**Figura 1.** Schema unui sistem propulsor cu combustibil hidrogen – alcool metilic

Alcoolul metilic din rezervorul (1) este alimentat în evaporatorul (2) unde este vaporizat pe seama apei ce răcește motorul. Vaporii de alcool sunt apoi supraincalziti în reactorul catalitic (3) pe seama caldurii gazelor de eșapament. Reactorul se compune din tuburi umplute cu catalizator prin care trec vaporii de alcool, printre tevi circulând în contracurent gazele arse în motorul (4). Conform testelor catalitice, cei mai activi catalizatori sunt cei de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Trebuie remarcat faptul că nu se realizează arderea directă a metanolului în motor prin simplă înlocuire a benzinei, și aceasta deoarece arderea metanolului necesită cu 44% mai mult aer față de benzină, timpul de ardere al acestuia este mai lung iar temperatura minimă de pornire a motorului este de  $16^\circ\text{C}$  datorită caldurii sale latente de vaporizare mai mari. De asemenea, metanolul este coroziv acționând, mai ales, asupra sudurilor din motor, iar consumul de metanol este de 1,65 ori mai mare față de benzină. În plus, gazele de ardere conțin concentrații ridicate de

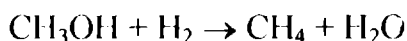
NO<sub>x</sub>, CH<sub>2</sub>O, concentratii mici de CO dar nu contin hidrocarburi, ceea ce ar necesita modificarea sistemelor catalitice de epurare.

Descompunerea metanolului pe catalizatori Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decurge cu conversii si selectivitati foarte ridicate la CO si H<sub>2</sub>, conform reactiei principale:

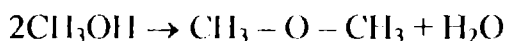


Aceasta reactie este endoterma si are loc cu cresterea numarului de moli de gaz fiind deci favorizata de temperaturi ridicate si de presiuni partiale ale reactantului scazute.

Daca temperatura de reactie depaseste 450°C devine semnificativa reactia secundara de formare a metanului.

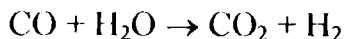


De asemenea, daca temperatura de reactie coboara sub 300°C este favorizata o alta reactie secundara, si anume formarea dimetileterului.

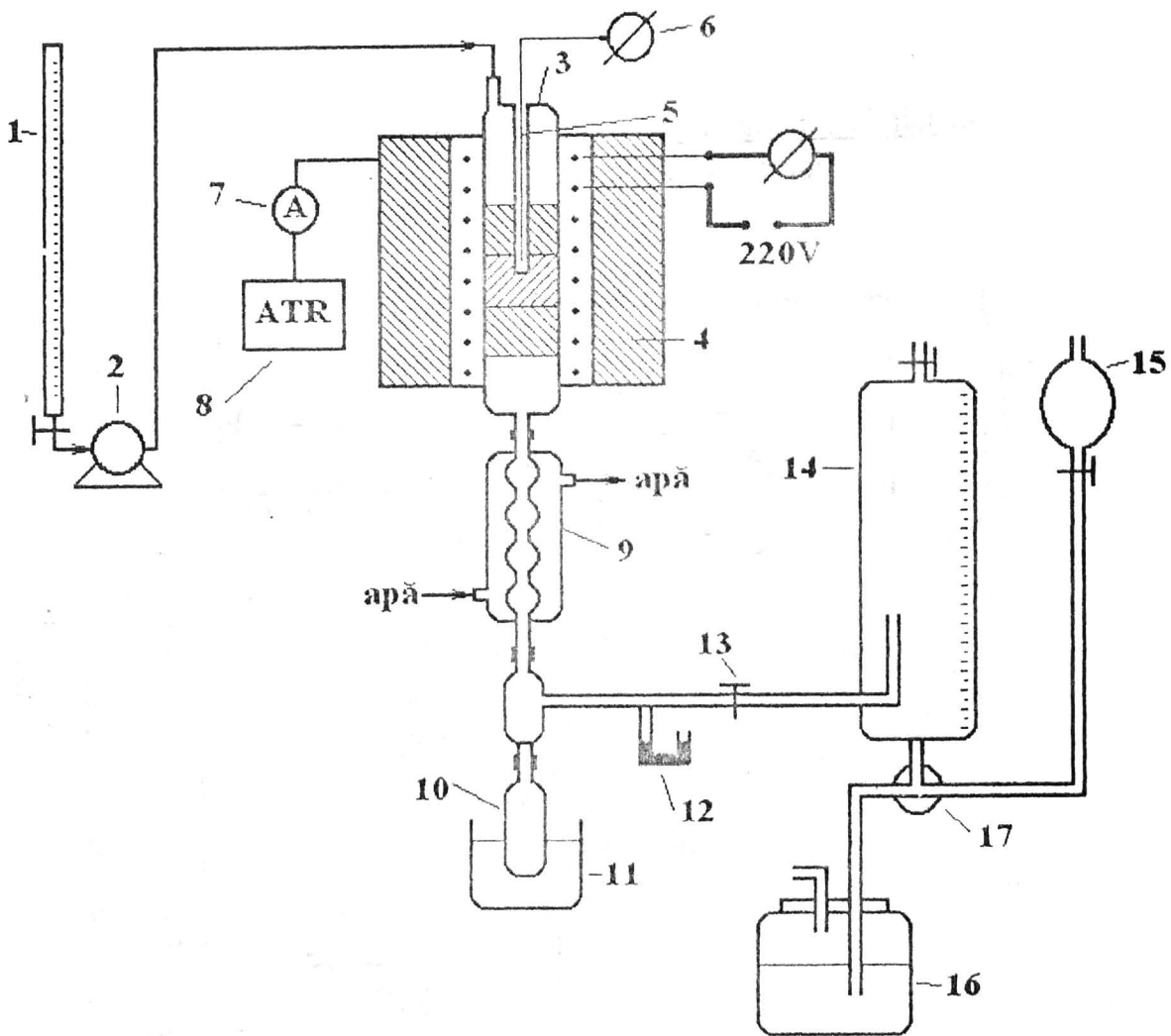


Temperatura optima de reactie se situeaza astfel in intervalul 300 – 400°C.

In scopul obtinerii unui gaz bogat in hidrogen se poate utiliza ca materie prima un amestec metanol – apa. In prezenta vaporilor de apa are loc oxidarea CO la CO<sub>2</sub> cu formare de hidrogen, proces catalizat de aceiasi oxizi ce catalizeaza si reactia principala de descompunere a metanolului.



Rezulta ca orice crestere a concentratiei molare a hidrogenului in gaze, peste 66%, se datoreaza acestei reactii. Astfel, pentru o transformare totala a CO la CO<sub>2</sub>, daca se neglijeaza reactiile secundare posibile, rezulta o compozitie molara a gazelor de 75%H<sub>2</sub> si 25%CO<sub>2</sub>.



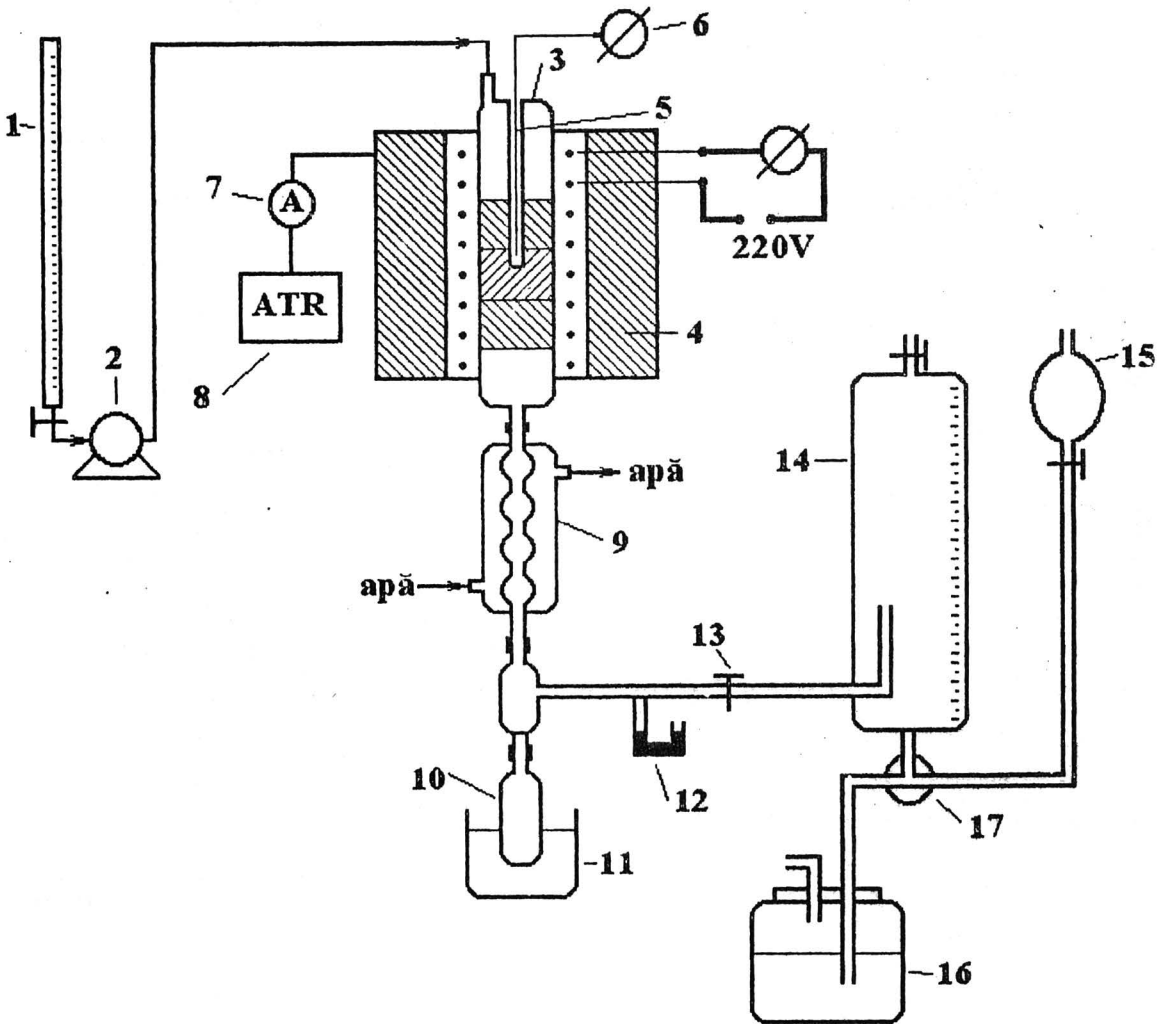
### Referinte de literatura utile

1. I. Anghelache, Noi combustibili pentru automobile, Ed. Tehnica, Bucuresti, 1993

### Scopul lucrării

Lucrarea urmărește studiul proceselor de descompunere a metanolului în gaz de sinteză și a amestecului metanol – apă în hidrogen și dioxid de carbon. Se compară activitatea catalizatorilor pe baza de  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  cu cea a catalizatorului  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se întocmește bilanțul de masă al procesului și se calculează conversia și selectivitatea acestuia.

## Instalatia experimentală și modul de lucru



**Figura 2.** Schema instalației de laborator pentru descompunerea catalitică a metanolului

Instalația experimentală este prezentată în figura 2. Metanolul sau amestecul metanol – apă din biureta (1) este introdus la un debit constant cu ajutorul pompei microdozatoare (2) în gura de alimentare a reactorului

(3). Reactorul este incalzit in cuptorul (4) iar masurarea si controlul temperaturii sunt realizate cu ajutorul termocuplului (5), milivoltmetrului (6), ampermetrului (7) si a autotransformatorului (8). Produsii de reactie se condenseaza in refrigerentul (9) si sunt colectati in fiola (10) racita in vasul (11). Presiunea din sistem este controlata cu ajutorul manometrului (12) si a robinetului (13). Vaporii necondensati in refrigerent sunt captati in gazometru (14), umplut cu apa la inceputul determinarii. Umplerea gazometrului se face cu ajutorul palniei (15), iar apa dizlocuita din gazometru in timpul reactiei este colectata in vasul (16) prin manevrarea corespunzatoare a robinetului cu trei cai (17).

#### Parametrii procesului:

Temperatura: 350 – 400°C

Presiunea: putin sub o atmosfera (cea creata de coloana de apa din gazometru)

Viteza volumara: 1 – 2h<sup>-1</sup>

Volum de catalizator: 12 cm<sup>3</sup>

Materia prima utilizata in proces este metanolul sau amestecul metanol – apa, iar catalizatorii testati sunt cei de 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si, respectiv, CuO/ZnO (2,5% : 2,5%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se calculeaza debitul de metanol sau amestec metanol – apa si se cantareste fiola de colectare a fractiei lichide la balanta analitica. Se incepe incalzirea reactorului si se porneste apa de racire. Se pune gheata cu sare in vasul in care este cufundata fiola de colectare a catalizatorului si se umple biureta cu reactant. Se deschide robinetul biuretei, se porneste pompa de alimentare si se fixeaza debitul de reactant conform vitezei volumare stabilite. Introducerea reactantului in reactor se face odata cu

atingerea temperaturii de regim, cand se noteaza si nivelul initial de pe biureta.

