



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1310

ANNO: 2014

A P P U N T I

STUDENTE: Gemello

MATERIA: Catalisi per l'Ambiente e l'Energia + Schemi,
Prof. Russo

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

INTRODUZIONE

CATALISI USATA NEL 95% DEI PRODOTTI

STORIA

* 1900-1910: REGOLE GENERALI

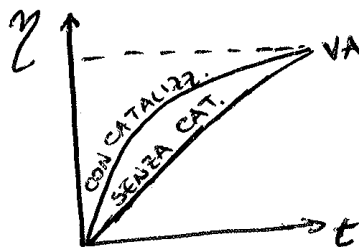
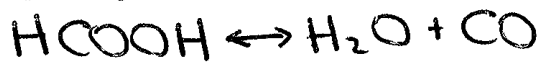
1) UN REATTORE PUO' INCREMENTARE SOLO LA VELOCITA' DEI PROCESSI FAVORITI TD
↳ NO REAZIONI TD IMPOSSIBILI

2) VELOCITAZZA SIA REAZ. DIRETTA CHE INVERSA

3) SE + CAMMINI POSSIBILI, NE PUO' VELOCITAZZARE SOLO ALCUNI

↳ INCREMENTO SELETTIVITA'

↳ ES: DECOMPOSIZ. AC. FORMICO



IL CAT. CONSENTE LA VELOC. DI REAZ., MA NON IL SUPERAM. DEL VALORE LIMITE

* 1920 → COMPRESI I 1^a MECCANISMI DI REAZ.

* 1930 → CONCETTO DEL SITO ATTIVO + AVVELENAM.

* 1940 → 1^e TECNICHE DI CARATTERIZZ. DEI CAT.

CATALISI → OMOGENEA (15%)

↳ ETEROGENEA (85%)

→ POSSO AVER LUOGO MODIFICAZ. SUPERF.

CATALISI ETEROGENEA → SULLA SUP. DEL SOLIDO ADSORBIM (X LO + DI TIPO CHIMICO), CON RIDISPOSIZIONE DEI LEGAMI, E UN DESORBIM.

3 TEORIE

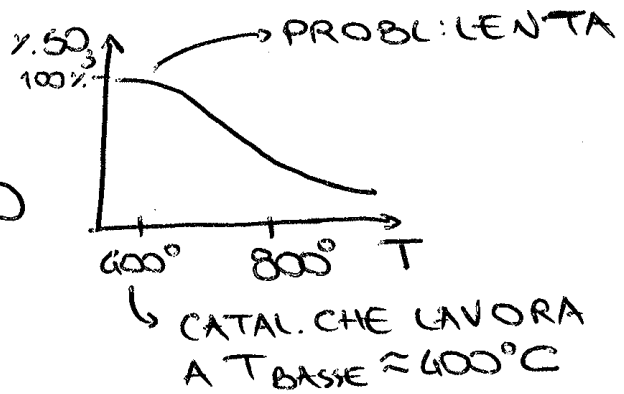
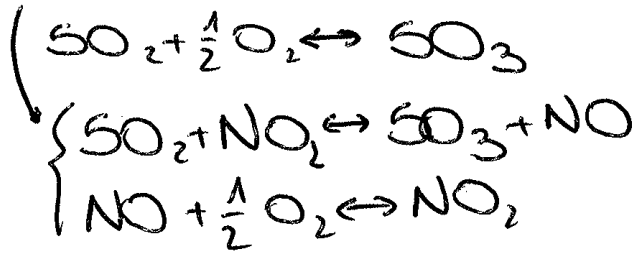
1) GEOMETRICHE

2) ELETTRONICHE

3) CHIMICHE

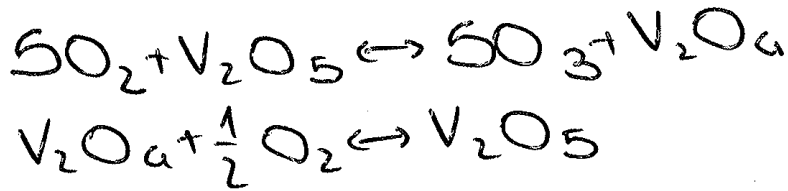
SINTESI AC. SOLFORICO (AN. SOLFOROSA)

1850 → CAT. OMO GENEVA



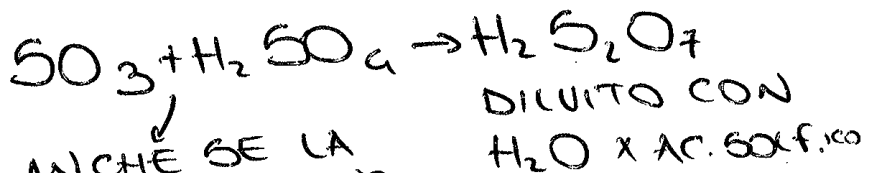
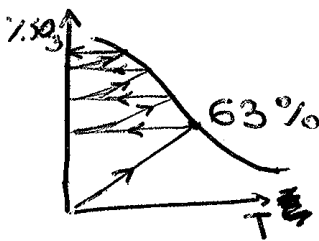
1875 → CAT. Pt

↳ POI SOSTIT. CON AN. VANADICA



REAZ. ESOTERMICA

SI PROCEDE CON 4 STADI ADIABATICI (+ RAFFR.)



ANCHE SE LA REAZ. A DIMINUIZ. N. MOI LA P NON INFLUENZA K_p

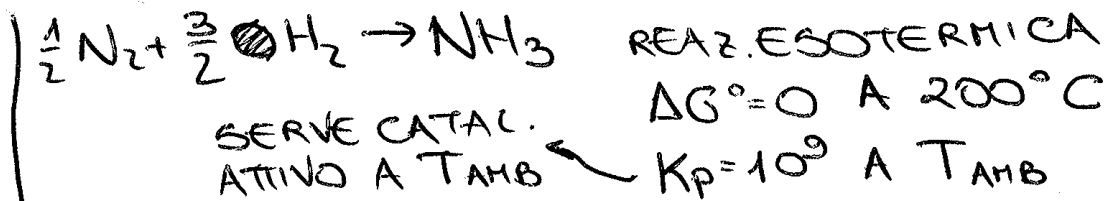
$$K_p = f(T, X)$$

SINTESI AMMONIACA

* OSTWALD: OSSIDAZ. NH₃ A HNO₃

↳ NH₃ OTTENUTA DA DECOMP. SACI NH₄⁺

* BOSCH → A PARTIRE DA N₂ + H₂ ↳ IND. PETROLICH.



SI USA Fe, CHE PERO' E' ATTIVO A 400°C → η BASSA
 SI LAVORA A P ALTA



DIFFICILISSIMO PERO' DETERM. N° SITI ATTIVI

↳ DIFFICILISSIMO X OSSIDI → SI ESPRIME X AREA SUP.
 ↳ X CARRIER CON Me E' POSSIBILE CON CHEM ADSORB.

X ATTIVITA' ACIDA METODI APPOSITI

★ DISATTIVAZIONE

1) AVVELENAMENTO → PERMANENTE O TEMPORANEO
 → REAZ. MOLECOLE CON SITI ATTIVI (SI CHEMISORBONO)

2) FOULING → DEPOSIT. CENERE/C CHE PORTA
 (ALL' OCCULTAM. DEI SITI ATTIVI)
 ES: OLIO LUBRIF. IN AUTO RIMUOVIBILE CON OSSID.

3) SINTERIZZAZIONE → ↓ SUP. SPECIFICA
 ↳ AD ALTA T ↳ SIA DAL SITO ATT. SIA DAL CARRIER

4) REAZ. CON IL SUPPORTO DEL PRINCIPIO ATTIVO
 ↳ ES: Ni/AE₂O₃ → Ni₂AE₂O₆
 ↳ DEVE ESSERE LEGAME, MA NON TROPPO FORTE (ATTENZIONE A T ALTE)

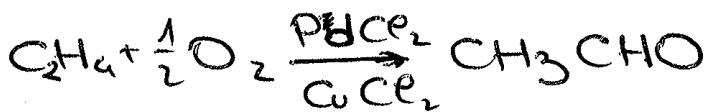
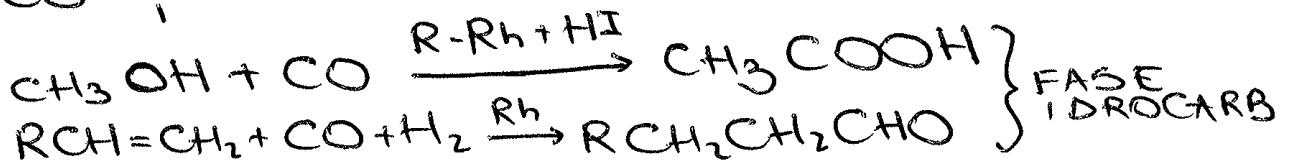
5) PERDITA SPECIE ATTIVE X EVAPORAZ.
 ↳ ES: SE BRUCIA CH₄ SULLA SUP. T ALTA

CATALISI OMOGENEA

COMP. CAT. DI TIPO METALLO-ORGANICO (IDROCARB) / SALINO (FASI A CRUOSE)

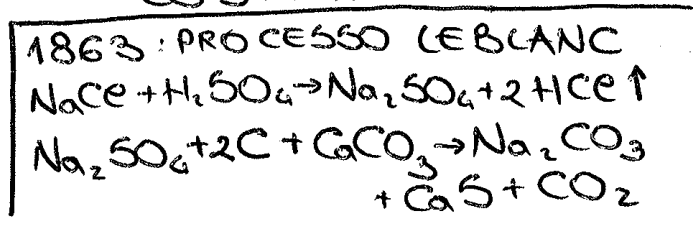
SI USANO METALOCENI O COMPOSTI CARBONILICI

CO₂ - Rh - CO APOLARE OGNI Me E' 1 SITO ATT.



PRO:
 + EFFICACIA → SERVE - CAT.
 + SELETTIVITA'
 DIFFUSIONE E' PARAM. CONTROLLO
 T BASSE
 STECHIOM. NOTE

CONTRO:
 COSTO >>



FONDAMENTI DI CATALISI

$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ → DIPENDE DAL TIPO DI CATALIZZ.

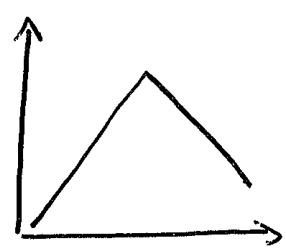
↳ LO POSSO MODIFICARE

AUMENTO ATOMI ESPOSTI AGENDO DISPERDENDO CAT.

