



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1990A -

ANNO: 2016

A P P U N T I

STUDENTE: Marchisa Paola

MATERIA: Catalisi per l'ambiente e L'energia - 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.

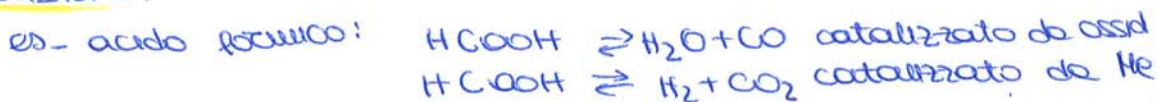
Introduzione ai Concetti di Base 8 Marzo

un CATALIZZATORE è una sostanza che incrementa la velocità con cui una reazione chimica raggiunge il suo equilibrio senza essere consumata in modo apprezzabile.

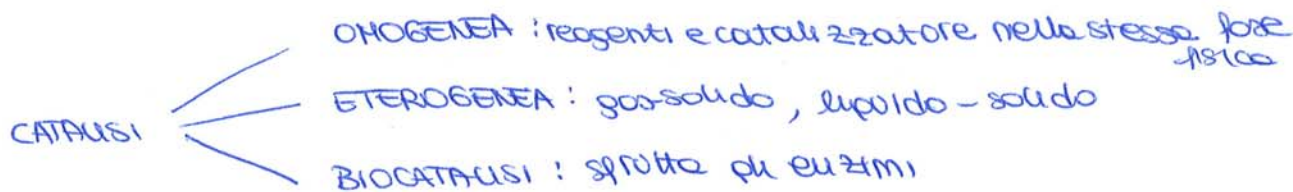
[Berzelius 1835]

CATALISI: Rottura di Barriere

- un catalizzatore può incrementare la velocità di quei soli processi favoriti termodinamicamente; non può dare corso a reazioni che non siano termodinamicamente fattibili.
⇒ Agisce sulla cinetica e non sulla termodinamica
- un catalizzatore velocizza allo stesso modo sia la reazione diretta sia quella inversa.
- quando più cammini di reazione sono possibili, il catalizzatore può velocizzarne solo alcuni con incremento della selettività della reazione.



⇒ Non esiste una teoria unificata della catalisi, non esiste un buon catalizzatore in generale.



Notissimi sono i settori tecnologici coinvolti.

CATALISI ETEROGENA

La reazione procede attraverso l'adsorbimento quasi sempre di tipo chimico, di una o più specie reagenti sulla superficie del catalizzatore, seguito da una ridisposizione dei legami chimici e da un desorbimento finale dei prodotti.

→ **CHEMISORBIMENTO**: formazione di un legame chimico (modificazione chimica del reagente)

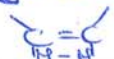
→ **FISISORBIMENTO** (anche precedente)

TEORIA GEOMETRICA: correla l'attività catalitica alla presenza di certe configurazioni geometriche sulla superficie del catalizzatore a cui si accoppiano parti delle molecole reagenti.

(es. forme allotropiche cambiano la cinetica di reazione?)

importanza dei piani cristallini in superficie

Molto esauritiva per processi di idroperazione in cui la distacco è compatibile con quella dei doppi legami.



Il catalizzatore non interviene nella modifica delle costanti di equilibrio poiché questo agisce nello stesso modo sia sulla reazione diretta che su quella inversa. L'unico effetto più importante che il catalizzatore può dare è il raggiungimento dell'equilibrio in un tempo notevolmente inferiore a quello della reazione in cui il catalizzatore non è presente.

Il catalizzatore interviene nella misura tale da ridurre i tempi ma non potrà mai far oltrepassare quel valore di conversione a cui normalmente può arrivare.

La CINETICA gioca un ruolo chiave nelle reazioni catalitiche, ed è importante per due aspetti:

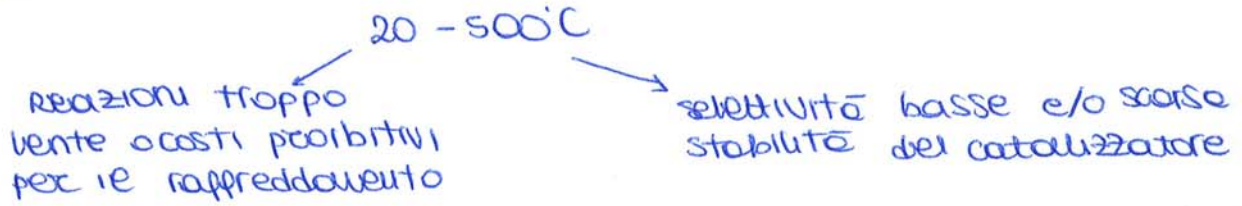
- definire quali sono i meccanismi di reazione che avvengono sul catalizzatore
- scegliere quale cammino seguire tra i vari cammini di reazione possibili.

La COSTANTE di EQUILIBRIO K_c ci permette di prevedere se la reazione avviene, in quale verso e fino a che punto procede, e come si possono variare alcune delle condizioni esterne per modificare la costante stessa.

Un'equazione chimica non fornisce informazioni sugli aspetti termodinamici e cinetici.

La TERMODINAMICA ci dice se ed in quali condizioni una reazione può avvenire; la CINETICA ci dice in quanto tempo una reazione che può avvenire avverrà.

CAMPO di TEMPERATURE di INTERESSE PER LA CATALISI :



FATTORI DISCRIMINANTI l'impiego di catalizzatori:

- attività
 - selettività → importante per evitare guasti
 - stabilità
 - riattivazione
 - stabilità meccanica
 - costo. → minore quanto più è lunga la vita del catalizz.
- La più importante è la selettività di un processo chimico.

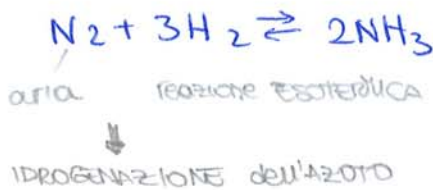
ESEMPI di CATALISI ETEROGENEA

Reaction	Catalyst and reactor type (continuous operation unless otherwise noted)
<u>Acid-catalyzed Reactions</u>	
Catalytic cracking	Zeolite in SiO ₂ -Al ₂ O ₃ matrix plus other ingredients (transport reactor)
Hydrocracking	Pd on zeolite in an amorphous matrix; NiMo on silica-alumina, various other dual-function catalysts (adiabatic fixed beds)
Paraffin isomerization	Pt on H-mordenite zeolite in alumina matrix
Catalytic reforming	Pt, Pt-Ru or Pt-Sn on acidified Al ₂ O ₃ or on zeolite in matrix (adiabatic, fixed beds, or moving bed, with interstage heating)
Polymerization	H ₂ PO ₄ on clay (fixed bed)
Hydration, e.g. propylene to isopropyl alcohol	Mineral acid or acid-type ion-exchange resin (fixed bed)
CH ₃ OH + 290°C, H ₂ → methyl tert. butyl ether (MTBE)	Acid-type ion-exchange resin
<u>Reactions of Synthesis Gas</u>	
CO + 2H ₂ → CH ₃ OH	Cu ¹ -ZnO promoted with Al ₂ O ₃ (adiabatic, fixed beds with interstage cooling or multitube fixed bed)
CO + 3H ₂ → CH ₄ + H ₂ O (methanation)	Supported Ni (fixed bed)
CO + H ₂ → paraffins, etc (Fischer-Tropsch synthesis)	Fe or Co with promoters (multitube fixed bed or transport reactor)
<u>Other</u>	
Oxychlorination (e.g. C ₂ H ₄ + 2HCl + 1/2O ₂ → C ₂ H ₂ Cl ₂ + H ₂ O)	CuCl ₂ /Al ₂ O ₃ with KCl promoter
Hydrosulfurization, hydrogenation, hydrotreating	CoMo/Al ₂ O ₃ or NiMo/Al ₂ O ₃ , sulfided (adiabatic, fixed beds with interstage cooling)
SO ₂ + 2H ₂ S → 3S + 2H ₂ O (Claus process)	Al ₂ O ₃ (fixed beds)
H ₂ O + CO → CO ₂ + H ₂ (water-gas shift)	Fe ₂ O ₃ , promoted with Cr ₂ O ₃ (adiabatic fixed bed); for a second, lower temperature stage, Cu-ZnO on Al ₂ O ₃ ; CoMo on support

Essendo esotermica, nel reattore la temperatura aumenta; Reattore a 4 stadi. Serve un raffreddamento tra i vari stadi per stare sempre nel range di T, fino alla totale conversione.

CATALIZZATORE METALLICO → Massimizzare la resa direzionale
 CATALIZZATORE OSSIDO → Massimizzare la selettività

SINTESI dell' AMMONIACA - Processo BOSCH



$\Delta G < 0$ alle basse T
 $\Delta G = 0$ $T \sim 200^\circ C$ → a $T > 200^\circ C$ non si ottiene NH_3
 favorita dalla pressione (1000-2000 bar)

Vengono provati diversi catalizzatori e quelli che hanno successo sono a base di OSMIO e URANIO con $T \sim 400^\circ C$ e $P = 300-400$ bar. Tuttavia risultano troppo costosi.

Si utilizza come catalizzatore il ferro metallico.
 Oggi si utilizzano: Fe CaO Al₂O₃ N₂O
 $T \sim 400-450^\circ C$ promotori strutturali promotore elettronico

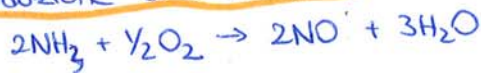
La riduzione della magnetite in Fe è effettuata già nel reattore di sintesi dell'ammoniacca perché è già presente e l'idrogeno come agente riducente.



Dopo le chemisorbimento i reagenti sono diversi

CaO e Al₂O₃ servono a rallentare la cristallizzazione dei cristalliti di ferro.

Produzione di acido nitrico



Platino - Palladio - Rodio ; 3 catalizzatori per eccellenza

Molto costosi

Non presenti in EU

↓
in generale i metalli del VIII gruppo (nobili)

Il litio è estremamente importante, soprattutto nel settore automotive

Sing gas: miscela di ossido di carbonio e idrogeno utilizzato in diversi processi industriali

Importante è anche la reazione di water-gas shift

Capacità di accelerare la reazione a cui è preposto

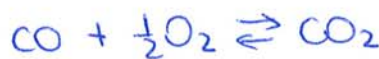
ATTIVITÀ di UN CATALIZZATORE

si deve confrontare l'attività di diversi catalizzatori: a parità di condizione si deve individuare la migliore attività.

Primo metodo: studio delle costanti cinetiche. vanto
 ↳ studio delle velocità di reazione in cond. standard
 ↳ espressa in $\frac{\text{Prod}}{\text{m}^3\text{h}}$ o $\frac{\text{Prod}}{\text{cat}\cdot\text{h}}$

secondo metodo: studio della temperatura necessaria per ottenere una data conversione

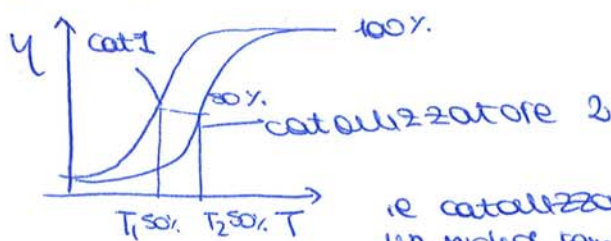
Es. ossidazione totale del CO:



1000 ppm 10% vol

↳ si monitora la concentrazione dei prodotti (migliore di quelle dei reagenti) nel tempo

si ricava un grafico η vs T : si identifica la percentuale di conversione al variare della temperatura.



→ miglior attività = minor T alle stesse condizioni

il catalizzatore 1 ha un miglior rendimento

FUNZIONALITÀ di UN CATALIZZATORE

Nella selettività è poi importante la funzionalità

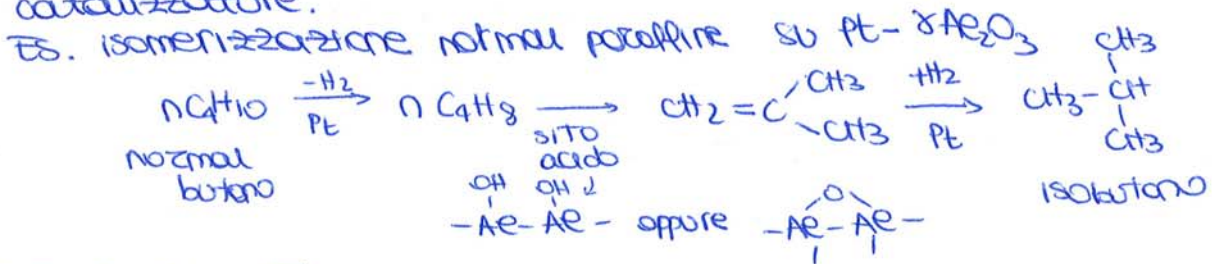
La funzionalità è legata alle proprietà chimico-fisiche della superficie del materiale.

→ capacità del catalizzatore di accelerare determinati tipi di reazione (ossidazioni, idrocracazioni, ecc)

Dagli stessi reagenti si possono ottenere diversi prodotti studiando le più diverse design del catalizzatore.

La funzionalità dipende da quali specie possono adsorbire i catalizzatori.

Due funzionalità possono essere combinate sullo stesso catalizzatore.



RELA di CONVERSIONE

⇒ conversione ≠ selettività

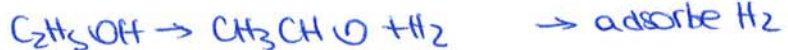
→ a parità di conversione, è importante avere selettività più alta possibile per avere la più alta resa del prodotto di interesse.

se si esprime in volume, la resa può essere >100%: $\frac{P_{prod}}{P_{reagente}} < P_{reagente}$
 La resa prodotto / peso reagente

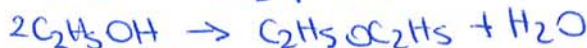
Quantità di prodotto formato per quantità di reagente consumata nel reattore.

Es. conversione Etanolo

le roue ha funzionalità deidrogenativa



le γ -Al₂O₃ ha funzionalità disidratativa



* comportamento Anfotero: a seconda dell'ambiente in cui si trova si comporta da acido o da base.

Per calcolare la reattività del catalizzatore utilizzato si usa il **TURNOVER FREQUENCY (TOF)**, parametro espresso in secondi alla -1 .
 Numero di molecole che ogni sito attivo elabora nell'unità di tempo: $+ TOF = + vel. di reazione$

$$TOF = \frac{\text{volumetric rate of reaction}}{\text{numero di siti attivi / volume}} = \frac{\text{moli} \cdot \text{volume}}{\text{vol} \cdot t \cdot \text{moli}} = t^{-1}$$

quantifica l'attività specifica di un centro catalitico per una specifica reazione sotto specifiche condizioni

↓
 parametro molto difficile da calcolare, talvolta lo si stima, talvolta si usa il numero di atomi superficiali
 → si conosce il n° di atomi di reagenti ma non di siti attivi

TON: Turnover Number

Numero di molecole che reagiscono per sito finché il catalizzatore non si disattiva

$$TON = TOF \times \text{vita catalizzatore}$$

↓ Difficile però determinare il vero numero di siti attivi

DISATTIVAZIONE

Non esiste un catalizzatore che non si disattiva nel tempo!