Se incepe reactia urmarindu-se colectarea produsului lichid. Curgerea primei picaturi in fiola de colectare se considera momentul zero al reactiei si din acest moment se completeaza valorile parametrilor de reactie, din 5 in 5 minute, in tabelul 1.

**Tabelul 1.**

<b>Timp (min.)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Volumul de reactanti (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Volumul Gazelor (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Observatii</b>
0				
5				
10				
15				
20				
25				
30				

Dupa terminarea reactiei se opreste pompa de alimentare, se inchide robinetul biuretei si se citeste nivelul final de pe aceasta. Se scoate fiola de culegere, se sterge cu hartie de filtru si se cantareste. Atat fractia lichida cat si cea gazoasa se analizeaza cromatografic.

#### Analiza produsilor de reactie.

Atat fractia lichida cat si cea gazoasa obtinute din reactie sunt analizate prin cromatografie de gaze utilizand coloane clasice cu umplutura. Separarea fractiei lichide se face pe o faza stationara de Carbowax 20M depusa pe suport Chromosorb W-HP iar cea a fractiei



gazoase pe o faza stationara de tip Squalan depusa pe suport de carbune activ.

### Prezentarea si interpretarea rezultatelor.

1. Se considera urmatoarele marimi determinate in urma reactiei:

- masa de reactant introdusa,  $m_r$
- masa fractiei lichide,  $m_p$
- volumul gazelor de reactie,  $V_g$

2. Rezultatele analizei cromatografice pentru fractiile gazoasa si lichida se prezinta in tabelele 2 si 3.

**Tabelul 2.** Compozitia procentuala volumica/molara a fractiei gazoase

<b>Hidrogen</b>	<b>Monoxid de carbon</b>	<b>Dioxid de carbon</b>	<b>Metan</b>

**Tabelul 3.** Compozitia procentuala masica a fractiei lichide

<b>Metanol</b>	<b>Apa</b>	<b>Dimetileter</b>

3. Se calculeaza numarul de moli de fractie gazoasa. Pentru aceasta volumul  $V_g$  este adus in conditii de presiune atmosferica cand se obtine  $V_g'$ . Acestuia i se aplica corectia de temperatura (legea  $V/T=ct$ ) obtinandu-se volumul  $V_g''$  de gaz, in conditii normale.  $V_g''$  se imparte la  $V_m^0$ , volumul molar al gazelor, obtinandu-se numarul de moli de gaze de reactie.

4. Se calculeaza numarul de moli din fiecare gaz si numarul de moli de reactant introdus. De asemenea cunoscand masa si compozitia procentuala masica a fractiei lichide se calculeaza intai masa si apoi numarul de moli de metanol nereactionat, de apa si de dimetileter. Tinand

cont de reactiile implicate se calculeaza conversia metanolului si selectivitatea reactiei de descompunere a acestuia in gaz de sinteza.

5. Se efectueaza bilantul de masa al procesului, completandu-se tabelul 4.

**Tabelul 4.** Bilantul de masa al procesului

<b>Materiale intrate</b>	<b>Cantitate (g)</b>	<b>Materiale iesite</b>	<b>Cantitate (g)</b>
Metanol (Apa)		Fractia lichida: -metanol nereactionat -apa Fractia gazoasa: -hidrogen -monoxid de carbon -dioxid de carbon -metan Pierderi	
TOTAL		TOTAL	

Raspundeti la urmatoarele intrebari:

1. Care sunt avantajele si dezavantajele folosirii hidrogenului drept combustibil neconventional?
2. Reprezentati schematic functionarea unui motor cu hidrogen sau amestec hidrogen – alcool metilic.
3. Care sunt reactiile secundare posibile in procesul de descompunere catalitica a metanolului in gaz de sinteza?
4. Cu cat poate creste procentul de hidrogen in gazele rezultate la descompunerea metanolului daca metanolul se utilizeaza ca solutie apoasa, considerand o transformare totala a CO la CO<sub>2</sub> si neglijand

reactiile secundare posibile? Scrieti reactia globala de descompunere a metanolului in prezenta apei.

## **Lucrarea 6. AROMATIZAREA CATALITICA A HIDROCARBURILOR INFERIOARE PE ZEOLITI.**

### **Introducere.**

Se constata in ultimii ani o crestere importanta a consumului de hidrocarburi aromatice datorata atat consumului tot mai mare de combustibili auto cu cifre octanice superioare cat si necesarului crescand de produse petrochimice derivate din aceste hidrocarburi.

Pe de alta parte, s-a pus problema reducerii poluarii cu plumb datorata in principal aditivilor TEP si TMP (tetraetilplumb si respectiv tetrametilplumb) introdusi in benzina pentru a creste cifra octanica a acesteia. Acest lucru este posibil pe de o parte prin introducerea de aditivi fara plumb de tip MTBE (metiltertbutileter) iar pe de alta parte prin cresterea continutului de hidrocarburi aromatice in amestecul carburant, in special a continutului de benzen, toluen si xileni, datorita cifrei lor octanice ridicate.

Cererea crescanda de hidrocarburi aromatice se datoreaza si utilizarii acestora ca solventi sau materii prime pentru obtinerea de fibre sintetice, fenol, acetona, detergenti, cauciucuri sintetice, coloranti, etc.

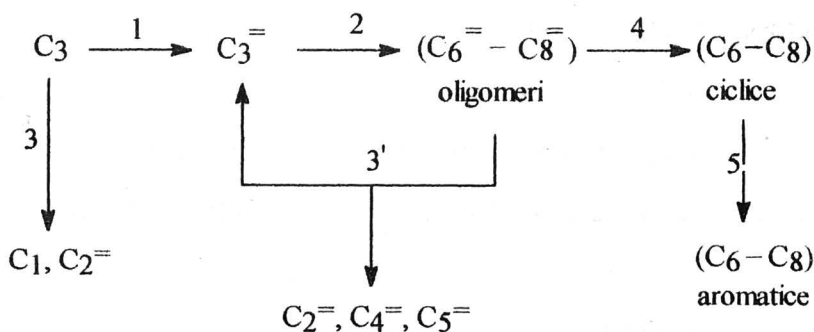
Procesul de reformare catalitica este un proces industrial complex constand in transformarea catalitica a benzinelor medii si grele sau a fractiilor lor, prin reactii concomitente de dehidrogenare, izomerizare, ciclizare, cracare si hidrocracare, in benzine supercarburante sau concentrate de aromate monociclice.

Procesul a fost aplicat initial pentru conversia la aromate doar a parafinelor cu minim 6 atomi de carbon pe catalizatori bifunctionali de tip  $0,35\%Pt/Al_2O_3$  activati cu halogeni sau bimetalici ca  $Pt-Ir/Al_2O_3$ .

Componentei metalice i se atribuie rolul dehidrogenant iar suportul cu caracter de acid solid indeplineste functia izomerizanta a catalizatorului.

Ulterior s-a constatat ca zeolitii sunt catalizatori deosebit de eficienti pentru aromatizarea parafinelor. Ei pot fi utilizati ca atare dar mai ales ca suport pentru diferite metale platinice sau neplatinice. Mai mult, ei permit aromatizarea si a parafinelor cu mai putin de 6 atomi de carbon (3 – 5) largind astfel baza de materii prime pentru acest proces. Propanul si butanul sunt transformate in arome pe catalizator Ga-ZSM-5, in procesul industrial Cyclar. Procesul de aromatizare capata astfel un caracter neconventional prin natura materiei prime. Proprietatea unica de selectivitate de forma a catalizatorilor zeolitici ii face mai activi si mai selectivi in reactia de aromatizare a parafinelor si de asemenea mult mai rezistenti la dezactivare prin cocsare.

Aromatizarea n-propanului pe catalizator Ga-ZSM-5 poate fi descrisa de schema formala prezentata in figura 1.



**Figura 1.** Schema formala a aromatizării n-propanului pe catalizator Ga-ZSM-5

Se observa existenta in acest caz a unei etape de lungire de catena, reactia de oligomerizare, ce explica posibilitatea obtinerii de arome pornind de la parafine cu mai putin de 6 atomi de carbon. Reactiile 2 – 4

sunt catalizate de suportul zeolitic iar reactiile 1, 5 de catre componenta metalica.

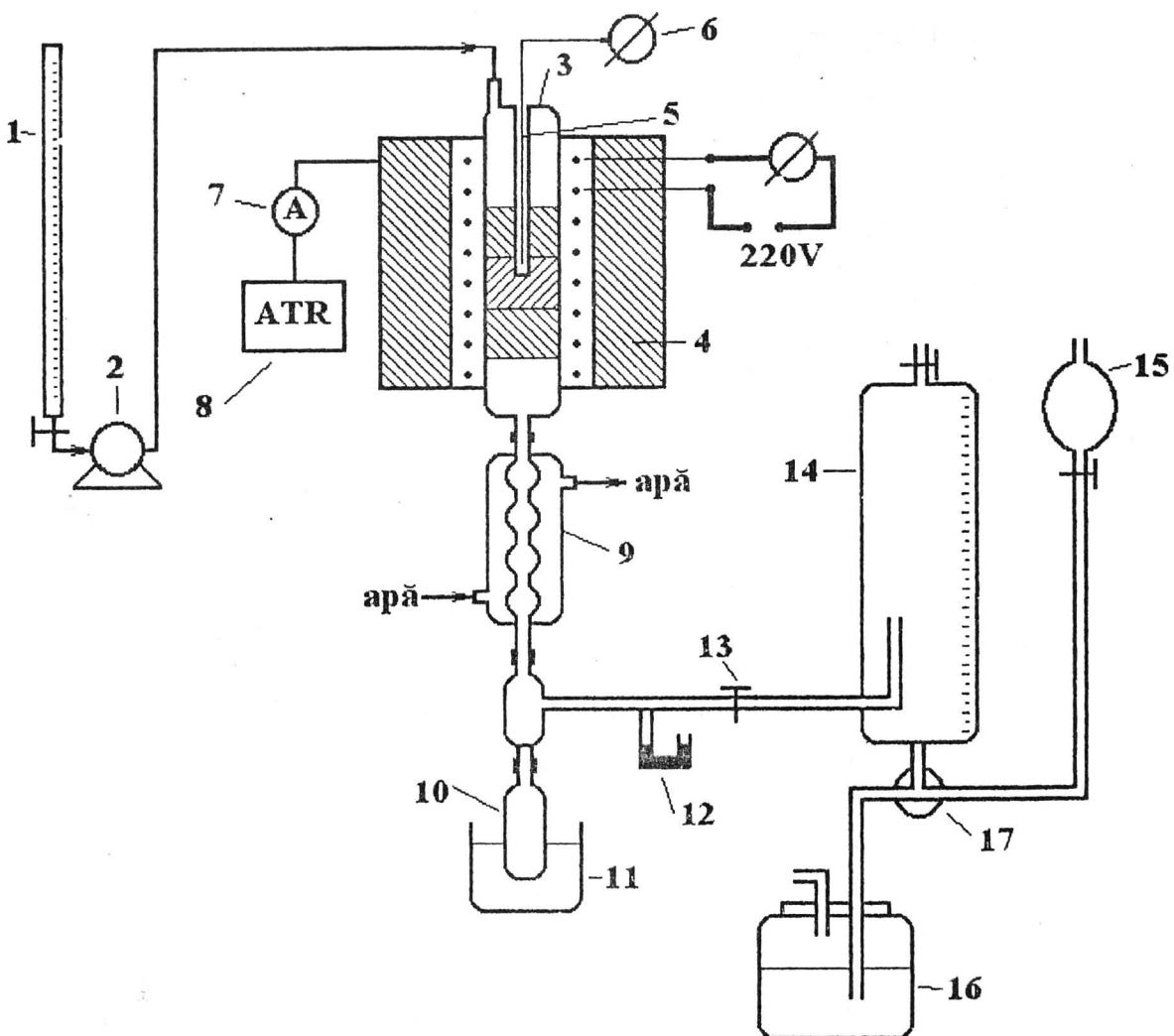
Reactiile implicate in procesul de aromatizare sunt puternic endoterme si implica cresterea numarului de moli de gaz ( $\Delta n > 0$ ), deci din punct de vedere termodinamic aromatizarea parafinelor va fi favorizata de temperaturi ridicate si presiuni scazute. Presiunile partiale de hidrogen scazute favorizeaza insa si dehidrogenarea avansata a hidrocarburilor cu formare de cocs si conduc la dezactivarea rapida a catalizatorului. Astfel parametrii de proces se determina printr-un compromis intre factorii termodinamici si cei cinetici, in procesele industriale lucrandu-se la temperaturi de aproximativ 500 °C si presiuni partiale de hidrogen de cateva zeci de atmosfere (reactiile de hidrogenare sunt puternic defavorizate de temperaturile de lucru ridicate).