$\frac{P_t}{A \rho_s} S \propto \frac{1}{d_p}$

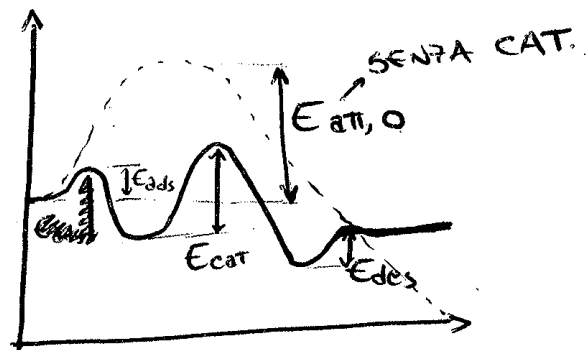
CON MATERIALI POROSI
↳ TANTA SUP.

- 1) TRASP. SULLA SUP.
 - 2) DIFFUSIONE DENTRO I FORI
 - 3) ADSORBIM
 - 4) REAZIONE
 - 5) DESORBIM
 - 6) DIFFUSIONE PRODOTTO VS L'ESTERNO
 - 7) TRASP. PRODOTTI NEL BULK
- } CHIMICI

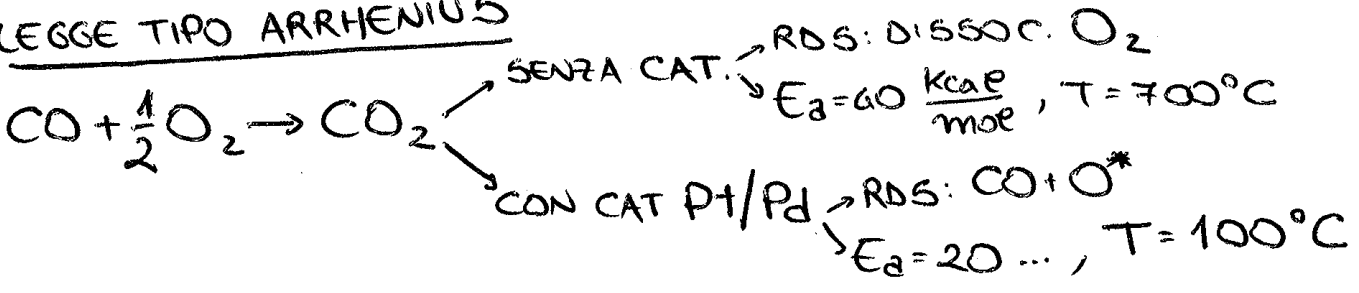


SCHEMA "A VULCANO"
SECONDO PRINC. SABATIER

ACCELERA TRAMITE E_a <



LEGGI TIPO ARRHENIUS

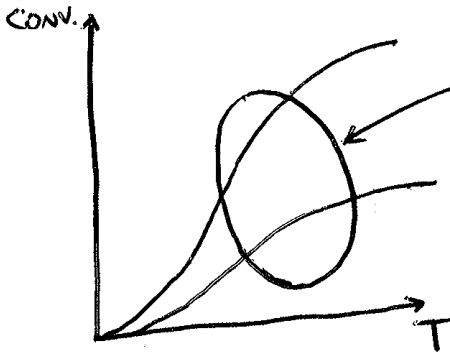


SABATIER

FONDAMENTALE INTERAZIONE CAT. CON I ≠ COMPONENTI

- * SE DEBOLE → SUBSTRATO SCIVOLA VIA → NO REAZ.
- * SE FORTE → NON DESORBE → AVVELENAM / INIBIZIONE

IMMAGINO $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ SU CAT



CONTROLLO DIFFUSIVO
DIPENDE DALLA DIMENS.
DEI PORI

SE PORI GRANDI → DIFFUS. ↑
↓ SUPERF ↓

PER IL MASS TRANSFERT I PORI NON CENTRANO,
DEVO MODIFICARE LO STRATO STAGNANTE

↳ TURBOLENZA

ADSORBIMENTO

- 1) LANGMUIR-HINSHLEWOOD
↳ REAZ. TRA REAG. ENTRAMBI ADSORBITI
- 2) ELEY-RIDEAL → TRA ADSORBITO E MOLECOLE IN INGRESSO
- 3) MARS-VAN-KREVELEN → REDOX → ES: O_2

1) L-H $\theta = \frac{n \text{ SITI OCCUPATI}}{n \text{ SITI DISPONIBILI}} = \frac{V}{V_{\infty}} = \text{GRADO DI ADSORBIM}$

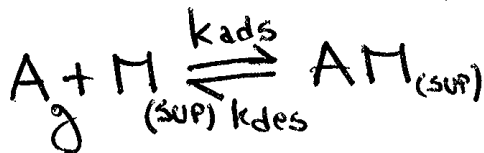
↳ FISICO → VAN DER WAALS

↳ CHEMI ADSORBIM → REAZ. CHIMICA ESOTERMICA
↳ DIPENDE DAL SUBSTRATO

ISOTERMA DI ADSORBIM

$\theta = f(p)$ A T FISSA

- 3 ASSUNTI:
- 1) NO MULTI STRATO
 - 2) SITI SI EQUIVALGONO
 - 3) NO INTERAZ. TRA MOLEC. ADS.



$V_{ads} = \frac{d\theta}{dt} = k_{ads} N p_A (1-\theta)$
↑ PRESS. PARZIALE A
 ↓ SITI TOTALI

$V_{des} = -\frac{d\theta}{dt} = k_{des} N \theta$

$$\theta_A + \theta_B + \theta_* = 1$$

↳ LIBERO = θ_S

$$V_{A ads} = k_{ads} p_A (1 - \theta_A - \theta_B)$$

$$V_{B ads} = k_{ads} p_B (1 - \theta_A - \theta_B)$$

$$V_{A des} = k_{des} \theta_A \quad V_{B des} = k_{des} \theta_B$$

ALL'EQUILIBRIO: $\theta_A = K_A p_A \theta_S$
 $\theta_B = K_B p_B \theta_S$

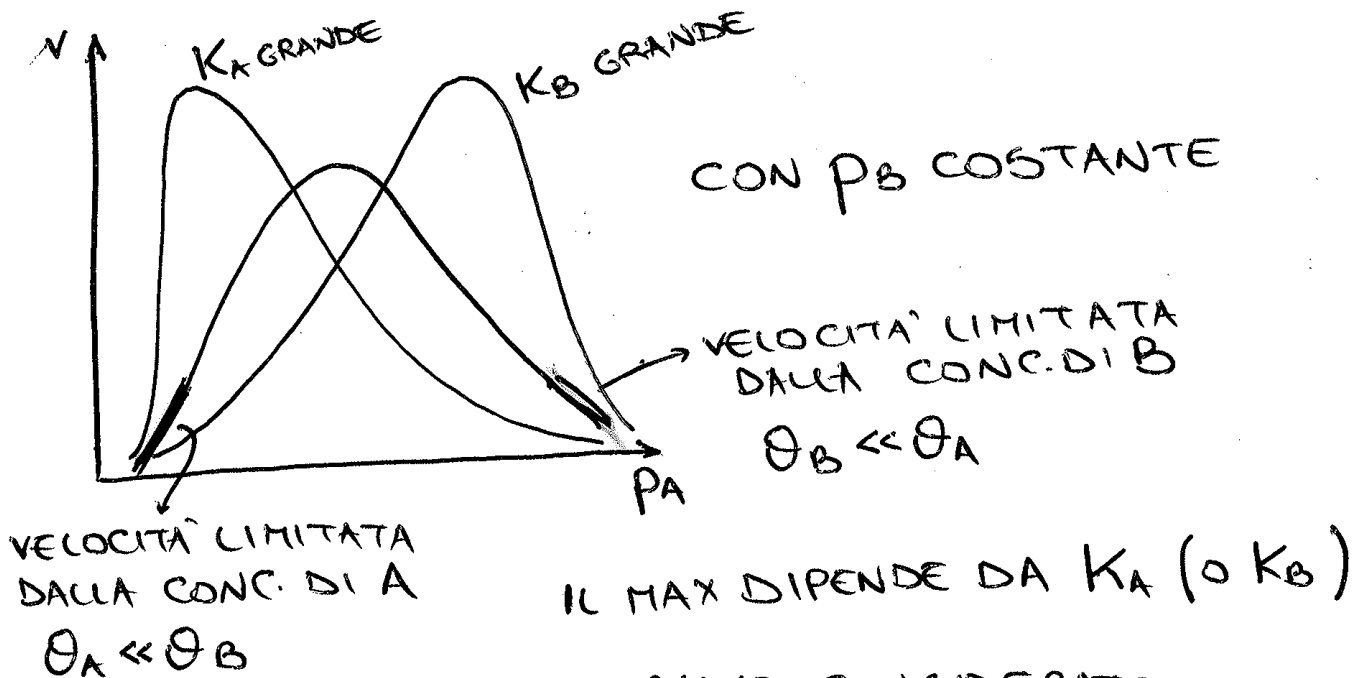
$$\theta_S + K_A p_A \theta_S + K_B p_B \theta_S = 1$$

$$\theta_S = \frac{1}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \theta_A &= \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \\ \theta_B &= \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \end{aligned} \right.$$

$$V = k \theta_A \theta_B$$

$$V = \frac{k K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}$$



NON ABBIAMO CONSIDERATO I PRODOTTI SULLA SUP.
 ↳ CASO SEMPLIFIC.

PREPARATIVE E DISATTIVAZIONE

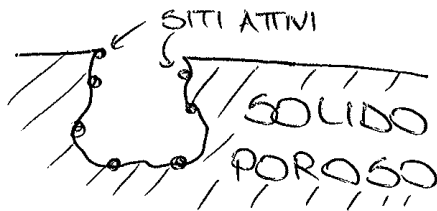
ATTIVITA' → CAPACITA' ATTIVARE REAZ. DESIDERATA
PROMUOVERE

SELETTIVITA' → " " SOLO " "

STABILITA' → OPERA X LUNGI E DI REAZ.

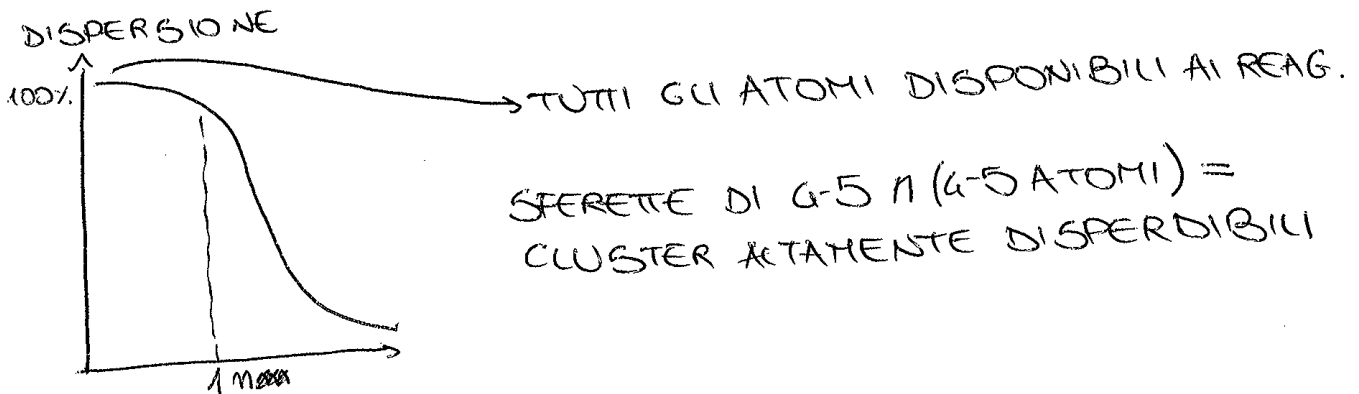
IMPORTANTE N. SITI ATTIVI → X CINETICA

AREA
GRAMMI



$$V = f(\text{SITI ATTIVI})$$

CATALIZZATORE → DI BULK → TUTTA LA MASSA CAT.
OSSIDI Me o
Me SPUGNOSI (Ni)
→ CARRIER POROSI (CERAMICI)
SU CUI SI DISPENDE CAT. (ES: Pt)
↳ CARRIER PERÒ REAG CON CAT,
LO MODIFICA E DIVENTA LUI
STESSO CAT.