4 metodi di disattivazione sono molteplici:

- **Avvelenamento**: reazione di molecole con siti attivi che porta alla loro perdita di efficacia (CHEMISORBITMENTO)
- **fouling**: Ricoprimiento del catalizzatore
 deposizione di ceneri e/o carbone che porta all'occlusione dei siti attivi
- **Sinterizzazione** (le più importante)
 perdita di superficie specifica del catalizzatore ad alta temperatura. ⇒ - siti attivi esposti
- **Reazione con il supporto**
 ES. $Ni/Al_2O_3 \rightarrow Ni_2Al_2O_4$
- **perdita di specie attive per evaporazione** (caso estremo)
 es. evaporazione di reti di platino (l'ossido di Pt ha una T_{fus} di circa 400°C), si attenua il problema utilizzando una lega Pt-Rh

Richiami su Cinetica Chimica

LE REAZIONI CHIMICHE

Una reazione chimica è un processo in cui alcune specie chimiche, chiamate reagenti, interagiscono tra loro e si trasformano in altre specie chimiche, chiamate prodotti.

- criteri generali per rappresentare una reazione chimica in modo simbolico e schematico.
- trovare relazioni quantitative tra le sostanze coinvolte (stechiometria)
- stabilire le condizioni di T e p. (termodinamica)
- stabilire il t (cinetica)

Da un'eq. chimica non si possono dedurre le condizioni in cui la reazione può avvenire, le percentuali di conversione dei reagenti in prodotti, la velocità e il meccanismo della reazione.

La COSTANTE di EQUILIBRIO è uno speciale rapporto di concentrazioni all'equilibrio (pressioni parziali o concentrazioni molari), è costante a T costante ed è tipica per un dato sistema di reazione.

Essa può essere usata per prevedere:

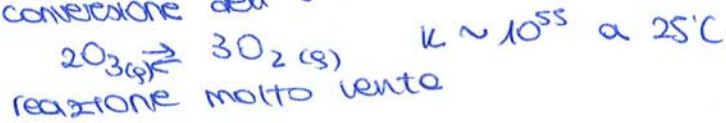
- in quale direzione evolve il sistema di reazione per raggiungere lo stato di equilibrio
- fino a che punto procede la reazione
- la variazione delle concentrazioni di equilibrio dovuta a cause esterne.

REAZIONI IN FASE GASSOSA → ASPETTO TERMODINAMICO

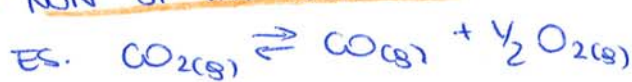
Per reazioni omogenee in fase gassosa, i valori di K sono:

- se $K > 10^{15}$ REAZIONE COMPLETA

ES. conversione dell'ozono in ossigeno



- se $K < 10^{-15}$ NON SI HA REAZIONE



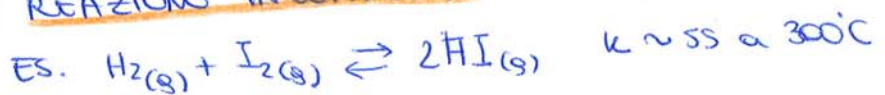
se al contrario

$$K \sim 10^{-36} \text{ a } 100^\circ\text{C}$$

L'equilibrio si raggiunge quando solo una frazione trascurabile di CO_2 si è trasformata nei prodotti.

- se $10^{-15} < K < 10^{15}$ REAZIONE INCOMPLETA

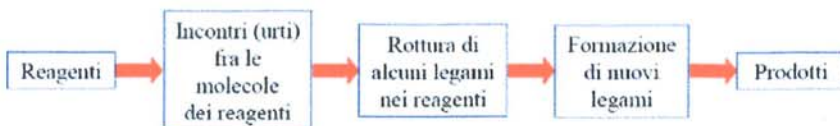
reazioni di equilibrio



La miscela di reazione all'eq. a questa T è formata da HI , I_2 e H_2 .

Velocità delle reazioni chimiche

Si consideri per semplicità una reazione in fase gassosa.
Il processo reattivo si può, in linea generale, scomporre nei seguenti eventi

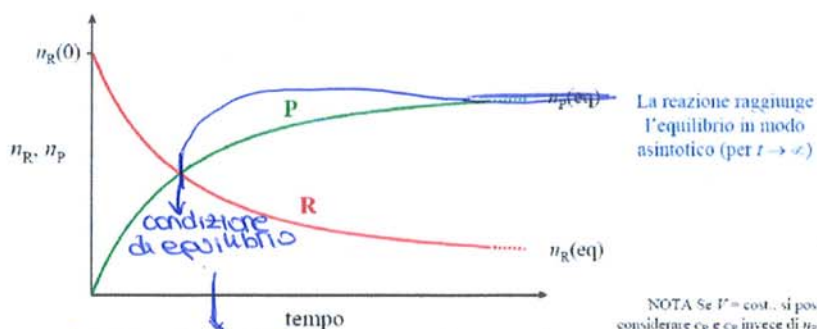


Alcune considerazioni:

- 1 La frequenza degli urti aumenta all'aumentare della concentrazione (pressione)
- 2 Gli urti, per essere efficaci, devono essere "energetici"
- 3 Ci si può aspettare che non sempre i reagenti si urtino "nel modo giusto"

Per studiare la velocità di una reazione chimica e i fattori che la governano occorre definire una grandezza determinabile sperimentalmente che possa essere assunta come misura della velocità stessa

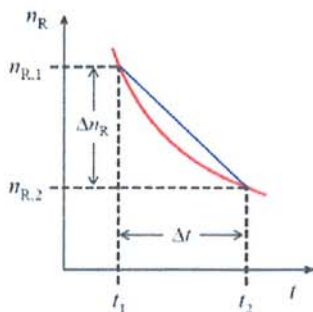
Si consideri una reazione in fase omogenea del tipo $R \rightleftharpoons P$, si supponga che sia spontanea ($\Delta G < 0$) e che il sistema di reazione si trovi ancora lontano dall'equilibrio ($Q \ll K$). Se si analizzano le variazioni nelle quantità di reagente (R) e di prodotto (P) nel tempo, si ottiene



NOTA Se $V = \text{cost.}$, si possono considerare c_p e c_r invece di n_r e n_p

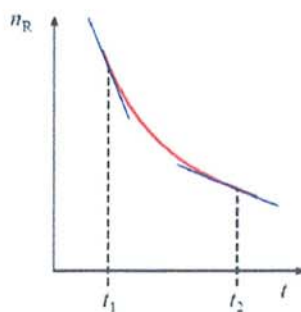
Il rapporto R/P è dato da K e il tempo in cui questa condizione viene raggiunta dipende dalla cinetica di reazione.

La velocità di reazione viene definita come la diminuzione del numero di moli di uno dei reagenti (o l'aumento del numero di moli di uno dei prodotti) nell'unità di tempo



$$\text{velocità media} = -\frac{\Delta n_R}{\Delta t}$$

unità di misura della velocità di reazione



$$\text{velocità istantanea} = -\frac{dn_R}{dt}$$

mol s^{-1} $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$

La cinetica chimica studia la velocità delle reazioni, i fattori che la influenzano ed il meccanismo di reazione.

Una reazione chimica, in generale, avviene attraverso l'urto delle molecole. Può essere causata dalla rottura dei legami esistenti e la formazione di nuovi legami e quindi di prodotti.

È importante anche la stericità con cui l'urto avviene, ovvero la disposizione spaziale delle molecole al momento dell'urto stesso.

→ Per misurare la vel. di reazione si misura la variazione di concentrazione dei prodotti o dei reagenti nel tempo

La velocità è max all'inizio quando sono presenti solo R, con la formazione di P diminuisce fino ad un valore nullo per la condizione di equilibrio

sperimentalmente si osserva che la velocità di reazione dipende da:

- natura dei reagenti
- stato di aggregazione dei reagenti
- concentrazione dei reagenti
- temperatura
- presenza di catalizzatori o inibitori
- azione delle radiazioni elettromagnetiche

$$k_1[A]_{eq}[B]_{eq} = k_{-1}[C]_{eq}[D]_{eq}$$

a T cost: $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_{eq}[D]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}} = K$

REAZIONE COSTITUITA da PIÙ PROCESSI ELEMENTARI

la costante termodinamica di equilibrio è uguale al prodotto delle costanti cinetiche per i processi elementari diretti diviso il prodotto delle costanti cinetiche per i processi elementari inversi.

$$K = \frac{k_1 k_2 k_3 \dots}{k_{-1} k_{-2} k_{-3} \dots}$$

DIPENDENZA dalla TEMPERATURA

la velocità di reazione dipende dalla temperatura secondo una legge di tipo Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

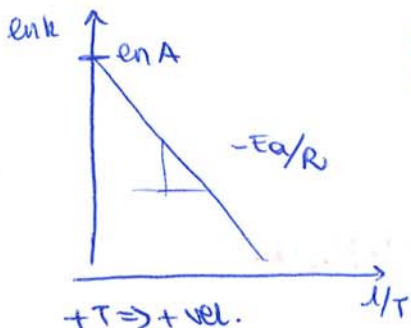
eq. di Arrhenius nella forma
logaritmica

fattore pre-esponenziale
(fattore di frequenza degli urti efficaci)

en. di attivazione

la velocità di reazione aumenta con la temperatura. Più l'energia di attivazione è grande, più la dipendenza dalla temperatura è elevata.

Si utilizzano catalizzatori per diminuire l'en. di attivazione



Dal plot $\ln k$ vs $1/T$ si può calcolare l'en. di attivazione e il fattore pre-esponenziale.

L'en. di attivazione rappresenta l'energia di collisione critica che una coppia di molecole deve possedere affinché avvenga la reazione.

Il fattore pre-esponenziale A, è un fattore che rappresenta la frequenza degli urti efficaci e dipende dalla frequenza complessiva degli urti e dall'orientazione delle molecole negli urti stessi.

E_a e A sono valori caratteristici di ogni reazione chimica.

Secondo la legge di Arrhenius, per aumentare la velocità di una reazione chimica, si può:

- aumentare la temperatura
- diminuire l'en. di attivazione

SISTEMA CHIMICO è la termodinamica che consente di affermare un sistema chimico può essere: se una reazione può avvenire o meno.

- **STABILE**: quando non si verifica alcuna reazione perché il sistema rappresenta la situazione termodinamica preferita (stato di equilibrio)
- **INSTABILE ma INERTE**: quando il sistema non raggiunge il proprio stato di equilibrio, nemmeno in tempi molto lunghi, perché la velocità di reazione è molto piccola (ta. elevata).
 - può avvenire dal pmo TERMODINAMICO
 - cinetico lento
 - alta en. di attivazione
- **INSTABILE e LABILE**: quando il sistema si trasforma.
 - termodinamicamente favorito
 - veloce

RIASSUMENDO:

Order	Rate Law	Concentration-Time Equation	Half-Life
0	Rate = k	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	Rate = k[A]	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\frac{0.693}{k}$
2 ⁺	Rate = k[A] ²	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

Es. Reazione con l'ossido nitrico e l'idrogeno a 1280°C



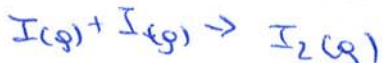
Determinare la legge di velocità e il passo costante e il tempo di reazione quando $[NO] = 12 \cdot 10^{-3} M$ e $[H_2] = 6 \cdot 10^{-3} M$

Experiment	[NO] (M)	[H ₂] (M)	Initial Rate (M/s)
1	5.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	1.3×10^{-5}
2	10.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	5.0×10^{-5}
3	10.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}	10.0×10^{-5}

ES. Conversione del ciclopropano in propene in fase gas (reazione di primo ordine) a $v_{const} = 6.7 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ a 800°C



ES. formazione di atomi di iodio combinando iodio molecolare in fase gas (reazione di secondo ordine $v = 7 \cdot 10^9 M^{-1}s^{-1}$ a 25°C)





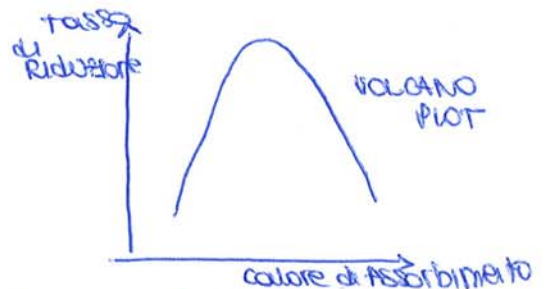
senza catalizzatore: la reazione più lenta è la dissociazione di O_2
 $E_{\text{att}} = 40 \text{ k cal/mol}$, $T = 700^\circ\text{C}$

con catalizzatore Pt/Pd: la reazione più lenta è $\text{CO} + \text{O}^*$
 $E_{\text{att}} = 20 \text{ k cal/mol}$, $T = 100^\circ\text{C}$

⇒ cambia il meccanismo

l'atto catalitico procede attraverso la rottura e la formazione di legami:

- assorbimento
- reazione
- desorbimento



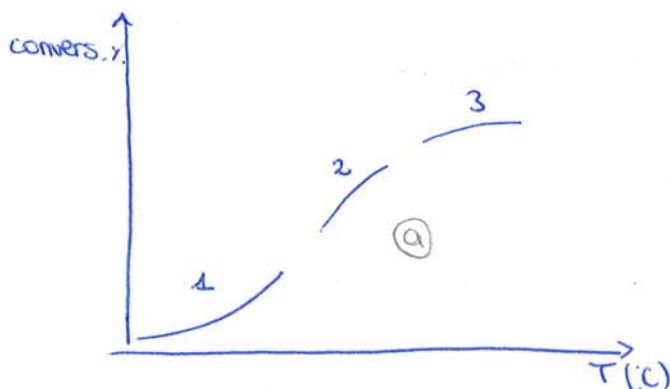
PRINCIPIO DI SABATIER

interazione catalizzatore - reagente non troppo forte per lasciare libero il sito per una successiva reazione, ma neanche troppo debole perché se no si avrebbe solo semplice urto senza chemisorbimento.

l'interazione tra catalizzatore, substrato, intermedi e prodotti quindi è molto importante.

quando il calore di assorbimento aumenta, anche la velocità di reazione aumenta: più sostanze si legano al catalizzatore creando una maggior possibilità che la reazione avvenga, quando però il calore è troppo alto, la velocità di reazione comincia a diminuire poiché le sostanze non riescono più i prodotti. → VOLCANO PIOT

Generalmente i catalizzatori appartengono ai metalli di transizione (hanno orbitali d semi-riempiti), in questo caso si ha la massima attività per quanto riguarda il chemisorbimento.



