

Industrial relevance, in summary

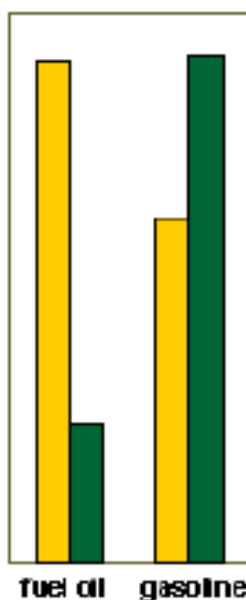
- All the main processes of the chemical & petrolchemical industry are catalytic processes (85-90% of the product of chemical industry are made by catalytic process).
- The molecules in the most common materials of our daily life have generally encountered more than one catalyst during their production cycle:
e.g.: plastics, fuels (90 % of oil molecules see a catalyst in their life), etc.
 - **PVC:**
 - production of vinyl chloride monomer (Cu/K/Al₂O₃ in ethylene oxychlorination)
 - polymerization
 - phthalates: (V₂O₅/TiO₂ in o-xylene oxidation to phthalic anhydride)
 - **gasoline:**
 - cracking, reforming, isomerization (acid catalysts)
 - hydrotreating (hydrogenation/ hydrodesulphurization catalysts)

Produzioni petrolifere: esempio Fluid Catalytic Cracking

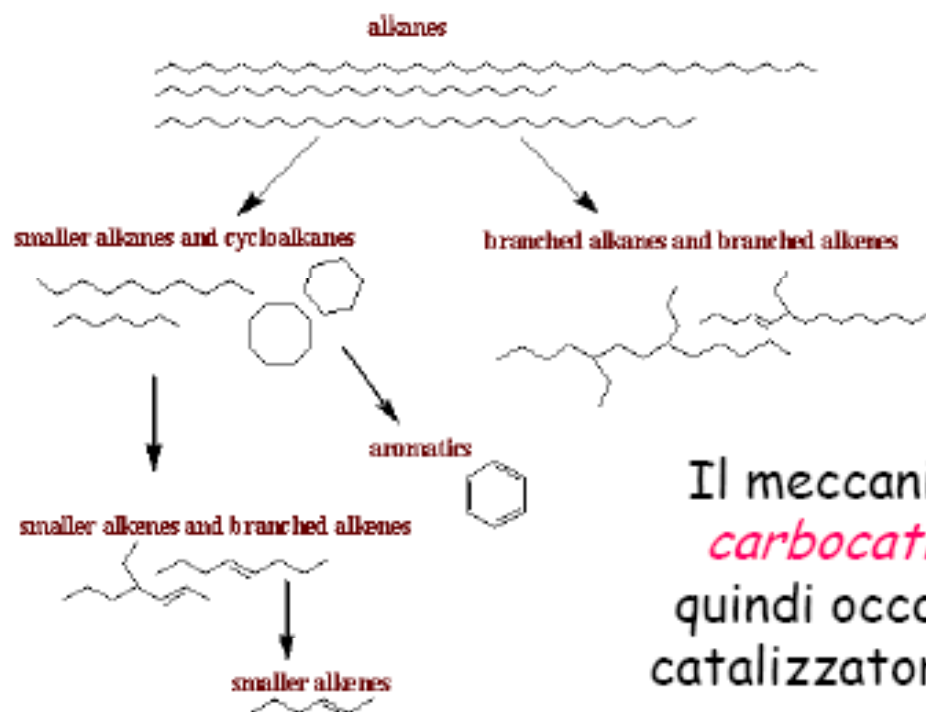
Non tutte le frazioni petrolifere
sono utilizzabili come benzine



■ supply ■ demand



Occorre quindi trasformare le frazioni non
direttamente utilizzabili in frazioni utilizzabili



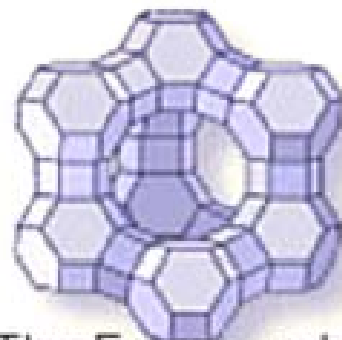
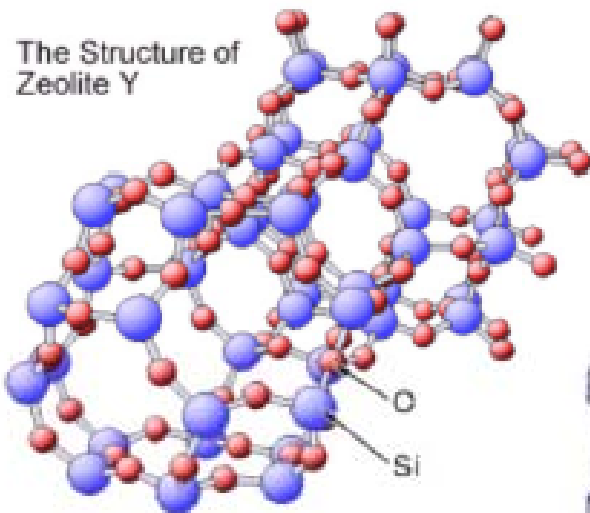
Il meccanismo è
carbocationico
quindi occorre un
catalizzatore acido

Attualmente si utilizzano zeoliti

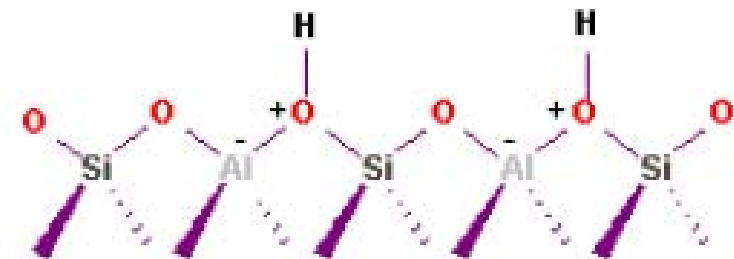
Sono costituite principalmente da Si e Al

Presentano cavità molto regolari

Prima dell'uso vengono convertite, per scambio ionico, nella forma acida



The Framework of zeolite Y



Bronsted acid form of zeolite

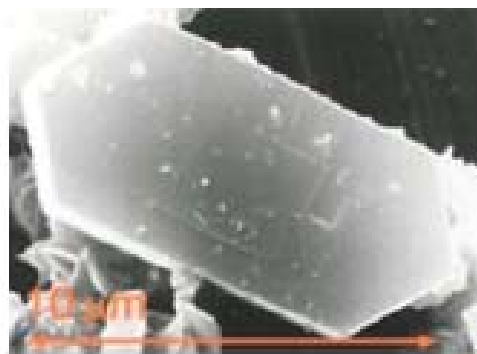
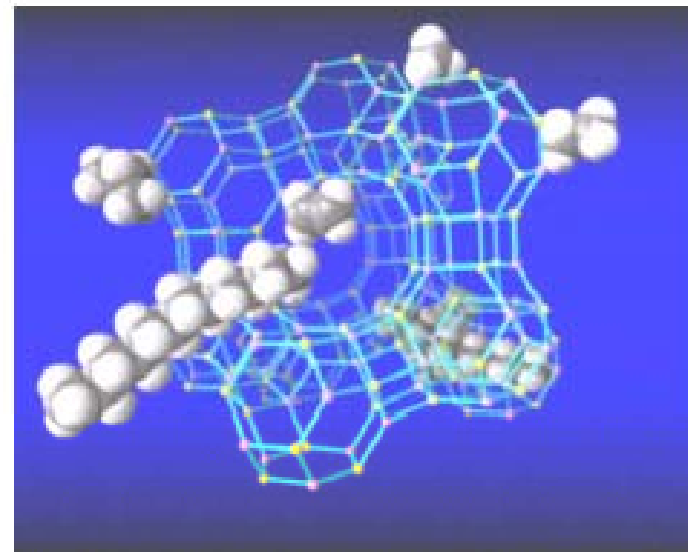


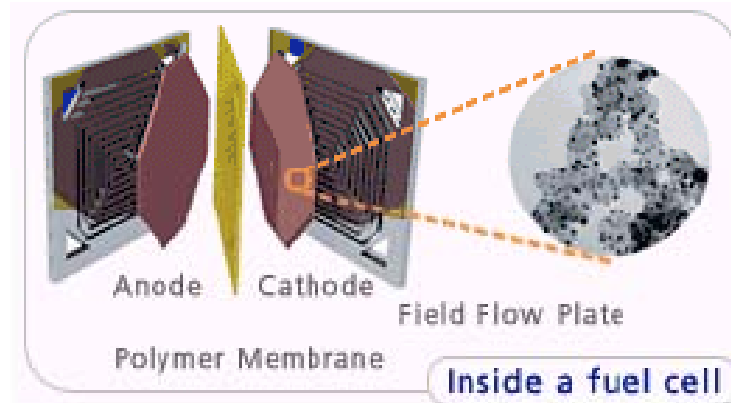
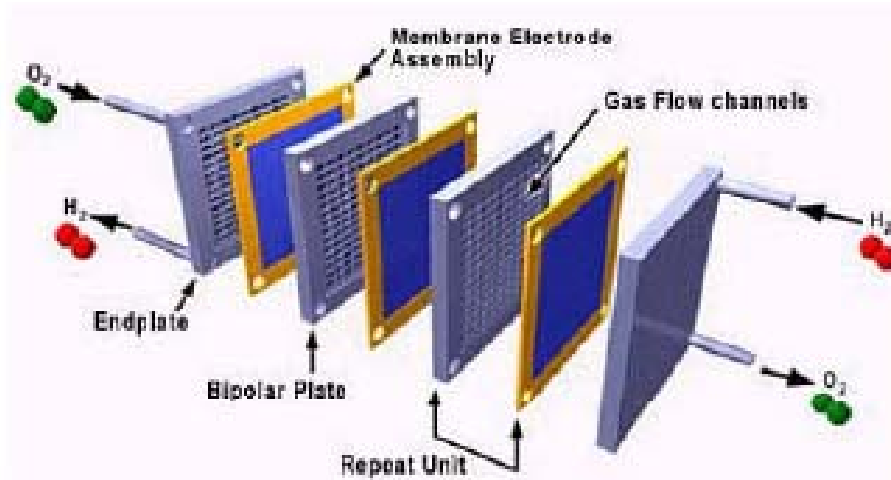
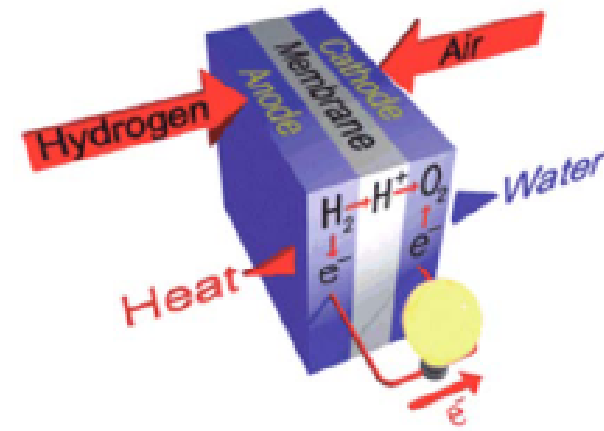
Immagine TEM di un cristallita



Produzione di energia: esempio fuel cell

Sono utilizzate per produrre energia attraverso una reazione chimica a partire da gas.

Ciò è possibile se si utilizza un catalizzatore: Pt di dimensioni nanometriche



Industrial relevance of catalysis

Inorganic chemicals:

Synthesis of NH_3 on an iron catalyst

Synthesis of SO_3 by oxidation of SO_2 on a platinum or V_2O_5 catalyst

Synthesis of NO through oxidation of NH_3 on a platinum/rhodium catalyst

Manufacture of synthesis gas and hydrogen:

Steam-reforming of hydrocarbons over nickel catalysts

Water-gas shift reaction ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$) over catalysts of iron oxide or mixed oxides of Zn, Cu and Cr

The enormous group of reactions for refining crude petroleum and manufacturing basic chemicals:

Catalytic cracking to produce gas oils, gasoline, aromatic hydrocarbons, olefins, etc.