DISPENDENDO ORO A 1-2 mm SI PUÒ OSSIDARE C → CO
~~o~~ a $T < T_{amb}$

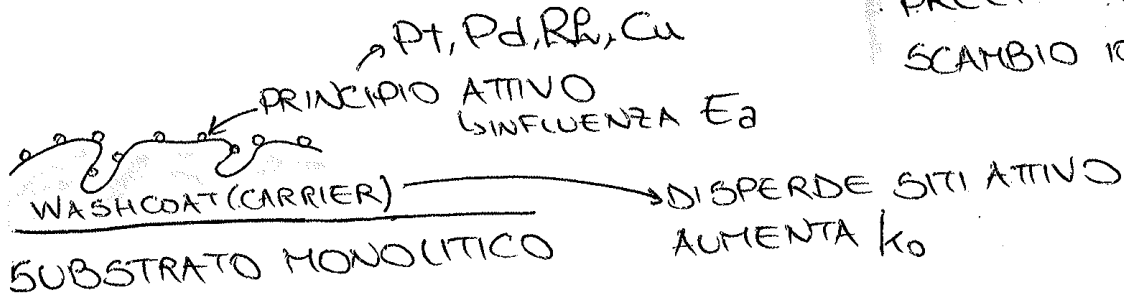
- CAT. DEVE ESSERE ATTIVATO E DISPENSO
- GRANULI (CAT. INDUSTRIALE) → IMPACCATO IN REATT.
↳ PELLETS
 - MONOLITI → CERAMICI, METALLICI, SCHIUME → EQUAZ. ERGUN

CARRIERS + USATI:

* SUPPORTO CATALITICO → $Al_2O_3, TiO_2, SiO_2,$
 ZEOLITI, ZrO_2 , CATTIVATO

* FASE CATALITICA ATTIVA → Me, OSSIDI, SOLFURI

* DEPOSIZ. DELLA FASE CAT. ATTIVA → IMPREGNAZ.
 PRECIPITAZ.
 SCAMBIO IONICO

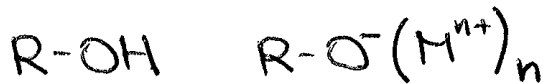


CATALIZZATORI BULK - PREPARAZIONE

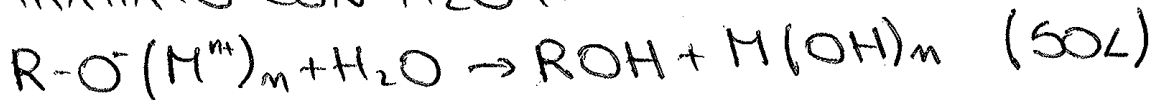
1) COPRECIPITAZIONE

↳ PREPARO GEL → FILTRO → SCIACQUO CON H_2O
 MISCELO I PRECURSORI
 ↳ PRECIPITAZ. SALI - NECESSARIO LAVARE

2) SOL-GEL → PRECIPITAZ. DI ALCOSSIDI
 (ANIONI DI UN ALCOLO)



TRATTATO CON H_2O (IDROLISI)



DOPO AVER OTTENUTO GEL LO LAVO X
 ELIMINARE ALCOL E LO ESSICCO

3) SOLID-STATE REACTION ⇒ $CaCoO_3$

↳ PARTO DA OSSIDI, LI FACCO (PEROVSKITE)
 REAG. A TALLE (MEGLIO CON CARBONATI)
 POI ESSICCO

CARRIER

MATERIALI INORGANICI CON ELEVATA AREA SUP.
 STRUTT. POROSA COMPLESSA
 SU CUI VIENE DEPOSTO CAT.

X MASSIMIZZARE AREA SUP. CAT.

X MANTENERE ATTIVITA', SELETTIVITA', DURATA CAT.

DEVE ESSERE STABILE / INERTE

↳ NO SPECI CON SITO ATTIVO

1) ALLUMINA

↳ MAT. ANFOTERO (ACIDO/BASE)

IL + COMUNE

PROBL: $Al_2(SO_4)_3$

≠ TIPI DI Al_2O_3 → PROP. ≠

PARTO DA ~~SOLTI~~ IDROSSIDI

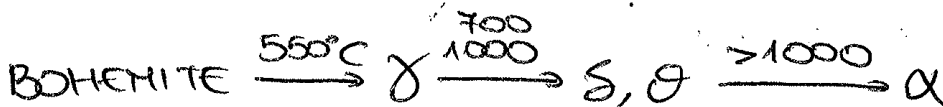
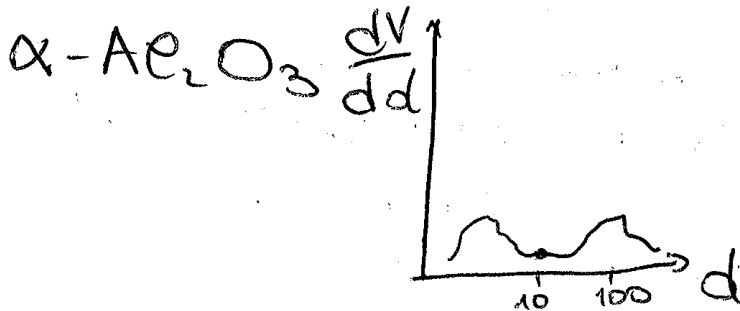
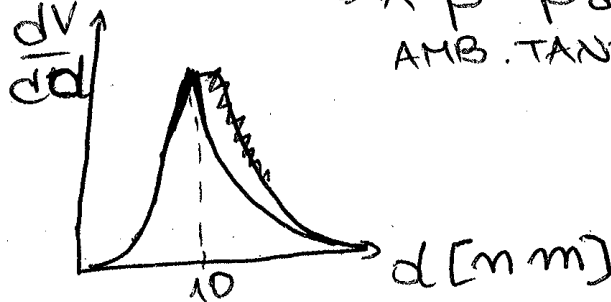
↳ MINERALI: BOEMITE

BAYERITE

TRATTAM. TERMICO DI CALCINAZIONE

↳ A $p > p_{atm}$ E $T^\circ \uparrow$
 AMB. TANTO UMIDO

$\gamma-Al_2O_3$
 ↓
 STABILE FINO
 A $850^\circ C$
 ↳ poi δ, θ, α



2) PRECIPITAZ / SOLGEL

BECKER SOLUZ CON CARRIER

+

BECKER PRECURSORI CAT. MIX CON SOLVENTE

↓

MESCOLAM. → REAZ. → PRECIPITAZ. PRINC. ATTIVO

+ FILTRAZIONE, LAVAGGIO

+ DRYING

3) SCAMBIO IONICO

IMMERGO CARRIER IN SOLUZ. CAT.

↳ NO CLUSTER

+ FILTRAZ., DRYING

DEPOSIZ. PRINC. ATTIVO

- Me SOLIDO

- SOLUZ. AL CALINA

SFRUTTO CAPILLARITA'

1) BAGNATURA INCIPIENTE

2) ADS. ELETTROSTATICO

3) SCAMBIO IONICO

↓
X ZEOLITI IN FORMA AMMONIACALE

IN ≠ ZONE DEL CARRIER:

* REAZ. A CONTROLLO CINETICO

↳ TUTTA LA SFERETTA USATA

↳ DEPOSIZ. OMOGENEA → SFRUTTO TUTTO CAT.

* REAZ. A CONTROLLO DIFFUSIVO

↳ DEPOSIZ. EGG SHELL (CAT. SOLO IN SUP.)

↳ NO SPRECHI

CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEI CATALIZZATORI

MISURA QUANTITATIVA DELLE PROP. CHIM.-FISICHE
 X NON ANDARE A TENTATIVI → LETTERAT. SCIENTIFICA
 ↳ ATTIVITÀ RICERCA

3) AREA SUP. E DISTRIBUZ. DIMENS. PORI

PORI PICCOLI → ↑↑ AREA SUP.
 ↳ LIMITAZ. DIFF. INTERNA

• SOLIDO NON POROSO → AREA SUP = A. GEOM. ESTERNA
 (< 1 m²/g)

• SOLIDO POROSO
 ↳ CAT. BULK CON AREA SUP ≈ 300 m²/g

• CATAL. DISPERSO SU CARRIER

DIAMETRO → MICRO < 2 mm
 → MESO
 → MACRO. 50 mm

MISURAZ. AREA SUP:

1. ADSORBIM. FISICO DI UNA MOLECOLA → N₂
2. INTRUSIONE Hg (X DIM. PORI)
3. ADSORBIM. CHIMICO (X AREA SUP. He)

• AREA SPECIFICA = $\frac{M_2 \text{ AREA}}{g \text{ SOLIDO}}$

• E (POROSITÀ) = $\frac{V_{\text{PORI}}}{V_{\text{TOT}}}$

• VOLUME SPECIFICO PORI = $\frac{V_{\text{PORI}} [\text{cm}^3]}{g \text{ SOLIDO}}$

• DIMENS/DISTRIB. PORI

* FISI SORBIMENTO \rightarrow USO $H_2 \rightarrow$ + STRATI

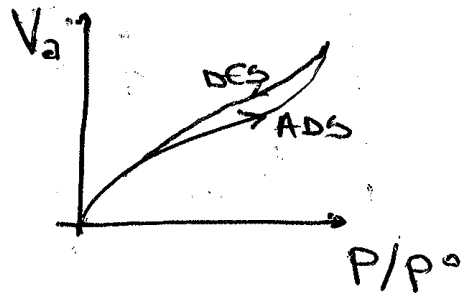
ISOTERMA LANGMUIR \sim W, T, I COST.

$$V_a = f(W, T, I, P)$$

\downarrow PESO \downarrow INTERAZ. \downarrow PRESS. PARZ. GAS
 ADSORBATO/ADSORBENTE

$$V_a = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

\downarrow PRESS. SAT.