- CINETICA CHIMICA
- 1- Regime a controllo chimico (relativo all'attività del catalizzatore) → endotermico
 - 2- Diffusione intraportale
 - 3- Diffusione di Bulk: diffusione esterna. (esotermico)

La CATALISI ETEROGENEA è sostanzialmente spiegata da 3 meccanismi:

- Langmuir-Hinshelwood - reazione tra gli adsorbiti
- Eley-Rideal - reazione tra gli adsorbiti e le molecole in attivo
- Mars van Krevelen - ossidazioni Redox

Nel primo caso, i reagenti sono chemisorbiti, nel Eley-Rideal solo un reagente è chemisorbito, l'altro invece reagisce in fase omogenea.

I prodotti sono sempre chemisorbiti.
Ne vale per le reazioni redox

ADSORBIMENTO

Processo con il quale le particelle (adsorbato) si fissano sulla superficie (adsorbente).

Il processo inverso è il desorbimento

GRADO di ADSORBIMENTO θ :

Numero di siti occupati per adsorbimento, diviso il numero di siti disponibili all'adsorbimento

$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}} \quad \theta \text{ va da } 0 \text{ a } 1 \text{ (tutta la sup è saturata)}$$

VELOCITÀ di ADSORBIMENTO: $d\theta/dt$

ADSORBIMENTO FISICO: interazioni di Van der Waals (interazioni a lunga distanza, deboli) tra adsorbato e adsorbente.

Non dipende dal tipo di superficie del solido

Entalpie massime di assorbimento $< -100 \text{ kJ/mol}$

ADSORBIMENTO CHIMICO:

Ne dipende è differente a seconda dell'atomo con cui interagisce

Le molecole o gli atomi aderiscono alla superficie formando con essa un legame chimico (di solito covalente) e tendono a trovare siti che rendono massimo il numero di coordinazione rispetto al substrato. ΔH fino a -500 kJ/mol

Anche l'adsorbimento di attivazione.

presenta una piccola energia

Nel fisico adsorbimento, la superficie non deve presentare particolari caratteristiche; il chimico invece è un processo selettivo che richiede specifiche proprietà superficiali.

L'isoterma di Langmuir servirà per studi cinetici.

ES. Isomerizzazione di un alchene.

REAZIONI NON-MOLECOLARI



Si ha decomposizione sulla superficie, i prodotti sono rapidamente inglobati e desorbiti.

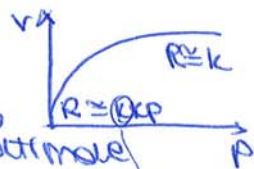
Lo step più lento è la decomposizione superficiale

$$v = k\theta a$$

$$= \frac{k k_p P}{1 + k_p P} \Rightarrow v_{max} \text{ per } \theta = 1 \text{ (tutto ricoperto)}$$

Si hanno due casi limite:

- bassa pressione e legame debole: $k_p \ll 1$, $v \approx k k_p P$ (primo ordine)
la velocità è lineare e dipende dalla pressione.
Ricopriamento superficiale molto lento.
- alta pressione e legame forte: $k_p \gg 1$, $v \approx k$ (ordine zero),
la velocità non dipende dalla pressione, la copertura è ottimale.



→ l'eq. di Langmuir ci permette di passare da un parametro θ difficilmente misurabile, a una pressione parziale, facilmente misurabile.

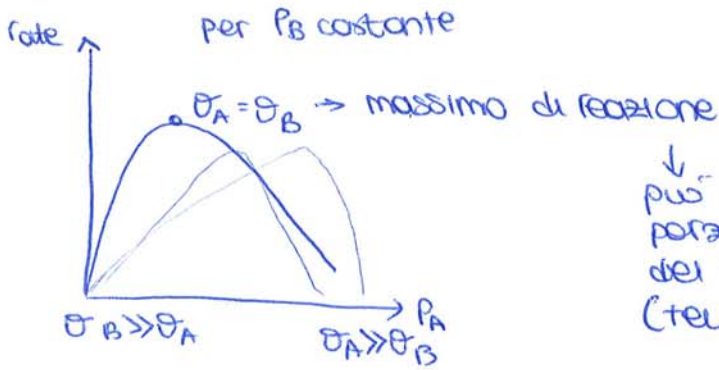
Arrhenius

Le molecole di A, in una certa concentrazione arrivano sul solido, si chemisorbono (passaggio veloce), danno il prodotto (step più lento).

La velocità di reazione che misuriamo è sempre quella più lenta e quindi quella di A chemisorbito che mi dà il prodotto.

La velocità di reazione è espressa dallo step più lento mentre il ricopriamento della superficie è espresso dalla isoterma di Langmuir.

La pendenza della curva dipenderà sempre dalla costante di adsorbimento e non dalla costante cinetica. Parlando di isoterme di adsorbimento la k cinetica non varia a parità T .



↓
 può avvenire a pressioni parziali diverse a seconda del valore di k di adsorbimento (tendenza di A all'adsorbimento)

La trattazione di Eley-Rideal è molto simile:

A si chemisorbe

B impatta su A → si forma il prodotto AB che lascia la superficie.

rate determining step
 reazione che avviene in superficie

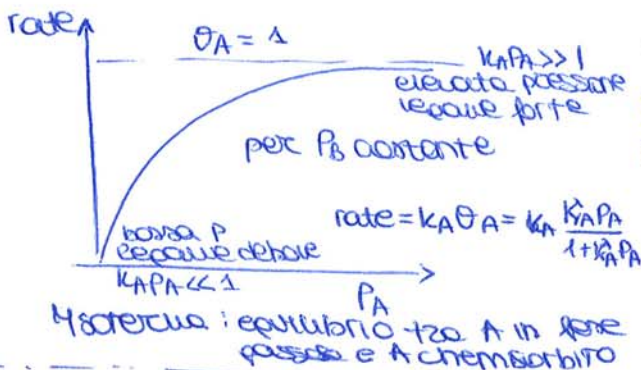
↓
 B non è chemisorbito ma in fase gassosa, quindi si può usare la pressione parziale di B.

$$\text{rate} = k \theta_A P_B = \frac{k K_A P_A P_B}{1 + K_A P_A}$$

A adsorbimento

cinetica

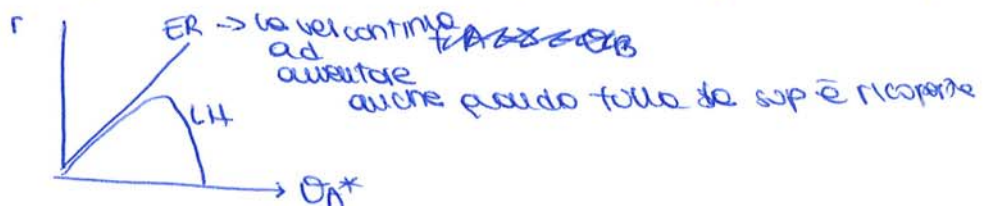
per bassissime conversioni è del primo ordine rispetto ad A.



B non interagisce con il solido! non serve l'isoterma di adsorbimento

Quando tutta la superficie è saturata invece la reazione sarà di ordine zero rispetto ad A e del primo rispetto a B.

Se si misura la velocità di reazione come funzione della copertura di A, la velocità aumenta inizialmente per entrambi i meccanismi. Nel caso E-R aumenta fino a quando tutta la superficie è coperta di A. Nel caso L-H la velocità passa da un massimo e finisce a zero quando tutta la superficie è coperta da A.



Lo spostamento del vertice della curva dipende dalla costante di adsorbimento K_A o K_B . Più è grande minor tempo per il recupero.

② quando siamo a controllo cinetico vuol dire che il catalizzatore è quello che determina la velocità di reazione. Per cui le molecole che arrivano all'interno del poro sono sempre in numero grande, o comunque superiore a quelle che vi riesce a far reagire quindi la concentrazione dei reagenti anche all'interno del poro è praticamente uguale a quella nella fase omogenea.

quando aumenta la T il catalizzatore diventa molto più attivo (legge di Arrhenius) e lo step più lento diventerà la diffusione, ci sarà di conseguenza un gradiente di concentrazione nei pori. Il catalizzatore elabora più prodotti di quelli che escono dalla diffusione passiva.

Per T ancora più elevate, il fenomeno limitante diventa la diffusione nel layer stagnante.

La velocità di reazione è sempre corrispondente al fenomeno che ha la velocità più bassa.
Aumentando la T , la velocità aumenta esponenzialmente.

Un catalisi per l'ambiente e l'energia, per evitare le perdite di carico, si usano supporti strutturali.

Me grado di vuoto di un monolita a nudo d'ope può arrivare fino all' 80%, in un reattore a letto impaccato si arriva solo fino al 50%.

Per un catalizzatore a letto impaccato si utilizza l'equazione di ERGUN per calcolare la caduta di pressione:

$$\Delta P = 150 \frac{\mu G}{L \text{ kg PD}^2} \cdot \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} + 1,75 \frac{G^2}{\text{kg PD}} \cdot \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3}$$

perdita di carico ΔP
 lunghezza del letto L
 $G = \rho V$ velocità lineare spaziale
 fattore di conversione = 1,75
 diametro effettivo particelle

Si può quindi semplificare l'eq. di Ergun

$$\Delta P \propto \frac{\tau}{\phi_{ch} \epsilon}$$

tortuosità = cammino del gas / cammino minimo per attraversare le reattori (L)
 $\tau = 1$ supporti
 $\tau > 1$ letto impaccato
 grado di vuoto $\left\{ \begin{array}{l} \epsilon = 0 \text{ reattore pieno} \\ \epsilon = 1 \text{ reattore vuoto} \end{array} \right.$

di diametro dei canali

più i diametri sono piccoli, maggiore è la perdita di carico.

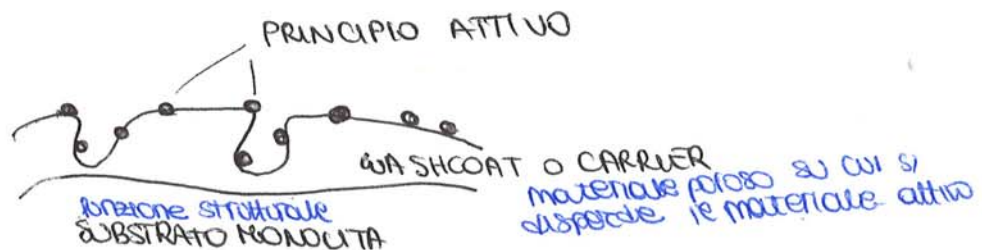
Le perdite di carico ΔP crescono al diminuire delle dimensioni delle particelle e della frazione di vuoto

Per far sì che il diametro piccolo dei canali non influisca troppo, possiamo ridurre enormemente gli spessori di parete.

I SUPPORTI CATALITICI, CARRIERS, sono solitamente ceramici come Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , zeoliti, carboni attivati, SiO_2 .

La FASE ATTIVA invece è un metallo, un ossido o un solfito, come Pt, Pd, Rh, Cu, V_2O_5 ...

Le zeoliti non sono veri e propri carrier, sono catalizzatori che possono essere usati per la loro elevata area superficiale.



La FASE ATTIVA può essere depositata in diversi modi:

PRECIPITAZIONE SOL/GEL:

Formazione di precipitati non solubili facendo avvenire reazioni chimiche a determinate temperature e pressioni.

In una soluzione di precursori viene inserito il supporto, che viene essiccato e sviluppato.

SCAMBIO IONICO:

Me supporto viene inserito in una soluzione ionica dove avviene una reazione di scambio ionico tra un catione scambiabile e quello del precursore attivo.

→ Dispersione al 100%: disperdo atomi e non cluster

TRATTAMENTO TERMICO:

Da effettuare in modo accorto: un rapido allontanamento del liquido potrebbe portare a una degradazione della porosità.

La CALCINAZIONE è richiesta per decomporre i precursori e ottenere la stabilità termica desiderata. → elimina i residui di sintesi

L'ATTIVAZIONE prevede differenti steps a temperatura, tempo e atmosfera controllati in modo da ottenere le proprietà morfologiche desiderate, una composizione di fase stabile e un'ottima dispersione del metallo.

→ CATALIZZATORI SUPPORTATI: la deposizione del carrier poroso avviene per impregnazione, drying e calcinazione

CARRIERS

A parte il carbone attivo, è generalmente ceramico poroso.

Carrier e precursore attivo possono interferire nella funzionalità catalitica.

Deve essere comunque inerte con la fase attiva: non la deve modificare chimicamente.

CARRIER! materiale inorganico ad elevata area superficiale che contiene una complessa struttura porosa dove verrà depositato il catalizzatore.

PROPRIETÀ:

- stabilità nelle condizioni di reazione e di rigenerazione
- tessitura, morfologia, tappe
- interazioni con il supporto e la fase attiva
- inerte/reattivo
- conducibilità termica
- resistenze meccanica

Si disattiva in presenza di specie acide come SO_2

ZIRCONIA: meno utilizzato.

Non subisce avvelenamento da zolfo.

Più resistente dall' Al_2O_3

✓ l'aumento di temperatura causa una trasformazione di fase, anche se questa può essere soppressa nella progettazione della zirconia, per esempio utilizzando stabilizzanti come itria e silice.

✓ il passaggio di stato monolitica → tetraedrica comporta una perdita di area superficiale.

SILICE: carrier con superficie più acida rispetto all' Al_2O_3

quindi meno incline all'avvelenamento da ossido di zolfo (grazie ai gruppi ossidrilici in superficie).

facilità di deposizione su diversi substrati in layers sottili ad alta area superficiale.

Le soluzioni alcaline di silicato possono essere neutralizzate con acidi, formando acidi silicei. questi possono essere polimerizzati formando un network ad alta area superficiale con poca interconnessione di diverse dimensioni.

La perdita di area superficiale si ha per condensazione degli ossidrilici e fuoriuscita di acqua.

TITANIA (biossido di Titanio): carrier per catalizzatori a base di vanadia.

serve ad abbattere gli NO_x

Si può ottenere in 3 fasi, ma l'Anatasio è quello più utilizzato (più stabile del Rutilo, forma ad elevata T , e superficie maggiore).

✓ l'anatasio si ottiene per idrolisi di alicossidi o per combustione di $TiCl_4$; ed è stabile fino a 500-600°C

Anche in questo caso si possono introdurre ritardanti di sinterizzazione, come le tungsteni (dona stabilità termica).

silicati e fibre di vetro invece sono aggiunti come promotori meccanici

MATERIALI MONOLITICI

Monoliti a nudo d'ape, in materiale ceramico (soprattutto cordierite: silico-alluminato di Mg) o in leghe Fe-Cr-Al (solo per determinate applicazioni visto l'elevato costo)

Le caratteristiche importanti sono:

- densità di celle: numero di celle per cm^2
- spessore delle pareti
- sezione delle celle (soltanto quadrata)

I monoliti metallici vengono usati quando nel reattore è importante raggiungere la temperatura più alta possibile nel minor tempo possibile. Il metallo presenta infatti maggior conducibilità termica, rispetto ad un ceramico.