Catalytic reforming to make gasoline and aromatics

Catalytic isomerization to produce light gasoline and isoparaffins

Catalytic hydrocracking to produce gasoline, fuel oil and gas oils

Catalytic hydrodealkylation of alkyl aromatics to make benzene and naphthalene

Hydrodesulfurization, hydrotreating

Selective hydrogenation of pyrolysis gasoline

Alkylation of benzene with propylene to make cumene and gasoline

Oligomerization and polymerization to produce gasoline, detergent olefins and plasticizers

Fischer-Tropsch reactions of $\text{CO} + \text{H}_2$ on cobalt or nickel catalysts to produce hydrocarbons, and isosynthesis on a catalyst promoted with ThO_2 or ZnO

Industrial relevance of catalysis

Petrochemicals:

- Hydrogenations:*
 - Benzene to cyclohexane
 - Nitriles or dinitriles to amines or diamines (e.g., nylon)
 - Phenol to cyclohexanol (adipic acid and nylon)
 - Nitrobenzene to aniline
 - Unsaturated fatty acids to stabilized fatty acids
 - Miscellaneous selective hydrogenations
- Dehydrogenations:*
 - Paraffins to olefins to diolefins (e.g., butane to butene to butadiene)
 - Alcohols to ketones (e.g., isopropyl alcohol to acetone)
- Hydrations:*
 - Ethylene to ethyl alcohol
- Controlled oxidations:*
 - Ethylene to ethylene oxide over a silver catalyst
 - Methanol to formaldehyde over a catalyst of silver or iron molybdenate
 - Ethanol to ethyl aldehyde
 - Benzene to maleic anhydride over a catalyst of V_2O_5 , MoO_3
 - Naphthalene or *o*-xylene to phthalic anhydride on V_2O_5
 - Butane to maleic anhydride
 - Propylene to acrolein
- Oxychlorinations and chlorinations:*
 - Ethylene + HCl + O_2 to give dichloroethane
- Methanol:*
 - Synthesis gas to methanol on ZnO, Cr_2O_3 , CuO

Polymerizations:

Ethylene to polyethylene on catalysts of supported Cr_2O_3

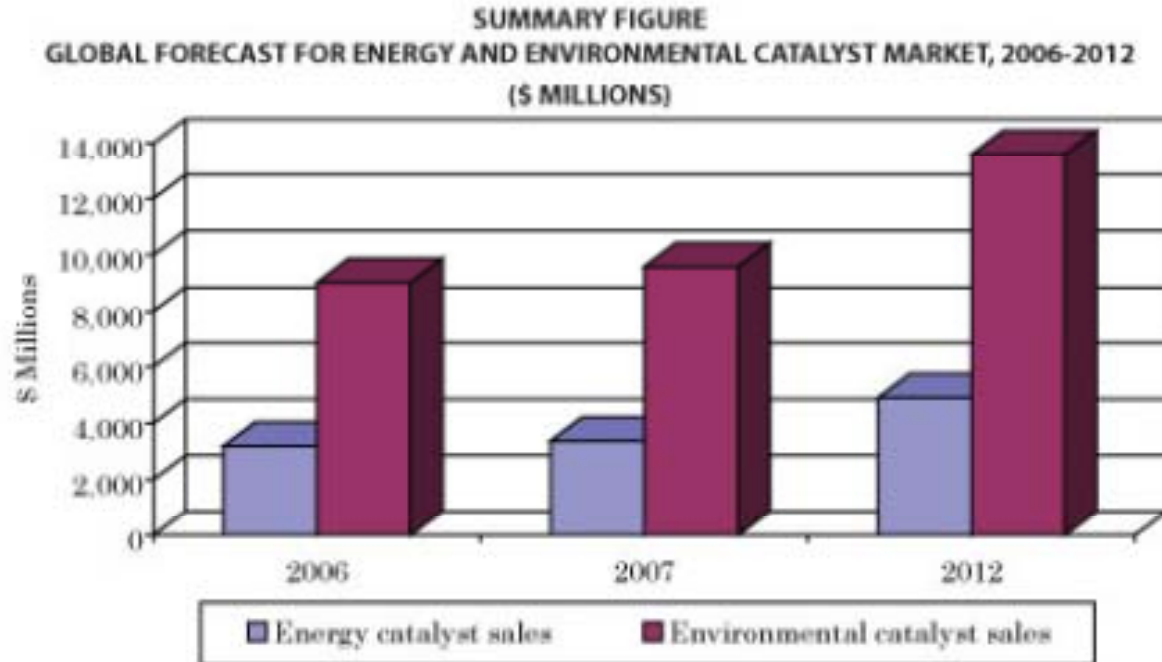
Energy production:

Catalysis can be exploited in fuel cells

Pollution control:

Catalytic exhaust treatment
Reduction or oxidation of SO_2 and H_2S
Cleaning industrial gases with miscellaneous catalysts

Catalysis market



- The global market for energy and environmental catalysts is projected to grow to \$18.5 billion in 2012.
- In 2006 the refinery industry accounted for almost 90% of the energy catalyst market, but refinery catalysts are projected to lose market share in favour of other energy applications, particularly synfuels and biofuels.

Catalysis market

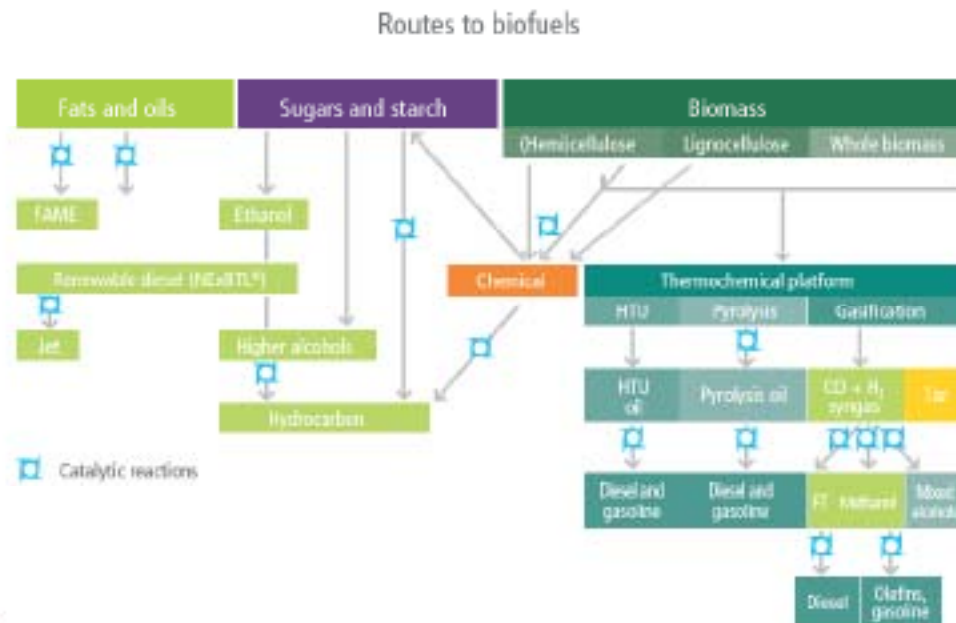


Figure 1. **Routes to biofuels:** The conversion of fats, oils, sugars and starches is well established and has provided the first generation of biofuels. We need, however, to get into a position to process agricultural waste products, loosely described as biomass, which have tougher cellulosic and lignocellulosic structures. Heterogeneous catalysis has an important role to play, not only in opening up the second generation of biofuels but also in improving the first-generation routes.

- Mobile source air pollution remediation applications, particularly vehicle catalytic converters, accounted for almost 50% of the environmental catalyst market in 2006, followed by stationary source air pollution applications (e.g., power plant emissions controls) with 31% of the market.
- The market of the catalysts for chemistry was near 3.000 million \$ (2000)

Historical summary of the development of industrial catalytic processes

Year	Process	Catalyst	Year	Process	Catalyst
1750	H ₂ SO ₄ lead chamber process	NO/NO ₂	1960	Butene oxidation to maleic anhydride	V, P oxides
1870	SO ₂ oxidation	Pt		ACN (ammonoxidation of propylene - (Sohio)	Bi, Mo oxides
1880	Deacon process (Cl ₂ from HCl)	ZnCl ₂ / CuCl ₂		Propylene oxidation to acrolein/acrylic acid	Bi, Mo oxides
1885	Claus process (H ₂ S and SO ₂ to S)	Bauxite		Xylene hydroisomerization	Pt
1900	Fat hydrogenation	Ni		Propylene metathesis	W, Mo, Re
	Methane from syngas	Ni		Adiponitrile (butadiene hydrocyanation)	Ni
1910	Coal liquefaction	Fe		Improved reforming catalysts	Pt, Re / Al ₂ O ₃
	Upgrading coal liquids	WS ₂		Improved cracking catalysts	Zeolites
	Ammonia synthesis (Haber-Bosch)	Fe / K		Acetic acid from MeOH (carbonylation)	Co
	NH ₃ oxidation to nitric acid	Pt		Vinyl chloride via ethylene oxychlorination	Cu chloride
1920	Methanol synthesis (high pressure)	Zn, Cr oxide		Ethylene oxidation to vinyl acetate	Pd / Cu
	Fischer-Tropsch synthesis	Promoted Fe, Co		o-Xylene oxidation to phthalic anhydride	V, Ti oxides
	SO ₂ oxidation	V ₂ O ₅		Propylene oxidation to propylene oxide	Mo
	Acetaldehyde from acetylene	Hg ²⁺ / H ₂ SO ₄		Hydrocracking	Ni-W/Al ₂ O ₃
1930	Catalytic cracking (fixed bed, Houdry)	Clays		HT water-gas shift process	Fe ₃ O ₄ /Cr ₂ O ₃ / MgO
	Ethylene epoxidation	Ag		LT water-gas shift process	CuO / ZnO / Al ₂ O ₃
	Polyvinyl chloride	Peroxide	1970	Methanol synthesis (low pressure, ICI)	Cu-Zn-Al oxide
	Polyethylene (low density, ICI)	Peroxide		Acetic acid (MeOH carbonylation, low pressure process, Monsanto)	Rh
	Oxidation of benzene to maleic anhydride	V		Improved process for xylene isomerization	Zeolite
	Alkylation	HF / H ₂ SO ₄		α-Alkenes via ethylene oligomerization/ isomerization / metathesis (SHOP)	Ni, Mo
1940	Hydroformylation, alkene to aldehyde	Co		Improved hydroformylation	Rh
	Catalytic reforming (gasoline)	Pt		Auto exhaust gas catalysts	Pt / Rh
	Cyclohexane oxidation (nylon 66)	Co		L-DOPA (Monsanto)	Rh
	Benzene hydrogenation to cyclohexane	Ni, Pt		Cyclooctenamer (metathesis)	W
	Synthetic rubber, SBR	Li, peroxide		Hydroisomerization	Pt/zeolite
	BNR	Peroxide		Selective reduction of NO (with NH ₃)	V ₂ O ₅ / TiO ₂
	Butylrubber	Al		Zeolite	Zeolite
1950	Polyethylene (high density), Ziegler-Natta	Ti		Pd	Pd
	Philips	Cr		Rh	Rh
	Polypropylene, Ziegler-Natta	Ti	1960	Mo oxides	Mo oxides
	Polybutadiene, Ziegler-Natta	Ti		Improved coal liquefaction	Co, Mo sulphides
	Hydrodesulfiding (HDS)	Co, Mo sulphides		Diesel fuel from syngas	Co
	Naphthalene oxidation to phthalic anhydride	V, Mo oxides	1990	Polyketone (from CO and ethylene)	Pd
	Ethylene oxidation to acetaldehyde	Pd, Cu			
	p-Xylene oxidation to terephthalic acid	Co, Mn			
	Ethylene oligomerization	Co			
	Hydrotreating of naphtha	Co-Mo / Al ₂ O ₃			

The data refer to activities of a pilot plant scale at least

Development of new catalysts

motivazioni di mercato (ricerca market-oriented)

- **processo di cracking catalitico**
(necessità di disporre di benzine aventi maggiore numero di ottano);
- **processo di sintesi dell'ammoniaca**
(embargo applicato alla Germania sui nitrati del Cile, Processo Haber e Bosch);
- **processo di reforming catalitico e di alchilazione**
(ottenere un combustibile potente da fornire ai piloti della RAF nella battaglia di Inghilterra);
- **processo Fisher-Tropsch**
(ottenere combustibile liquido da carbone per evitare la dipendenza della Germania dall'importazione del petrolio).

motivazioni ambientali (ecocompatibilità)

- **processi di catalisi ambientale**
(marmite catalitiche, processi di denitrificazione, combustione catalitica);
- **riformulazione benzine e combustibili**
- **processi più puliti**

Development of new catalysts

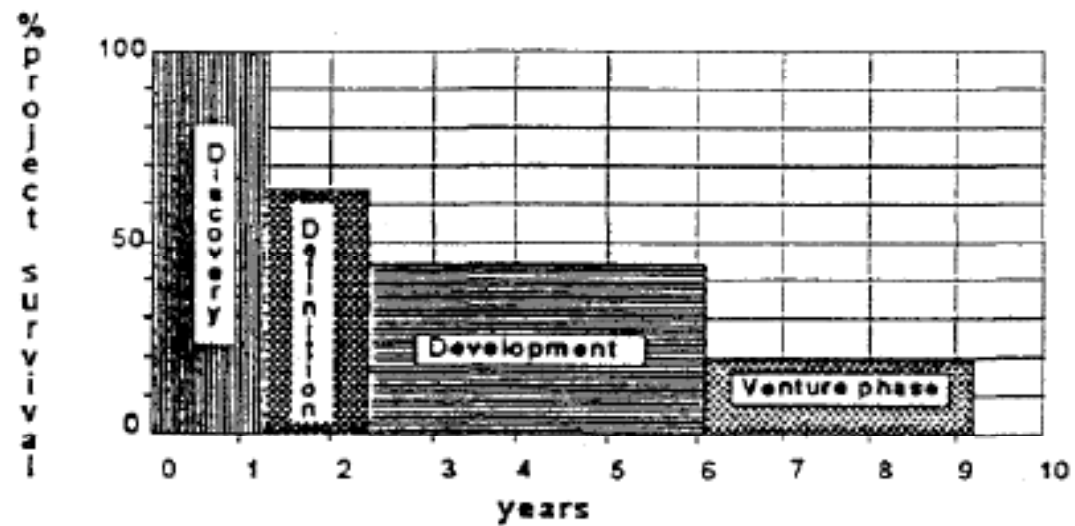
impostazione material-oriented

- esplorazione sistematica di alcuni materiali per determinate classi di reazioni in modo da provvedere alla copertura brevettuale del loro uso come catalizzatori:
 - materiali zeolitici per reazioni di tipo shape selective;
 - titanio silicalite per reazioni di ossidazione con H_2O_2 ;
 - fibre polimeriche con gruppi solfonici (Nafion) per reazioni di catalisi acida.