#### Referinte de literatura utile.

1. "Procese catalitice in chimia hidrocarburilor", A.Popescu, E.Angelescu, E.D.P. Bucuresti, 1976
2. "Dehydrocyclization of Alkanes Over Zeolite – Supported Metal Catalysts: Monofunctional or Bifunctional Route", P.Meriaudeau, C.Naccache, Catal.Rev.-Sci.Eng., 39 (1&2), 5-48, 1997

#### Scopul lucrarii

Lucrarea practica studiaza reactia de aromatizare a unei hidrocarburi cu mai putin de 6 atomi de carbon cum ar fi ciclopentanul pe catalizator de 0,3 – 0,5 % Zn-ZSM-5. Se urmareste determinarea compozitiei globale a produsilor de reactie, se intocmeste bilantul de materiale si se calculeaza conversia reactantului si selectivitatea la aromate.



**Figura 2.** Schema instalației de laborator pentru aromatizarea catalitică a ciclopentanului

Instalația experimentală este prezentată în figura 2. Reactantul din biureta (1) este introdus la un debit constant cu ajutorul pompei microdozatoare (2) în gura de alimentare a reactorului (3). Reactorul este încălzit în cuptorul (4) iar măsurarea și controlul temperaturii sunt realizate cu ajutorul termocuplului (5), milivoltmetrului (6),

ampermetrului (7) și a autotransformatorului (8). Produsii de reacție se condensează în refrigerentul (9) și sunt colectați în fiola (10) racită în vasul (11). Presiunea din sistem este controlată cu ajutorul manometrului (12) și a robinetului (13). Vaporii necondensați în refrigerent sunt captați în gazometrul (14), umplut cu apă la începutul determinării. Umplerea gazometrului se face cu ajutorul palniei (15), iar apa dizlocuită din gazometru în timpul reacției este colectată în vasul (16) prin manevrarea corespunzătoare a robinetului cu trei cai (17).

### Parametrii procesului:

Temperatura: 480 – 520°C

Presiunea: puțin sub o atmosferă (cea creată de coloana de apă din gazometru)

Viteza volumară: 1 – 2 h<sup>-1</sup>

Volum de catalizator: 10 cm<sup>3</sup>

Timp de lucru: 90 – 120 min.

Se calculează debitul de hidrocarbura și se cântărește fiola de colectare a fracției lichide la balanța analitică. Se începe încălzirea reactorului și se porneste apa de răcire. Se pune gheața cu sare în vasul în care este cufundată fiola de colectare a catalizatorului și se umple biureta cu reactant. Se deschide robinetul biuretei, se porneste pompa de alimentare și se fixează debitul de reactant conform vitezei volumare stabilite. Introducerea reactantului în reactor se face odată cu atingerea temperaturii de regim, când se notează și nivelul inițial de pe biureta.

Se începe reacția urmărindu-se colectarea produsului lichid. Curgerea primei picături în fiola de colectare se consideră momentul zero al reacției și din acest moment se completează valorile parametrilor de reacție, din 10 în 10 minute, în tabelul 1.



Tabelul 1.

Tim (min.)	Temperatura (°C)	Volumul de reactant (cm <sup>3</sup> )	Volumul gazelor (cm <sup>3</sup> )	Observatii
0				
10				
20				
30				
40				
50				
60				
70				
80				
90				
100				
110				
120				

Dupa terminarea reactiei se opreste pompa de alimentare, se inchide robinetul biuretei si se citeste nivelul final de pe aceasta. Se scoate fiola de culegere, se sterge cu hartie de filtru si se cantareste. Atat fractia lichida cat si cea gazoasa se analizeaza cromatografic.

#### Analiza produsilor de reactie.

Atat fractia lichida cat si cea gazoasa obtinute din reactie sunt analizate prin cromatografie de gaze utilizand coloane clasice cu umplutura. Separarea fractiei lichide se face pe o faza stationara de benton-dinonilftalat depusa pe suport Chromosorb P. Fractia gazoasa se analizeaza, pentru hidrocarburi, pe o faza stationara de tip Porapak Q si pentru hidrogen, pe o faza stationara de Squalan depusa pe suport de carbune activ. Detalii privind analiza calitativa si cantitativa a produsilor de reactie prin metoda cromatografiei de gaze sunt prezentate in anexa 1.

## Prezentarea si interpretarea rezultatelor.

1. Se considera urmatoarele marimi determinate in urma reactiei:

- masa de reactant introdusa,  $m_r$
- masa fractiei lichide,  $m_p$
- volumul gazelor de reactie,  $V_g$

2. Rezultatele analizei cromatografice a fractiei gazoase pe cele doua faze stationare vor fi prezentate in tabelele 2 si 3.

**Tabelul 2.** Compozitia procentuala masica partiala a fractiei gazoase  
– determinarea hidrocarburilor –

Metan	Etena	Etan	Propena	Propan	Butan	Izobutan

**Tabelul 3.** Compozitia procentuala volumica partiala a fractiei gazoase  
– determinarea hidrogenului –

Hidrogen	Metan

3. Compozitia procentuala volumica din tabelul 3 este convertita in compozitie procentuala masica in tabelul 4. Se calculeaza raportul masic hidrogen/metan.

**Tabelul 4.** Compozitia procentuala masica partiala a fractiei gazoase  
determinarea hidrogenului

Hidrogen	Metan

4. Tabelele 2 si 4 se cumuleaza in tabelul 5.

**Tabelul 5.** Compozitia procentuala masica globala a fractiei gazoase

Metan	Etena	Etan	Propena	Propan	Butan	Izobutan	Hidrogen

5. Rezultatul analizei cromatografice a fractiei lichide este prezentat in tabelul 6.

**Tabelul 6**

Ciclopentan	Ciclopentena	Benzen	Toluen	o-Xilen	m-Xilen	p-Xilen

6. Se calculeaza masa moleculara medie  $M_u$ , a fractiei gazoase si apoi cantitatea in grame a acesteia. Pentru aceasta, compozitia procentuala masica a fractiei gazoase din tabelul 5 este convertita in compozitie procentuala molara, in tabelul 7.

**Tabelul 7.** Compozitia procentuala molara globala a fractiei gazoase

Metan	Etena	Etan	Propena	Propan	Butan	Izobutan	Hidrogen

Se aplica apoi formula de calcul a masei moleculare medii a unui amestec gazos

$$M_u = \sum_{i=1}^n \%p_i * M_i$$

unde

$M_g$  - masa moleculara medie a amestecului

$\%p_i$  - procentul molar din componenta  $i$  a amestecului

$M_i$  - masa moleculara a componentei  $i$

Pentru calculul masei de gaz  $m_g$ , se considera volumul  $V_g$  care se aduce in conditii de presiune atmosferica, cand se obtine  $V_g'$ . Acestuia  $I$  se aplica corectia de temperatura (legea  $V/T=ct.$ ) obtinandu-se volumul  $V_g''$  in conditii normale.  $V_g''$  se imparte la volumul molar al gazelor  $V_m^0$  si apoi se inmulteste cu  $M_g$ .

7. Se calculeaza compozitiile procentuale, masica si molară, globale a tuturor produsilor de reactie gazosi si lichizi. Astfel, cunoscand masele si compozitiile procentuale masice ale fractiilor gazoasa si lichida se calculeaza masa si numarul de moli din fiecare produs. Prin normare la 100 se obtin compozitiile procentuale masice, respectiv, molare ce vor fi prezentate in tabelul 8. Din aceste compozitii se omite, de obicei, reactantul nereactionat.

**Tabelul 8.** Compozitiile procentuale, masica si molară, globale

Produsi de reactie	Compozitia procentuala	
	% masa	% molare
Metan		
Etena		
Etan		
Propena		
Propan		
Butan		
Izobutan		
Hidrogen		
Ciclopentena		
Benzen		
Toluen		
o-Xilen		
m-Xilen		
p-Xilen		

8. Se totalizeaza procentele molare de hidrocarburi saturate si hidrogen, iar separat de hidrocarburi aromatice si se calculeaza raportul  $HC_{sat.} + H_2 / HC_{arom.}$ .

9. Se calculeaza conversia reactantului si selectivitatea in hidrocarburi aromatice.

Se efectueaza bilantul de masa al procesului, completandu-se tabelul 9.

**Tabelul 9.** Bilantul de masa al procesului

Materiale intrate	Cantitate (g)	Materiale iesite	Cantitate (g)
Ciclopentan		Fractia lichida: -ciclopentan netransformat -aromate BTX Fractia gazoasa: -hidrogen -hidrocarburi $C_1 - C_4$ Pierderi	
TOTAL		TOTAL	

Raspundeti la urmatoarele intrebari:

1. Care sunt reactiile ce pot avea loc in procesul de aromatizare a ciclopentanului? Sugerati calea de reactie cea mai probabila pentru obtinerea hidrocarburilor aromatice.

2. Ce implicatii mecanistice sugereaza valoarea raportului  $HC_{sat.} + H_2 / HC_{arom.}$ ?

3. Ce reacție este caracteristică pentru procesul de aromatizare a hidrocarburilor cu mai puțin de 6 atomi de carbon în moleculă?

# Lucrarea 7. REACTIE CATALITICA DESFASURATA IN CIMP ELECTRIC.

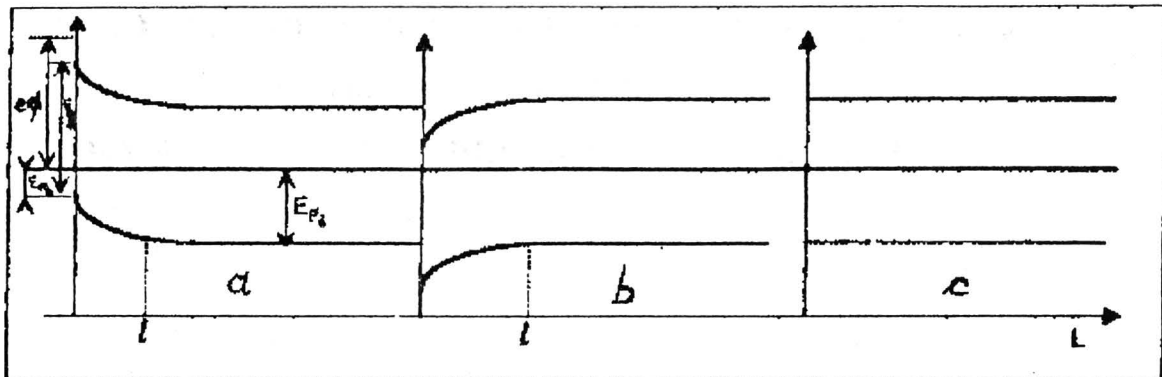
## TRANSFORMAREA ALCOOLULUI IZOPROPILIC PE ZnO

### Introducere

Primele cercetari privind influenta campului electric asupra proceselor catalitice au fost realizate dupa 1950. Initial, au fost studiate reactiile ce decurg pe catalizatori metalici deoarece este relativ usor de conceput un reactor, in care un filament sau o folie din metalul activ catalitic sa fie pus sub un potential electric (sa fie polarizat), adica sa devina el insusi un electrod.

Ulterior, studiile privind influenta campului electric au fost extinse si asupra catalizei pe compusi cu caracter semiconductor, odata cu dezvoltarea teoriei electronice a catalizei. In cadrul acestei teorii a fost prevezuta si influenta campurilor electrice si magnetice asupra chemosorbției si activității catalitice pe astfel de catalizatori.

Structura superficiala de benzi a solidului semiconductor se poate modifica, pe o adancime de 100 – 1000Å, atat ca urmare a chemosorbției unor particule acceptoare sau donoare (provenite din disocierea reactantului) cat si datorita aplicării unui camp electric exterior. Efectul chemosorbției unei particule acceptoare (cazul a) sau a unei donoare (cazul b) pe un catalizator semiconductor de tip n, in absenta campului electric, este reprezentat in figura 1.



**Figura 1.** Efectul de curbare a benzilor energetice la chemosorbția unei particule acceptoare (a) sau a unei donoare (b) pe un catalizator semiconductor de tip n

Astfel, particulele chemosorbite pot fi tratate ca impurități incapabile să penetreze în interiorul cristalului, dar care rămânând pe suprafață produc schimbări în concentrația de electroni a stratului superficial din cristal. Rezultatul este formarea unui strat limita cu structura de benzi din fig. 1. Chemosorbția unui donor pe un semiconductor de tip n, sau a unui acceptor pe un semiconductor de tip p produce o creștere a concentrației purtătorilor de sarcină cu formarea unui strat limita îmbogățit, în care concentrația de purtători de sarcină este diferită de cea din interiorul cristalului. Reciproc, chemosorbția unui acceptor pe un semiconductor n sau a unui donor pe un semiconductor p produce o scădere a concentrației purtătorilor de sarcină liberi și duce la formarea unui strat limita sărac.