La topologia è uniforme e i canali sono paralleli e a geometria regolare.

- VANTAGGI:
- maggior area geometrica per volume su cui inserire le carrier \rightarrow elevata attività
 - canali rettilinei e paralleli aperti su un lato \rightarrow bassi spalti di pressione e bassa tendenza al tamponamento
 - strato sottile di materiale attivo: bassa resistenza alla deposizione incrostazioni
 - nel caso di substrati metallici, alta conducibilità termica

Le layer catalitico è chiamato washcoat

La sezione esagonale permette di avere uno spessore del carrier più uniforme (le carrier si deposita maggiormente negli angoli).

Ottimizzazione dal punto di vista economico del reattore.

I monoliti sono preferibili rispetto ai pellets nella catalisi per l'ambiente e l'energia per diverse caratteristiche come basse variazioni di pressione, resistenza all'attrito, ecc.

Con i metalli si può arrivare al 90% di grado di vuoto perché è più semplice fare pareti più sottili grazie alla laminazione

Nel Design del miglior catalizzatore, bisogna tenere conto anche della sua vita.

Nel caso di maxulite si recuperano Platino, Palladio, Rodio e terre rare per fusione.

Le principali cause di disattivazione di un reattore catalitico sono:

- fenomeni irreversibili
- assorbimento di inquinanti
 - disintegrazione del substrato (perforazioni meccaniche)
 - perdita del catalizzatore (anche evaporazione)
 - traslocazione di fase del washcoat ($\gamma \rightarrow \alpha \text{Al}_2\text{O}_3$)
 - migrazione dei componenti attivi
 - sinterizzazione dei siti attivi e del carrier

- fenomeni temporanei
- assorbimento di prodotti: aumentando la T si ha desorbimento
 - cambiamenti dello stato di ossidazione
 - fouling: deposizione di materiale solido
 - coking

TEMPERATURA di HÜTTING = $0,3 T_{(u)}$ di fusione del composto

TEMPERATURA di TANHANN = $0,5 T_{(u)}$ " " " "

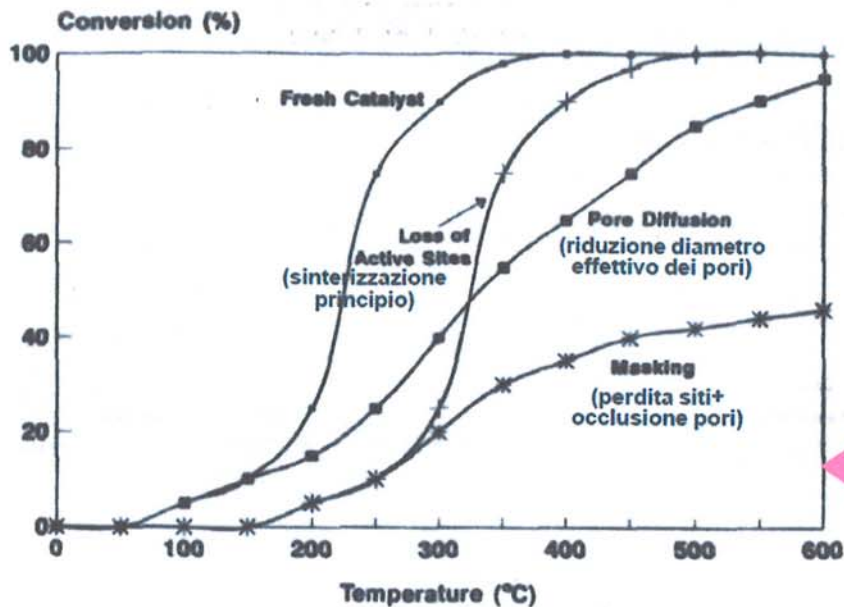
Moite delle reazioni che avvengono in un reattore catalitico sono esotermiche e la temperatura può superare i 1000°C

La prima temperatura è caratteristica degli atomi della superficie del composto: gli atomi cominciano a muoversi, gli atomi di bulk invece cominciano a muoversi alla T_d di Tammann.

Quindi tutti gli elementi sono soggetti a cambiamenti anche a basse temperature (30% della fus). Questo provoca la coalescenza del principio attivo e la sua sinterizzazione, servono quindi carrier con una buona interazione con il principio attivo.

4 FENOMENI di DISATTIVAZIONE del CATALIZZATORE sono:

- sinterizzazione del carrier: occludendo i pori rende inaccessibile il principio attivo
- sinterizzazione del principio catalitico: diminuzione dei siti attivi disponibili.



FRESH CATALYST: catalizzatore attivo, che non ha subito variazioni.

PERDITA di SITI ATTIVI: effetto negativo durante le funzionamento a controllo cinetico; la curva è trascinata a destra.
 sinterizzazione principio attivo
 servono temperature più alte per avere le stesse prestazioni di un catalizzatore con maggiori siti attivi.

POOR DIFFUSION: sinterizzazione del bulk: i pori diventano più piccoli e la diffusione più difficile.
 riduzione diametro effettivo dei pori
 la diffusione è lo step più lento, quindi allo aumentare la temperatura, cambia la pendenza della curva ma solo in un secondo momento.

MASKING! in questo caso si hanno entrambi gli effetti: perdita di siti attivi e occlusione di pori.

- SITI ATTIVI: spostamento a destra della curva per quanto riguarda la parte cinetica
- OCCLUSIONE: variazione di pendenza

Come correliamo il numero di siti attivi con l'efficienza del catalizzatore stesso?

CON L'INDICE di FREQUENZA
 (eq. di Arrhenius)

a) • la CO-PRECIPITAZIONE prevede il mescolamento dei precursori reagenti che formano sali (brossidi, carbonati, solfuri) con una K_p molto piccola in modo da favorire la precipitazione. In genere il secondo sale reagente serve per far variare il pH. Dopo la precipitazione bisogna effettuare una filtrazione e un lavaggio per eliminare le impurezze.

• la SOL-GEL prevede sempre una precipitazione, ma di alcossidi. L'alcossido viene trattato con acqua e si fa avvenire un idrolisi



Si forma un alcol ROH e l'idrossido del metallo $n(OH)_n$ che precipita sotto forma di gel. Segue filtrazione, lavaggio e calcinazione per estrarre l'ossido dall'idrossido.

• la reazione allo stato solido, non è molto usata perché richiede temperature molto alte e non permette l'ottenimento di alte aree superficiali.

Le reagenti devono essere portati alla T_{pus} .

b) L' Al_2O_3 può essere sintetizzata in modi diversi partendo comunque dagli idrossidi o ossidi misti (bauxite, bayerrite, bohemite). L'obiettivo è comunque quello di ottenere la bohemite, che sarà poi trattata tecnicamente per ottenere l' Al_2O_3 con due possibili trattamenti. Il primo consiste in un trattamento in autoclave a una temperatura molto alta (200°C al min)

Il secondo prevede un trattamento in ambiente umido e consente di ottenere, a seconda della T di trattamento, diverse allumine: γ , δ , θ , α per T crescenti. con il processo si ottengono alte porosità perché si crea del vapore dovuto alla decomposizione della bohemite che non riesce a fuoriuscire dal materiale per via della pressione esterna superiore (evitando il autoclave si controlla la porosità)

c) la deposizione del principio attivo avviene per adsorbimento elettrostatico: si sfruttano le proprietà di superficie del carrier utilizzando dei precursori del principio attivo che si adsorbono sulla superficie del carrier. Si inserisce un composto detto competitor che a seconda del pH si adsorbe sulla superficie e permette di ottenere diverse distribuzioni del principio attivo sul carrier.

la distribuzione del principio attivo deve essere ottimizzata in base al controllo della reazione:

- se la reazione è a controllo cinetico, sarà utile avere le catalizzatori su tutto il carrier
- se il controllo è di tipo diffusivo, basterà mettere le catalizzatori solo in superficie, perché nel poro la reazione non avverrà.
- se si opera con un flusso gassoso con del particolato abrasivo è necessario inserire le catalizzatori solo all'interno e non in superficie.

AREA SUPERFICIALE e DISPERSIONE PORESINMETRICA

I siti attivi sono dispersi nell'area superficiale interna dei carriers. Tale area è determinata dalla topografia e dal numero di pori.

Piccoli pori garantiscono elevata area superficiale ma limitano la diffusione interna. Bisogna quindi ottimizzare la dimensione e la distribuzione dei pori.

L'area superficiale esterna invece caratterizza la geometria del monolite.

- un solido NON POROSO presenta una bassa area superficiale ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$) \rightarrow non utilizzato
- un solido POROSO presenta una media area superficiale (fino a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) \rightarrow catalizzatore di bulk
- un CARRIER POROSO presenta siti attivi dispersi su tutta la superficie, l'area superficiale, in questo caso, serve solo ad avere maggior superficie su cui mettere le catalizzatori

Importante è la classificazione della porosità: in base al DIAMETRO, secondo la IUPAC

- MICRO: $< 2 \text{ nm}$ \rightarrow cominciamo ad avere dimensioni paragonabili a quelle delle molecole.
Es. zeoliti
Canali con dimensioni simili a quelle dei reagenti
- MESO: $2 - 50 \text{ nm}$ \rightarrow PIU' DIFFUSI
- MACRO: $> 50 \text{ nm}$

I materiali più utilizzati sono quelli mesoporosi (in catalisi eterogenea). I macroporosi sono meno utilizzati perché hanno minor area superficiale.

I materiali mesoporosi rappresentano il compromesso tra buona diffusione interna ed elevata area superficiale.

Esistono diverse TECNICHE SPERIMENTALI per misurare l'area sp:

1. ASSORBIMENTO FISICO di AZOTO

Si misura un volume di gas [cm^3/g] fisisorbito sul solido e per ricavare l'area superficiale serve conoscere la sezione occupata da ogni molecola, inoltre bisogna essere certi che ogni molecola vada a formare un solo monolayer.

Serve quindi una trattazione matematica, non si può determinare sperimentalmente.

Conoscendo temperatura e pressione, si trova il numero di mol, e con il numero di Avogadro si trova il numero di molecole, necessario per calcolare l'area superficiale e la distribuzione porosa.

Importanza dell'entità di adsorbimento e quindi della T.

può essere o meno reversibile, presenta calori di adsorbimento paragonabili a quelli delle reazioni chimiche.

Non è possibile la formazione di puri stati, non si possono formare le forme chimiche all'infinito

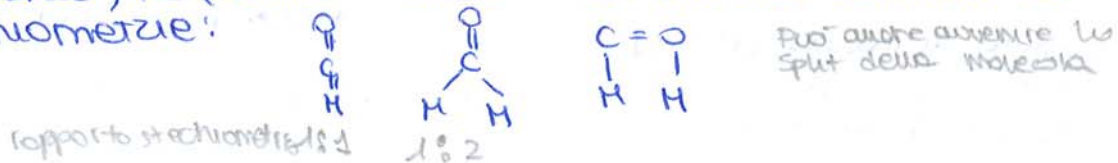
IMPORTANTE! conoscere la stechiometria della reazione.

L'idrogeno non si adsorbe come molecolare ma come idrogeno atomico, si ha quindi un adsorbimento dissociativo.

questo avviene ad esempio sul Platino.

Però si ha adsorbimento fisico di idrogeno molecolare, seppur uno stato di transizione e il chemisorbimento di idrogeno atomico. La stechiometria quindi non è 1: 4 molecola di idrogeno occupa due atomi di Pt.

Per il palladio invece si utilizza il monossido di carbonio, le quali si dispone sul metallo con diverse stechiometrie:



Se ne, quindi, usa tecnica di caratterizzazione per determinare la stechiometria: come si chemisorbe il CO.

↓
TECNICHE INFRAROSSO

Nel processo di ADSORBIMENTO si identificano:

- l'ADSORBITIVO: la specie che si adsorbirà sulla superficie
- l'ADSORBATO: le pos adsorbito sulla superficie del solido
- l'ADSORBENTE: il solido su cui si effettua l'adsorbimento.

L'adsorbimento grazie alle forze che si sviluppano tra il solido e le molecole di gas, fisiche o chimiche che siano.

L'adsorbimento avviene per diffusione delle molecole di gas alla superficie, migrazione nel poro e creazione di un monolayer.

La superficie su cui si effettua la misura deve essere pulita e fredda.

Solitamente si utilizzano gas a temperature prossime a quella di liquefazione.

Il gas più utilizzato è quello di Azoto, per praticità, ma nel caso di zeoliti non si ottengono buoni risultati perché queste presentano canali di circa 0,5 nm e la molecola di azoto invece presenta \varnothing 0,16 nm, troppo grande per ottenere un facile adsorbimento. In questo caso si usa l'elio a bassa temperatura, anche se più costoso.

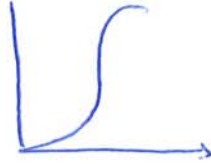
Le tecniche di trattamento dei dati sono volte a trovare la quantità di gas necessaria a formare un monolayer

- TIPO 4: Tipico dei materiali mesoporosi



Histeresi tra le p.e. di adsorbimento e quello di desorbimento dovuto alle dimensioni differenti dei pori.

- TIPO 5: Poco comune, per materiali mesoporosi



Formazione di Multilayers

L'ISTERESI indica sempre la presenza di mesopori e dà informazioni sulla forma dei pori. [studia i tipo isteresi ↔ tipo poro]

L'area superficiale si misura sempre conoscendo le volume adsorbito come monolayer.

Esistono diverse teorie che permettono di ottenere le curve di adsorbimento isoterme.

- l'equazione di Langmuir descrive la formazione di un monolayer.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Kp}{1+Kp}$$

- modello di Brunauer-Emmett-Teller (BET) descrive l'adsorbimento di un monolayer.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c(p/p_0)}{[1 - (p/p_0)][1 + (c-1)(p/p_0)]}$$

c = costante che dipende dal calore di adsorbimento
 p_0 = pressione di saturazione.

Usando questa equazione si può determinare il numero di molecole in un monolayer, nel caso di isoterme di tipo 1, 2 e 4.

Da questo si risale alla capacità di adsorbire del substrato, e l'area specifica del substrato si trova dividendo questa capacità per l'area totale che occupano le molecole di adsorbente $n \cdot N_A$.

$$S = \frac{n \cdot N_A}{A} \quad n = \frac{S}{N_A}$$

La misura BET deve essere fatta a basse temperature

Tramite questa equazione:

- si modifica l'isoterma di Langmuir
- si descrive l'adsorbimento di un monolayer o di un multilayer.

Si possono fare misure in azoto liquido o con altre molecole sonda. l'azoto viene usato perché costa poco.

È più una misura di controllo che una caratterizzazione. Argon e Etu vengono usati per microporosità ma sono più costosi.