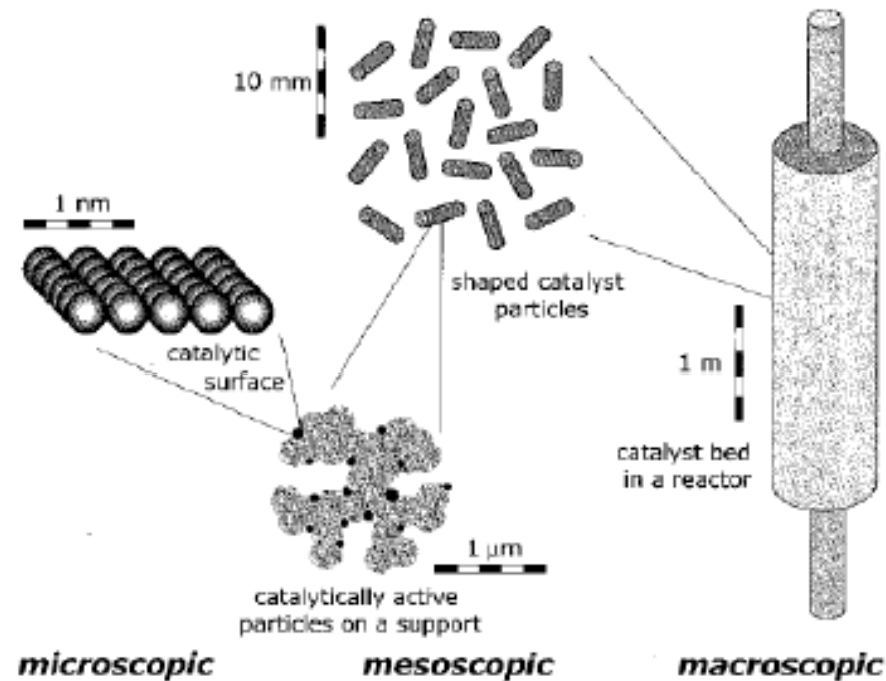
Steps in the development of new catalysts

- ricerca di mercato
 - ricerca esplorativa e di definizione (laboratorio)
 - studio dei vincoli termodinamici della reazione
 - individuazione, preparazione, screening e caratterizzazione dei potenziali catalizzatori
 - studio esplorativo di processo (effetto variabili operative e di progetto del catalizzatore)
 - valutazione del livello di novità e di miglioramento rispetto ai processi noti
 - valutazione economica preliminare
 - ricerca intensiva e di sviluppo.
 - raccolta di tutte le informazioni teoriche e sperimentali relative a catalizzatore, reazione, reattore e processo
 - ottimizzazione del catalizzatore in termini di formulazione, prestazioni e condizioni operative
 - definizione dello schema di flusso con bilanci materiali e termici
 - definizione dei costi di investimento, dei vincoli di sicurezza e di impatto ambientale (trattamenti dei reflui e delle emissioni).
 - Scale-up del processo (laboratorio, pilota, full-scale)
-

Development of new catalysts

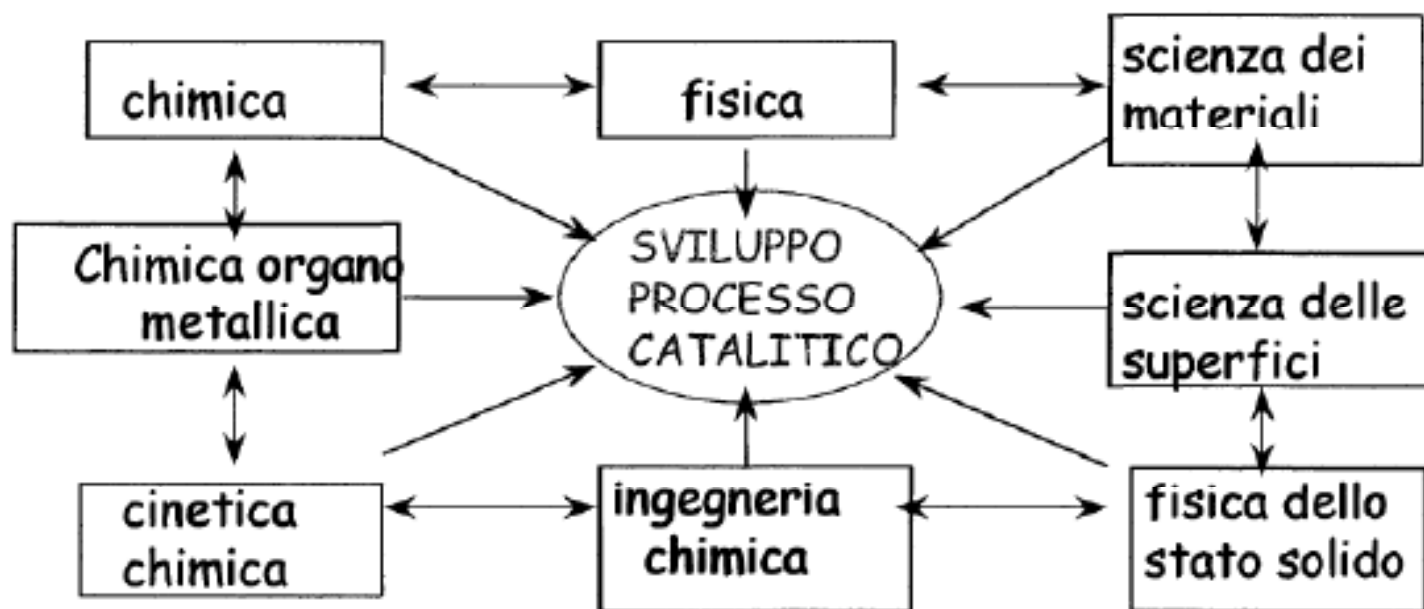


Catalysis as a multidisciplinary science



Different scale lengths in catalysis

Catalysis as a multidisciplinary science

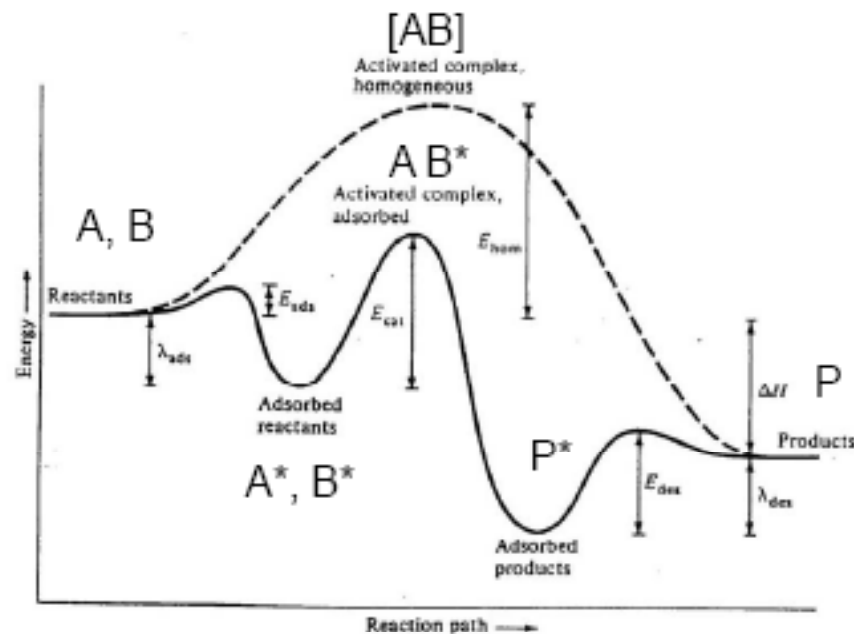
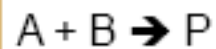


Perspectives of industrial catalysis

- catalisi ambientale: prevenzione primaria (alla fonte) e secondaria (purificazione degli effluenti);
 - utilizzazione di materie prime alternative disponibili e più economiche (metano, LPG) per la sintesi di chemicals a più alto valore aggiunto;
 - utilizzazione di materie prime meno nobili (alimentazioni più pesanti, con maggiore tenore di zolfo e di metalli);
 - settore energetico in combinazione con nuove esigenze ambientali (combustione catalitica, fuels con meno benzene e più ramificati, ossigenati come additivi per benzine, combustibili con minore tenore di zolfo, ecc.).
-

Fundamentals of catalysis

- The catalyst offers an alternative, energetically favorable mechanism to the non-catalytic reaction
- It is a substance that enhances the rate of approach to chemical equilibrium
- remains unaltered at the end of the catalytic cycle



The catalyst: activity

“A catalyst breaks bonds, and lets other bonds form”
Catalysts accelerate reactions by orders of magnitude

Example:



without catalyst:

rds = O_2 dissociation, $E_{\text{act}} = 500 \text{ kJ/mol}$, $T = 700^\circ\text{C}$

with Pt/Pd catalysts:

rds = $\text{CO} + \text{O}^*$, $E_{\text{act}} = 50\text{-}100 \text{ kJ/mol}$, $T = 100^\circ\text{C}$

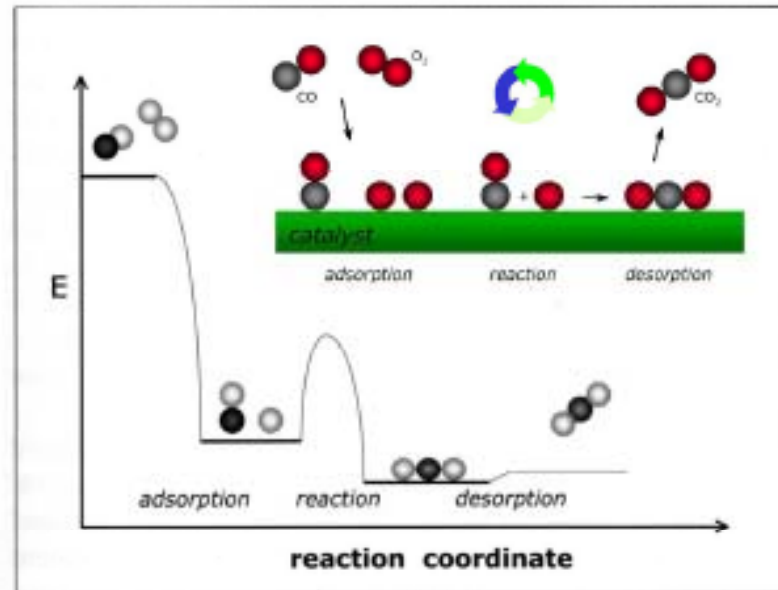


Figure 1.5. Reaction cycle and potential energy diagram for the catalytic oxidation of CO by O_2 .

Role of the catalyst in a chemical reaction

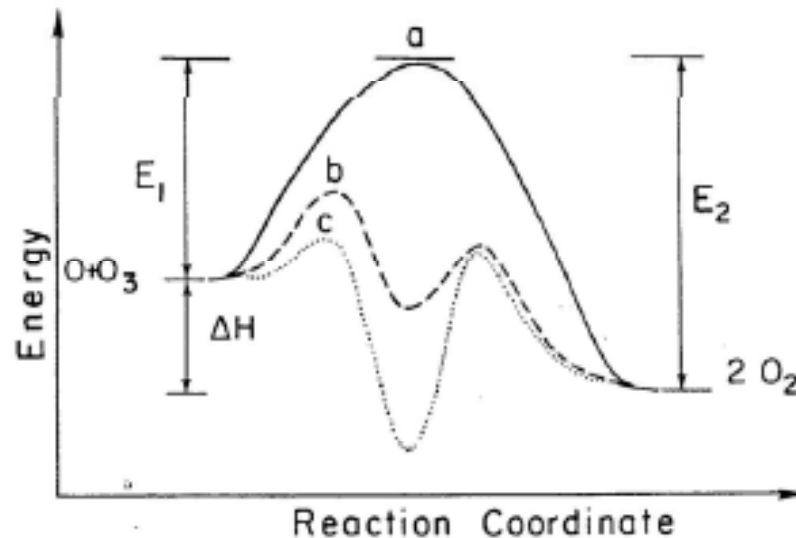


Fig. 1.6 Potential energy versus reaction coordinate
 a: uncatalyzed reaction
 b: case of a good catalyst
 c: case of a bad catalyst
 ΔH : enthalpy of reaction equal to $E_2 - E_1$

The catalyst changes neither the energetics of the initial and final states nor the equilibrium, but affects only the **rate** of approach to the final product state.