PROCEDURA:

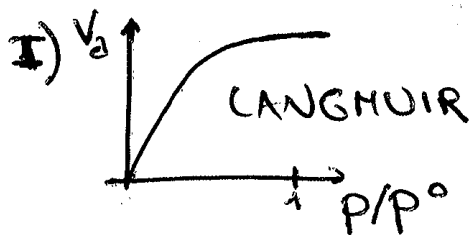
MANDO N_2 A 77K

$\hookrightarrow V \rightarrow n \cdot \text{MOLEC.} \xrightarrow{N_A} n \cdot \text{MOLI} \Rightarrow A \text{ SUP.}$

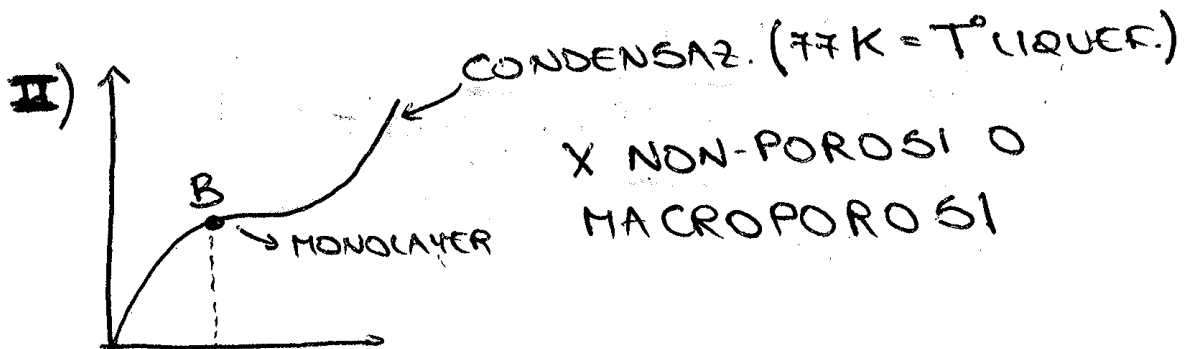
BET \rightarrow $S = n_m A_m N_A$

\swarrow AREA SUP. SPECIFICA
 \downarrow CAPACITÀ MONOLAYER (MOE/g) \downarrow AREA X MOLECOLA (M²/MOLECOLA)

≠ TIPI ISOTERME:

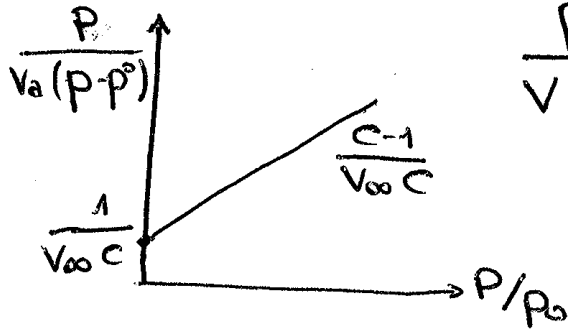


SOLO MONOLAYER
X SOLIDI MICROPOROSI



X NON-POROSI O
MACROPOROSI

LINEARIZZATA:



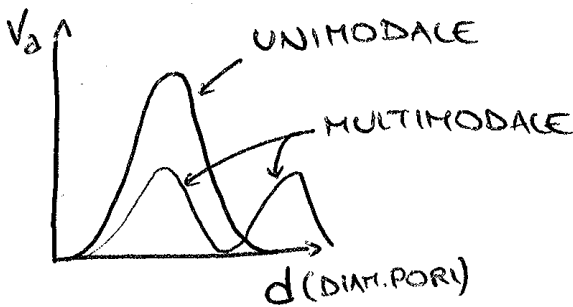
$$\frac{P}{V(P-P^{\circ})} = \frac{1}{V_{\infty}C} + \frac{C-1}{V_{\infty}C} \left(\frac{P}{P^{\circ}} \right)$$

X ISOT. I, II, IV

X PROVA DEVO ELIMINARE GAS, SCALDARE, CREARE VUOTO

DALLA CONDENSAZ. CAPILLARE RICAVO LA DISTR. DELLA DIM. DEI PORI

$$e_n \frac{P^{\circ}}{P^{\circ}} = \frac{2\gamma V}{rRT} \quad \text{EQ. KELVIN (PORI CILINDRICI)}$$



$$V_{\text{PORI}} = \sum V_p = \int V_p \quad \text{AREA SOTTESA}$$

OUTGASSING STATION = TOGLIE GAS DALL'ANALIZZATORE DELLA POROSITA'

N₂ + USATO X COSTO ↓ (SENNO' Ar, CO₂)

X MISURE + PRECISE: Ar, ~~Ar~~ He

③ POROSIMETRO AL Hg → LIQ. CHE NON BAGNA

✓ SI INFILA NEI PORI
MISURO VOLUME Hg INVIATO IN PRESS. NEI PORI

SE P ↑ Hg ENTRA IN PORI ↓

$$r = \frac{2\gamma \cos\theta}{P} \quad \text{EQ. DI WASHBURN} \rightarrow \text{X PORI CILINDRICI}$$

② TECNICHE A T PROGRAMMATA

MISURANO REATTIVITA' SOLIDO COME $f(T)$
IN DETERMINATE CONDIZIONI

LA T DI REAZ. RIFLETTE FORZA LEGAMI

≠ SPECIE HANNO ≠ T REAZ. SUP. → ≠ MASSIMI TP
↳ LE + REATTIVE A T

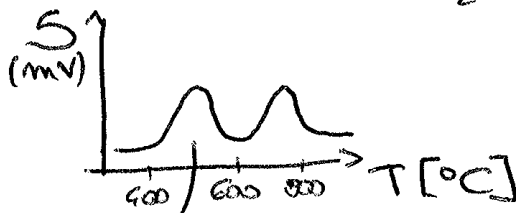
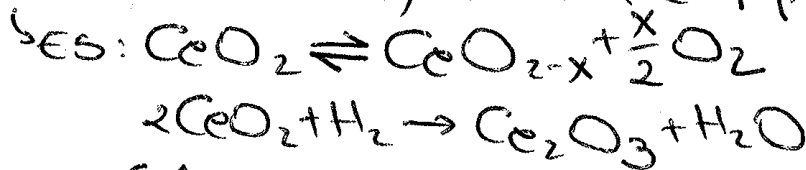
TPD = TEMP. PROG. DESORBIM
TPR = " " RIDUZIONE
TPS = " " SOLFORAZ.
TPO = " " OSSIDAZ.
SEMPlici
MONITORE CALCINAZIONE E ATTIVAZIONE

TPD (DESORPTION)

MISURO FACILITA' ~~REAZIONE~~
DESORBIM. CON FORNACE PROGRAMMABILE

↳ X SITI ACIDI: DESORB. NH_3

TPR (REDUCTION) → A VARIARE T (↗)



SERVE PRETRATTAM
VS EVAP. H_2O

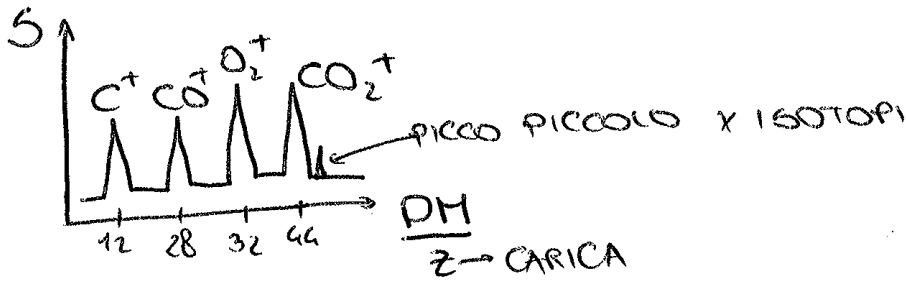
TPR_{action} → X NON-STANDARD

↳ CON GAS RE
ES: $Ni(CO_2)_n \xrightarrow{H_2} Ni + CH_4 + H_2O$
USO INFRAROSSI

↳ SUPPORTI
↳ DEPOSITI DA COCKING
↳ CARBIDI

SPETTROMETRIA DI MASSA

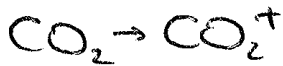
↳ GAS BOMBARDATO CON FASCIO e^-
↳ IONIZZAZIONE



APPLICO CORR. ALTERNATA

1° SEGNALE DOVUTO A GAS CROMATOGR.

↳ IMPRONTA DIGITALE DELLA MOLECOLA



ALTRE TECNICHE: (TP)

③ TGA = ANALISI TERMOGRAVIMETRICA

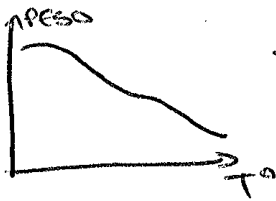
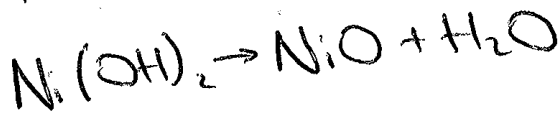


MICROBILANCIA E PORTACAMPIONE
FILO Pt ATTACCATO A BILANCIA

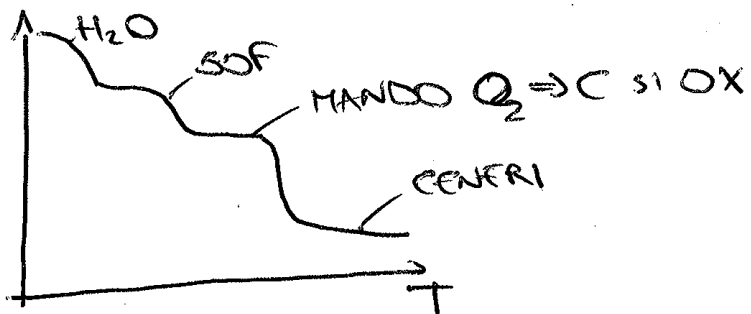
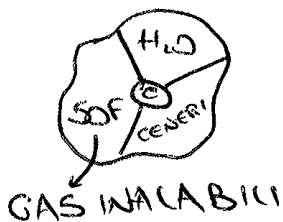
SI FA VARIARE T° DEL CAMPIONE

DOPO UNA CERTA T° PESO ↓

1° PICCO LEGATO A ELIMINAZ. H_2O



X ANALISI PARTICOLATO DI SCARICO



SPETTRO DIFFRAZIONE POLVERI

- COMPOSIZ. FASE MIX COMPLESSE
- DIMENS. CRIST.
- TRASFORMAZ. DI FASE
- CELLE ELEM. / PARAM. CELLA
- DIFETTI

CONFRONTO
CON PDF
X POLVERI

↑
X LO + QUALITATIVE, MA ANCHE QUANTIT.