Si può rimuovere tutte le contaminazioni sulle superfici mediante la T, il vuoto, un flusso di gas inerte, ecc. per portare via tutte le specie dalla superficie e poi si può passare all'analisi vera e propria mandando la molecola sonda.

2. POROSIMETRIA a MERCURIO ← altro metodo per studiare la distribuzione della taglia dei pori (meso e macro)

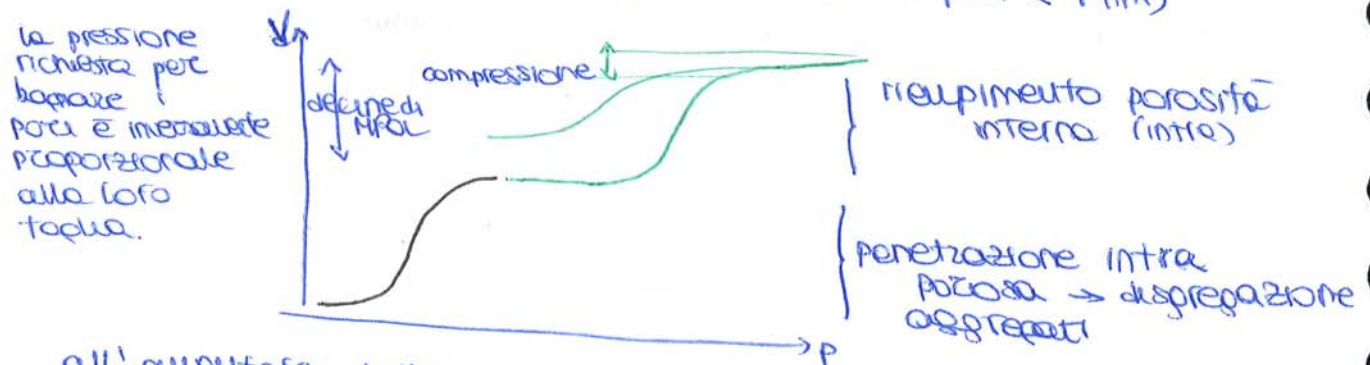
Si basa sull'equazione di WASHBURN: (pori cilindrici)

$$r = \frac{2\gamma \cos\alpha}{P}$$

α = angolo di contatto

Si misura la distribuzione di taglia dei pori meso e macro

Il mercurio è un liquido non bagnabile che non ha tendenza a entrare nei pori quindi è necessario esercitare una certa pressione! all'aumentare della pressione si riempiono pori a diametro inferiore ($P > 400 \text{ bar} \rightarrow \text{pori} < 4 \text{ nm}$)



la pressione richiesta per bagnare i pori è inversamente proporzionale alla loro taglia.

all'aumentare della pressione aumenta la quantità di mercurio che penetra.

Il volume di mercurio è legato al volume dei pori.

Prima della pressurizzazione il mercurio entra nei vuoti tra le particelle e zombe su aggregati, con una seconda pressurizzazione invece penetra solo nei pori

Nasce un'isteresi dovuta al fatto che il mercurio rimane intaspolato nei pori.

Il limite rispetto alla misura dei micropori è che per pori inferiori a qualche nm le pressioni con cui bisognerebbe forzare il mercurio sono talmente alte per cui il metodo è impraticabile ($4000 \text{ bar} \times 3 \text{ nm}$)

Considendo le volume con cui si sono riempiti i pori, si ricava l'area superficiale.

3 - CHEMISORBIMENTO: studio dell'area superficiale del catalizzatore (dispersivo) e non del carrier.

Sebbene l'area superficiale specifica sia uno dei parametri più importanti nella catalisi eterogenea, si ritiene che non ci sia una relazione diretta tra attività catalitica e superficie fisica del catalizzatore.

Si possono solo fare previsioni con misure di chemisorbimento, dove il numero di atomi superficiali attivi cataliticamente è determinato dall'adsorbimento chimico di determinati gas come H_2, O_2, CO, NO, N_2O a temperatura ambiente. La scelta del gas dipende dal metallo da analizzare.

Tra la molecola adsorbita e lo substrato si genera un legame chimico quindi il numero di siti attivi sul catalizzatore può essere determinato semplicemente misurando la quantità di gas adsorbita. La molecola sonda interagisce solo con le catalizzatori.

Importante è conoscere la stechiometria del substrato: il numero di atomi metallici con cui si lega ogni molecola di gas chemisorbita.

Inoltre è importante conoscere, nel caso di utilizzo di un supporto, la frazione di metallo attivo esposta e utilizzabile per la reazione catalitica. Gli atomi interni ai cluster infatti non partecipano alla reazione catalitica e sono inutili.

Se la dispersione è 0 allora c'è un unico blocco, se è 100% allora atomi isolati.

In laboratorio tali misure vengono effettuate tramite TITOLAZIONI a PULSI

L'area del metallo, la dispersione e la $T_{p_{100}}$ ^{del} cristallinità sono calcolati da analisi di adsorbimento di gas reattivi.

Si utilizzano diversi volumi di gas (noti).

Un detector misura il volume del gas che rimane non adsorbito sul campione.

- Si utilizzano:
- H_2 o CO come gas di titolazione
 - N_2 o He come gas di trasporto
 - temperatura costante
 - successive iniezioni fino a totale saturazione
- Il rapporto dipende dalla conduttività termica che si vuole ottenere: He elevata conduttività CO bassa "

Le tecniche a temperatura programmata TPT misurano la reattività del solido in funzione della temperatura in determinate condizioni. La temperatura alla quale le specie reagiscono con la superficie dipende dall'energia di legame: una specie maggiormente reattiva reagisce a temperature più basse.

In alternativa, le misure spettroscopiche possono dare maggiori informazioni sul tipo di legame e sui gruppi funzionali in superficie.

durante le prime iniezioni non si hanno risultati, solo dopo alcuni puls) si ottiene un segnale sempre uguale

Ma presto caso le carrier e le gas utilizzato insieme all'idrogeno.

Dopo le primo pulso si sono saturati alcuni siti: tutto l'idrogeno è assorbito.

Nel secondo pulso parte di idrogeno non viene chemisorbita ed esce dando differenza nel ponte di winston.

Quando i picchi coincidono non c'è più assorbimento di idrogeno.

↓

l'area "dei picchi mancanti" da la quantità di idrogeno chemisorbita.

serve una misura di calibrazione per passare dal segnale in volt a un volume di idrogeno.

hallo strumento previa calibrazione si ottiene un volume in mol di idrogeno chemisorbita.

si conosce quanto platino si è inserito nel reattore, dividendo per il peso atomico si ottengono le mol.

Correlando 2 mol di H e 4 mole di Pt si ottiene la dispersione; più mol H << mol Pt più la dispersione è bassa.

~~per il palladio non si usa l'idrogeno perché non si chemisorbe ma lo in soluzione.~~

questo è un rivelatore universale; non distingue le specie chimiche che lo attraversano.

TPO: TEMPERATURE PROGRAMMED OXIDATION

si fluisce ossigeno (o 10%) in elio.

utile nello studio del carbonio: - supporti carboniosi

- depositi carboniosi

studio della disattivazione - carboni

del catalizzatore x deposizione di coating di C: studio va giusto (per la rigenerazione e non sinterizzazione).

TPR: TEMPERATURE PROGRAMMED REDUCTION

Gli ossidi metallici sono caratterizzati dal loro tasso di riduzione in funzione della temperatura.

TPS: TEMPERATURE PROGRAMMED SULFIDING

le TPR sono utili perché studiano le materiale in condizioni prossime a quelle operative.

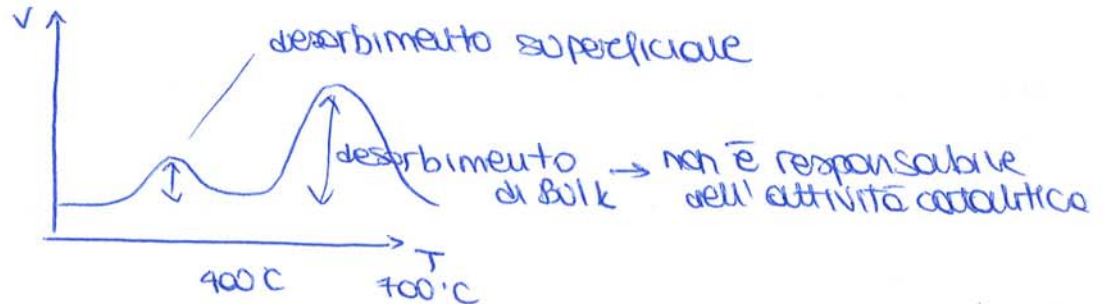
Per studi sofisticati si cambia rivelatore.

Con le tecniche in programma di temperatura si possono ottenere moltissime informazioni.

Bisogna prevedere nella camera di misura un sistema che catturi tutti i prodotti gassosi che si formano in modo che non vadano a falsare la misura, nel caso di ossidazione. Si possono utilizzare analizzatori di gas come l'IR o la gascromatografia.

TPD: TEMPERATURE PROGRAMMED DESORPTION

Si valuta solo quello che il materiale desorbe



Si utilizza un carrier puro, all'aumentare della temperatura comincia il desorbimento di una specie chimica che va ad "inquinare" il carrier sbilanciando il ponte. Come fosse meglio si utilizza l'elio.

Maggior desorbimento a bassa temperatura \Rightarrow maggior attività catalitica.

questa tecnica viene spesso utilizzata per determinare la distribuzione della forza dei vari siti chimici dei siti attivi.

Le REAZIONI TPT includono sia le TPR, sia le TPO

spettroscopia e MICROSCOPIA sono le tecniche più utilizzate.

Molte di queste misure richiedono UVV, altri servono vuoti molto meno spinti.

In generale, si fa interagire un flusso di elettroni, ioni, o una radiazione elettromagnetica con il catalizzatore e dall'interazione con la superficie si può valutare cosa avviene in termini di reazioni chimiche sulla superficie catalitica.

DIFFRAZIONE RAGGI-X

Si basa sulla legge di Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

angolo focale incidente - campione

distanza interplanare

scattering di fotoni λ in un reticolo cristallino

lunghezza d'onda del raggio incidente (fascio monocromatico)

→ se viene soddisfatta si ha interferenza costruttiva.

Informazioni ricavate:

- dimensione dei cristalliti attraverso l'equazione di Scherrer

$$D = k\lambda / b \cos \theta$$

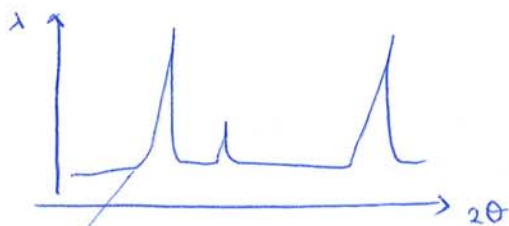
larghezza a metà altezza del picco

individuare la composizione chimica e le fasi cristalline di qualsiasi composto

coefficiente relativo alla geometria del cristallito $\sim 0,9$ (più è sferico più è prossimo a 1)

- informazioni e identificazione chimiche (identificazione fasi cristalline).

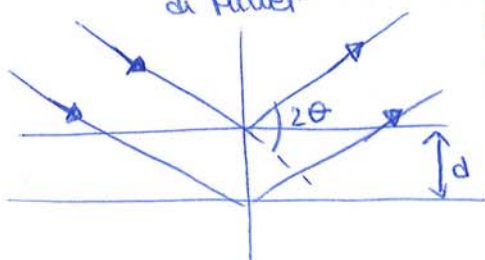
Questa misura si riceve un diffrattogramma



Più i cristalliti sono piccoli, più i picchi sono stretti e alti (es. di Scherrer)

ciascun picco corrisponde a una terza degli indici di Miller

I picchi dei campioni si possono comparare con quelli di materiali noti al fine di determinare la composizione chimica.



interferenza dei fotoni per riflessione di una struttura ordinata.

L'insieme posizione - intensità consente di identificare la sostanza.

Si fa sempre come analisi, quando si sintetizza un nuovo catalizzatore, si basa sull'interazione tra un fascio di raggi X monocromatici e un solido cristallino con determinata pila cristallina ordinata

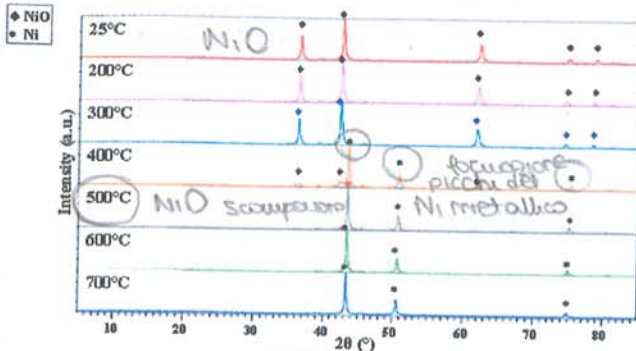
XRD A CAMERA CALDA

si può riscaldare la camera in cui si esegue l'XRD
 si studiano in situ le reazioni che cambiano la fase cristallina o la composizione chimica

Ni metallico: chemisorbe H_2S

A che temperatura si deve calcinare per ottenere Nickel metallico ma non sinterizzazione.

Si osserva alle varie temperature cosa succede all'ossido di Nickel; fino a quando si ha riduzione? Fino a quando non si ha la comparsa dei picchi del Nickel puro



obiettivo: sviluppare un adsorbente per purificare i brogas da H_2S

Il Ni metallico è perfetto per chemisorbire e trattenere H_2S e deve disperdersi sul carrier.

Si parte dal precursore di Ni, un sale solubile, si impregna di carrier e si fa l'XRD a 25°C. l'obiettivo è decomporre le sale e ottenere il Ni ben disperso. Aumentando la T (riscaldando H (riducendo) fino a 200°C e faccio l'XRD. Procedo aumentando la T fino a quando non vedo componenti.

XPS - ESCA

si usa per conoscere la superficie e non le bulk

- identificazione degli elementi presenti (no idrogeno)
- n° di ossidazione, elementi presenti, legami
- intorno chimico dell'elemento, dispersione

UHV: 10^{-11} bar

Tecnica spettroscopica per conoscere la composizione elementare e chimica della superficie.

VANTAGGI: - elevato contenuto di informazioni

- flessibilità: differenti materiali

- buona sensibilità (basta lo 0,1% di percentuale atomica)

4 picchi sono convertiti in concentrazioni atomiche.

avere un segnale

Si manda un fascio monocromatico di fotoni X che interagiscono con la superficie. Il rivelatore rileva l'energia cinetica degli elettroni espulsi.

L'elettrone riceve energia dal fotone X, e può allontanarsi dall'atomo (allontanandosi dalla superficie del materiale)

L'energia del fotone incidente è nota ($h\nu$).

L'energia cinetica E_k del foto elettrone invece è calcolabile, misurabile. con tale valore si può risalire

all'energia di legame E_B :

$$E_B = h\nu - E_k$$

Energia necessaria per strappare un e^- dall'atomo

$+E_B = +$ en. necessaria per allontanare via l'atomo

Ogni elemento presenta energia di legame diversa, che può essere usata per determinare la composizione elementare del materiale.