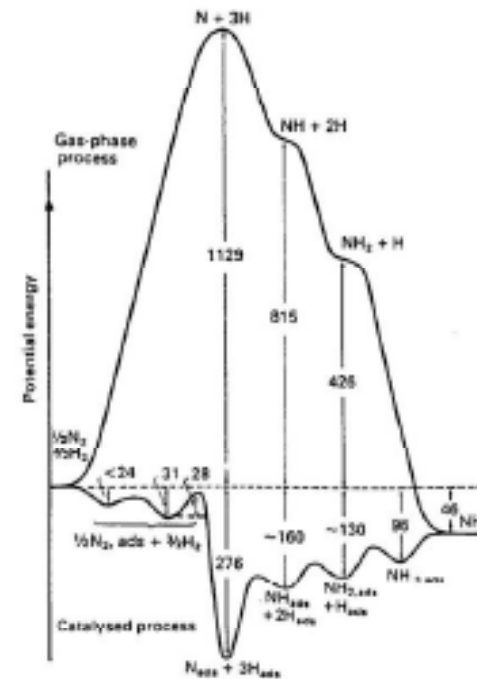


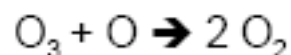
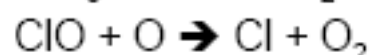
Figure 1.3. Energy profiles for the series of reaction steps to make ammonia from nitrogen and hydrogen by both homogeneous gas-phase and iron-catalysed reactions. The role of the catalyst in decreasing the energy barrier to reaction can be seen (numerical values are kJ mol^{-1}).

Practical advantages:

- Favorable T, P
- Smaller vessel
- Higher productivity

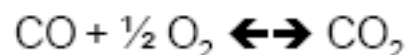
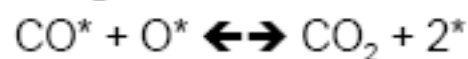
Catalysts can be atoms, molecules, enzymes and surfaces

- **Homogeneous Catalysis:** catalysts and reactants in the same phase (e.g.: liquid phase, or gas phase)



Cl atoms act as homog. catalysts accelerating the ozone decompos.

- **Heterogeneous Catalysis:** catalysts and reactants in different phases (e.g.: solid catalyst, gaseous reactants)



* = active site at a metal surface
(metal = Pt, Pd, Rh)

Homogeneous vs. Heterogeneous Catalysis

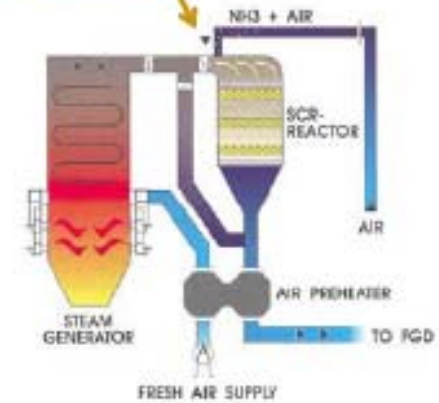
Catalisi omogenea		Catalisi eterogenea	
VANTAGGI	SVANTAGGI	VANTAGGI	SVANTAGGI
<ul style="list-style-type: none">• Fenomeni di trasporto veloci	<ul style="list-style-type: none">• difficoltà di separazione catalizzatore-prodotti (contaminazione del prodotto)	<ul style="list-style-type: none">• facilità di separazione catalizzatore-prodotti	<ul style="list-style-type: none">• solo la superficie è accessibile
<ul style="list-style-type: none">• Catalizzatore uniformemente accessibile	<ul style="list-style-type: none">• corrosività (nel caso di utilizzo di catalizzatori acidi)	<ul style="list-style-type: none">• non corrosiva	<ul style="list-style-type: none">• la superficie è avvelenabile
<ul style="list-style-type: none">• alta selettività (ad esempio nelle sintesi di composti otticamente attivi)	<ul style="list-style-type: none">• limitata alle basse temperature	<ul style="list-style-type: none">• si può operare ad alte temperature	<ul style="list-style-type: none">• mancanza di selettività
<ul style="list-style-type: none">• facile controllo della temperatura per reazioni molto esotermiche	<ul style="list-style-type: none">• elevati costi di separazione e purificazione		<ul style="list-style-type: none">• problemi di smaltimento del calore• possibili limitazioni diffusive• necessità di disporre di catalizzatori ad alta resistenza meccanica

Heterogeneous catalysts

Monoliths

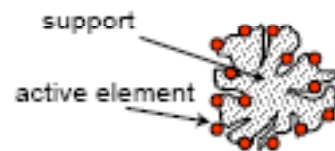


Pellets

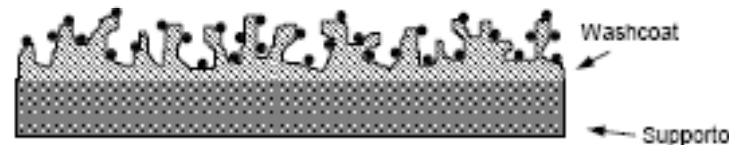


Components of heterogeneous catalysts

■ Supported Catalysts (pellets)



■ Bulk Catalysts (pellets)



✓ **Active Species**

✓ **Physical Promoters**

✓ **Chemical Promoters**

✓ **Support** (for supported catalysts):

- reduces the amount of costly active species;
- provides adequate surface area and pore size distribution;
- increases mechanical resistance ;
- makes multifunctional catalysts due to its own properties;
- enhances heat transfer properties (e.g. metallic monoliths or SiC supports)
- stabilizes supported species (e.g. metals)

✓ **Washcoat**

- permits deposition of active elements on unsuitable supports

■ Washcoated catalysts

Catalyst Supports

- **Function**
 - carrier for the components
 - Strong Metal-support interaction
 - access to active sites
 - **Important properties**
 - stability at reaction conditions
 - stability at regeneration conditions
 - texture (surface area, pore structure)
 - active phase support interaction
 - inert/reactive
 - heat capacity
 - thermal conductivity
 - shape, size
 - mechanical strength
 - cost
-

Table 2.1 Components of a typical heterogeneous catalyst: material types and examples

Component	Material types	Examples
Active phase	metals metal oxides metal sulfides	noble metals (Pt, Pd); base metals (Ni, Fe ^a) transition metal oxides (MoO ₃ , CuO) transition metal sulfides (MoS ₂ , Ni ₃ S ₂)
Promoter		
Textural	metal oxides	transition metal and Group IIIA (Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, BaO, TiO ₂ , ZrO ₂)
Chemical	metal oxides	alkali or alkaline earth (K ₂ O, PbO)
Carrier (or support ^b)	stable, high surface area metal oxides, carbons	Group IIIA, alkaline earth and transition metal oxides (Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO) zeolites and activated carbon

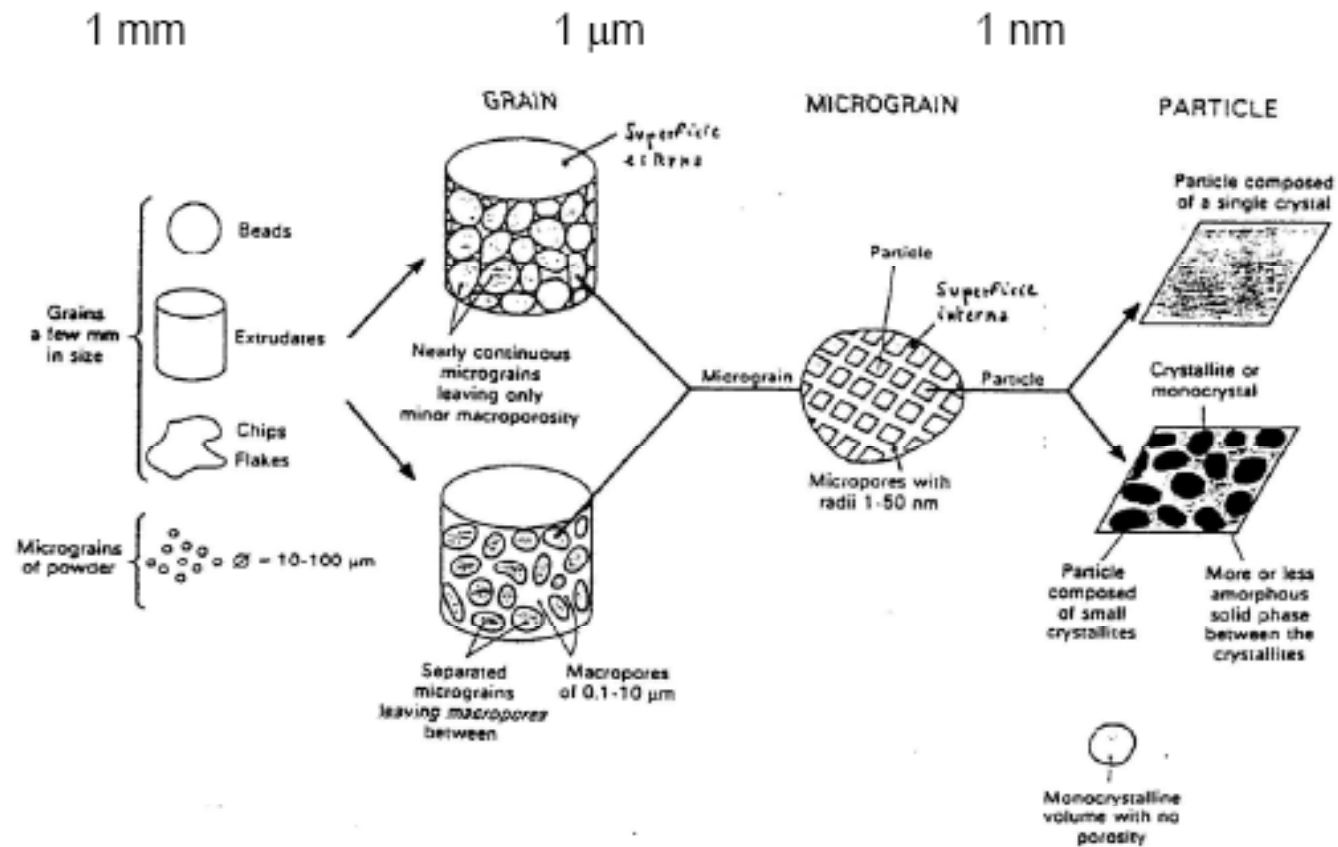
^a The term base metal derives from the jewelry industry where Fe and Ni serve as the base metal for coating with noble metals such as Au, Pt, and Rh.

^b Refers to a high surface area carrier or matrix which is an integral part of the catalyst; this carrier is distinct from low surface area metal or ceramic monolithic supports or substrates upon which catalysts are sometimes coated (see Section 2.4.2 dealing with catalyst forming).

Table 2.2 Active catalytic phases and reactions they typically catalyze

Active phase	Elements/compounds	Reactions catalyzed
Metals	Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au	hydrogenation, steam reforming, hydrocarbon reforming, dehydrogenation, synthesis (ammonia, Fischer-Tropsch), oxidations
Oxides	oxides of V, Mn, Fe, Cu, Mo, W, rare earth, Al, Si, Sn, Pb, Bi	complete and partial oxidation of hydrocarbons and CO, acid-catalyzed reactions (e.g. cracking, isomerization, alkylation), methanol synthesis
Sulfides	sulfides of Co, Mo, W, Ni	hydrotreating (hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, hydrodeoxygenation), hydrogenation
Carbides	carbides of Fe, Mo, W	hydrogenation, Fischer-Tropsch synthesis

Length scales of a heterogeneous catalyst: pellets



Multiple length scales

Structured catalysts

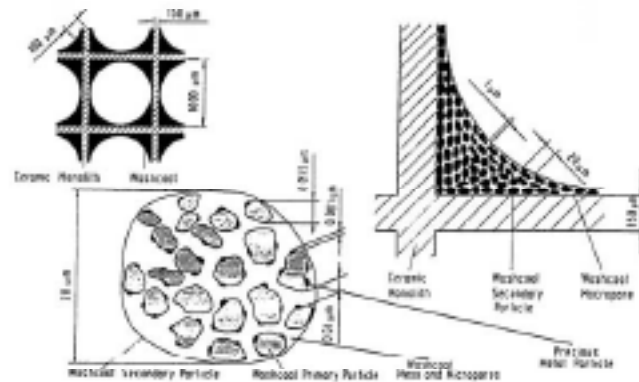


Figure 21. Dimensional relationships of a washcoat on a ceramic monolith.