② XPS = X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

↳ ANCHE CHIAMATA ESCA
↳ X DETERMINARE

- ELEM. PRESENTI SULLA SUP. (TRANNE H₂)
- IDENTIF. STATO CHIMICO
- AREA PICCHI ↔ CONC. ATOMICHE

SORG. MONOCROMATICA RAGGI X

↳ PENETRO POCHI STRATI ATOMICI

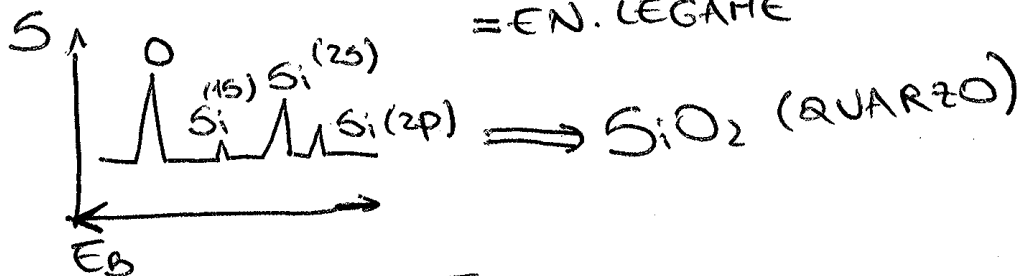
SE R-X COLPISCE ATOMO, QUESTO EMETTE e⁻

↳ MISURA EN. CIN. e⁻

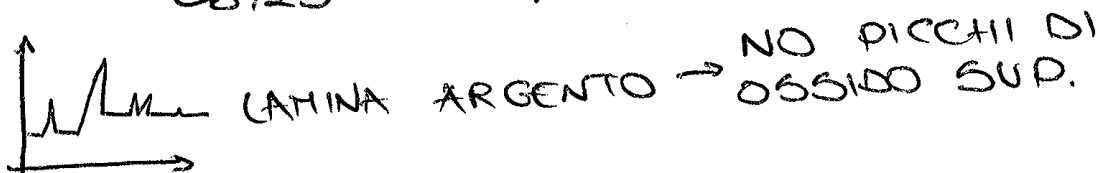
$$h\nu = E_{cin} + E_B + E_{CORR}$$

TERMINE CORRETTIVO
X AV TRA CAMPIONE
E ANALIZZATORE

↑ BONDING ENERGY = EN. X
STRAPPARE e⁻ DA ATOMO
= EN. LEGAME



$$E_{B,2s} > E_{B,2p}$$



④ IR - SPETTRO INFRAROSSO

↳ VIBRAZ. ATOMI

↳ + USATA IN CAT. ETEROGENEA

FTIR = IR CON TRASF. FOURIER

IR: INFO SU → STRUTT. CAT.

↳ SPECIE ADSORB. SULLA SUP.

CON MOLECOLE SONDA (CO, NO, NH₃)
OTTENGO INFO SU SUP.

BASATO SU ASSORB., TRASMISS. O RIFLESS.
ATTRAVERSO CAT. DEI RAGGI IR

EFFETTUABILE ANCHE SU SEZ. SOTILE SOLIDO

TEORIA ASSORBIM. IR

• CAMPO E ALTERNATO DELLA RADIAZ.
INTERAGISCE CON LA MOLEC.

↳ SE FREQ. ν = A FREQ. VIBRAZ. NATURALE,
TRASF. EN CAUSA CAMBIAM. DELL'AMPIEZZA
DI UNO DEI SUOI MOTI

↳ ASSORBIM. RADIAZ.

• MOLECOLE SIMM. → NO VARIAZ. MOMENTO
DIPOLARE
NO ASSORBIM.

APPLICAZIONI IR: * CARATTERIZZAZ. CAT. → DIRETTA
CON MOL. SONDA

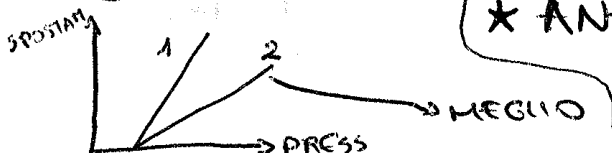
* STUDI MECCANISMO
↳ INTERAZ. MOL ADS
↳ DISATTIVAZIONE
X FORTE ADS

X ACIDITA' E
NATURA SITI
ATTIVI

* ANALISI REAG. - PRODOTTI

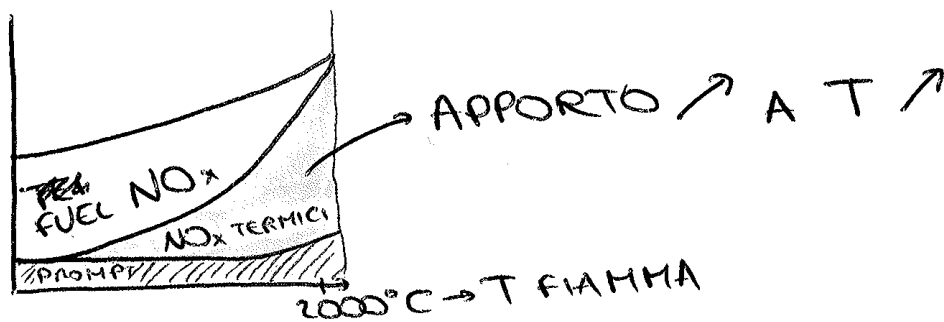
PROP. MECC:

- TEST. COMPRESS.
- TEST. ABRASIONE



- NO_x VELOCI: X REAZ. TRA RADICALI IDROCARBURICI E N_2 (ATTRAVERSO HCN)
 - $HC \cdot + N_2 \rightarrow HCN + N \cdot$ \rightarrow COMB. INCOMPLETE
 - PROMPT SONO CAUSA LIVELLO DI FONDO ABBASSATI CON MIX ACCURATO, RAPP. MIX MAGRO/HOMOGENEO

- NO_x DA COMBUSTIBILE
 - \rightarrow OX AZOTO CONTENUTO NEL COMBUST.
 - ANCHE A T \downarrow , MA DI + SEM T \uparrow , O_2 \uparrow



NEGLI ANNI 70 SI CERCANO SOLUZIONI.

- 1) RIDURRE T FIAMMA \rightarrow INIEZ. H_2O \rightarrow PERDITA EFFICENZA
 - TECNOLOGIE ARIE \rightarrow 1)
 - MOTORI INTERCOOLER \rightarrow 1)
 - FUEL GAS RECIRCULAT. \rightarrow 1)
 - \rightarrow RICIRCOLATI GAS COMBUSTI POST RAFFREDDAM. (VOLANO TERMICO) \rightarrow 1)
 - ~~\rightarrow DIESEL~~
 - BURNET OUT SERVICE \rightarrow 1)
 - \rightarrow FIAMME SPENTE A TURNO
 - LEA \rightarrow ECCESSO ARIA RIDOTTO 2 (NON SOTTO STECHIOM.) \rightarrow 1)
- 2) LIMITE NO_x TERMICI
 - \rightarrow OXYFUEL (NO N_2)
- 3) BASSI τ A T ALTE
 - \rightarrow + STADI
 - \rightarrow FIAMME DISPERSE
- 4) RIDU? CATALITICA
 - \rightarrow TECN. SECONDARIA

② SCR = SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION

CATALIZZAT. ETEROGENEO

300 - 400 °C

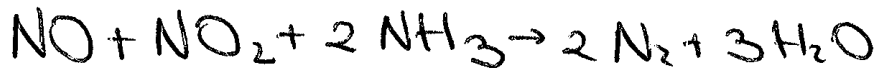
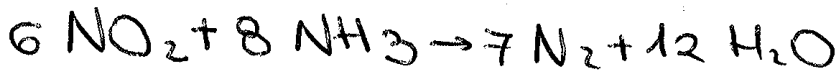
↳ Pt → OK VS ANKELEMAN. S

↳ V₂O₅/TiO₂ → X SIST. STAR.

↳ ZEOLITI → X AUTOMOTIVE (T ↑)

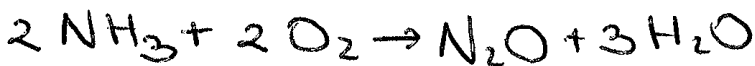
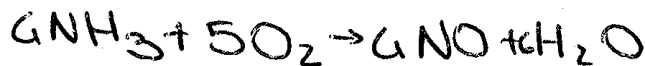
COMBUST. DESOLFORATI (< 10 ppm)

PERDE SELETTIVITA' AD ALTA T



REAZ. INDESIDERATE:

← USO DIFETTO NH₃

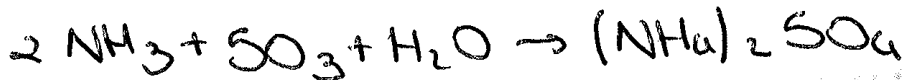
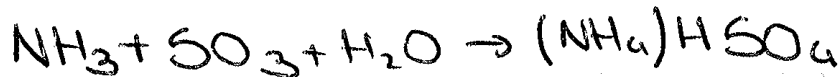


- ABBATTIM

- REAZ. INDESID.

COMB. CON S → RISCHIO FOULING

A T > 300 °C



SE T < 200 °C FORMAZ. AMMONIO NITRATO

↳ ESPLOSIONA → SI EVITA

CATALIZZATORI V₂O₅ - TiO₂ + WO₃ → STABILITA' TERMICA

PRINC. ATTIVO

SUPPORTO X ALTA AREA SUP.

REDOX NO → CONTROLLO DIFFUSIVO

OSSID. SO₂ → " CINETICO (LENTA)

→ USO PICCOLI SPESSORI STRATO CAT.

BILANCIO → MACROPORI → CONTR. DIFFUS
 → MACROPORI → + AREA SUP.

EFFETTI SULLE VARIABILI OPERATIVE

SE $\frac{NH_3}{NO} > 1 \Rightarrow$ CIN. ORDINE I RISPETTO A ~~NO~~ ~~NH_3~~

SE $\frac{NH_3}{NO} < 1 \Rightarrow$ " " \emptyset " " NH_3

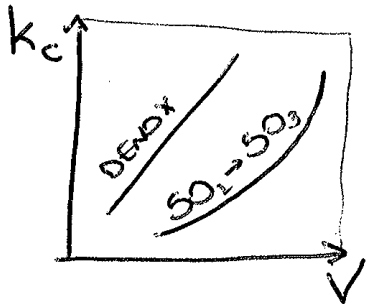
$$r = \theta_{NH_3} P_{NO} = k \frac{K_{NH_3} P_{NH_3} P_{NO}}{1 + K_{NH_3} P_{NH_3}}$$

INDEPENDENTE DA SO_2

DEPRESSA DA H_2O , FAVORITA DA O_2 \rightarrow MA IN CONDIZ. TIPICHE INDIPENDENTE DA H_2O, O_2

FAVORITA DA AUMENTO V

AUMENTA ANCHE OX $SO_2 \rightarrow$ CIN I ORDINE IN SO_2



RUOLO WO_3 (10% w/w) \rightarrow X PRESERVARE MORFOLOGIA RESIST. SINTERIZZAZ. ACIDITA'

XRD VEDE SOLO TiO_2 ANATASIO \rightarrow VAN, WO_3 DISPERSI

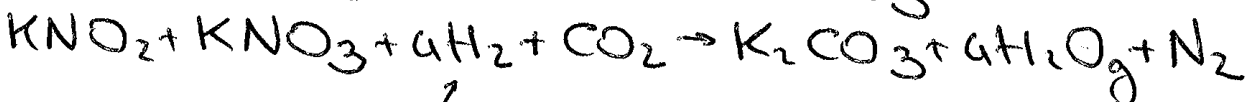
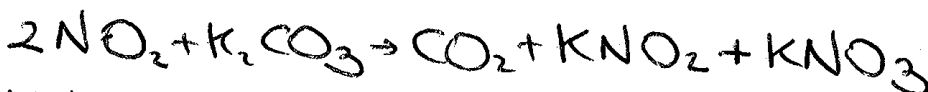
③ $SCONO_x \rightarrow$ CAT: $Pt-K_2CO_3 / Al_2O_3$

BREVETTATO X AUTOMOTIVE

DA $K_2O =$ MOL. BASICA

VANTAGGIOSO X MACCHINE PICCOLA CILINDRATA

SFRUTTO $NO_2 \rightarrow$ A $200^\circ - 300^\circ$ TUTTA NO_2



↑
PRODOTTO NEL COMB. X CENTRALI A CH_4 O STEAM REF.