În figura 2 este reprezentat efectul cumulativ al chemosorbției și al câmpului electric exterior aplicat asupra unui semiconductor n de forma unui cristal plat, pe care s-a chemosorbit un acceptor.





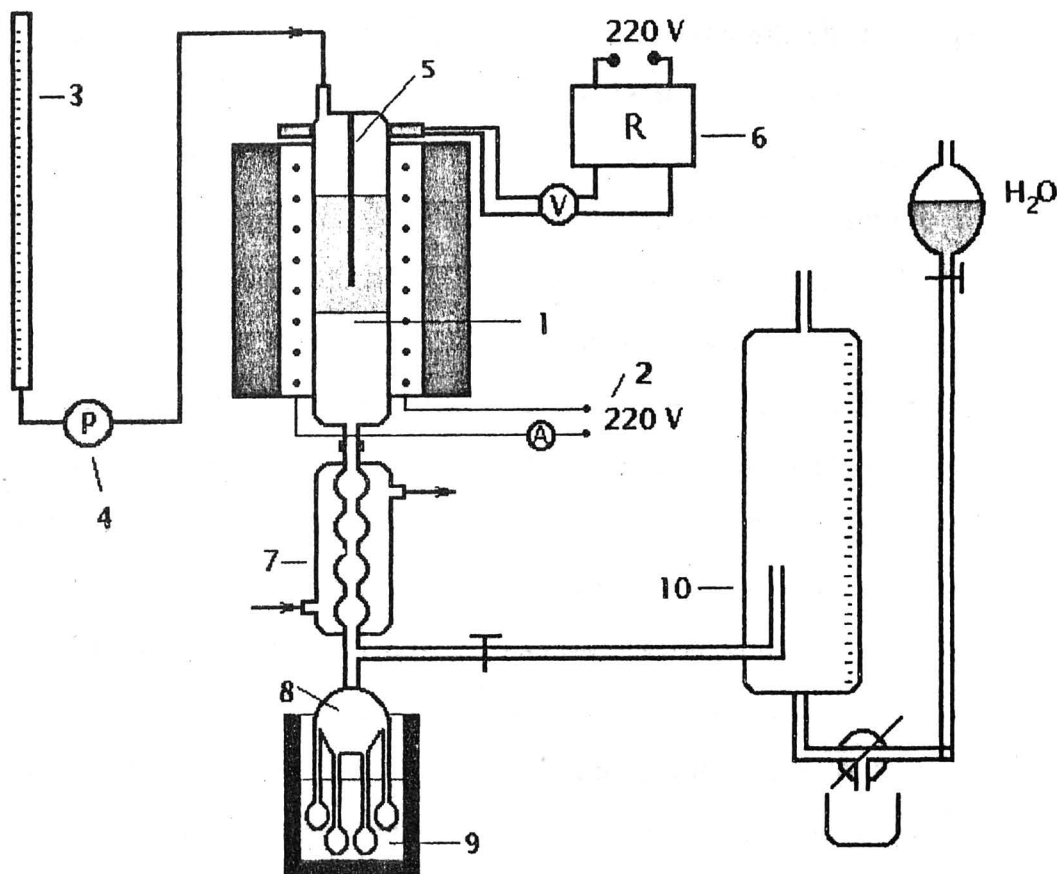
film la un potential pozitiv sau negativ, realizandu-se ceea ce numim catalizator polarizat. In cea de a doua varianta, granulele de catalizator sunt plasate intre cele doua armaturi ale unui condensator ce genereaza campul electric, condensatorul fiind incorporat in reactor sau fiind el insusi reactorul. Desi mai dificil de realizat practic, prima varianta permite obtinerea de rezultate ce prezinta variatii simple si relativ usor de interpretat. Varianta a doua, desi simpla constructiv, conduce la rezultate complexe a caror interpretare este relativ dificila, deoarece fiecare granula de catalizator se polarizeaza negativ pe fata orientata spre polul pozitiv (polarizare prin inductie), respectiv pozitiv pe fata orientata spre polul negativ al campului, granula ramanand in ansamblul ei neutra din punct de vedere electric.

#### Referinte de literatura utile:

1. Z.G. Szabó (editor), Contact Catalysis, Akadémiai Kiadó, Budapest 1976
2. N.P. Keier, E.P. Mikheeva, L.M. Usoltseva, Kinet.Katal., 8(5), 1199, 1967

#### Scopul lucrării

Se urmareste studierea efectului campului electric asupra reactiilor de deshidratare – dehidrogenare a alcoolului izopropilic pe catalizator semiconductor de oxid de zinc.



**Figura 3.** Schema instalației experimentale pentru studiul reacțiilor catalitice în câmp electric

Piesa principală a instalației experimentale este un reactor catalitic izoterm cu catalizatorul în strat fix (1). Acesta are o construcție specială, fiind conceput astfel încât să se poată aplica un câmp electric exterior pe stratul de catalizator. Este confecționat din oțel, având forma cilindrică (reactor tubular). Peretele tubului constituie unul din electrozi iar celălalt electrod este o bară de 4 mm situată coaxial (5). Etanșizarea reactorului se face printr-un sistem tip flanșă. Electroful central face corp comun cu capacul flanșei, iar peretele reactorului cu celălalt capac al flanșei. Diferența de potențial se aplică pe cele două capace ale flanșei. Pentru a

impiedica scurtcircuitarea, cele doua capace trebuie perfect izolate electric, unul de celalalt. Izolarea s-a facut introducand o garnitura speciala, de dimensiunea flansei, intre cele doua capace, si introducand bucle de teflon in canalele destinate suruburilor de strangere a flansei. De asemenea, la imbinarile piulitelor pe suruburi s-au folosit saibe de teflon si clingherit. Reactorul se umple cu un strat de portelan spart (cca. 10 cm<sup>3</sup>), apoi cu stratul de catalizator, iar peste acesta se adauga un strat mare de inele ceramice inerte (cca. 25 cm<sup>3</sup>), acest ultim strat avand rol de preincalzitor si vaporizator al reactantilor introdusi. Reactantul este introdus cu un debit constant dintr-o biureta gradata (3), prin intermediul unei pompe microdozatoare (4). Reactorul este incalzit la temperatura de reactie prin intermediul unui cuptor electric alimentat de catre un autotransformator variabil (2). Campul se aplica printr-un sistem de alimentare cu curent continuu, alcatuit dintr-un autotransformator, o punte redresoare cu condensatori electrolitici pentru filtrarea curentului si un voltmetru (6). Dupa ce parasesc reactorul, produsii de reactie sunt raciti cu ajutorul unui refrigerent cu spirala, racit cu apa (7), si colectati intr-un sistem de colectare a fractiei lichide (8) format din 4 fiole. Sistemul de colectare este introdus intr-un vas Dewar (9) cu gheata si apa, pentru o racire suplimentara si pentru retinerea produselor volatile din lichidul colectat. Gazele de reactie sunt colectate in gazometrul (10) prevazut cu palnie pentru umplerea cu apa si cu un robinet cu trei cai.

Deoarece suprafetele celor doi electrozi nu sunt identice si nici impachetarea granulelor fata de acestia nu este aceeaasi, efectul campului electric asupra catalizatorului si a reactiei catalitice va depinde nu numai de valoarea intensitatii acestui camp ci si de polaritatea sa. In lucrarea de laborator campul electric se va aplica cu polul pozitiv la electrodul central si cu polul negativ la peretele reactorului (polaritate directa) iar tensiunea campului electric aplicat va fi de 50V.

### Parametrii de lucru:

Temperatura: 400°C

Volum de catalizator: 10 cm<sup>3</sup>

Viteza volumara: 0,6 h<sup>-1</sup>

Timp de reactie: 30 min.

Tensiunea campului electric aplicat: 50 V

Se incalzeste reactorul pana la temperatura de regim, cunoscuta dintr-o preetalonare a cuptorului. Se umple biureta cu alcool izopropilic si se regleaza debitul cu ajutorul pompei microdozatoare. Se pune apa si gheata in vasul Dewar. Se asteapta incarcarea cu zestre a reactorului si intrarea sa in regim. Dupa 10 – 15 min. de la caderea primei picaturi de lichid in prima fiola se comuta colectarea pe cea de a doua fiola. Constanta debitului se urmareste citind volumul de alcool scurs, din 5 in 5 minute. Dupa 30 de minute de reactie in absenta campului electric se aplica campul electric si se comuta colectarea pe fiola 3. Se asteapta 15 minute pentru formarea zestrei in prezenta campului dupa care se comuta pe fiola 4 unde se colecteaza timp de 30 de minute. Datele de reactie se trec in tabelul 1.

Dupa terminarea reactiei, masa de proba lichida colectata, atat in fiola 2 cat si in fiola 4, se determina prin cantarirea acestora (fiiolele goale vor fi cantarite in prealabil. Se regenereaza catalizatorul la 500°C in curent de aer, timp de 30 de minute.

Produsii de reactie sunt gazosi (propena si hidrogenul) si lichizi (acetona, apa si alcoolul nedescompus). Se va analiza doar fractia lichida si presupunand ca toata apa provine numai din deshidratarea alcoolului, iar acetona numai din dehidrogenarea acestuia, compozitia fractiei lichide este suficienta pentru a furniza date complete de conversie si selectivitate. Analiza produsilor lichizi se face prin tehnica cromatografiei de gaze pe

coloane clasice cu umplutura, folosind ca faza stationara Carbowax 20M, depus pe Chromosorb W-HP. Detectorul cromatografic folosit este catarometrul.

Tabelul 1.

Nr. crt.	Timp (min.)	Volum alcool introdus (ml)	Numar fiola	Observatii
1.	0		1	- formare zestre, in absenta campului electric
2.	5			
3.	10			
4.	15			
5.	20		2	- reactia in absenta campului electric
6.	25			
7.	30			
8.	35			
9.	40			
10.	45			
11.	50		3	- formare zestre, in prezenta campului electric
12.	55			
13.	60			
14.	65		4	- reactia in prezenta campului electric
15.	70			
16.	75			
17.	80			
18.	85			
19.	90			

### Prezentarea si interpretarea rezultatelor

1. Se determina compozitia procentuala masica a fractiei lichide (anexa 1) obtinadu-se procentele  $c_1(\%)$ ,  $c_2(\%)$  si  $c_3(\%)$  de acetona, alcool netransformat si respectiv apa, unde  $c_1 + c_2 + c_3 = 100$ .

2. Se calculeaza conversiile si selectivitatile la acetona si respectiv propena. Din definitiile conversiilor si selectivitatile rezulta urmatoarele formule de calcul:

$$C_{ac} = \frac{60/58c_1}{60/58c_1 + c_2 + 60/18c_3} \times 100(\%)$$

$$C_{pr} = \frac{60/18c_3}{60/58c_1 + c_2 + 60/18c_3} \times 100(\%)$$

$$C_{totala} = C_{ac} + C_{pr}$$

$$S_{ac} = \frac{C_{ac}}{C_{ac} + C_{pr}} = \frac{60/58c_1}{60/58c_1 + 60/18c_3} \times 100(\%)$$

$$S_{pr} = 100 - S_{ac}(\%)$$

Deoarece conversiile si selectivitatile calculate includ si efectul catalitic al metalului din care este construit reactorul, conversia pe oxidul de ZnO se calculeaza dupa formula simpla:

$$C_{ZnO} = C_{exp} - C_{reactor}$$

pentru cazul reactiei desfasurate in absenta campului electric si respectiv in prezenta acestuia. Efectul catalitic al reactorului metalic a fost determinat in prealabil valorile obtinute fiind prezentate in tabelul 2.

**Tabelul 2.** Efectul catalitic al reactorului metalic

Tensiunea campului electric (V)	C <sub>reactor</sub> (%)			S <sub>reactor</sub> (%)	
	C <sub>reactor(ac)</sub>	C <sub>reactor(pr)</sub>	C <sub>reactor(totala)</sub>	S <sub>ac</sub>	S <sub>pr</sub>
0	2	28	30	5	95
50	1	9	10	10	90

## Anexa 1. Analiza calitativa si cantitativa in cromatografia de gaze

### Introducere

Cromatografia de gaze este o tehnica de separare. Aceasta metoda posedea o abilitate deosebita in separarea componentilor unui amestec si permite, de asemenea, identificarea, cuantificarea si colectarea acestor componente. Principiul de baza al separarii cromatografice consta in distribuirea probei intre o faza stationara solida cu suprafata specifica mare (cromatografie gaz-solid) sau un film subtire de lichid depus pe un solid inert (cromatografie gaz-lichid) si o faza gazoasa mobila ce percoleaza prin statul fix de faza stationara.