Supporto: termicamente e meccanicamente stabile (metallico o ceramico)

Washcoat: materiale poroso ad alta area superficiale

Elemento attivo: specie chimica che catalizza la reazione

VANTAGGI

- alta resistenza alle sollecitazioni meccaniche
- elevata area geometrica superficiale
- basse perdite di carico anche per portate elevate

Catalizzatori strutturati: supporto



Fornisce caratteristiche geometriche, fisiche e meccaniche.

Proprietà:

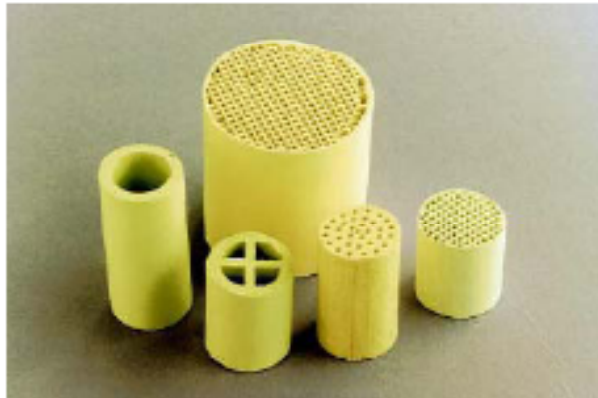
- "Formato" in forme predefinite.
- Resistente a T di reazione
- Resistente a shocks termici
- Basso coefficiente di espansione termica
- Inerzia Chimica

Ceramici: Cordierite ($2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$), Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), Allumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), Titania (TiO_2), Carburo di Silicio (SiC).

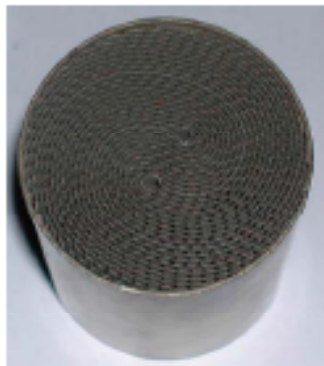
Metallici: Fecralloy (Fe, Cr 18% Al 5% Y 0.5%), Stainless Steel (AISI 304), Al e Cu per specifiche applicazioni

Honeycomb

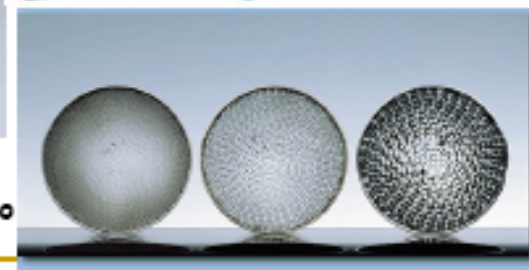
Strutture unitaria ceramiche o metalliche, con canali paralleli uniformi a forma quadrata, triangolare, esagonale, o tonda



Elevata resistenza a shocks termici
High Resistenza meccanica
Elevato punto di fusione ($T > 1300^{\circ}\text{C}$)
Buona affinità con washcoat catalitico



Monolita in foglio metallico di FeCrAl o FeCrAlNi.



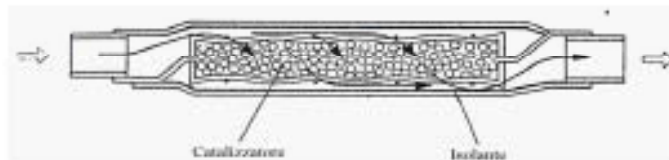
Pareti molto sottili (-25% rispetto al ceramico) quindi possibilità di un numero di celle maggiore
Elevata conducibilità termica (15-20 > ceramico)
Minore affinità con washcoat catalitico
Corrosione ad alta T
Costi

Monoliti

Strutturati

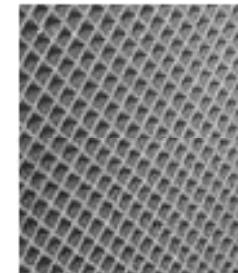
Pellets

- **Pro:**
 - garantiscono ottimi scambi di massa e di calore;
 - avvelenamento graduale;
 - alta resistenza meccanica.
- **Contro:**
 - sottoposti a stress meccanico;
 - elevate perdite di carico;
 - quantitativo notevole di materiale.



Honeycombs

- **Pro:**
 - perdite di carico ridotte;
 - apporto di peso esiguo;
 - flusso controllato dei gas.
- **Contro:**
 - bassa resistenza meccanica;
 - avvelenamento solo all'imbocco.



Monoliti

Strutturati



Marmitta catalitica

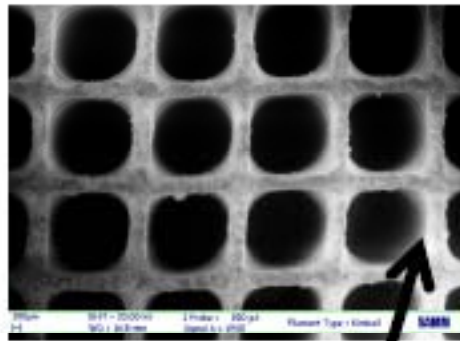


Monolita di cordierite standard

Monolita metallico di nuova concezione



Length scales of a heterogeneous catalyst: monoliths



Washcoat

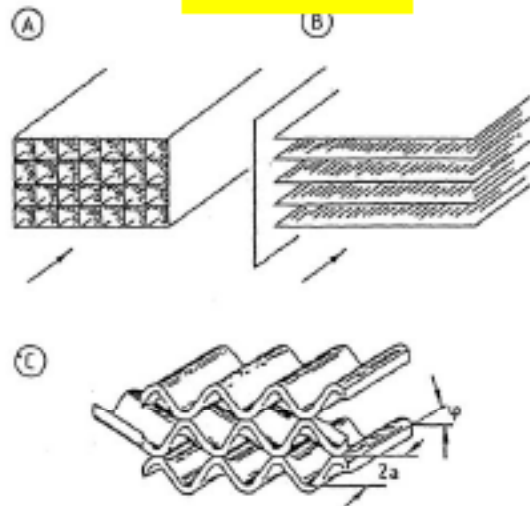


Figure 3. Usual shapes of monolith catalysts. A) Square-channel monolith; B) Parallel-plate monolith; C) Corrugated-plate packing.

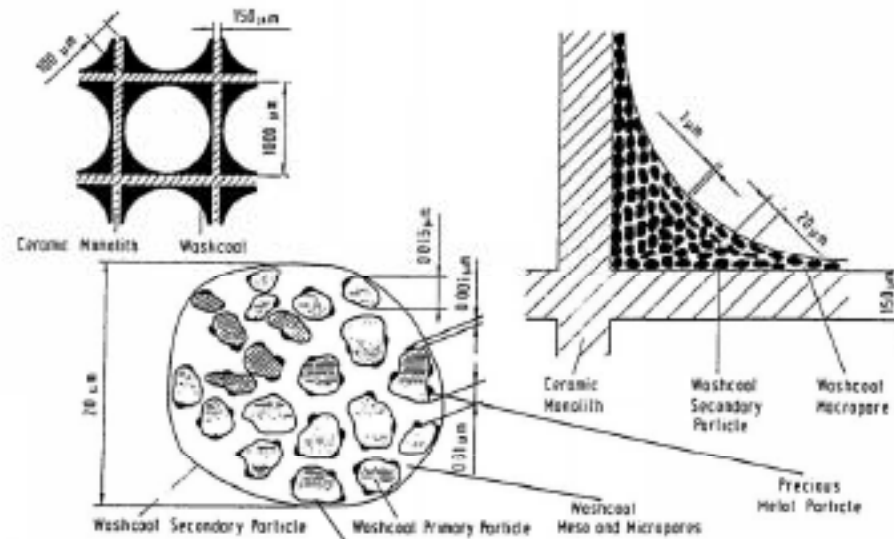
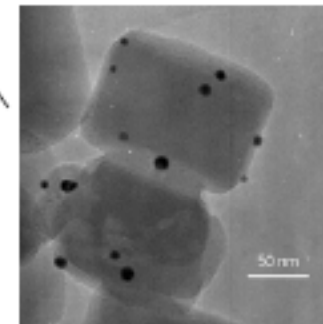


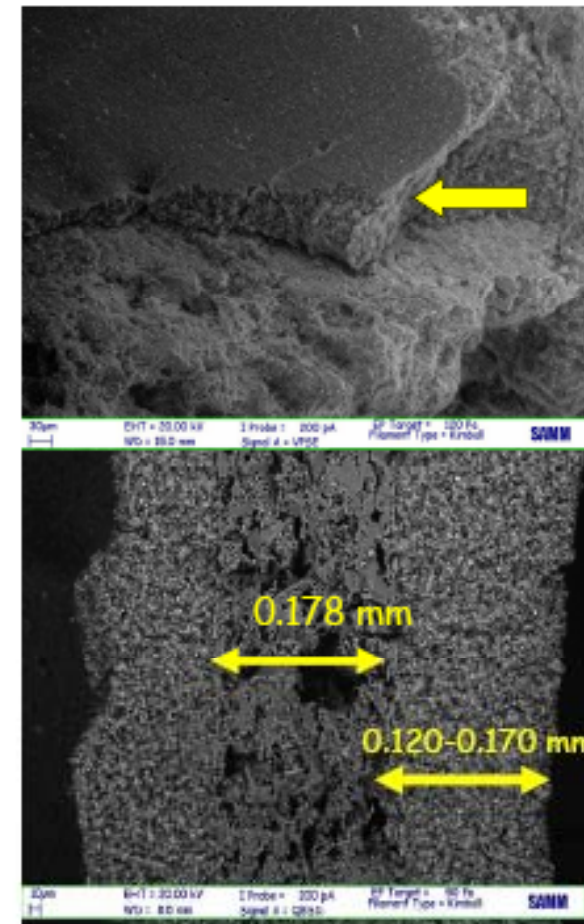
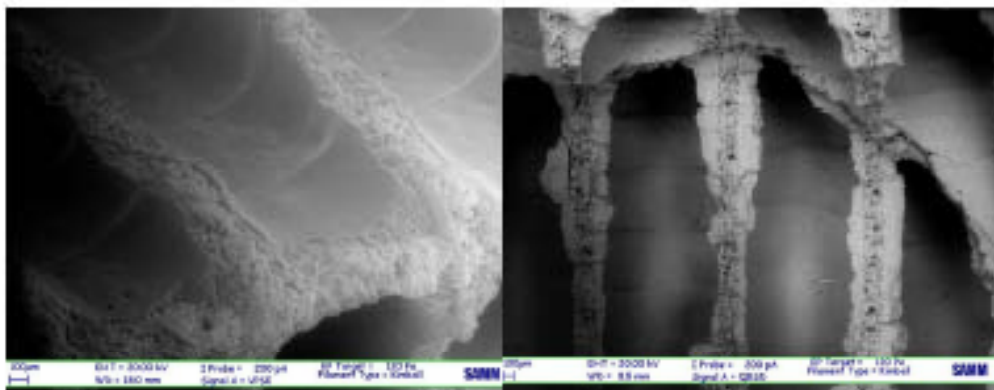
Figure 37. Dimensional relationships of a washcoat on a ceramic monolith.