DESIGN

① COMB. COMPLETAM. CAT. → SINGOLO STADIO

VELOC. REAZ. CONTROLLATA DA MASS-TR. G-S

SE $T \uparrow \Rightarrow$ COMB. OMOG.

STRESS TERMICI, CONV. 100% DIFFICILE

② FUEL STAGING

FUEL SPLIT TRA CAT O OMOG. SEZ.

$T < 1000^\circ\text{C}$ ← \hookrightarrow x COMPI. COMB.

③ PARTIAL CATALYTIC HYBRID COMBUSTOR

CONV. PARZIALE 50%

POI SEZ. OMOGENEA

① USO PdO-Pd x CH₄

MONOLITA NON SOLO x LETTO, MA x DISPERS. Q

② 2 COMBUSTORI → NEL 1° STADIO + PRESTANTE
CON INNESCO A T₁

→ NEL 2° - PRESTANTE, MA +
RESIST. A INVECCHIAM. (T₁)

④ FUEL-RICH CATALYTIC COMBUSTION

↳ ARIA SPLIT IN → COOLING
↓ REACTOR (O₂ DEFETTO)

POI MIX E COMB. OMOG.

$T < 1000^\circ\text{C}$

N CONV. IN N₂, NON IN NO_x

★ CATALIZZATORI → Me TRANSIZ. → Ni, Co, Fe
→ Me NOBILI → Pd, Rh, Ru, Pt, Ir
x POX CH₄

② OSSIDI METALLICI → - COSTOSI
 - ATTIVI
 ↓
 O INCORPORATO NEL
 RETICOLO (- REATTIVO)

A BASSE T REAZ. TRA O_{ads} E CH_4

MECC. ELEY-RIDEAL

(A ALTE T REAZ. CON O INCORPORATO ($T > 800^\circ C$))

$$V = \frac{k_x p_{CH_4} (K_{O_2} p_{O_2})^{1/2}}{1 + (K_{O_2} p_{O_2})^{1/2}}$$

vs

$$V = k_1 p_{CH_4}$$

$$V = k_1 p_{CH_4} / (1 + K p_{CO_2})$$

SE θ BASSO → V I' ORDINE RISPETTO A CH_4
 T ALTE (REC. O_2) ORDINE -1 RISPETTO A CO_2

Co_3O_4 OSSIDO + ATTIVO X COMB. CH_4
 COMBINAZ. OSSIDI SONO + STABILI

③ PEROWSKITI

ABO_3
 ↓
 LANTANIDI
 Me TRANSIT → CAT.
 ↳ STABILITÀ T

BUON COMPROMESSO
 STABILI FINO A $1100^\circ C$

④ ESALLUMINATI E ESALL. SOSTITUITI

STABILITÀ ↑ A T ↑
 ATT. CAT ↓ A T ↓

VOC

COMP. ORGANICI VOLATILI

PRODOTTI CON COMB.

NON GAS T° AMBIENTE, MA A T° ESAUSTI GAS

CAUSA DISTRUZZ O₃ E FORMAZ. O₃ (CAPPA ESTIVA)

POSSO ESSERE CANCEROGENI

DA LIMITARE ⇒ OSSIDAZ. CAT.

- ALTI COSTI
- SIST. CAT. SI DISATTIVA
- OX DEVE ESSE TOT. → CO₂ + H₂O
- PROVA REALE CON VOC
- DIMENSIONAM. LETTO CAT.
- t CONTATTO
- VELOC. SPAZIALE

$$\text{VELOC. SPAZIALE} = \frac{F \text{ (m}^3/\text{R)}}{V \text{ (m}^3)}$$

$$\text{SE CONSIDERO MONOLITA} \rightarrow \frac{F \text{ (m}^3/\text{R)}}{W \text{ (kg)}}$$

SE REAZ. SI AUTOSOSTIENE MEGLIO: T ↓

IDROCARBURI ALOGENATI

DOVUTI AL SOLVENTE O MAT. AGGIUNTI NEL PROC.

ELIMINABILE CON VAP. D'ACQUA → HCl

CC₂ DISATTIVA CAT. (CHEMISORB.)

COMP. FLOURATI HANNO T CONV. ↗

CON CC → + DIFFICILE DA TRATTARE (DA STRAPPARE DI H)

b) Ce → CERIA COME SUPPORTO, USUAIEMENTE,
 MA NON NEL CASO DEI VOC, USATO
 ANCHE SENZA Me (ATTIVO)
 + MONOAROMATICI → ES: TOLUENE

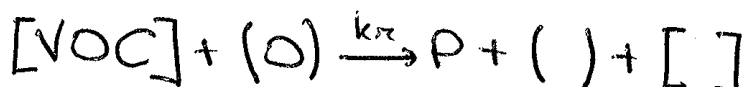
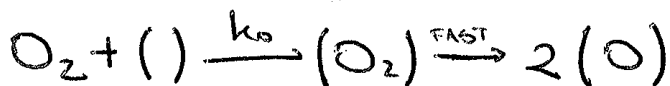
c) Mn (MANGANESE) → X OSSIDAZ. CO E VOC
 ↳ IN LEGA CON ALTRI Me (Cu)
 O INCORPORATI, ES: PEROWSKITE
 MnO₂: SUPPORTO ATTIVO

d) Cr → Cr₂O₅ X CVOC₅ (CLORURATI)
 ↳ RESISTENTI A DISATTIVAZ.

e) Co (COBALTO)
 ↳ SU Al₂O₃
 ↳ CON Au SU SUPPORTO Co₃O₄
 X OSSIDAZ. CH₂Cl₂
 LUNGA, BUONA STABILITA'

CINETICA → L-H (LANGMUIR-HISCHELWOOD)
 → M-VK (MARS-VAN KREVELEN)
 → E-R (ELEY-REDEAR) ← POCO ADATTO

1) L-H → O₂, SPECIE GAS CHEMISORB.



SIST. CAT. X SCARICHI AUTOVEICOLI



+ SOST. INQUINANTI (1-2% IN VOLUME)

EFFETTI NO CIVI SCARICO

* $\text{CO}_2 \rightarrow$ NON TOSSICO, MA EFFETTO SERRA

↳ 10% DA TRASPORTI

↳ LIMITE 130 g/km

↗ EFFICIENZA TRASP.

↳ COMBUSTIBILE CHE

CONSENTE ↳ CO_2

SOLUZ. MIGLIORE: CH_4

↳ ALTERNATIVE:

↳ BIOGAS, A CUI SI PUO' AGGIUNGERE H_2

• CARBONE

40 MJ/kg

1 mole C : 1 mole CO_2

• BENZINA $\text{C}_7 \rightarrow \frac{1000}{12 \cdot 7} = 10 \text{ mole/kg}$

7 MOLE CO_2 OGNI MOLE DI C

10 mole C \Rightarrow 70 mole di CO_2

• GASOLIO $\text{C}_{13} \rightarrow \frac{1000}{12 \cdot 13} \approx 6,4 \text{ mole/kg}$

• METANO $\text{CH}_4 \rightarrow 30-40 \text{ MJ/kg}$

$\frac{1000}{22,4} = 45 \text{ mole/m}^3$

• $\text{H}_2 \rightarrow 12-13 \text{ MJ/kg} \rightarrow$ NO CO_2

SE NON CONSIDERO QUELLA IN PROD. H_2

DURATA CICLO

a) MOTORI 2T → HC ↑ (10 VOLTE ↑)
 CO ↑ (MISCELA RICCA)
 NO_x ↓

b) MOTORI 4T → NO_x ↑ (↓ GAS RESIDUI × η ↑)

ALIMENTAZ. COMB.

INIEZIONE INDIRETTA → SONDA λ
 X ACC. COMANDATA

CONTROLLO IN RETROAZIONE SU SCARICO
 X REGOLAZ. DOSATURA

↓
 COPPIA DI ELETTRODI PT SPUGNOSO
 + ELETTROLITO SOLIDO (ZrO₂)

↳ EL. INTERNO: COMUNICAZ. CON ATM. (CON CONDOTTI)
 ↳ EL. ESTERNO: " " " GAS COMBUSTI

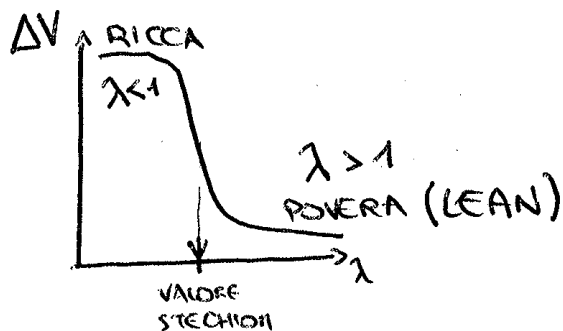
SE DOS. RICCA → P_{O₂} ≠

FLUSSO O⁻ DALL'ATM. VS SCARICO ⇒ ΔV

SE DOS. POVERA → P_{O₂}, SCARICO ↑

NO FLUSSO O⁻ → ΔV

CONFRONTO ΔV CON V_{RIF} E REGOLO



CATALIZZATORI

- * NO PERDITE CARICO ECCESSIVE
- * PROBL. INGOMBRO → SOTTO SCOCCA
- * SOLLECITA? MECCANICHE / T

INSTALLAZ. VICINA AL MOTORE X RAFFR. NEL TUBO DI ACCIAIO

SIST. STRUTTURATO MEGLIO CHE LETTO IMPACCATO

↓
 MONOLITA A NUDO D'APE
 +
 CARRIER
 +
 PRINC. ATTIVO

↳ ΔP ↗
 ↳ ABRASIONE PARTI CELLARE

CORDIERITE
 Me REFRATTARI
 SiC
 ZTA (Al₂O₃+ZrO₂)
 ZTM (MULLITE+ ")

PROP. SUPPORTI STRUTTURATI:

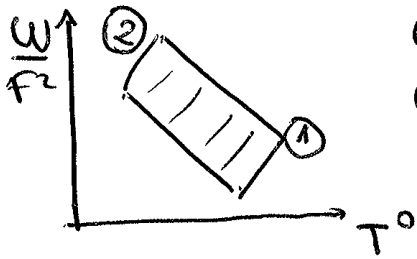
- * RESIST ALTE T (> 1200 °C)
- * " MECCANICA
- * DENSITA' ↓
- * RESIST. SHOCK T
- * COMPATIBILITA' CHIMICO-FISICA CON CAT. E AMBIENTE
- * BASSO COSTO

• CORDIERITE : DA CAOLINA, TALCO, ALLUMINA, IDROSSIDO DI AL, SILICE
 +
 MIX IN MULINO + PLASTICIZZ.
 +
 ESTRUSIONE
 +
 CALCINAZIONE (> 1200 °C)

• LEGHE Me REFRATTARI → Fe Cr AlCoY

↓
 RESIST. SHOCK T ↗
 CAMERE SOTTILI VS DENSITA' ↗
 T_{fus} = 1800 °C → MA A T ↗ PROP. ↓
 COSTO ↗

HC DEVONO ESSERE ABBATTUTI TUTTI



- ① MOTORE AL MAX
- ② MINIMO

W = PESO CAT.