### I. Analiza calitativa

Problema cel mai des intalnita in cromatografie este aceea a identificarii precise a numeroaselor picuri obtinute in urma separarii cromatografice. Cea mai simpla rezolvare a acestei probleme se face prin utilizarea datelor de retentie a componentelor cum ar fi volumul sau timpul de retentie. Aceste marimi sunt caracteristice probei si fazei stationare si daca temperatura coloanei si debitul de gaz purtator sunt constante, atunci volumul sau timpul de retentie pot fi utilizate la identificarea probei. Identificarea se bazeaza pe compararea timpului de retentie al componentului necunoscut cu acela obtinut de la un compus cunoscut analizat in conditii identice. In figura 1 sunt aratate cromatogramele unui amestec de alcooli necunoscuti si a unei solutii de standarde de alcooli analizate in aceleasi conditii.



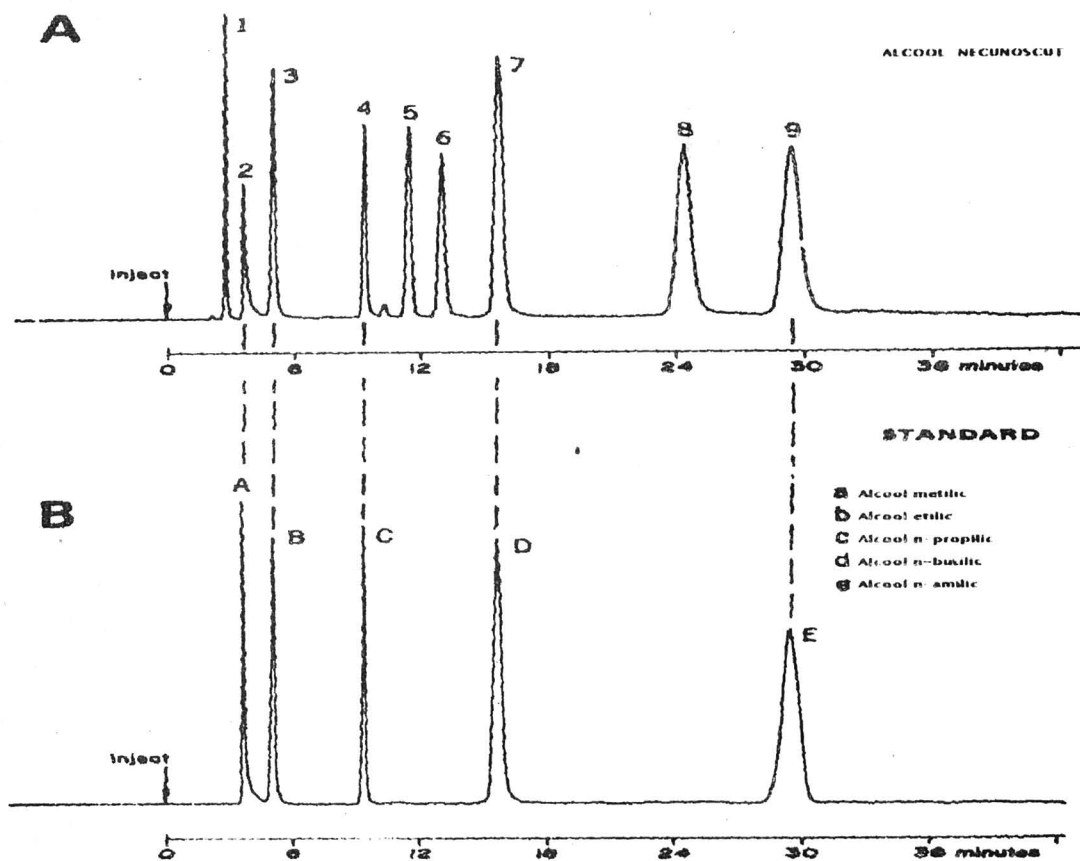


Figura 1. Identificarea picurilor necunoscute prin utilizarea standardelor

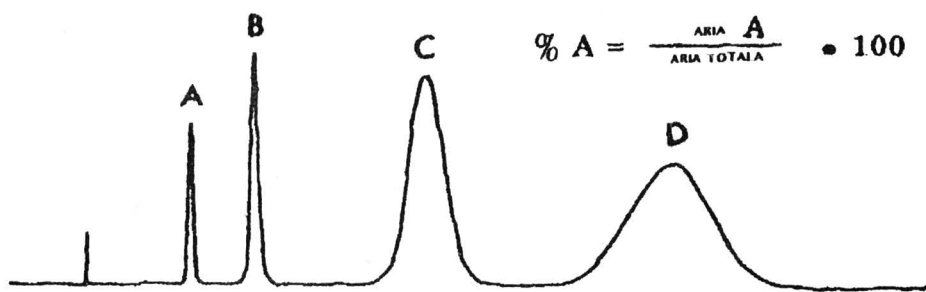
Prin compararea cromatogramelor este posibilă identificarea picurilor 2, 3, 4, 7 și 9 ca alcooli metilic, etilic, n-propilic, n-butilic și n-amilic.

Identificarea componentelor se poate face și cu ajutorul testelor microchimice clasice prin barbotarea efluantului în soluții specifice când au loc reacții de culoare foarte sensibile. În prezent, identificarea componentelor se face prin utilizarea unor metode instrumentale auxiliare cum ar fi spectrometrele de infraroșu, spectrometrele de masă etc.

## II. Analiza cantitativă

Compoziția procentuală a amestecului de componente se calculează prin normalizare, adică prin măsurarea ariei fiecărui pic și raportarea acestora la aria totală. Aria unui pic se calculează ca produsul dintre înălțimea picului și grosimea acestuia la jumătatea înălțimii. Dacă răspunsul detectorului este același pentru fiecare pic, atunci metoda conduce la obținerea compoziției procentuale masice.

$$\%A = (\text{Aria A} / \text{Aria totala}) \times 100$$



**Figura 2.** Normalizarea ariei

În mod obișnuit ariile compusilor nu sunt direct proporționale cu compoziția procentuală, adică răspunsul detectorului este diferit pentru compusi diferiți. De aceea este necesar să se calculeze factorii de corecție pentru fiecare component. Întrucât detectorii operează pe principii diferite, acești factori se determină pentru fiecare tip de detector.

Răspunsul detectorului FID este independent de temperatură, natura gazului purtător și debitul acestuia. El este astfel foarte indicat pentru analiză cantitativă, pentru calcularea compoziției procentuale masice. Procentele de masă reală se obțin prin împărțirea ariei picurilor la factorii de corecție FID și apoi normalizare.

$$\%A_{FID} = [(Aria A / F_A) / (\sum Arie_i / F_i)] \times 100$$

În tabelul 1 sunt prezentați factorii FID de corecție pentru diferite substanțe:

În cazul detectoarelor de termconductibilitate (catarometru) compoziția procentuală masică reală se obține prin înmulțirea ariei fiecărui pic cu factorul de corecție (numit și factor de masă) urmată de normalizare.

$$\%A_{TC} = (Aria A \cdot F_A / \sum Arie_i \cdot F_i) \times 100$$

În tabelul 2 sunt prezentați factorii de corecție pentru detector de termconductibilitate pentru diferite substanțe.

**Tabelul 1. Factori FID de corectie**

COMPUS	SENSIBILITATE RELATIVA	COMPUS	SENSIBILITATE RELATIVA
<u>Parafine normale</u>		n-Propanol	0,60
Metan	0,97	Izopropanol	0,53
Etan	0,97	n-Butanol	0,66
Propan	0,98	Izobutanol	0,68
Butan	1,09	sec-Butanol	0,63
Pentan	1,04	tert-Butanol	0,74
Hexan	1,03	Alcool amilic	0,71
Heptan	1,00	Metil-izobutil-carbinol	0,74
Octan	0,97	Metil-amil-alcool	0,65
Nonan	0,98	Alcool hexilic	0,74
<u>Aldehyde</u>		Alcool octilic	0,85
Butiraldehida	0,62	Alcool decilic	0,84
Aldehida heptanoica	0,77	<u>Acizi</u>	
Octanal	0,78	Formic	0,01
Aldehida caprica	0,80	Acetic	0,24
<u>Aromate</u>		Propionic	0,40
Benzen	1,12	Butiric	0,48
Toluen	1,07	Hexanoic	0,63
Etilbenzen	1,03	Heptanoic	0,61
Para-Xilen	1,00	Octanoic	0,65
Meta-Xilen	1,04	<u>Esteri</u>	
Orto-Xilen	1,02	Acetat de metil	0,20
1-Metil-2-etilbenzen	1,02	Acetat de etil	0,38
1-Metil-3-etilbenzen	1,01	Acetat de izopropil	0,49
1-Metil-4-etilbenzen	1,00	Acetat de sec-butil	0,52
1,2,3-Trimetilbenzen	0,98	Acetat de izobutil	0,54
1,2,4-Trimetilbenzen	0,97	Acetat de n-butil	0,55
1,3,5-Trimetilbenzen	0,98	Acetata de izoamil	0,62
Izopropilbenzen	0,97	Acetat de metilamil	0,63
n-Propilbenzen	1,01	Caproat de hexil	0,78
1-metil-2-izopropilbenzen	0,99	Acetat de celosolv	0,50
1-metil-3-izopropilbenzen	1,01	<u>Compusi cu azot</u>	
1-metil-4-izopropilbenzen	0,99	Acetonitril	0,39
sec-Butilbenzen	1,00	Trimetilamina	0,46
tert-Butilbenzen	1,02	tert-Butilamina	0,54
n-Butilbenzen	0,98	Dietilamina	0,61
<u>Hidrocarburi nesaturate</u>		Anilina	0,75
Acetilena	1,07	Di-n-butilamina	0,75
Etena	1,02	<u>Cetone</u>	
1-Hexena	0,99	Acetona	0,49
1-Octena	1,03	Metiletilcetona	0,61
1-Decena	1,01	Metilizobutilcetona	0,71
<u>Alcoolii</u>		Etilbutilcetona	0,71
Metanol	0,23	Diizobutilcetona	0,72
Etanol	0,46	Ciclohexanona	0,72

**Tabelul 2. Factorii de corectie pentru detector de termoconductibilitate**

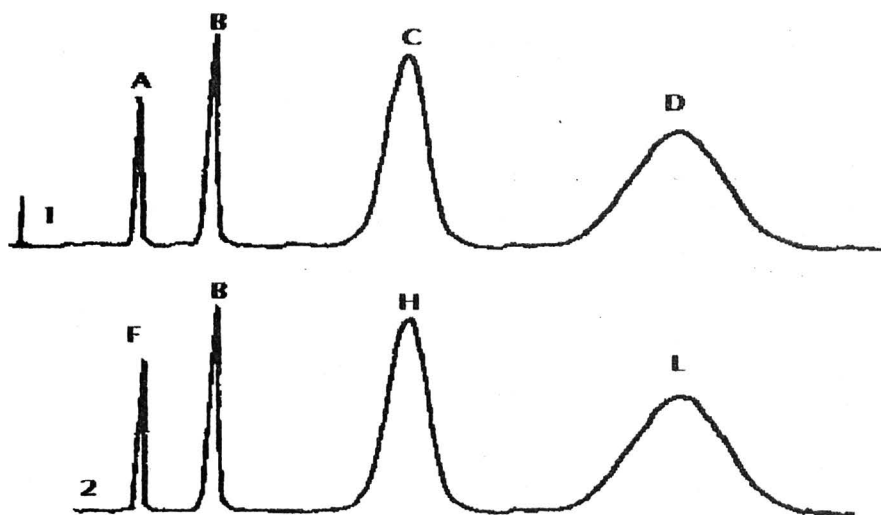
COMPUS	FACTOR DE MASA	COMPUS	FACTOR DE MASA
<b>Normal parafine</b>		2,4,4-Trimetil-1-pentena	0,710
Metan	0,45	Propadiena	0,760
Etan	0,59	1,3-Butadiena	0,674
Propan	0,68	Ciclopentadiena	0,970
Butan	0,68	Izopren	0,738
Pentan	0,69	1-Metilciclohexena	0,837
Hexan	0,70	Metilacetilena	0,690
Heptan	0,70	Diciclopentadiena	1,730
Octan	0,71	4-Vinil-ciclohexena	0,830
Nonan	0,72	Ciclopentena	0,844
Decan	0,71	<b>Aromate</b>	
Undecan	0,79	Benzen	0,780
Tetradecan	0,85	Toluen	0,794
C <sub>20</sub> la C <sub>36</sub>	0,72	Etilbenzen	0,822
<b>Parafine ramificate</b>		meta-Xilen	0,812
Izobutan	0,710	para-Xilen	0,812
Izopentan	0,707	orto-Xilen	0,840
Neopentan	0,727	Izopropilbenzen	0,847
2,2-Dimetilbutan	0,741	n-Propilbenzen	0,826
2,3-Dimetilbutan	0,741	1,2,4-Trimetilbenzen	0,800
2-Metilpentan	0,714	1,2,3-Trimetilbenzen	0,806
3-Metilpentan	0,725	para-Etiltoluen	0,800
2,2-Dimetilpentan	0,752	1,3,5-Trimetilbenzen	0,805
2,4-Dimetilpentan	0,775	Sec-Butilbenzen	0,847
2,3-Dimetilpentan	0,741	Bifenil	0,912
3,3-Dimetilpentan	0,750	1,2-Difenilbenzen	1,060
2,2,3-Trimetilbutan	0,775	1,3-Difenilbenzen	1,000
2-Metilhexan	0,735	1,4-Difenilbenzen	1,030
3-Metilhexan	0,752	Trifenilmetan	1,050
3-Etilpentan	0,763	Naftalina	0,923
2,2,4-Trimetilpentan	0,775	Tetralina	0,910
<b>Hidrocarburi nesaturate</b>		1-Metiltetralina	0,927
Etena	0,585	1-Etiltetralina	0,944
Propena	0,652	trans-Decalina	0,920
Izobutena	0,683	cis-Decalina	0,913
1-Butena	0,697	<b>Compusi anorganici</b>	
Trans-2-Butena	0,658	Argon	0,950
cis-2-Butena	0,643	Azot	0,670
3-Metil-1-butena	0,707	Oxigen	0,800
2-Metil-1-butena	0,707	Dioxid de carbon	0,915
1-Pentena	0,710	Monooxid de carbon	0,670
Trans-2-Pentena	0,673	Tetraclorura de carbon	1,430
cis-2-pentena	0,710	Apa	0,550
2-Metil-2-pentena	0,729	Hidrogen sulfurat	0,890