Binding Energies of 30 Elements

Element	Binding energies (eV)						
	1S _{1/2}	2S _{1/2}	2P _{1/2}	2P _{3/2}	3S _{1/2}	3P _{1/2}	3P _{3/2}
H	14						
He	25						
Li	55						
Be	113						
B	188			5			
C	284			7			
N	394			9			
O	532	34		7			
F	686	31		9			
Ne	867	45		14			
Na	1072	62		31			
Mg	1305	89		52			
Al		118	74	73			
Si		149	100	99	8		7
P		189	136	135	16		10
S		229	165	164	16		8
Cl		270	202	200	18		7
Ar		320	241	240	25		12
K		377	297	294	34		18
Ca		418	350	347	44		26
Sc		500	407	402	54		32
Ti		564	461	455	59		34
V		628	520	513	66		38
Cr		695	584	575	74		43
Mn		769	652	641	84		49
Fe		846	723	710	95		56
Co		926	794	779	101		60
Ni		1008	872	855	112		66
Cu		1076	951	931	120		74
Zn		1194	1044	1021	137		81

Table 3.2 Typical C_{1s} binding energies for organic samples*

Functional group	Chemical structure	Binding energy (eV)
hydrocarbon	C-H, C-C	285.0
amine	C-N	286.0
alcohol, ether	C-O-H, C-O-C	286.5
Cl bound to carbon	C-Cl	286.5
F bound to carbon	C-F	287.8
carbonyl	C=O	288.0
amide	N-C=O	288.2
acid, ester	O-C=O	289.0
urea	$\begin{matrix} O \\ \\ N-C-N \end{matrix}$	289.0
carbamate	$\begin{matrix} O \\ \\ O-C-N \end{matrix}$	289.6
carbonate	$\begin{matrix} O \\ \\ O-C-O \end{matrix}$	290.3
2F bound to carbon	-CH ₂ CF ₂ -	290.6
carbon in PTFE	-CF ₂ CF ₂ -	292.0
3F bound to carbon	-CF ₃	293-294

*The observed binding energies will depend on the specific environment where the functional groups are located. Most ranges are ± 0.2 eV, but some (e.g. fluorocarbon samples) can be larger.

Non sono che si lega ad elementi più elettronegativi e i EB crescono fino a valori altissimi per CF₃

MISSILE: 4 raggi x interrogano solo sulla superficie, perché hanno una energia tale da non riuscire a penetrare per più di qualche strato atomico della superficie, consentendoci di ricavare solo le informazioni riguardanti i primi strati superficiali del campione.

TEM: Transmission Electron Microscope

Gli elettroni sono accelerati a 100/200 KV \rightarrow maggior risoluzione rispetto al SEM
 Studio di elettroni in trasmissione
 Studio e caratterizzazione di microdotti ed interfacce.

Possibilità di ottenere informazioni sui parametri reticolari tramite esperimenti di diffrazione elettronica ed immagini a d'alta risoluzione.

Possano essere effettuati studi di:

- MORFOLOGIA: forma, dimensioni e disposizione e difetti dei microcristalli o delle particelle osservate sul campione.
- CRISTALLOGRAFIA: disposizione degli atomi sul materiale costituente il campione, così come le loro gerarchie di ordine.
- COMPOSIZIONE: gli elementi ed i composti presenti sul campione ed i loro rapporti relativi in aree di pochi nm di diametro.

! Rilievo su scala atomica

Si possono osservare tutti i materiali, a patto che siano in vuoto e opportunamente assottigliati.

Sull'intensità.

La maggiore sensibilità alla superficie più esterna ($< 5 \text{ nm}$) viene raggiunta usando basse intensità del fascio primario ($< 1 \text{ keV}$)

Analisi semiquantitativa.

Oltre agli elettroni secondari vengono generati anche elettroni retrodiffusi ed anche raggi X. L'intensità dei retrodiffusi può essere correlata con il numero atomico degli elementi presenti nel volume del campione che ha interagito con gli e⁻ primari e quindi possono essere fornite alcune indicazioni qualitative di composizione elementare.

IMMAGINE FESEM DPF:



DPF: Diesel Particulate Filter

L'immagine serve per correlare lo spessore del particolato diesel con le perdite di carico.

PM10: il particolato esce delle dimensioni di $\sim 10 \mu\text{m}$ nanometri ma poi si aggrega dando luogo a particelle dell'ordine di μm .

IMMAGINE $\text{LaNiO}_3 - 2\% \text{ Au}$: Al TEM si nota l'ottima dispersione dell'oro sulla perovskite.



Per distinguere le immagini SEM e TEM guardare l'intensità. Al TEM le particelle sono più scure rispetto al carrier perché si lavora in trasmissione: sulle particelle non si ha passaggio di elettroni e quindi appaiono come zone più scure.

Sul SEM invece sono chiare.

Fopko (2)

Foglio (2)

TEM: Gli elettroni attraversano le compagne, interagiscono con gli atomi del materiale e la seconda del loro numero atomico potranno attraversarli più o meno in modo facile, quindi se l'atomo da attraversare ha un nucleo grosso gli elettroni non riusciranno ad attraversarlo venendo respinti creando un punto nero nell'immagine.

Nel caso di Pt disperso su Al_2O_3 vedremo bianco per Al_2O_3 e cerchietti neri dove le Pt.

L'**HR-TEM** ha risoluzioni inferiori/maggiori, fino a 0,1 nm. Permette quindi di vedere i piani cristallini: l'ingrandimento arriva ad essere superiore ad un milione di volte. La maggior risoluzione è dovuta alla maggior lunghezza d'onda della sorgente che viene fatta interagire con le compagne.

Si può studiare la distribuzione e la dimensione dei cluster di catalizzatore. Se si osserva un catalizzatore a fine vita si nota un certo grado di disattivazione poiché la dispersione e la dimensione delle particelle cambiano, ma si nota anche la sinterizzazione.

SEM: Tecnica più diffusa che sfrutta elettroni meno energetici.

Gli elettroni effettuano una scansione dello spazio sul campione tramite un fascio di elettroni. Gli elettroni interagiscono con le compagne e possono essere retrodiffusi, possono indurre l'emissione di raggi X dagli atomi del materiale, possono essere backscattered.

Si ottengono informazioni sulla morfologia superficiale e sulla composizione chimica.

ES. MONOLITA in SiC a canali ciechi alternati.

Il flusso gassoso ricco di particolato entra nei canali, ma al fondo di essi non può uscire dovendo così passare attraverso la parete porosa del canale. La parete ha pori di 10 μ m di diametro. Il particolato rimane quindi intrappolato e le gas in uscita esce privo di particolato. Dalle osservazioni al SEM si capisce che la filtrazione avviene, tramite negli stadi iniziali, formando un cake, il particolato non riesce ad entrare nella parete ma rimane confinato sullo strato più esterno, così appena si forma il cake diventa esso stesso il agente filtrante. Questo ci consente come sia utile inserire il catalizzatore solo nel primo strato. Si può studiare lo spessore del particolato crescendo con gli ingrandimenti si studia sempre meglio il particolato.

MISURE DI TITOLAZIONE DI FENOMENI DI AVVELENAMENTO CON REATTORI A PULSO

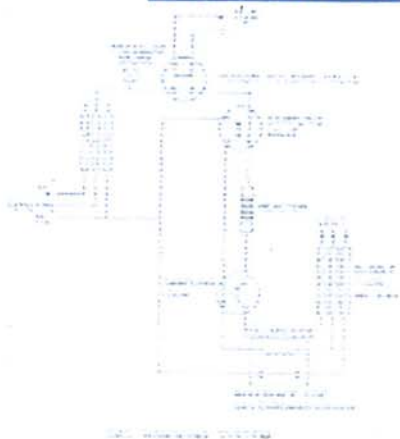


Figure 7.26. Pulse reactor apparatus for poison titration measurements using hydrogen sulfide

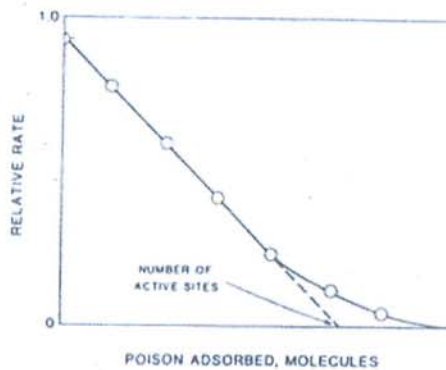


Figure 7.27. Typical results for the titration of metal sites by a poison.

Le turbine a gas sono il miglior modo di produrre energia e calore, emettendo pochi NO_x

motori, o combustione per generare energia

Industry	Source	Fuel type	Gas emissions	Levels/ppmv
Heat and power generation	Boiler	Coal	NO _x , SO ₂ , Particles ^b	150-700, 300-2500, 10 mg Nm ⁻³
		Oil/Pet coke	NO _x , SO ₂ , Particles ^b	200-500, 1000-5000, 10 mg Nm ⁻³
		Biofuel	NO _x , SO ₂	100-300
	Gas turbine	Gas	NO _x , CO	0-50, 15-30
Diesel engine	Oil	NO _x , CO	1-200	
		NO _x , SO ₂ , CO, Hydrocarbons	1000-1500, 100-2000, 100-1000, 50-500 ppm C ₁	
Incineration	Municipal waste, sewage sludge	NO _x , SO ₂ , CO, Dioxins, Particles ^b	150-300, 10-100, 5-20, 1-10 ng Nm ⁻³	
		NO _x , N ₂ O, HNO ₂ , NH ₃	100-2000, 100-1000, Trace	
Process Industry	Nitric acid plants	NO _x , N ₂ O, HNO ₂ , NH ₃	100-2000, 100-1000, Trace	
		Gas + solid	NO _x , NH ₃	100-3000
	Cement calcination	Gas	NO _x	10-100
		Gas	SO ₂ , NO _x	20 000-100 000, 10-100
	Ethylene burners	Gas	NO _x	10-100
		Gas	NO _x , SO ₂ , Heavy metals	20 000-100 000, 10-100, -1 (after scrubber)
	Smelters (zinc, lead, steel)	Gas	NO _x , SO ₂ , Heavy metals	30 000-100 000, 10-100, 10-100
		Gas	NO _x , SO ₂	200-500, 500-1500
	Coal gasification	Coal	NO _x , SO _x	10-50, 30 000-100 000
			NO _x , SO ₂	10-100, 200-500
Industry heaters	Gas	NO _x	10-100	
	Gas	NO _x , SO ₂	200-500, 500-1500	
Glass furnaces	Gas	NO _x , SO ₂	500-1500, 50-2000	
		NO _x	50-2000	
FCC catalyst regeneration	Gas	NO _x	50-2000	
Printing industry, etc.	Solvents	VOC	1-10 g Nm ⁻³	

il carbone è un combustibile sporco e pieno di zolfo

fonti calore o energia al processo tramite combustione

la principale fonte a cui si può aprire è la combustione di combustibili fossili per i trasporti o la generazione di energia non per combustione di biomassa.

↓ solo dove i costi della tecnologia possono essere sostenuti.

Nel caso di turbine a gas le quantità sono molto limitate:

3-25 ppm.

Sono fissati limiti specifici per le quantità di NO_x possibili.

Stazioni Gas-fired: 50 ppm

Oil-fired: 75 ppm

Coal-fired: 100 ppm

MECCANISMO di FORMAZIONE degli NO_x

Gli NO_x derivano principalmente da processi di combustione e sono in genere costituiti dal 95% di NO e 5% di NO₂

- NO_x termici
- NO_x dal combustibile
- NO_x veloci

la formazione del monossido di azoto segue 3 meccanismi

Gli NO_x termici si formano a seguito di una reazione radicalica, per formazione di un radicale ossigeno che attacca un azoto molecolare dando luogo ad una catena.

la formazione di NO_x è correlata alla temperatura della fiamma e al tempo di permanenza.

CINETICA VELOCE dipendente dalla T

(T > 1500K)



meccanismo a catena radicalica di Zeldovich

A seconda della T, varierà il tempo necessario per il raggiungimento dell'equilibrio. Per ottenere bassa produzione di NO si sfruttano tempi di residenza ridotti nelle zone ad alta T, ed eccesso di O₂.

+ O₂ → + aria → diluizione gas combusti → - T_{max} → no NO.

4 vari metodi agiscono secondo diversi meccanismi:

① RIDURRE LA TEMPERATURA DI PICCO

- WATER INJECTION: Efficienza 40-70%.
L'acqua in combustione per evaporare asporta calore riducendo la temperatura e rende l'aria più lontana da quella di formazione di NOx.
Limite alla quantità di acqua iniettata per evitare problemi di condensa.
- RICIRCOLO DI GAS: FGR (flue gas recirculation)
Adatto nell'automotive: EGR (parte dei gas incombusti vengono raffreddati e rimessi nella camera di combustione).
Agisce con lo stesso principio \rightarrow H₂O, CO₂, N₂ - non combustibile.
Efficienza 40-80%.
- evaporato e abbassato la T.
- controllo NOx ma perdita di efficienza perché deve riscaldarli.
- fumo più particolato e - NOx.
- BURNER OUT SERVICE
30-60% efficienza (aumentata)
I dosatori di combustibile e aria lavorano in alternanza: si allarga l'area di combustione nelle candele.

② OXYFUEL - Ridurre la formazione di NOx termici

Tecnologie che fa avvenire la combustione in presenza di ossigeno puro e non aria.

Si sfrutta la presenza di una membrana ceramica zirconia - itria che per azione del calore fa permeare il solo ossigeno.

I prodotti di combustione saranno quindi solo CO₂ e acqua, l'acqua si fa condensare e si recupera un flusso di CO₂ puro (non lo si immette in aria).

Efficienza 70-90%. Usando O₂ puro e non aria, non ha formazione di NOx.

③ BASSA RESIDENZA ALLA TEMPERATURA DI PICCO

- STAGED COMBUSTION Efficienza 30-70%
Far avvenire la combustione in tempi più lunghi; limitare il tempo di contatto utilizzando spazi più grandi.
Si variano le quantità di aria e combustibile.
- flussu più ampio \rightarrow - T \rightarrow - NOx

* Spesso tecnologie primarie e secondarie sono usate insieme per unire i benefici di entrambe nel ridurre gli NOx.

• FUEL SWITCHING:

Cambiare il combustibile: da Carbone a metano in modo da avere meno N₂.

• LOW EXCESS AIR FIRING: Efficienza 16-20%

Si lavora in difetto d'aria per avere meno N₂ e meno O₂.

l'urea reagisce con l'acqua producendo NH_3 e CO_2 . L' NH_3 è un gas molto solubile in acqua quindi si trovano anche soluzioni acquose. L' NH_3 non è stoccabile su un veicolo poiché gassosa, pericolosa, tossica, esplosiva. L'ammoniaca reagisce con NO in presenza di O_2 per dare N_2 e H_2O (agente riducente).