F = FLUSSO GAS SCARICO

PARTENZA A FREDDO → LIMITI DA RISPETTARE, SEMPRE + DIFFICILI DA LEGISLAZ.

- ↳ λ VARIA
- ↳ CAT. NON ATTIVO → HC
- ↳ 4 min x 600°C (OK)

COSTO ELEVATO

1 RR: 20 Pt IN PROD.?

Me NOBILI → Pt, RR, Pd

↳ MOLTO IN EUROPA X DIESEL

DISPERSIONI SOPRIFICATO E RICICLO

GENERAZIONI DEI CAT.

* I GENERAZIONE → Pt, Pd → SOLO OSSIDANTE: CO, HC

* II GENERAZ. → NUOVI LIMITI SU NOx

↳ COMPARSA RR
 ↳ SI USA SONDA λ
 ↳ CAT. A 3 VIE → CO, HC, NOx
 ↳ Pt-RR (5:1) $\lambda = 1$

* III GENERAZIONE → MOTORI + SPINTI

↳ SI STABILIZZA IL WASHCOAT
 ↳ T ↑ DISATTIVANO RR
 ↳ Pd AL POSTO DI RR, CON λ_{opt}
 ↳ Pd-Pt-RR

* IV GENERAZIONE → CALO PREZZO Pd (OGGI ↑)

↳ SOLO Pd x CH4
 ↳ E' STABILE, DEVO USARE TANTO Pd

CATALIZZATORI X AUTO GASOLIO

POCHI CO, HC
TANTI NO_x, PARTICOLATO
IN CONDIZ. LEAN (POVERE) → OCC = CONVERTITORE CAT. OSSIDATIVO
↳ OTTENGO CO₂ + H₂O

PRIMA DEGLI EURO5 NON AGIVAMO SUL PARTIC.
MA SOLO SU NO_x CON EGR

PARTICOLATO VENIVA SOLO RIDOTTO IN MASSA,
NON IN NUM. DI PARTICELLE

NEL GASOLIO C'E' S → Pt OSSIDA HC, CO,
MA ANCHE SO₂ → SO₃

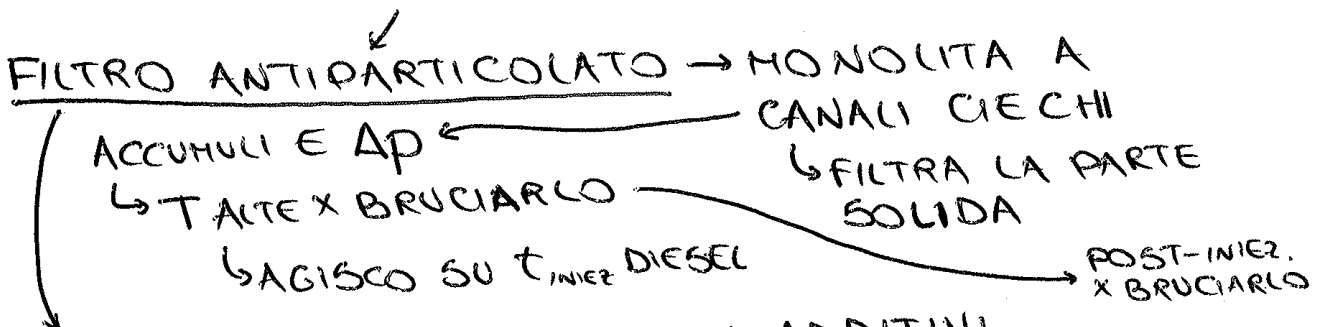
SO₃ FA ↑ M PARTICOLATI, QUINDI NON ESAGERO
CON Pt, MA USO INIBITORI OSSIDAZ. SO₂
(V₂O₅ E RR) ANCHE SE ATT. CAT. ↓

EURO6 → FILTRI ANTIPARTICOLATI SOLO SU GRANDI
DOC = DIESEL OXIDATION CATALYST

E3 → DOC + EGR

VS DISATTIVAZ. METTO I
ME NOBILI NEL WASHCOAT INTERNO

E5 → DPF = DIESEL PARTICULATE FILTER



E ≠ APPROCCI → CON O SENZA ADDITIVI

OCC → Pt-RR (5:1)
V₂O₅
TiO₂

PSA
↳ ADDIT: ME ORGANICO

TUTTI GLI ALTRI

OPPURE Pd SU ZrO₂, OPPURE Me-TRANSIZ + Pt SU AP₂O₃

TRAPPOLE CATALITICHE

- ↳ PROBL. CONTATTO CAT/PARTICOLATO
IMPORTANZA MOBILITÀ CAT
- CAT. NON MOBILE
- CAT. MOBILE GAS
- CAT. " LIQUIDO

ELIMINAZ. NO_x → A VALLE DELL'OCC/FILTRO ANTIP.

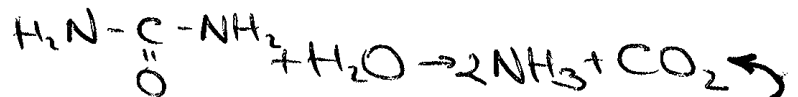
* CAT. AD ASSORBIMENTO: NO_x TRAP

- ↳ METTIAMO SU FILTRO ANTIPARTICOLATO ANCHE CAT. Pt + OSSIDO DI Ba
- IN LEAN NO \xrightarrow{Pt} NO₂
- NO₂ FORMA SALE CON BaO
- IN RICH RIGENERAZ. CON HC / CO → $\begin{matrix} H_2O \\ CO_2 \\ N_2 \end{matrix}$

↗, MA ΔT PICCOLA, PROBL: S → SO₃

AL POSTO DEI NO₃, + STABILI → 600°C
A 700°-800°C SINTER. Pt

* SCR CON NH₃ → CON ADDITIVO UREA (ADBLUE)



SIST. OCC + SCR DELLA JOHNSON MATTHEY ⇒ $\begin{matrix} N \\ S \\ O \end{matrix}$ → RIDUZ. NO_x

X OSSIDARE NH₃ NON USATA NELL'SCR ←

NEI MEZZI PESANTI NO ANTI PARTICOLATO
(MA LO METTERANNO)

* SIST. AL PLASMA (MAI USATO)

↳ CAMPO ELETTRICO CHE OSSIDAVA NO_x

CON CAT.: V₂O₅-WO₃/TiO₂

γ-Ac₂O₃

Cu-ZnS

PEM → H₂ - O₂ → OTTENGONO H₂O, ELETTR, Q
↓ ANODO ↓ CATODO

FORNISCE EN. FINCHE' H₂, O₂ ALIMENTATI

CATALIZZATE DA Pt SU CARBONIO

T = 80°C

INDESIDERATO: H₂O₂

PROBL: ANVELENAM, CO₂

V RIDUZ O₂ PROCESSO CONTROLLANTE

↳ SENNO' USO T+ALTA (200°C)

MEMBRANA MEA (NAFION)

↳ MEMBR. SOLIDA POLIMERICA PERMETTE MIGRAZ. H⁺

DMFC → METANOLO DIRETTO

ELETTROLITA: NAFION

↳ TOSSICO!

80°C (o 200°C)

AFC → USATA NELLO SPAZIO (NO CO₂) 50°C

PRODUCE H₂O BEVIBILE

PAFC → CON AC.FOSFORICO A T=200°C

TOLLERA CONC. > CO

MCFC → CARBONATO Li o K COME ELETTROLITA (LIQUIDO) T=700-800°C

NO ME NOBILI → MA CAT. STABILE

CO₂ PRODOTTO DEVE RIENTRARE IN CIRCOLO

↳ REFORMING DELL'IDROCARBURO NELLA FUEL CELL

T° > PEM

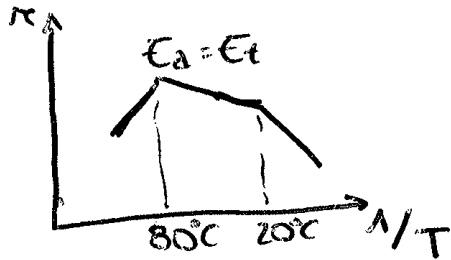
SOFC → ELETTROLITA: ZrO₂ STABILIZZATA CON ITTRIA

T=1000°C ↳ VACANZE O₂

(η = 60-80% IN COGENERAZ.)

↳ STRESS TERMICI

4) TEMPERATURA

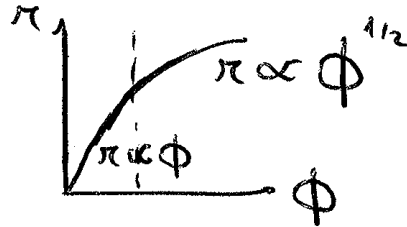


SE TANTO PRODOTTO $P \Rightarrow \pi = k \frac{K_C}{1+K_C+K_P C_P} \approx \frac{k K_C}{K_P C_P}$

SE $T > 80^\circ C \rightarrow$ ADS. ESOT. REAG. SFAVORITA

$$\pi = k \frac{K_C}{1+K_C} \approx k K_C$$

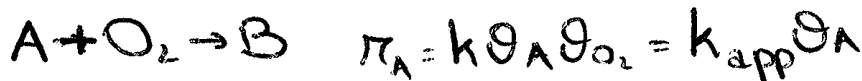
5) FLUSSO RADIANTE



6) QUANTUM EFFIC. $\hookrightarrow \beta$ (NAT. CAT., CONC, T, m, REAG.)