COMPUS	FACTOR DE MASA	COMPUS	FACTOR DE MASA
<b>Compusi heteroatomici</b>		<b>Alcooli</b>	
Pirol	0,780	Metanol	0,580
Hexilamina	0,970	Etanol	0,640
Etilenoxid	0,758	n-Propanol	0,720
Propilenoxid	0,730	Izopropanol	0,710
Metilmercaptan	0,810	n-Butanol	0,780
Etilmercaptan	0,713	Izobutanol	0,770
1-Propaniol	0,750	sec-Butanol	0,760
Tetrahidrofuran	0,870	tert-Butanol	0,770
Tiofan	0,855	3-Metil-1-pentanol	0,800
Etilsilicat	0,995	2-Pentanol	0,800
Acetaldehida	0,680	3-Pentanol	0,810
Celosolv	0,840	2-Metil-2-butanol	0,830
<b>Compusi cu azot</b>		n-Hexanol	0,870
n-Butilamina	0,640	3-Hexanol	0,800
n-Pentilamina	0,570	2-Hexanol	0,770
Pirolina	0,830	n-Heptanol	0,910
Pirolidina	0,780	5-Decanol	0,860
Piridina	0,790	2-Dodecanol	0,930
1,2,5,6-Tetrahidropiridina	0,810	Ciclopentanol	0,790
Piperidina	0,830	Ciclohexanol	0,890
Acrilonitril	0,680	<b>Acetati</b>	
Propionitril	0,650	Acetat de etil	0,790
n-Butironitril	0,660	Acetat de izopropil	0,840
Anilina	0,820	Acetat de n-butil	0,860
Chinolina	0,670	Acetat de n-amil	0,890
Trans-Decahidrochinolina	1,190	Acetat de izoamil	0,900
cis-Decahidrochinolina	1,190	Acetat de n-heptil	0,930
Amoniac	0,420	<b>Eteri</b>	
<b>Compusi oxigenati</b>		Dietileter	0,670
<b>Cetone</b>		Diizopropileter	0,790
Acetona	0,680	Di-n-pripileter	0,780
Metiletiletona	0,740	Etil-n-butileter	0,790
3-Pentanona	0,780	Di-n-butileter	0,810
3-Hexanona	0,810	Di-n-amileter	0,860
2-Hexanona	0,770	<b>Dioli</b>	
3,3-Dimetil-2-butanona	0,970	2,5-Hexandiol	0,930
Metil-n-amilcetona	0,860	1,6-Hexandiol	0,980
Metil-n-hexilcetona	0,870	1,10-Decandiol	1,620
Ciclopentanona	0,790	1,12-Decandiol	1,580
Ciclohexanona	0,785	C <sub>14</sub> Diol	1,800
2-Nonanona	0,840		
Metilizobutilcetona	0,860		
Metilizoamilcetona	0,830		

Exista situatii cand produsii de reactie nu pot fi separati pe o singura coloana cromatografica, fiind necesare doua coloane si deci lucrul la doua cromatografe, obtinandu-se astfel doua cromatograme. Pentru a se determina compozitia procentuala

a amestecului de reactie obtinut trebuie cumulate cele doua cromatograme si aceasta se realizeaza numai daca acestea au cei putin un pic comun, astfel:

- se calculeaza ariile  $A_i^1$  si  $A_j^2$  (unde  $A_i^1$  este aria componentului  $i$  din cromatograma 1,  $A_j^2$  este aria componentului  $j$  din cromatograma 2) (vezi figura 3);



**Figura 3.**

- se face raportul ariilor a doua picuri comune ( $i=j$ ), in cazul nostru  $A_B^1$  si  $A_B^2$ :

$$A_B^1 / A_B^2 = k$$

- se calculeaza ariile  $A_j^1$  astfel:

$$A_F^1 = k A_F^2$$

$$A_H^1 = k A_H^2$$

$$A_L^1 = k A_L^2$$

- odata obtinute ariile  $A^1$ , acestea se corecteaza cu factorii de corectie si apoi se foloseste metoda normarii interne pentru determinarea cantitativa asa cum a fost ea prezentata mai sus.

Ca si in cazul altor metode analitice se poate face o calibrare a aparatului. Cantitati exacte de component pur sunt injectate iar valorile ariilor picului sunt reprezentate grafic functie de cantitatile injectate. Se obtine astfel o curba de calibrare care trebuie sa fie liniara si sa treaca prin origine (cantitate de proba injectata zero –

raspuns zero). Se injecteaza apoi o cantitate exacta de proba necunoscuta, se masoara aria picului si din curba de calibrare se determina cantitatea de component prezenta in proba:

$$\% \text{ masa A} = [\text{Aria (A)} \cdot (\text{grame/arie}) / (\text{grame injectate})] \times 100$$

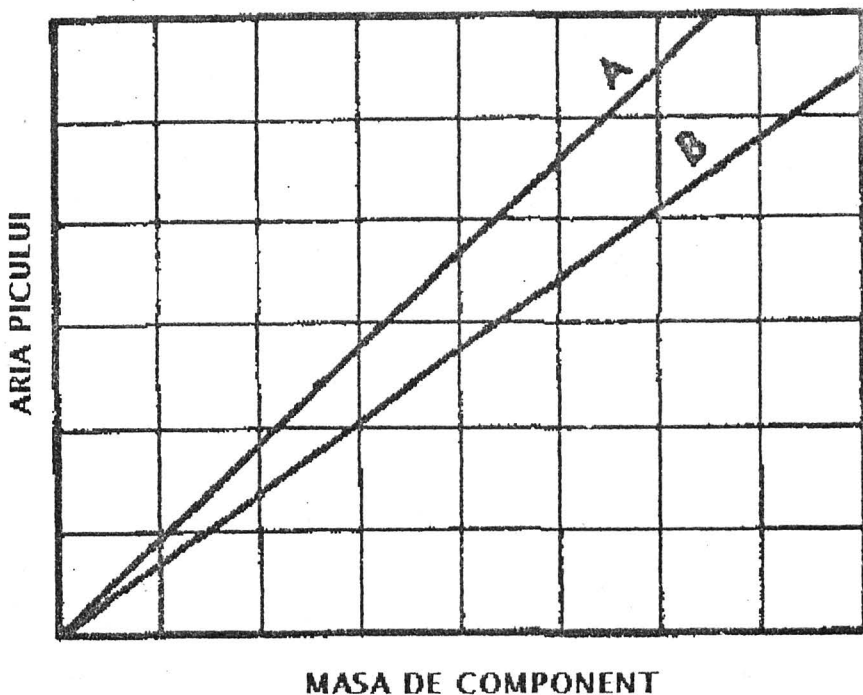


Figura 4. Calibrarea absoluta

In locul ariilor picurilor se pot folosi si inaltimele acestora. Dezavantajul calibrării directe este acela ca trebuie cunoscuta cantitatea exacta de proba injectata si ca aceasta calibrare dureaza. De asemenea, sensibilitatea detectorului trebuie sa ramana constanta de la o zi la alta.

O alta metoda de determinare, mult mai rapida, a cantitatii de component dintr-o proba este metoda standardizării interne sau a calibrării indirecte. Se prepara un amestec cu raport de masa cunoscut de proba si de standard si apoi se inregistreaza cromatograma si se masoara ariile picurilor. Raportul ariilor se reprezinta grafic functie de rapoartele de masa.

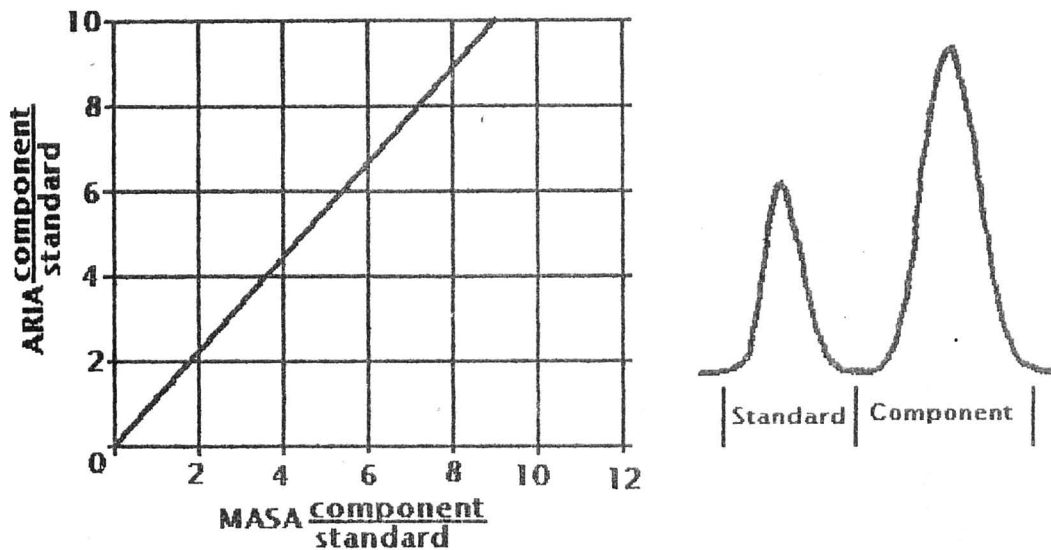


Figura 5. Calibrarea relativa

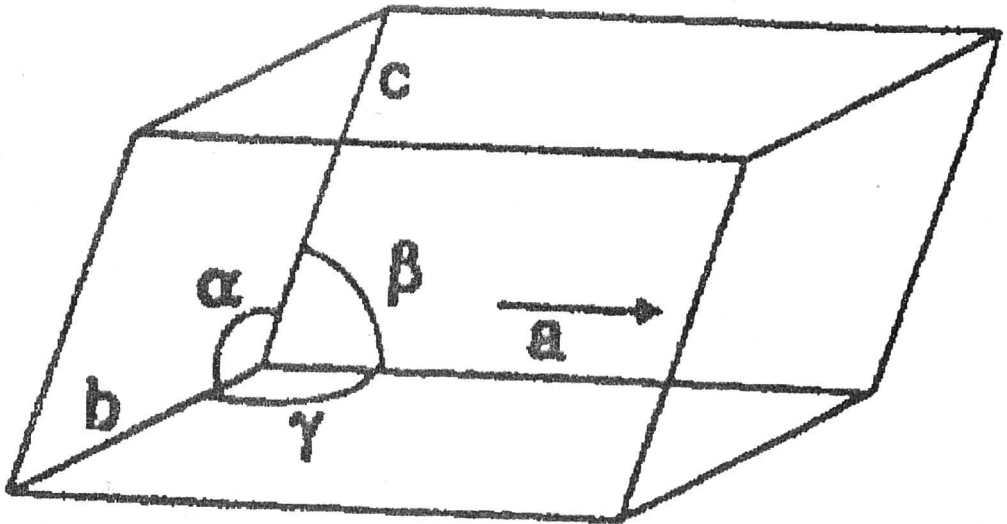
O cantitate precis cunoscuta de standard intern este apoi adaugata la proba necunoscuta si se inregistreaza cromatograma amestecului obtinut. Se masoara raportul ariilor si din curba de calibrare se citeste raportul masic component/standard. Intrucat cantitatea de standard este cunoscuta, se poate determina imediat cantitatea de component prezent in proba. Standardul intern utilizat trebuie sa indeplineasca urmatoarele conditii:

- sa fie bine separat de celelalte picuri;
- sa elueze cat mai aproape de picurile ce intereseaza;
- sa aiba o concentratie apropiata de a substantei ce intereseaza;
- sa prezinte o structura similara cu a substantei analizate.