Washcoat strato **poroso** ceramico (5%- 20% w/w),
materiale inorganico a struttura porosa complessa

Proprietà

- Adesione al substrato
- Uniformità di spessore
- Area superficiale specifica e porosità adeguate
- Affinità con fase attiva
- Stabilità termica e chimica durante condizioni di reazioni



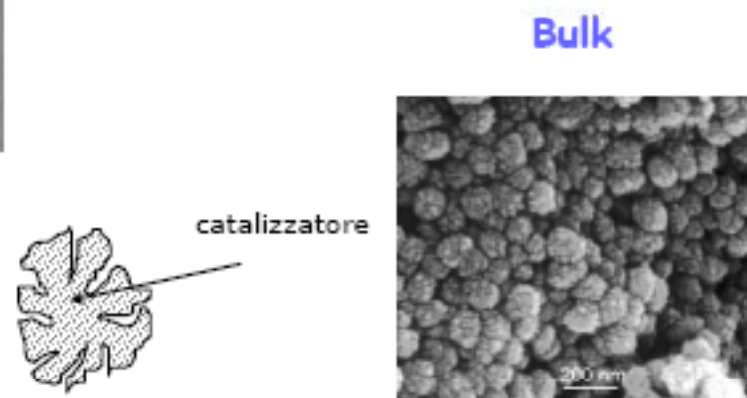
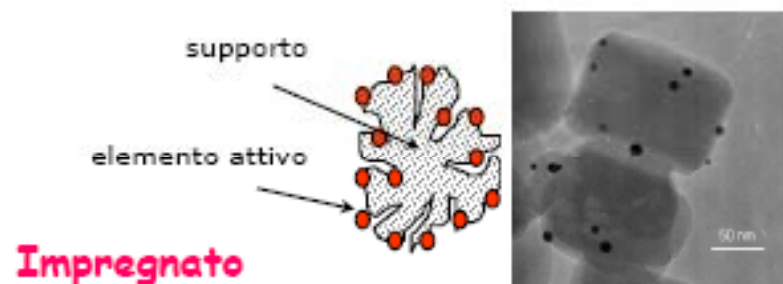
Elementi Attivi

Strutturati

Il washcoat contiene l'elemento/gli elementi attivi

Proprietà degli elementi attivi :

- Attività
- Stabilità termica
- Bassa tensione di vapore
- Elevata resistenza all'avvelenamento



Characteristics of industrial heterogeneous catalysts

- **Activity** (Conversion, Productivity or *Space Time Yield*, mol / h / kg_{cat})
 - **Selectivity**
 - **Yield**
 - **Stability** (coke formation, poisons, loss of volatile active elements, modifications of structural and morphological properties)
 - **Lifetime**
 - **Regenerability**
 - **Toxicity**
 - **Shape**
 - **Mechanical Resistance**
 - **Thermal Properties**
 - **Reproducibility**
 - **Originality**
 - **Price**
-

Characteristics of industrial heterogeneous catalysts

1) Attività: elevata produttività

- reattori più piccoli
- condizioni più blande (T)



Conversione C_A = moli A reagite/moli A alimentate

Resa η_A^B = (moli B ottenute / moli A alimentate) $\times \alpha$

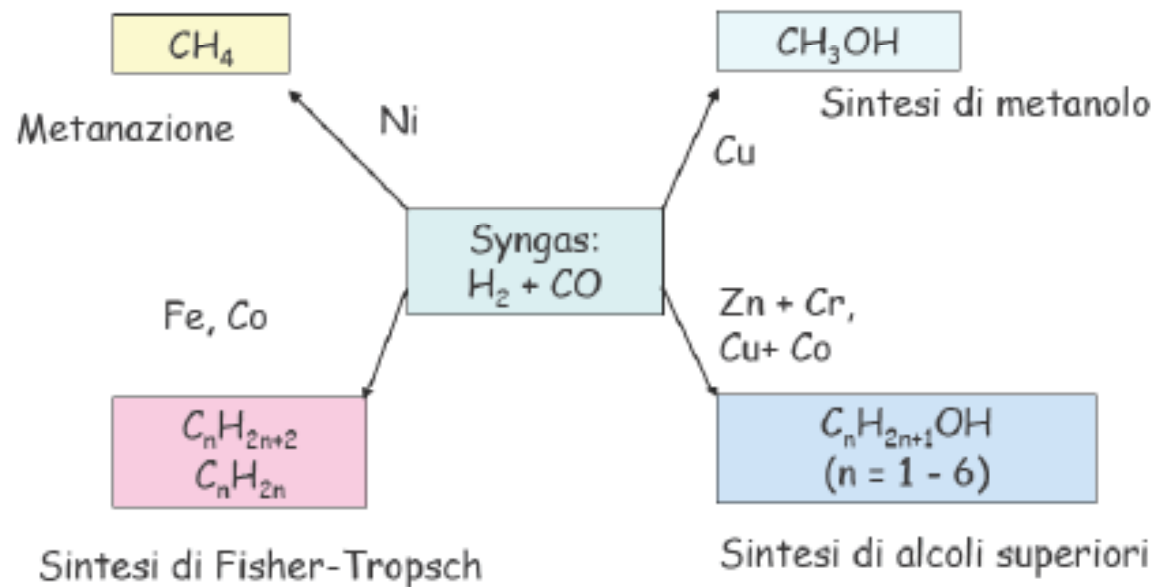
Dove $\alpha = a/b$

Characteristics of industrial heterogeneous catalysts

2) *Selettività*

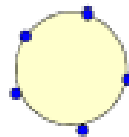


$$S^B_A = (\text{moli B ottenute/moli A reagite}) \times \alpha \quad \text{Dove } \alpha = a/b$$

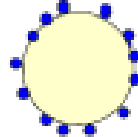


Characteristics of industrial heterogeneous catalysts

3) Elevata Frequenza di turnover (TOF, TON)



low site density



high site density

TOF = velocità rispetto al numero di siti

$$\left[\frac{\text{molecole}}{\text{sito s}} \right] = [s^{-1}]$$

Corrisponde, alla saturazione con il reagente, al numero di molecole formate per sito attivo per secondo

TON = TOF x vita del catalizzatore = Quantità totale di prodotto per sito attivo

TON = 1

reazione stechiometrica

TON $\geq 10^2$

reazione catalitica

TON = 10^6 - 10^7

applicazione industriale

Characteristics of industrial heterogeneous catalysts

Table 3
Turnover frequencies (TOF) of various reactions^a

Reaction	Feed	TOF molecule/site-sec	Relative TOF
Cracking	Hexane	0.0469	1
	Nonane	0.150	3.2
	Dodecane	1.07	23
Isomerization	<i>m</i> -Xylene	10.6	226
Polymerization	Propylene	40.7	868
Cracking	1-Hexene	36.7	782
	1-Heptene	56.7	1209
Skeletal isom.	1-Hexene	$>5 \times 10^3$	$> 1 \times 10^5$
Double-bond shift	1-Hexene	4.7×10^4	1×10^6

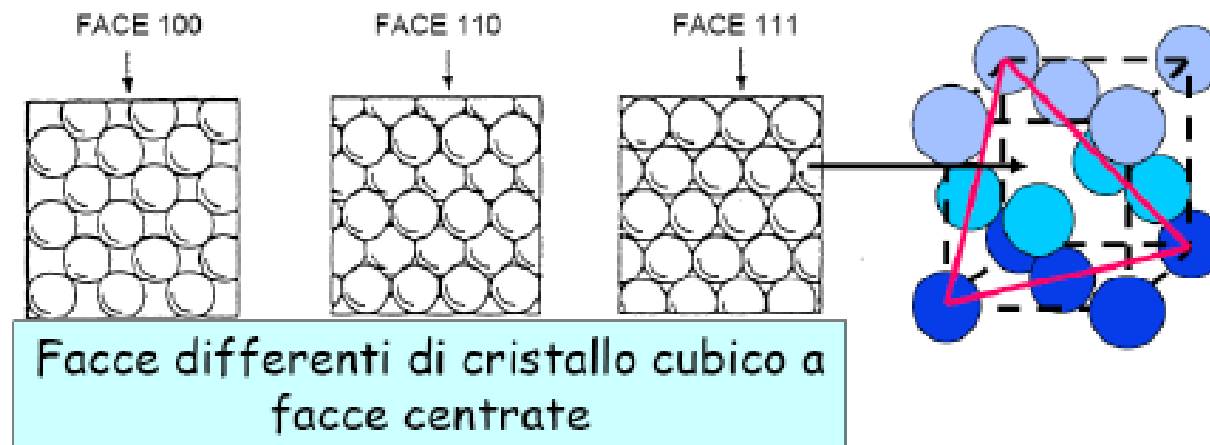
^aWith ZSM-5 catalyst, 1 atm pressure, 450°C.

Because the reactions have different activation energies, the relative TOFs will be different at other temperatures.

Characteristics of industrial heterogeneous catalysts

4) *Natura e struttura dei siti attivi*

Alcune reazioni sono definite *structure sensitive*, vale a dire sono "sensibili" alla struttura cristallografica del sito attivo



Characteristics of industrial heterogeneous catalysts

5) Stabilità: attività e selettività costanti nel tempo

Lenta evoluzione temporale:

- nelle condizioni operative
 - nelle operazioni di rigenerazione
-

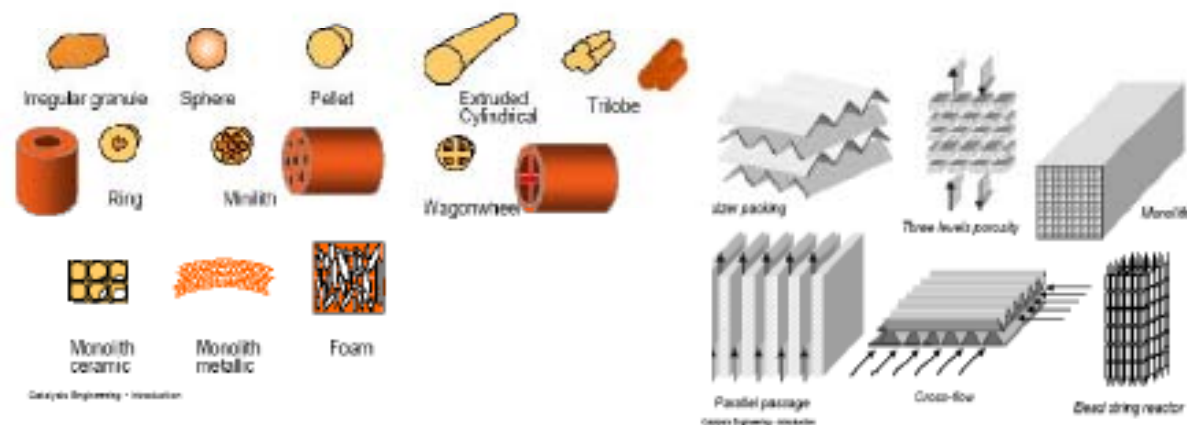
Characteristics of industrial heterogeneous catalysts

6) Forma

Perdite di carico e resistenza meccanica

Forma e granulometria adatte ai processi catalitici corrispondenti:

- *letto mobile*: forma sferica preferita (limitati i problemi di abrasione e di attrito)
- *letto fluido*: polvere di forma sferoidale per contenere l'effetto dell'abrasione e con distribuzione granulometrica ben definita per ottenere una buona fluidizzazione.
- *letto fisso*: sferette, anelli, estrusi, pastiglie, scaglie.



Characteristics of industrial heterogeneous catalysts

- 7) Resistenza meccanica:*
- resistenza allo schiacciamento
 - all'attrito
 - all'abrasione

Proprietà meccaniche: risposta a sollecitazioni di carico



Characteristics of industrial heterogeneous catalysts

8) *Caratteristiche termiche:* condubilità termica e calore specifico ad esempio:
- reazioni eso- ed endotermiche: diminuzione dei gradienti di temperatura e buon trasferimento di calore
- marmitte catalitiche: basso calore specifico per ottenere rapido innalzamento di temperatura

9) *Rigenerabilità:* influenza la vita globale del catalizzatore. Il catalizzatore deve poter recuperare attività e selettività mantenendo le proprietà strutturali e morfologiche originali

10) *Tossicità*

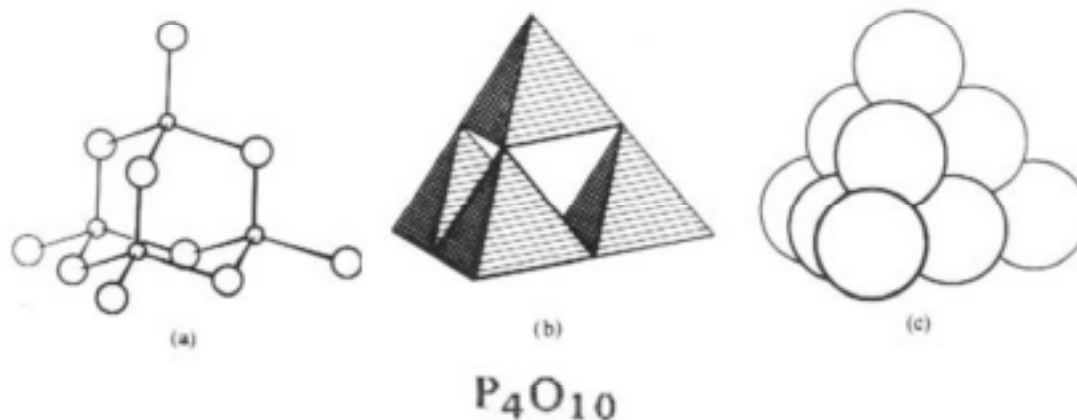
11) *Riproducibilità*

12) *Originalità*

13) *Prezzo*

Structure dei materiali catalitici

I **catalizzatori eterogenei** sono composti inorganici, cristallini o microcristallini. La grande maggioranza dei solidi inorganici è di tipo non-molecolare e le loro strutture sono determinate dal **modo in cui gli atomi o ioni si impaccano tra di loro in tre dimensioni**.



Per rappresentare le differenti strutture si possono usare differenti modelli (es. P_4O_{10}): (a) **sticks and balls**, per sottolineare la disposizione dei legami attorno agli atomi; (b) **poliedri** di coordinazione dei fosfori; (c) **impaccamento** compatto di sfere.

Strutture di ossidi

Modello a sfere

Impaccamento di grosse sfere (ioni ossigeno) con sfere piccole (ioni metallici) tra le cavità risultanti.