⑥ SCR - SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION

soprattutto nel campo automotive.

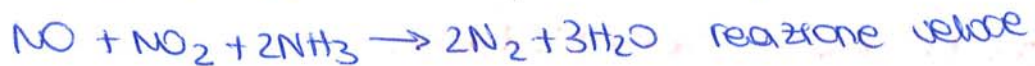
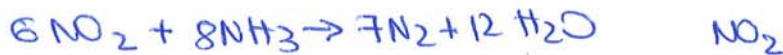
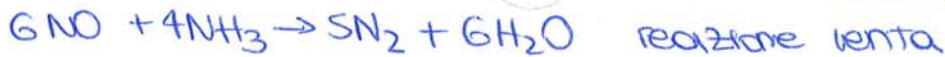
Si utilizza l'ammoniaca, ~~non~~ a valle della combustione, ma a monte del reattore catalitico. c'è un catalizzatore.

A seconda del tipo di catalizzatore si hanno temperature di lavoro diverse. ($T \approx 350-400^\circ\text{C}$)

L'efficienza di abbattimento è $>90\%$.

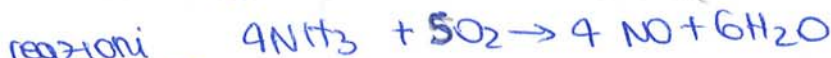
TECNICA dell'Ingeneratore

L'Ammoniaca non ha nessuna tendenza a reagire con gli NO_x : il catalizzatore è così selettivo da far reagire gli NO_x con NH_3 e non con l'ossigeno. Altri agenti riducenti come CO e HC non hanno mostrato la stessa selettività in presenza di O_2 .



se non c'è NO_x la selettività del catalizzatore decade. si produce ulteriore NO e si spreca il riducente.

si ossida a NO e N_2



(in assenza di NO_x)

↓

limitare rapporto NO_x/NH_3 per limitare le reazioni parassite

↓
 NH_3 produce e non riduce NO_x

Nell'ultima si produce protossido d'azoto automaticamente dannoso

L'ammoniaca viene iniettata in un generatore di vapore immediatamente a monte dello scambiatore rigenerativo gas/aria ($T \approx 350-400^\circ\text{C}$)

uscito gas esausti \rightarrow recupero termico. \rightarrow gas mescolati con NH_3
 ↓
 reattore catalitico multibenda (monoliti SCR)

Me BLOSSIDO di TITANIO non è solo un disperdente della anidride vanadica, ma ha un ruolo attivo.

Oltre al monolayer di principio attivo, si utilizzano promotori strutturali come l'ossido di W o di Mo che facilitano le chemisorbimento dell'ammoniaca in superficie.

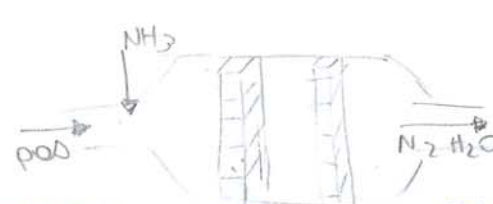
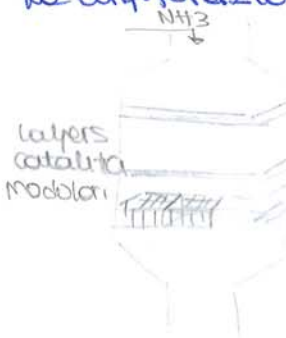
La geometria del catalizzatore può essere molto diversa: a nido d'ape, a piatti, etc.

La quantità di anidride vanadica è molto ridotta perché la reazione di riduzione degli NO_x è controllata dalla diffusione ^{emolto veloce} invece quella della ossidazione di SO_2 è a controllo cinetico ^{emolto lenta}. La reazione $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ è quindi minimizzata utilizzando una piccola quantità di V_2O_5 sotto forma di monolayer (diminuire lo spessore dello strato catalitico).

I reattori a letto impaccato presentano alte perdite di carico, bassa area superficiale esterna per unità di volume del reattore, bassa resistenza all'attrito e all'intasamento di polveri, quindi sono stati dismessi.

L'attività SCR aumenta all'aumentare dell'area superficiale esterna del reattore (maggiore densità di celle).

I reattori possono avere diverse configurazioni: verticali o assiali. I reattori monolite sono quelli più utilizzati. La configurazione verticale è preferita quando i posti trattare sono pochi, tuttavia si ha il problema dell'erosione e l'alta velocità delle particelle.



Le migliori prestazioni si ottengono quando la presenza di macropore (+vel di diffusione) e micropore (+area sup spec)

Caratteristiche importanti del monolite: densità di celle ($n_{\text{celle}}/\text{police}^2$), più le celle sono piccole, più l'area frontale diminuisce, se non diminuisce lo spessore di parete di porci passo. Nel caso di monoliti metallici si usano fogli per piego.

Tre differenti tipi di collocazione del reattore all'interno dell'impianto:

- 1) **High Dust:** il reattore vede tutto quello che esce dalla combustione, in quanto è situato subito a valle della reazione. Si ha il luogo in cui avviene la generazione dei gas combustibili (ovvero la combustione), il DeNOx subito a valle, previo recupero di calore perché il sistema catalitico funziona tra i 350 ed i 400° e quindi i 1100°C di uscita non sono compatibili. In successione un depolveratore che può essere un ciclone (dust remover) dopo c'è un ulteriore recupero di calore e l'FGD che è il sistema di desolfurazione ed eliminazione dello zolfo, ottenuto ad esempio spruzzando delle soluzioni acquose di sostanze basiche come la calce che reagiscono con SO_2 - SO_3 formando dei sali che cadono ed eliminiamo gli SOx. Quindi il DeNOx ha il vantaggio di vedere subito le temperature a cui funziona, ha lo svantaggio di un ambiente molto sporco, abrasivo, pieno di polveri. Bisognerebbe pensare a celle grandi, configurazione verticale, metallico e pensare che la vita del sistema che vede tutto sarà breve, magari un solo anno.

MECCANISMI di RIDUZIONE degli NOx

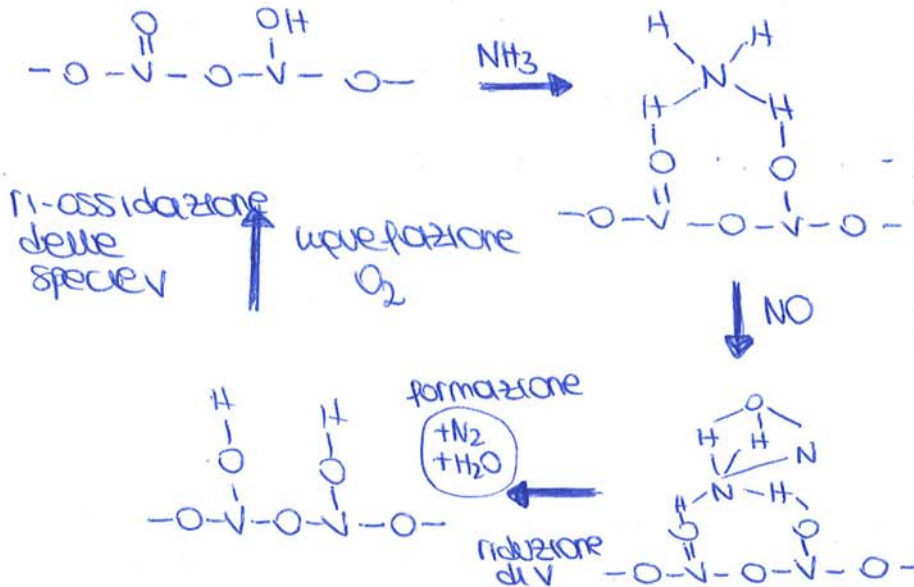
Sono stati proposti tre meccanismi simili:

- INOHATA (dimostrato non reale)
- RAMIS (meccanismo reale)
- TOPSØE (d)

studio del catalizzatore più diffuso: ossidride vanadica su titanio con un composto di W e Mo

una specie chimica è NH₃ e che in fase gassosa NO

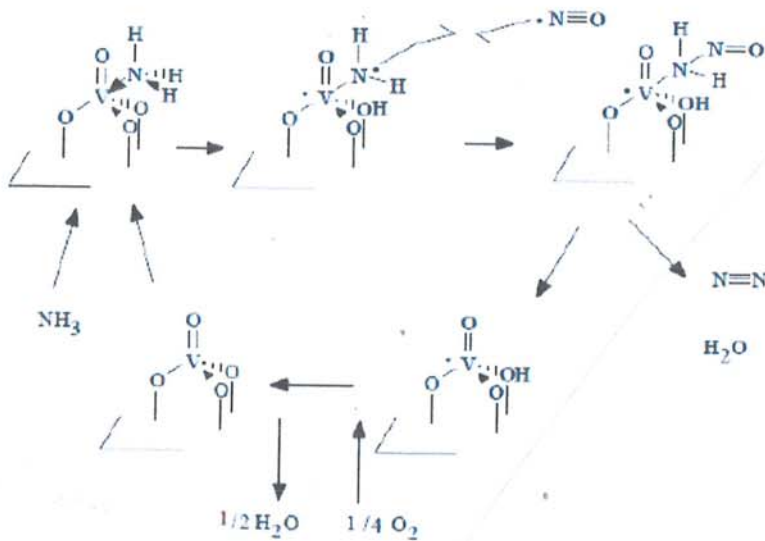
Il meccanismo di INOHATA è un meccanismo Eley-Rideal



sulla superficie della vanadia c'è un acido di Brønsted (ossidride OH). L'NH₃ (basico) si chemisorbe sull'acido formando un complesso attivato. Questo reagisce in presenza di NO formando N₂ e H₂O e rigenerando il sito attivo.

Il meccanismo RAMIS prevede un monomero e non un dimero di vanadile come radicale. (non richiede un acido di Brønsted) È sempre un meccanismo di Eley-Rideal

il doppietto dell'NH₃ reagisce con il vanadio +5 formando il sistema attivato



formazione di un intermedio di reazione che si decompone selettivamente e quantitativamente in N₂ e H₂O.

Altri catalizzatori, oltre la vanadia, assorbono ammoniaca conservandola per la reazione

→ è necessaria la partecipazione di un vanadile isolato.
 → dipende dal tasso di riduzione di NOx e dal contenuto di vanadile
 il sistema attivato reagisce con NO, formando N₂, H₂O e rigenerando il sito. In questo caso necessita di un vanadile e non di due

L'ossido di Vanadio favorisce il chemisorbimento dell'ammoniacco e limita la sinterizzazione della titanina

→ preserva la morfologia del supporto

L'ossido di W o di Mo aumentano l'acidità della superficie in modo da favorire l'assorbimento selettivo di NH_3 e averne sempre di disponibile. L'ossido di W deve anche presentare eterea superficiale della TiO_2 anatase per inibire la sinterizzazione.

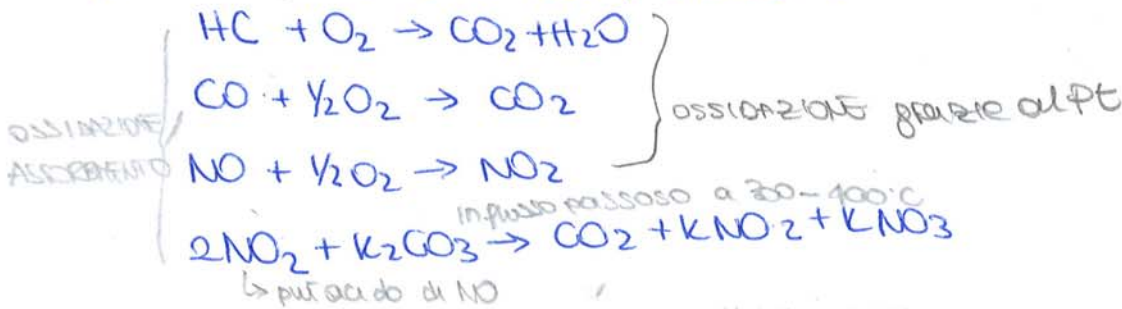
ⓐ TRAPPOLA degli NO_x - SCONO_x

Sia per impianti stazionari sia non.

Permette di trattare i gas provenienti dalla combustione con l'obiettivo di abbattere più NO_x , e CO e gli HC. (il SCR non ha questa funzione).

Il catalizzatore è $\text{Pt-K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.
 Questo sistema catalitico promuove le seguenti reazioni:

ossido basico → esposto all'aria, solfido formosido e carbonati



Il carbonato di potassio ad alta T si decompone formando l'ossido di potassio inglobando il azoto come nitrato e nitrato di potassio: K_2O e CO_2

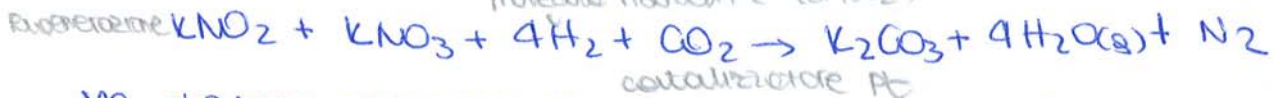
Tutte nitrato verrà solfificato. È necessario una rigenerazione.

↓
 basica reagisce con NO_2 formando KNO_2 e KNO_3

Il letti catalitici sono utilizzati in modo alternato.

Del metano viene iniettato sui convertitori per favorire la rigenerazione; i nitrati e i nitrati si decompongono in ossido di potassio e NO_x . Gli NO_x devono quindi essere ridotti tramite CO e H_2 .

molecole riducenti e (di NO_2)



Il platino promuove l'ossidazione parziale del metano e la formazione dell'agente riducente.

Gli NO_x che si ossidano sono solitamente intrappolati nella fase solida come KNO_2 e KNO_3

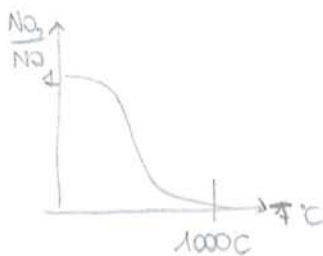
La rigenerazione è necessaria solo per l'assorbimento degli NO_x non per CO e HC che restano in fase passiva.

⇒ Sistema LNT valido per l'automotive

a) L'NO può reagire con l'ozono degli strati alti dell'atmosfera quindi distruggere l'ozono e trasformarsi in NO₂ (smog fotochimico - attivato dalla luce).
 L'NO₂ può reagire con le molecole organiche, formando perossidi, acetil nitrati, molecole fortemente aggressive e cancerogene.
 Gli NO_x possono combinarsi con l'H₂O ed essere la causa delle piogge acide (acido nitrico).

b) La reazione di combustione: combustibile + O₂ → H₂O + CO₂
 L'O₂ che usa la combustione è quello dell'aria e nell'aria abbiamo che la preponderanza è N₂ molecolare. L'N₂ è la molecola più stabile in assoluto: ha un triplo legame e per romperlo bisogna scaldare a 1000-1500°C. In una fiamma tale temperatura è localmente raggiunta, la temperatura di fiamma arriva a 2000°C.