### Celula elementara si sistemele de cristalizare

Toate materialele cristaline adopta in stare solida o distributie regulata a atomilor sau ionilor in spatiu. Cea mai simpla unitate structurala ce se repeta prin translatie si prezinta o simetrie maxima este definita ca celula elementara. Intr-un aranjament bidimensional de ioni, celula elementara este un paralelogram, iar in trei dimensiuni ea este un paralelipiped cu lungimile si unghiurile definite ca in figura 1.



**Figura 1.** Definirea celulei elementare

Celula elementara prezentata in figura 1 poate lua orice valori pentru parametrii si unghiurile sale. Un nivel avansat de simetrie produce relatii intre parametrii celulei elementare si conduce la formarea a sapte clase cristalografice, ale caror caracteristici sunt prezentate in tabelul 1.

**Tabelul 1. Sisteme cristalografice**

Dimensiunile celulei elementare	Clasa cristalografica	Exemple
$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Cubic	NaCl, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>60</sub> , K <sub>3</sub>
$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Tetragonal	TiO <sub>2</sub> , BaTiO <sub>3</sub> la 298 K
$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Ortorombic	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>
$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Monoclinic	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclinic	
$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	Hexagonal	LiNbO <sub>3</sub>
$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Trigonal Romboedric	BaTiO <sub>3</sub> sub -80°C

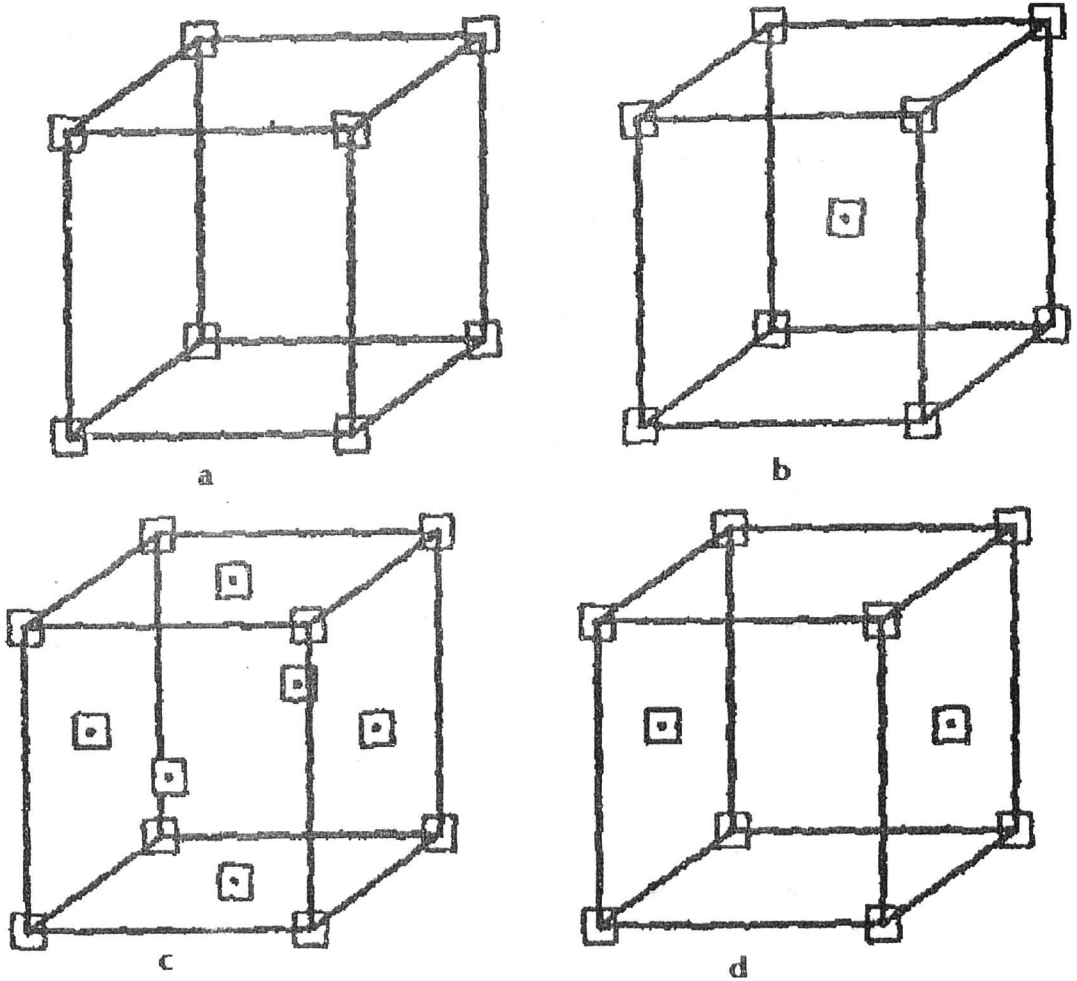
### Coordonate atomice fractionare.

Pozitia unui atom in cadrul unei celule elementare este descrisa in mod obisnuit utilizind coordonatele fractionare. Daca un atom din cadrul unei celule elementare este deplasat cu  $x$  x  $a$  paralel cu  $a$ , cu  $y$  x  $b$  paralel cu  $b$  si cu  $z$  x  $c$  paralel cu  $c$  in raport cu originea celulei elementare, atunci pozitia acestuia este descrisa de coordonatele fractionare  $(x,y,z)$ . Aceasta metoda de descriere a pozitiei atomilor in cadrul celulei elementare este aplicabila in mod egal tuturor sistemelor cristalografice.

### Rețele.

O retea este definita ca un aranjament de puncte echivalente in una, doua sau trei dimensiuni. Reteaua nu furnizeaza nici o informatie asupra pozitiei reale a atomilor si moleculelor in spatiu dar prezinta simetria de translatie a materialului prin localizarea pozitiiilor echivalente. Vecinatatea unui atom plasat in oricare dintre punctele acestor rețele va fi identica cu aceea a atomilor plasati in oricare alte puncte ale rețelei .

Pentru structurile cristaline tridimensionale au fost gasite patru tipuri de rețele prezentate in figura 2.

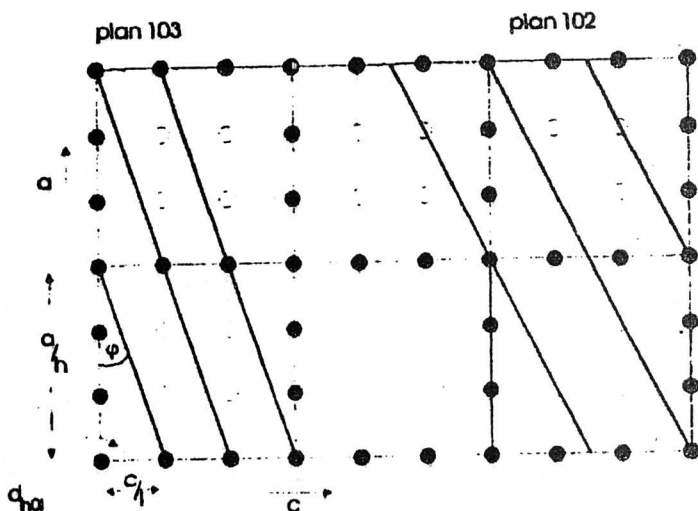


**Figura 2.** Tipuri de rețele: a-rețea primitivă P, b-rețea centrată I, c-rețea cu fețe centrate F, d-rețea cu fețe centrate C

Cel mai simplu tip de rețea este cunoscut ca rețea primitivă notată cu P, iar celula elementară cu o rețea primitivă conține un singur punct rețelar în sensul că singura simetrie translatională pură este aceea a celulei elementare în sine. Punctele de rețea sunt localizate, în mod normal, pe colțurile paralelipipedului celulei elementare. Al doilea tip de rețea este cea centrată și are simbolul I. Ea prezintă în plus un punct rețelar în centrul celulei elementare cu coordonatele fracționare  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . O rețea tridimensională care are puncte de rețea în centrele tuturor fețelor celulei elementare și în colțurile acesteia este numită rețea cu fețe centrate și are simbolul F. Simetria translatională suplimentară constă în acest caz în trei elemente  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(0, 1/2, 1/2)$  și  $(1/2, 0, 1/2)$ . O rețea ce are puncte în doar una dintre fețe se numește tot rețea cu fețe centrate și are simbolul C.

## Plane retelare si indici Miller.

Punctele de retea ce formeaza o structura in doua sau trei dimensiuni si care prezinta simetrie translationala pot fi conectate intre ele prin linii de retea (doua dimensiuni) sau plane de retea (trei dimensiuni). Fiecare linie sau plan este un membru reprezentativ al unui set de linii sau plane paralele si echidistante si fiecare punct de retea trebuie sa se afle pe una dintre aceste linii sau plane.



**Figura 3.** Linii de retea intr-o retea bidimensionala

Aceste linii si plane sunt notate cu ajutorul indicilor Miller. Pentru o celula elementara tridimensionala sunt necesari trei indici notati conventionali cu  $h$ ,  $k$ ,  $l$ . Indicii Miller pentru o anumita familie de plane sunt notati de obicei ca  $(h, k, l)$ , unde  $h$ ,  $k$  si  $l$  sunt numere intregi, pozitive, negative sau zero.

Obtinerea indicilor Miller in cazul unei structuri tridimensionale poate fi ilustrata prin considerarea a doua plane retelare adiacente din aceeași familie de plane ce taie axele  $a$ ,  $b$  si  $c$  in origine si la cea mai mica distanta de-a lungul directiilor celulei. Indicii Miller ai acestei familii de plane sunt dati de catre reciprocele interceptarilor fractionare de-a lungul fiecarei directii a celulei. De exemplu pentru planul retelar din figura 4, interceptarile sunt la  $1/2 \times a$ ,  $1 \times b$ , si  $1/3 \times c$ . Indicii Miller ai acestui plan, unul dintr-o familie de plane, sunt  $(2, 1, 3)$ . Interceptarea de-a lungul

directiei a a celulei elementare permite obtinerea lui  $h$ , cea de-a lungul lui  $b$  conduce la  $k$  iar cea de-a lungul lui  $c$  conduce la  $l$ .

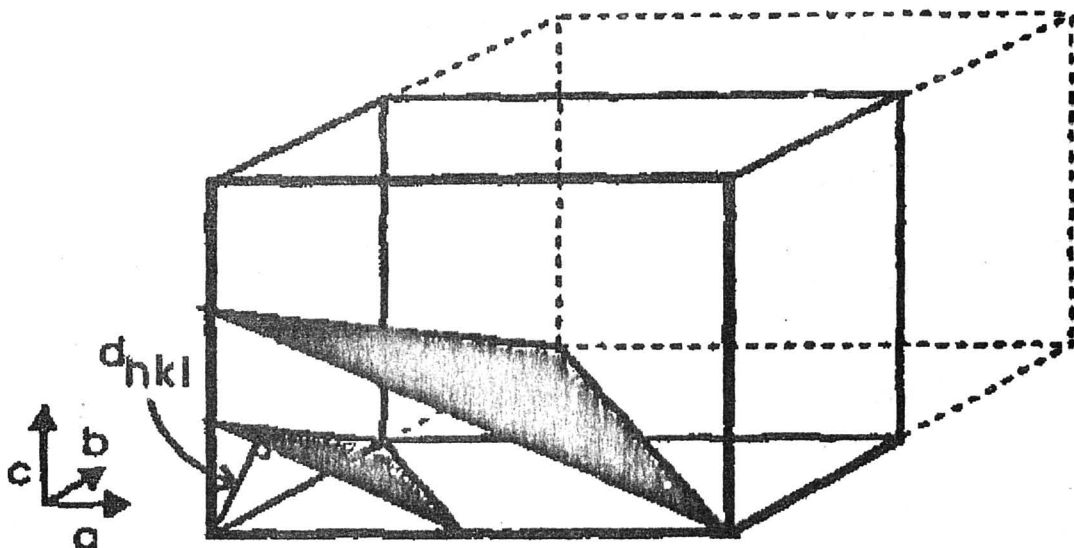


Figura 4. Definirea indicilor Miller in trei dimensiuni.