Es : *impaccamento compatto*

(ogni sfera a contatto con 12 sfere uguali. $\epsilon_{\text{vac}} = 0.74$)

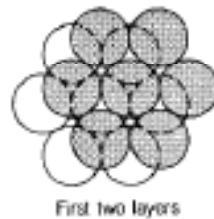
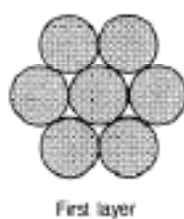
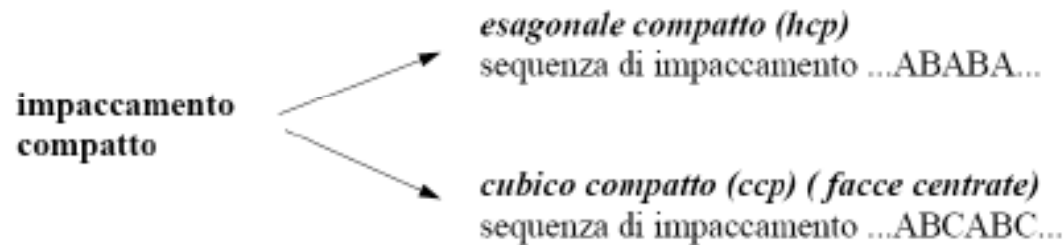


Figure 5-2
Close packings of spheres.

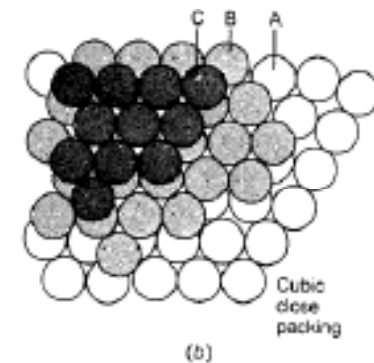
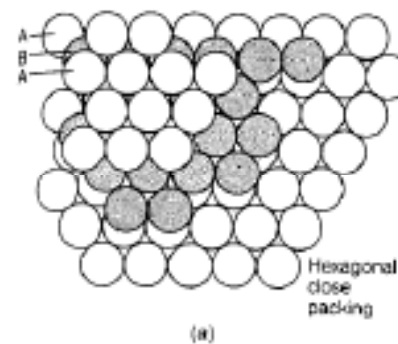


Figure 5-3
Structures formed by close packing of uniform spheres. (a) Hexagonal close packing (ABAB...). (b) Cubic close packing (ABCABC...). The different layers are illustrated with different shadings.

Strutture di ossidi

Modello a sfere

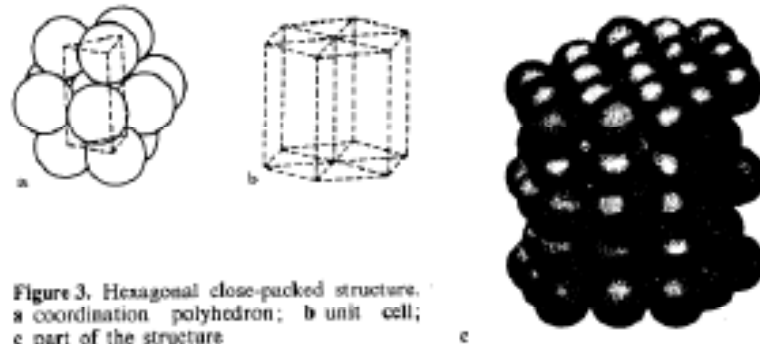


Figure 3. Hexagonal close-packed structure: a coordination polyhedron; b unit cell; c part of the structure

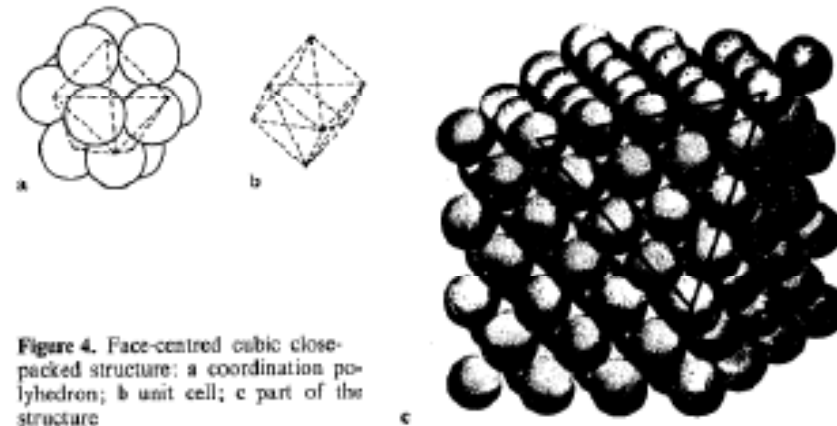


Figure 4. Face-centred cubic close-packed structure: a coordination polyhedron; b unit cell; c part of the structure

Gli spazi risultanti tra le sfere (ioni ossigeno) costituiscono le *cavità* :

ottaedriche (ottaedro costituito da 6 sfere)

tetraedriche (tetraedro costituito da 4 sfere)

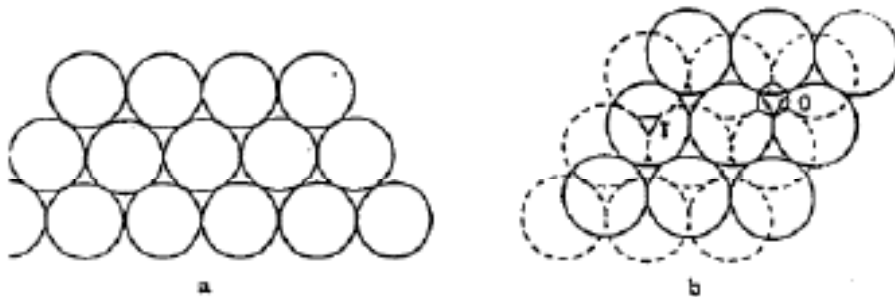
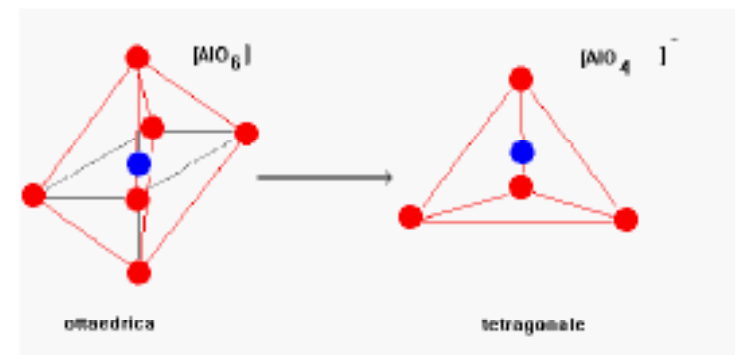


Figure 2. a Layer of close-packed spheres; b Two superposed close-packed layers

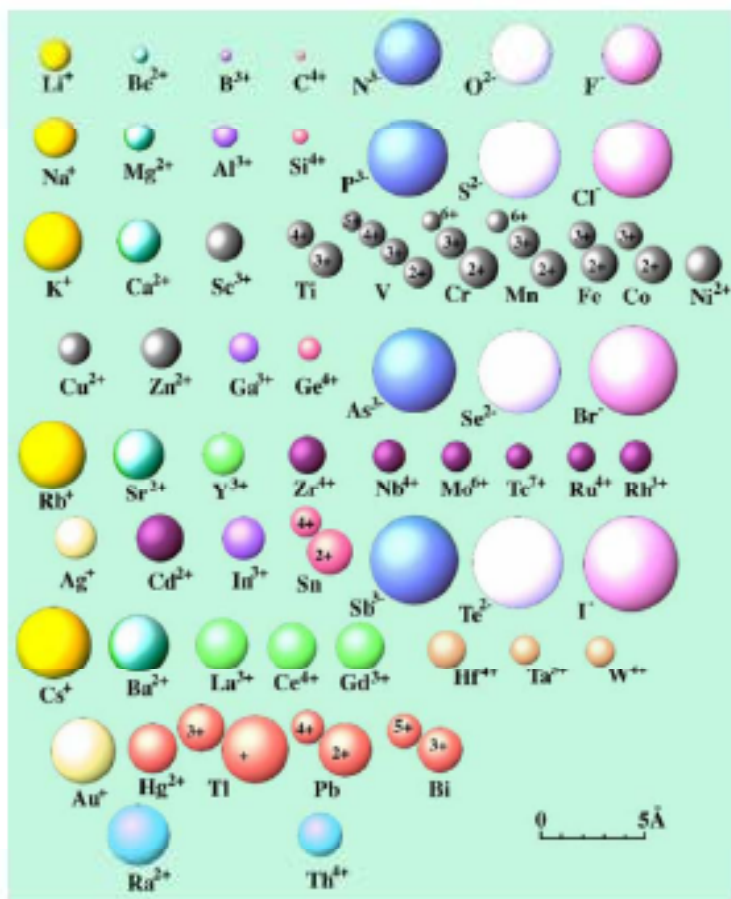


per ogni n sfere in un impaccamento compatto esistono :

- n cavità ottaedriche

- $2n$ cavità tetraedriche

la diversa distribuzione degli ioni metallici in tali cavità può descrivere le strutture dei diversi ossidi.



Atomic/Ionic Radii

1A		2A		3A	
Li 1.52	Li ⁺ 0.60	Be 1.11	Be ²⁺ 0.31		
Na 1.86	Na ⁺ 0.95	Mg 1.60	Mg ²⁺ 0.65	Al 1.43	Al ³⁺ 0.50
K 2.31	K ⁺ 1.33	Ca 1.97	Ca ²⁺ 0.99	Ga 1.22	Ga ³⁺ 0.62
Rb 2.44	Rb ⁺ 1.48	Sr 2.15	Sr ²⁺ 1.13	In 1.02	In ³⁺ 0.81

Strutture di ossidi

Modello a sfere – strutture compatte

Structures derived from hexagonal close-packing (hcp) and cubic close packing (ccp)

	Fraction of octahedral holes occupied by metal ions	Fraction of tetrahedral holes occupied by metal ions	Formula	Name of structure	Examples
hcp	1	-	MX	nickel arsenide	CoS , NiS
	-	$\frac{1}{2}$	MX	wurtzite	ZnO
	$\frac{1}{2}$	-	MX_2	rutile	TiO_2 , $\beta\text{-MnO}_2$
	$\frac{2}{3}$	-	M_2X_3	corundum	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3
ccp	-	1	M_2X	anti-fluorite	Na_2O
	1	-	MX	rock-salt	MgO , NiO
	-	$\frac{1}{2}$	MX	zinc blende	ZnS
	$\frac{1}{2}$	-	MX_2	anatase	TiO_2
	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	M_3X_4	spinel	Fe_3O_4 , ZnCr_2O_4

Strutture di ossidi

Modello a sfere – struttura spinello

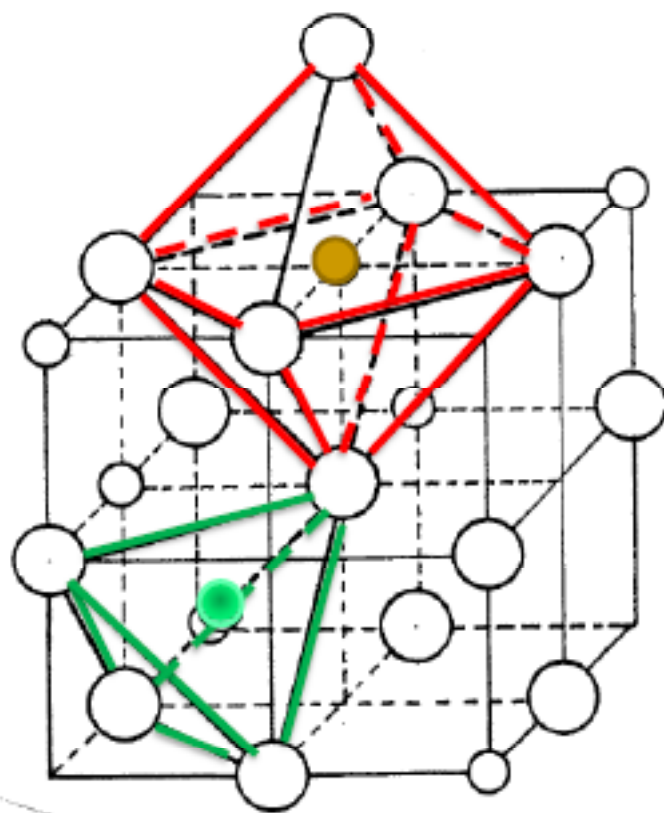
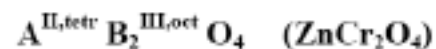


Fig. III.2 - Sistemazione dei cationi in uno spinello.

- coordinazione ottaedrica;
- coordinazione tetraedrica.