EQUILIBRIO TERMODINAMICO degli NO_x



NO₂/NO è un rapporto che diminuisce al crescere della T: più la T è alta più la specie termodinamicamente stabile è NO. Nella combustione, T > 1000°C, per questo si ottengono il 95% di NO. Fortunatamente perché NO₂ è più problematico. Poi NO con il tempo tenderà a diventare NO₂ con l'aria per ossidazione (processo termodinamicamente favorito ma cinematicamente lento).

c) Per la formazione di NO_x terra, si può controllare la stechiometria della combustione, l'eccesso o il difetto d'aria, temperatura della fiamma e tempo di permanenza perché il flusso delle molecole del gas nella zona della fiamma cambia.

Se λ < 1 (rich): la quantità di O₂ è inferiore a quella stechiometricamente necessaria rispetto alla quantità di combustibile.

Se λ > 1 (lean): eccesso di O₂.

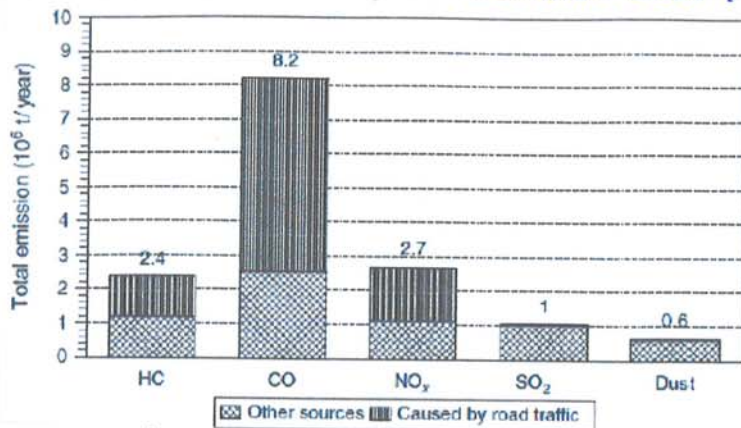
Gli inquinanti in una combustione hanno un andamento fortemente dipendente dalle condizioni di stechiometria: gli NO_x hanno la massima di formazione in condizione lean: più aria = + O₂ ⇒ oltre ad un certo punto la T di fiamma diminuisce perché la portata d'aria è molto grande.

In condizioni rich si hanno - NO_x perché la T è minore: non si riesce a bruciare tutto il combustibile disponibile (diminuisce la quantità di CO e HC emessi).

d) Tutti e 3 i meccanismi proposti sono di Tipo Eley-Rideal: NH₃ è chemisorbito e NO è gassoso.

Forse sembra essere quello più corrispondente alla realtà perché la reazione avviene con un atomo bilanciato, e più le moli di un atomo più avviene questa.

- **Particolato: PM** → particelle solide di piccole dimensioni costituite da un nucleo carbonoso e da una frazione organica solubile (SOF) e/o volatile (VOF)



Il traffico stradale è una delle maggiori cause di produzione di CO, HC e NO_x

INQUINANTI SECONDARI DERIVANTI DA MOTORI a COMB INT.

Alcuni inquinanti primari possono reagire nell'atmosfera dando luogo ad inquinanti secondari

- ossidi di azoto e ossidi di zolfo
→ responsabili delle piogge acide quando reagiscono con l'O₂ e l'H₂O presenti nell'atmosfera (formano acido nitrico e solforico)
- ossidi di azoto e HC
→ danno luogo, sotto l'azione catalizzatrice della radiazione solare, al cosiddetto smog fotochimico (miscela di composti fortemente irritanti come ozono O₃ ed aldeidi). Formano specie radicaliche molto aggressive ed ozono.

La formazione delle sostanze inquinanti dipende dalla tipologia di motore. In base alla modalità con cui viene avviato il processo di combustione, si possono distinguere i motori a combustione interna in due classi:

① MOTORI ad ACCENSIONE COMANDATA (Benzina)
La combustione è innescata dallo scoccare di una scintilla all'interno di una miscela combustibile - comburente.

② MOTORI ad ACCENSIONE per COMPRESSIONE (Diesel)
Il combustibile, iniettato in seno all'aria compressa all'interno del cilindro, si autoaccende spontaneamente.

Il funzionamento non ideale del motore è una delle prime cause della formazione di specie inquinanti: oli lubrificanti, combustione incompleta (formazione CO)

4 limiti di emissione non sono espressi in concentrazione, ma come quantità in massa.

HC e CO si focalizzano maggiormente nelle auto a gasolio in seguito ad una combustione incompleta.

↓
Non si ha una perfetta miscelazione del combustibile iniettato

Nelle auto Diesel il particolato è uno degli inquinanti maggiori.

Nelle auto a benzina non si producono anche gli SOx.

Ma forse alla DURATA del ciclo descritto, si possono distinguere i motori a combustione interna in?

④ MOTORI a 2 TEMPI: un intero ciclo è descritto da un solo giro dell'albero motore

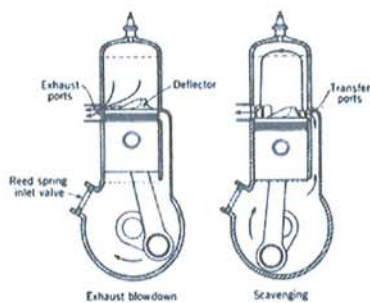
⑤ MOTORI a 4 TEMPI: un intero ciclo è descritto da due giri dell'albero motore

motori a 2 tempi

E' necessario un solo giro dell'albero motore (e quindi due sole course dello stantuffo) per descrivere un intero ciclo. La carica fresca, messa in pressione da un'apposita pompa, viene immessa con lo stantuffo al PMI ed espelle i gas combusti.

→ CONDIZIONI REACT
↓
Pochi NOx

Nella trazione sono per lo più a ciclo Otto, caratterizzati da:

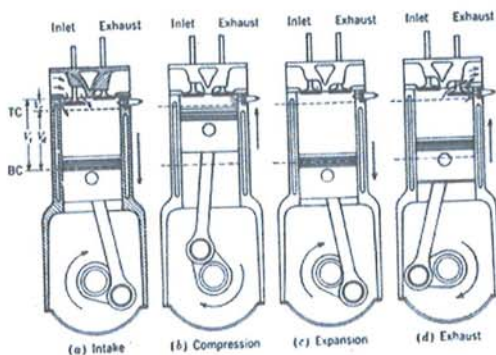


- Elevate emissioni di HC (dovute al lavaggio) fino a 10 volte superiori rispetto a 4T
- Elevate emissioni di CO (funzionamento con miscela ricca)
- Ridotte emissioni di NOx (elevato tenore di gas residui "diluenti")

motori a 4 tempi

Sono necessari due giri dell'albero motore (e quindi quattro course dello stantuffo) per descrivere un intero ciclo. Due intere course sono dedicate al ricambio del fluido motore.

Più frequenti nel settore dei trasporti.



Rispetto ai motori a 2T sono caratterizzati da più elevate emissioni di NOx, dato il minor tenore di gas residui dovuto al più efficiente processo di ricambio del fluido.

+ NOx
- CO
- HC

→ CONDIZIONI STECHIOMETRICHE

LEGISLAZIONE

Legislazione per limitare le emissioni di gas esauti dei veicoli: 1966. (napoli usa per HC e CO) → in Europa, Giappone, Australia inizialmente riguardava solo CO e HC, successivamente è stata estesa anche agli NO_x.

Esistono diversi metodi per studiare gli inquinanti:

- 7 Mode (CO e HC)
- FTP-72/75 (CO, HC e NO_x)

I limiti sono espressi in PPm o in massa emessa / distanza percorso

Stage	Date	CO	HC	HC+NO _x	NO _x	PM	PN
		g/km					#/km
Compression Ignition (Diesel)							
Euro 1	1992.07	2.72 (3.16)	-	0.97 (1.13)	-	0.14 (0.18)	-
Euro 2, IDI	1996.01	1.0	HC e NO _x	0.7	-	0.08	-
Euro 2, DI	1996.01*	1.0	conteggiati come unica categoria	0.9	-	0.10	-
Euro 3	2000.01	0.64	-	0.50	0.50	0.05	-
Euro 4	2005.01	0.50	-	0.30	0.25	0.025	-
Euro 5a	2009.09 ^b	0.50	-	0.23	0.18	0.005 ^c	-
Euro 5b	2011.09 ^d	0.50	-	0.23	0.16	0.005 ^c	6.0 × 10 ¹¹
Euro 6	2014.09	0.50	-	0.17	0.08	0.005 ^c	6.0 × 10 ¹¹
Positive Ignition (Gasoline)							
Euro 1†	1992.07	2.72 (3.16)	-	0.97 (1.13)	-	-	-
Euro 2	1996.01	2.2	-	0.5	-	-	-
Euro 3	2000.01	2.30	0.20	-	0.15	-	-
Euro 4	2005.01	1.0	0.10	-	0.08	-	-
Euro 5	2009.09 ^b	1.0	0.10 ^e	-	0.06	0.005 ^{c,f}	-
Euro 6	2014.09	1.0	0.10 ^e	-	0.06	0.005 ^{c,f}	6.0 × 10 ¹² *g

per i percorsi

conteggiati come unica categoria

limiti particolarizzati

da EURO6 servono sistemi catalitici per ridurre NO_x

ZEV: emissioni nulle → macchinari elettrica

L'EURO 6 diventa molto restrittivo per quanto riguarda le particolato.

Per HC e NO_x prima c'era un limite complessivo, dall'EURO 3, invece, sono stati separati ed i limiti di NO_x è stato drasticamente abbassato

PN: numero di particelle emesse per km (non la massa). Lo sviluppo dei motori ha infatti individuato che il problema non è la quantità ma la topologia delle particelle. Più particelle significa avere dimensioni minori e più di maggior pericolo.

Le auto a benzina hanno un limite per le particolato solo dagli ultimi anni (EURO 6), questo perché si pensava non ci fossero emissioni di particolato.

Cambiano i limiti nel tempo, non solo in quantità, ma anche le sostanze da considerare.

napoli USA si vuole suddividere la classe degli HC in sottoclassi a seconda della loro derivazione (os - non metallo)

Dall'EURO 3 si sono inseriti anche unità riguardanti l'ON BOARD DIAGNOSTIC: il sistema di diagnostica deve essere in grado di individuare tutti i possibili malfunzionamenti o guasti in grado di causare un aumento delle emissioni inquinanti.
 → controllo sistemi catalitici

Per i motori a benzina si deve tenere sotto controllo la possibile riduzione dell'efficienza del catalizzatore per l'abbattimento degli HC, il malfunzionamento della sonda lambda e dell'accensione. controllare che non ci siano state portenze irregolari (misfiring).

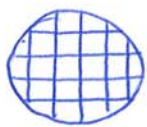
Nei motori diesel invece si controlla la possibile riduzione dell'efficienza del catalizzatore e della frangibile per il particolato, la quantità e la fase dell'iniezione del combustibile.

l'inserimento del ^{convertitore catalitico} catalizzatore all'interno del sistema di scarico del motore di un autoveicolo deve essere effettuato tenendo presente i seguenti vincoli:

- il catalizzatore non deve causare un aumento eccessivo delle perdite di carico → aumento dei consumi
- gli impombri del catalizzatore devono essere compatibili con l'installazione sottoscarica o all'interno del vano motore → volume & condotte > sotto le collettore di scarico
- il catalizzatore deve essere in grado di sopportare sollecitazioni meccaniche e termiche rilevanti.

MONOLITA A LETTO D'ARE:

densità di celle:
600-800 celle/police²



PRINCIPIO CATALITICO: metalli nobili, ossidi di metalli di transizione

SUPPORTO AD ALTA SUP. SPECIFICA: CARRIER
 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , zeoliti, TiO_2

SUPPORTO STRUTTURATO: ospitare le carrier
 cordierite, SiC , FeCrAlloy , tialite, mullite
 benzina Diesel

CATALIZZATORE

INCONVENIENTI della MARNITTE a LETTO IMPACCATO

- alte perdite di carico: porosità più bassa del 50% rispetto a sistemi strutturati, tortuosità più elevata
- abrasione interparticellare a seguito delle notevoli vibrazioni allo scarico → fenomeno a decorso catastrofico
 → perdita di materiale e incremento delle perdite di carico

MATERIALI CERAMICI PER SUPPORTI STRUTTURALI:

Proprietà ⁽¹⁾	Cordierite ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)	Carburo di silicio (SiC)	Tialite ($TiAl_2O_5$)	Mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	Allumina (Al_2O_3)
Densità (Mg/m^3)	2.5	3.2	3.5	3.15	3.9
Modulo di Young (GPa)	120	400	70	225	380
Resistenza a flessione (MPa)	110	360	50	180	250
Coefficiente di espansione termica ($^{\circ}C^{-1}$)	$0.5 \cdot 10^{-6}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$	$0.8 \cdot 10^{-6}$	$4.0 \cdot 10^{-6}$	$8.8 \cdot 10^{-6}$
Coduttività termica ($W m^{-1} K^{-1}$)	2.8	55	1.1	4.3	26
Temperatura di fusione ($^{\circ}C$)	1450	2400	1850	1828	2050

(1) Le sostanze sono considerate pure e a densità completa.

N.B.: Le proprietà variano con il processo di formazione e con la porosità.

La cordierite è la più usata perché leggera e a basso CTE. Ha CTE elevato e conducibilità termica elevata, quindi resiste bene agli shock termici.

Le leghe Fe-Cr presentano un'ottima resistenza allo shock termico per via dell'elevata conducibilità del metallo e alla buona resistenza meccanica, una buona compatibilità con le catalizzatori e con i gas di scarico (a $T < 1100^{\circ}C$ in ambiente ossidante).

Tuttavia il loro costo è elevato per le condizioni di sintesi (T elevata e atmosfera riducente). Sono anche più pesanti. Il metallo viene fuso e laminato a caldo, successivamente viene formato per deformazione meccanica a freddo e deposizione del catalizzatore. La struttura viene assemblata per mezzo di saldature TIG. I retti di celle sottilissime in lega ossidata forma di Al_2O_3 compatibile con le carrier.

In ambiente ossidante a $T > 1100^{\circ}C$ il materiale forma diversi ossidi dalle forme più disparate, deprecandosi.

La fatica termomeccanica invece porta ad una variazione della configurazione delle celle (movimentazione).

Se il trattamento termico per creare ossidi superficiali è condotto troppo a lungo si può avere anche formazione di ossidi di ferro e di cromo indesiderati.

★ AIR-GT: Nel caso di non accelerazione del veicolo, non viene iniettato carburante nelle camere del motore. In questo modo, si ha il passaggio di sola aria che raffredda il convertitore catalitico posto a valle del motore.