O pereche de plane cu indicii Miller (2, 1, 3)

Trebuie observat ca pentru planele ce sunt paralele cu una din directiile celulei elementare, interceptarea este la infinit si de aceea indicele Miller pentru acea axa va fi  $1/\infty = 0$ .

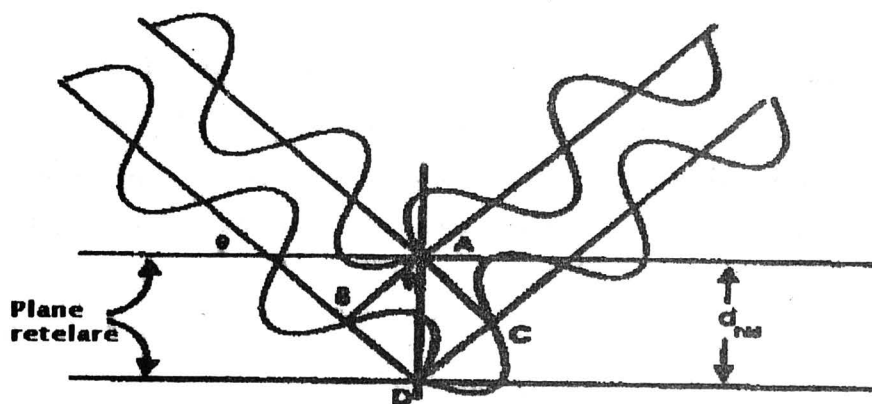
Distanta dintre plane este cunoscuta ca distanta interplanara si este notata ca  $d_{hkl}$ . Din figurile 3 si 4 se observa ca aceasta este de asemenea distanta perpendiculara de la originea la cel mai apropiat plan. Relatia dintre distanta interplanara  $d_{hkl}$  si parametrii de retea  $a$ ,  $b$ ,  $c$  se poate determina geometric si depinde de sistemul cristalografic.

**Tablul 2.** Expresia distantei interplanare pentru diferite sisteme cristalografice

Sistem cristalografic	Expresia lui $d_{hkl}$ functie de parametrii de retea si indicii Miller
Cubic	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorombic	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclinic	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$
Triclinic	expresie complexa

### Imprastierea razelor X pe solide cristaline

Imprastierea razelor X pe solide cristaline poate fi reprezentata prin considerarea difractiei pe punctele unei familii de plane retelare cum ar fi cele din figura 5.



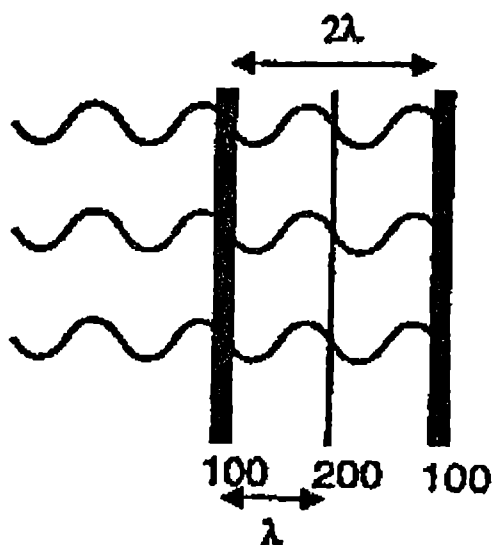
**Figura 5.** Deducerea legii Bragg

Imprastierea fascicolului de raze X de pe punctele A si D in planele vecine va produce fascicule de raze X difractate in faza (interferenta constructiva) daca distanta

suplimentara parcursa de fotonul imprastiat pe D este un numar intreg de lungimi de unda. Aceasta diferenta de drum  $BD + DC$  va depinde de distanta interplanara  $d_{hkl}$ , unde  $h, k$  si  $l$  sunt indicii Miller pentru planele luate in considerare, cit si de unghiul de incidenta al fascicolului de raze X,  $\theta$ . Pentru o diferenta de drum egala cu un numar intreg de lungimi de unda se obtine urmatoarea relatie intre  $\theta$  si  $d_{hkl}$ :

$$\text{diferenta de drum} = BD + DC = 2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

unde  $n$  este un numar intreg iar  $\lambda$  este lungimea de unda a radiatiei X. Expresia  $2d\sin\theta = n\lambda$  este cunoscuta ca ecuatie Bragg.  $n$  se ia practic intotdeauna egal cu unitatea deoarece este intotdeauna posibil sa se selecteze o anumita familie de plane pentru care  $n$  sa fie egal cu 1. Acest lucru se observa imediat din figura 6 rescriind ecuatie Bragg ca  $\lambda = 2 \cdot (d_{hkl}/n) \sin\theta$ .



**Figura 6.** Echivalenta lui  $n = 2$  pentru reflexia (100) cu a lui  $n = 1$  pentru reflexia (200)

Astfel maximele de difractie de ordin mai mare,  $n = 2$ , sunt echivalente in reprezentare cu difractia datorata unei familii de plane cu distanta interplanara de doua ori mai mica. De aceea difractia de ordinul doi de la, de exemplu, planul 100 este identica cu difractia de ordinul unu de la planul 200.

Intr-un material cristalin exista un numar infinit de plane retelare cu indici Miller diferiti si fiecare familie de plane are o anumita distanta interplanara  $d_{hkl}$ . Toate distantele interplanare posibile pentru un anumit sistem cristalografic pot fi obtinute considerind ecuatiile din tabelul 2. Fiecare distanta interplanara generata pentru un set de parametrii de retea si valori alese ale intregilor  $h$ ,  $k$  si  $l$  poate, in principiu, prin ecuatia Bragg sa conduca la maxime de difractie pentru un anumit unghi de difractie  $\theta$ . Pozitiile acestor maxime de difractie functie de unghiul  $\theta$  pot fi obtinute prin combinarea ecuatiei Bragg cu expresia distantei interplanare  $d_{hkl}$  pentru un anumit sistem cristalografic si eliminarea lui  $d_{hkl}$ . De exemplu pentru sistemul cubic se obtine relatia:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

Imprastierea razelor X pe un cristal va conduce la formarea unui numar mare de maxime de difractie ale caror pozitii depind de parametrii de retea, indicii Miller si lungimea de unda a radiatiei X. Astfel prin studierea difractiei fasciculelor de raze X pe solide cristaline pot fi obtinute informatii privind structura acestor solide.

### Indexarea difractogramelor de raze X pentru sisteme cubice

Relatia intre unghiul de difractie si parametrii de retea este obtinuta prin combinarea ecuatiei Bragg cu expresia distantei interplanare  $d_{hkl}$ , functie de indicii Miller, prezentata pentru diferite sisteme cristalografice in tabelul 2. Relatia obtinuta pentru sistemul de cristalizare cubic se mai poate scrie:

$$\sin^2 \theta = A(h^2 + k^2 + l^2)$$

intrucat atat  $a$  cat si  $\lambda$  sunt constante. Valorile  $\sin^2 \theta$  pentru diferite reflexii (maxime de difractie) pot fi obtinute cu usurinta din unghiul de difractie  $2\theta$ . Toate valorile  $\sin^2 \theta$  vor fi legate intre ele printr-un multiplicator comun  $A$  deoarece  $h$ ,  $k$  si  $l$  nu pot lua decat valori intregi. Trebuie remarcat ca acest lucru este valabil *numai pentru sisteme cubice*. Astfel expresiile mai complexe ale distantelor interplanare  $d_{hkl}$  functie de parametrii de retea pentru alte sisteme cristalografice vor necesita mai mult de un multiplicator. Reciproca acestei afirmatii arata ca daca toate reflexiile dintr-un model



de difracție pe pulbere pot fi relate prin valorile lor  $\sin^2\theta$  față de un singur multiplicator comun, atunci sistemul cristalin este cubic.

Procesul de indexare a datelor provenite de la un sistem cubic și obținerea parametrului de rețea sunt ilustrate în tabelul 3.

**Tabelul 3.** Indexarea datelor de difracție în pulbere provenite de la un material cubic

$2\theta$	$\sin^2\theta$	Raport	Indicii Miller
22,983	0,0396	1,00	100
32,729	0,07938	2,00	110
40,372	0,11907	3,00	111
46,962	0,15876	4,00	200
52,908	0,19845	5,00	210
58,418	0,23814	6,00	211
68,595	0,31752	8,00	220

Odată ce valorile  $\sin^2\theta$  au fost tabelate ele pot fi inspectate pentru găsirea multiplicatorului comun A. Raportul pentru fiecare pic este egal cu suma patratelor indicilor Miller. Trebuie remarcat că există anumite valori întregi care nu pot fi luate de la suma  $h^2+k^2+l^2$ . De exemplu, este imposibil să se aleagă valori întregi pentru indicii Miller astfel încât suma patratelor lor să fie egală cu 7 sau 15. Aceasta înseamnă că nu va exista nici un pic în difractograma corespunzător lui 7A sau 15A.

Odată ce datele au fost indexate, obținerea parametrului de rețea se face cu ușurință. Se poate alege orice pic, iar indicii Miller, lungimea de undă și valoarea  $\sin^2\theta$  pentru acel pic se înlocuiesc în relația determinată anterior pentru sistemul cubic, obținându-se a. De exemplu, pentru datele din tabelul 3 se poate calcula

$$0,31752 = 154^2/4a^2 \times (8)$$

deci  $a = 386,5 \text{ pm}$  ( $3,865 \text{ \AA}$ ).

### Anexa 3. APLICATII DE CALCUL

1. Sa se calculeze capacitatea de adsorbție a unui zeolit Y, știind ca in reactor se afla 2,5 g zeolit, iar la desorbția termică in curent de gaz inert se utilizeaza 150 ml soluție decinormală de iod in iodura de potasiu, excesul de iod fiind titrat cu 25 ml soluție tiosulfat de sodiu 0,2 N.

2. In urma conversiei oxidative a butanului pe un catalizator de tip V-Mg-O, se obtine un amestec gazos cu compoziția: 3,89% CH<sub>4</sub>; 0,62% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; 6,23% CO<sub>2</sub>; 5,76% C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>; 1,24% C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>; 10,38% C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>; 0,08% O<sub>2</sub>; 62,29% N<sub>2</sub> (in procente de volum). Știind ca produsul lichid obtinut contine 99,9% apa, iar cocsarea catalizatorului este neglijabilă, se cere:

- Sa se scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc;
- Sa se calculeze conversia butanului și selectivitățile pentru butene și butadiena;
- Sa se calculeze selectivitatea la etena și raportul molar etena/etan din amestecul gazos obtinut;
- Sa se calculeze raportul molar butan/aer cu care s-a lucrat (se considera ca aerul contine 20% vol. oxigen).

3. Un amestec de etan și propan ce contine 18,92% H (% greutăți) se supune dehidrogenării oxidative cu aer. Știind ca 60% din etanul introdus și 70% din propan suferă oxidohidrogenare, 10% din propan suferă cracare, iar restul de alcani ard, se cere compoziția amestecului gazos rezultat după condensarea apei, dacă raportul molar alcani:oxigen este 1:1.

4. Un gaz de sonda are următoarea compoziție, in procente de volum: metan 50%, etan 20%, propan 15%, butan 10%, alți alcani 5%. Considerand ca primii patru componente dintr-o tonă de amestec, ar fi separati, fiecare in parte cu un randament de 82,2% și ca după aceea ar fi transformați, metanul in acetilena prin procedeul termooxidativ, etanul,

propanul și butanul în alchenele coraspunzatoare prin oxidehidrogenare, cu randamente de 95%, 70%, 65% și, respectiv, 55%, să se calculeze:

- a) masele de produse obținute prin chimizarea componentilor gazului de sonda;
- b) bilanțul carbonului pentru o tonă de gaz de sonda prelucrat, considerând că cei 5% "alți alcani" sunt hexan.

5. Să se calculeze numărul de centri acizi pe unitatea de masă și de suprafață a unui zeolit având un raport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$  și știind că coeficientul de schimb ionic cu Na este 63%.

6. Pe un catalizator de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se descompun 10 kg de metanol. Considerând că metanolul se descompune total în gaz de sinteză, să se calculeze energia degajată la arderea gazului de sinteză rezultat. Se dau căldurile standard de formare pentru:  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ,  $\text{CO}_{(g)}$  și  $\text{CO}_{2(g)}$ , -241,6 kJ/mol, -110,4 kJ/mol și, respectiv, -393,2 kJ/mol.

VERIFICAT  
2007

VERIFICAT  
2017

BIBLIOTECA  
CENTRA RESEARCH  
300



---

---

**Tiparul s-a executat sub cda 475/1998  
la Tipografia Editurii Universității din București**

---

---







**ISBN: 973 – 575 – 273 – 5**

**Lei 8800**