7) INFLUENZA O_2 IN REAZ. OSSIDAZ.

θ_{O_2} E' COSTANTE \rightarrow IN COST. k_{app}



CATALIZZATORI

$TiO_2, ZnO, CeO_2, ZrO_2, SnO_2, \dots$

MIGLIORE \rightarrow

- \rightarrow ANATASIO
- \rightarrow RUTILIO
- \rightarrow BROOKITE

STABILE
ECONOMICO

ATTIVATO DA UV

X AUMENTARE ATTIVITA' TiO_2

* MODIFICAZ. SUPERFIC. \rightarrow Me NOBILI
 \rightarrow SEMICONDUCTORI (COPPIE)

* SENSIBILIZZAZ. \rightarrow DYE
 \rightarrow COLORANTE
 \rightarrow SEMICOND. CON BAND-GAP VICINO

INQUINANTI APPROFONDIMENTO

* I. PRIMARI

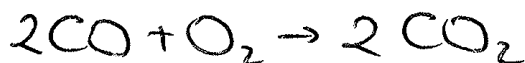
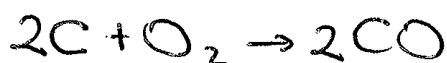
* I. SECONDARI

U. MISURA → GAS → ppm
 → AEROSOL → $\mu\text{g}/\text{m}^3$

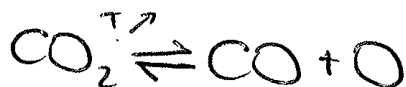
CO

INCOLORE, INODORE

SI FORMA IN
DIFETTO DI O_2



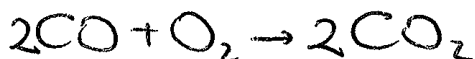
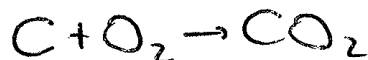
X LO + ORIG. NATURALE



TOSSICO → FORMA CARBOSSIEMOGLOBINA: COHb

CO₂

INNOCUO



POTENZIALE VELENO
X SOFFOCAM.

OSSIDAZ. COMPLETA HC

EFFETTO SERRA

OK X PIANTE

NO_x

SORGENTI → NATURALI → INCENDI, FULMINI, BATTERI, ERUZ.
 → ANTROPOLOGICHE → AUTO, INDUSTRIA, Q

NO₂ SECONDARIO → DA NO
 → CICLO FOTOLITICO CON UV, O₃

N₂O (GAS ESILARANTE) → EFFETTO SERRA (X 310 CO₂)

↳ AGRICOLTURA, AC. AMIDICO, AC. NITRICO, COMB.

POLVERI ATMO SFERICHE

↳ FINI ($\phi < 100 \mu\text{m}$)
↳ GROSSOLANE

↳ PRIMARIE
↳ SECONDARIE

PUO' AVERE SOST. ATTIVE → + PERICOLOSE

P. INERTI POSSONO ADS. SOST. ATTIVE

ORIGINI ANTROPOLOGICHE

↳ ASFALTO, FRENI, GOMME

POLVERI ETERNIT

DA INCENERITORI

VEICOLI → + PERICOLOSO DI QUELLOIndustr.

RISCALDAM. DOMESTICO

C COME COMBUSTIBILE

TRAPPOLE SU VEICOLI DIESEL

Pb

SCARICHI AUTOVEICOLI SUPER ← Pb TETRAEDILE

Me PESANTI → 70 ELEMENTI ≠

DA ATT. MINERARIE, FONDERIE, RAFFIN, INCENERITORI

SU PARTICOLATO

INQUINANTI

CO, SO₂, BENZENE

PM10, NO₂, O₃

↳ LIMITI LEGGE

2-CINETICA

VELOCITA' → NAT. REAGENTI
 STATO AGGREGAZ.
 CONC. REAG.
 T, P
 CATALIZZATORI
 RADIAZIONI

ORDINE $\phi \rightarrow [A] = [A]_0 - kt$
 " 1 $\rightarrow [A] = [A]_0 e^{-kt}$
 " 2 $\rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

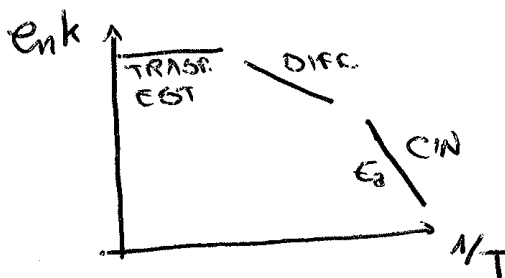
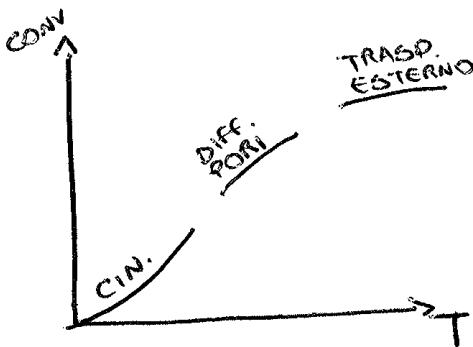
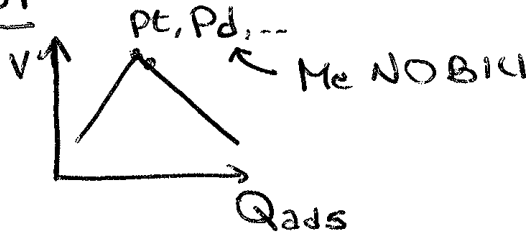
RDS = STADIO CONTROLLANTE

ARRHENIUS $\rightarrow k = A e^{-E_a/RT}$

URTI → REQ. ENERGETICO
 ↘ REQ. STERICO

3-FONDAM. CATALISI

PRINC. SABATIER →



- 1) LH → 2 ADS → MONOLAYER, OMOG, NO INTERAZ.
- 2) ER → 1 ADS, 1 GAS
- 3) MVK → REDOX

5- CARATTERIZZAZIONE

* AREA SUP/DIM. PORI

- 1) ADS N₂
- 2) Hg (DISTRIB. DIM. PORI)
- 3) ADS CHIMICO (AREA SUP Me)

* ANALISI POROSITA'

- 1) Hg
- 2) GAS ADS. → CHIMICO
- 3) SEM → FISICO
- 4) TEM
- 5) SCATTERING RX
- 6) " NEUTRONI

$$\tau = \frac{2\gamma \cos\alpha}{p}$$

$$e_n \frac{p^0}{p} = \frac{2\gamma V}{\tau RT}$$

LANGMUIR → $\frac{V}{V_\infty} = \frac{bp}{1+bp}$

BET → $\frac{V}{V_\infty} = \frac{C(p/p^0)}{[1 - p/p^0][1 + (C-1)p/p^0]}$

* TITOLAZ. PULSE → H₂ SU N₂
 ↘ CO SU He

* TP

- REDUCTION → x CO₂
- OXIDATION → x C
- DESORPTION → ACIDITA': DES. NH₃
- REACTION → NON STANDARD → Ni(CO₂)_n + m H₂

* TGA

* DSC

* XRD → D ∝ 1/B

* XPS

* IR

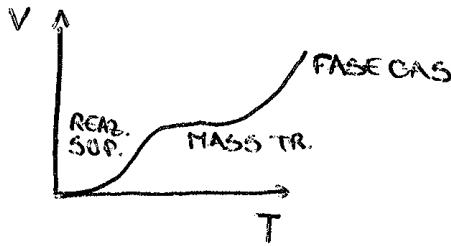
PROP. MECCANICHE

↳ PROVA COMPRESS.

" ABRASIONE

8 - COMB. CAT

-NO_x, T <



- 1) COMPLETAM. CAT. COMB.
- 2) FUEL STAGING → SPLIT TRA CATE OMOG
- 3) PARTIAL CAT. HYBRID COMB. → PARZ. CONV. (50%) + OMOG.
 ↳ Pd/PdO x CH₄ 1° + PRESTANTE
 ↳ 2 STADI COMB. 2° + RESIST. T ↑
- 4) FUEL-RICH CAT. COMB → SPLIT TRA COOLING E REACTOR
 + MIX + OMOG
- 5) OXY-FUEL COMB. ← MEMBR. CERAMICA: PEROWSKITE

CAT → Me-TRANSIT → Ni, Co, Fe
 Me-NOBILI → Pd, Rh, Pt

SUPPORTI → Me
 CERAMICI

WASHCOAT ↔ ZrO₂, TiO₂, SiO₂, Ba, Al₁₂O₁₉

PRINC. ATTIVO

1) Pt, Pd → O ADS → + REATTIVO

2) OSSIDI Me → O INCORPORATO NEL RETICOLO

↳ Co₃O₄

3) PEROWSKITI → ABO₃

4) ESALUMINATI → OK ALTA T

• A BASSE T → ER → $r = k p_{CH_4} \frac{(K_{O_2} p_{O_2})^{1/2}}{1 + (K_{O_2} p_{O_2})^{1/2}}$

• A T ALTE → $r = \frac{k p_{CH_4}}{1 + K_{ves} p_{CO_2}}$

MOTORI BENZINA → $\lambda = 1$ → Pt, Rh, Pd

I) Pt, Pd

II) Rh (x NO_x) + Pt (A 3 VIE) + Ce (x OSSIGENO) + La + Al₂O₃ → x λ

III) Pt - Pd - Rh (DISATTIVABILE) ← MOT + SPINTI
x COND. OSSIDANTI

IV) SOLO Pd (x CH₄) ← USO ZrO₂ INERTE

MOTORI DIESEL → OCC → Pt, V₂O₅, TiO₂ NON ESAGERO x SO₃
OPPURE Pd, ZrO₂; Pt, Al₂O₃ + Me_{TRANSIZ}

DA EURO6 ANTIPARTICOLATO

x NO_x

→ NO_x TRAP
↳ BaO (ASSORBIM) (PROBLE S)

→ SCR

↳ PLASMA

→ CON ADDITIVA → PSA

→ AG. OSSIDANTI

→ TRAPPOLE CAT.

→ CRT → OSSIDAZ NO → NO₂
JOHNSON MATTHEY
NO₂ + C → NO + CO₂

→ FAURECIA → ADDITIVI + RESIST. ELETTRICA

FUEL CELLS - 12

- PEM → MEA: NAFION
- DMFC → METANOLO
- AFC → ALCALINE → x SPAZIO
- PAFC → AC. FOSFORICO
- MCFC → MOLTEN CARBONATE → K, Li
- SOFC → OX SOLIDI (1000°C)

↓ T

13 - FOTO CATALISI

TiO₂ + LUCE

FATTORI INFLUENTI → MASSA

LUNGH. DONDA → UV

CONC. REAG

T

FLUSSO RADIANTE

QUANTUM EFFIC.

O₂ IN OSSIDAZ.

- MODIFICAZ. SUP
- SENSIBIL. → COLORANTI
- IONI DOPATO