Struttura spinello: occupate cavità ottaedriche e tetraedriche



A = ione bivalente (Zn^{++})

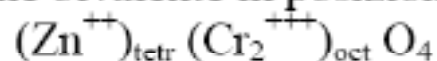
B = ione trivalente (Cr^{+++})

cella unitaria: 32 ossigeni, 32 cavità ottaedriche e 64 cavità tetraedriche

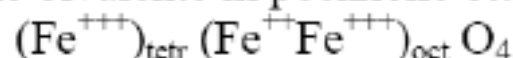
Strutture di ossidi

Struttura spinello

Spinello normale : ione bivalente in posizione tetraedrica



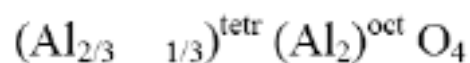
Spinello inverso : ione bivalente in posizione ottaedrica



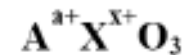
Spinello parzialmente invertito (MgAl_2O_4)

(Grado di inversione $\eta = \frac{[\text{A}^{\text{II}}]_{\text{oct}}}{[\text{A}^{\text{II}}]_{\text{oct}} + [\text{A}^{\text{II}}]_{\text{tetr}}}$)

Spinello difettivo: es. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Struttura perovskite



- E' tipica di composti nei quali lo ione metallico A ha una dimensione simile a quella di O^{2-}
- Nella struttura perovskite sono presenti ioni metallici (A) e ioni ossigeno (O) disposti a strati con inseriti altri ioni metallici più piccoli (X) per bilanciare la carica ($a + x = 6$)

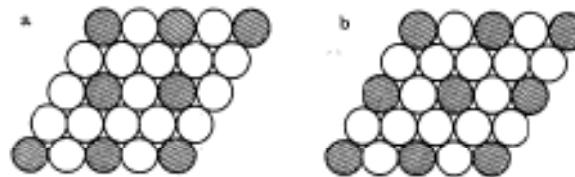


Figure 53. Close-packed layers of ions A and O with the same radius in the structure of AO_3 compound

- Catione A: posizione dodecaedrica
- catione X: posizione ottaedrica

$$r_A > 0.90 \text{ \AA}$$

$$0.75 < \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_X + r_O)} < 1$$

$$r_X > 0.51 \text{ \AA}$$

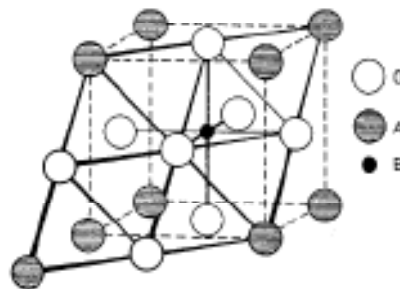


Figure 54. The perovskite structure

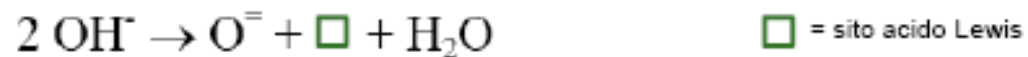
BaTiO₃
KNbO₃
PbTiO₃
SrZrO₃
LaMnO₃
LaCrO₃
KTaO₃

Le perovskiti possono stabilizzare metalli nobili al loro interno (Es. Pt, Ir, Re, Rh, Ru)

Strutture di ossidi

Allumina

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ha una struttura tipo spinello difettivo: $(\text{Al}_{2/3} \quad 1/3)^{\text{tetr}} (\text{Al}_2)^{\text{oct}} \text{O}_4$
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contiene una diversa distribuzione di ioni Al^{3+} nella struttura spinello rispetto a $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$: ciò conferisce ad esempio ai due ossidi una diversa forza acida
- L'acidità dell'allumina è dovuta a siti di Bronsted (-OH) e di Lewis: il rapporto tra i due tipi di siti acidi dipende dallo stato di idratazione:

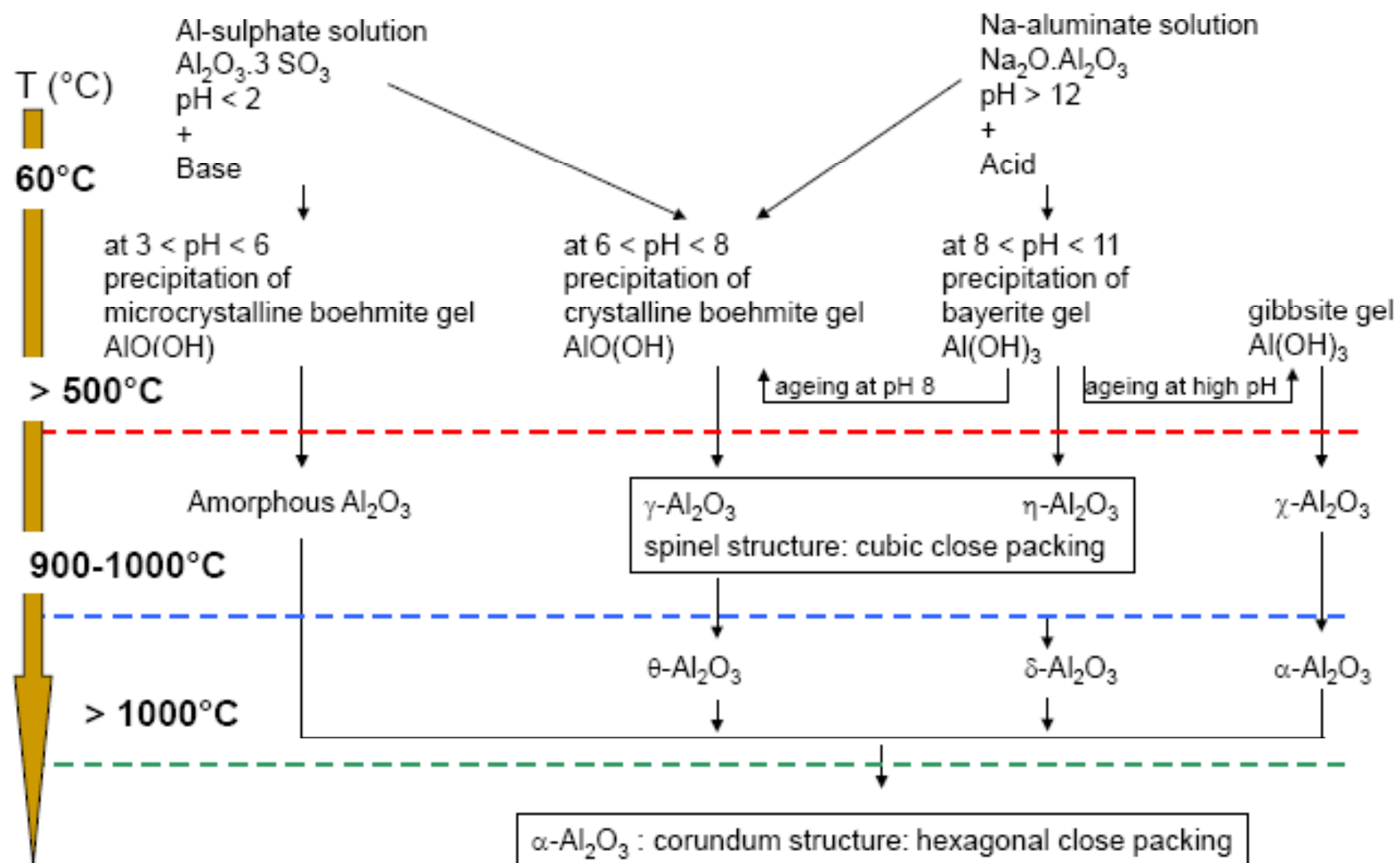


- L'acidità superficiale può essere controllata con alogeni



A

Electrons are pulled toward chlorine atoms and away from O-H bond, making the OH group more acidic.



Fase amorfa → γ-, η-Al₂O₃ → θ-, δ-Al₂O₃ → α-Al₂O₃

Strutture di metalli

Modello a sfere

Impaccamento compatto
(coordinazione = 12, $\epsilon_{occ} = 0.74$)

- *esagonale compatto (hcp)*
sequenza di impaccamento ...ABABA...
- *cubico compatto (ccp) (facce centrate)*
sequenza di impaccamento ...ABCABC...

impaccamento non compatto
(coordinazione = 8, $\epsilon_{occ} = 0.68$)
- *cubico corpo centrato (bcc)*

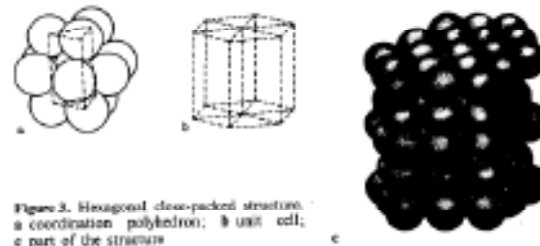


Figure 3. Hexagonal close-packed structure: a coordination polyhedron; b unit cell; c part of the structure

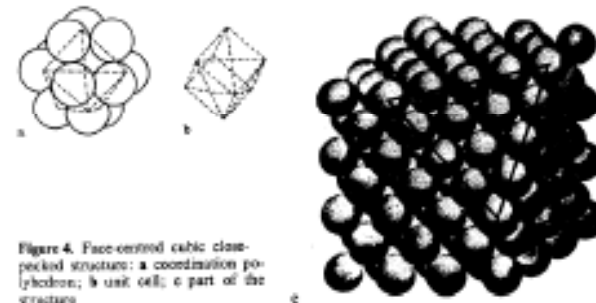


Figure 4. Face-centered cubic close-packed structure: a coordination polyhedron; b unit cell; c part of the structure

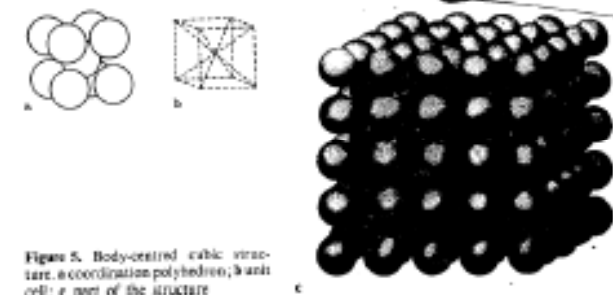


Figure 5. Body-centered cubic structure: a coordination polyhedron; b unit cell; c part of the structure

Strutture di metalli

Table 1. The crystal structures of some transition metals

Metal	Structure	a/Å	c/Å	Interatomic distance/Å	
α -titanium	hcp	2,950	4,683	2,89	2,95
β -titanium	bcc	3,306		2,86	
vanadium	bcc	3,025		2,63	
chromium	bcc	2,885		2,50	
γ -manganese	ccp	3,855		2,72	
δ -manganese	bcc	3,075			
γ -iron	ccp	3,647		2,58	
α -iron	bcc	2,866		2,48	
β -cobalt	ccp	3,554		2,52	
α -cobalt	hcp	2,507	4,069	2,49	2,51
nickel	ccp	3,523		2,50	
copper	ccp	3,614		2,55	
niobium	bcc	3,300		2,86	
molybdenum	bcc	3,147		2,72	
rhenium	hcp	2,760	4,458		
ruthenium	hcp	2,705	4,281	2,64	2,71
rhodium	ccp	3,804		2,68	
palladium	ccp	3,890		2,74	
silver	ccp	4,085		2,88	
tantal	bcc	3,302		2,86	
tungsten	bcc	3,165		2,75	
osmium	hcp	2,735	4,319	2,67	2,74
iridium	ccp	3,836		2,70	
platinum	ccp	3,923		2,77	
gold	ccp	4,078		2,88	

Strutture di metalli supportati

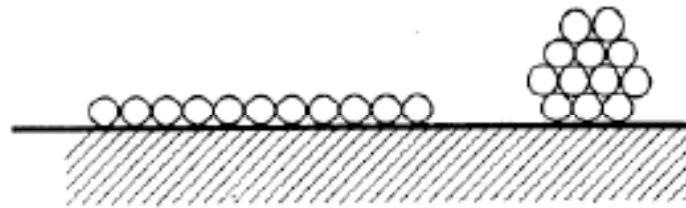


Figure 8. Schematic representation of the arrangements of atoms in the cluster supported on a carrier: **a** two dimensional monoatomic raft; **b** three dimensional particle

- Per agglomerati (clusters) di diversi atomi possono esistere diverse forme:

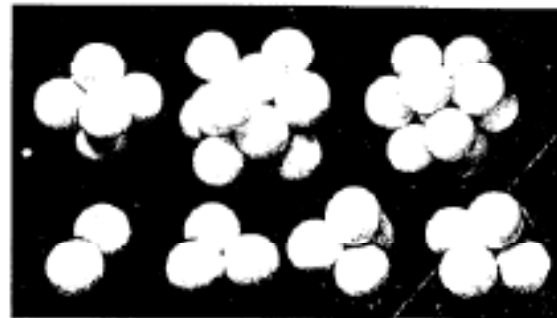


Figure 9. Clusters in form of small fragments of the fcc structure: tetrahedron, octahedron, cube and cubooctahedron

- la forma preferita è l'icosaedro

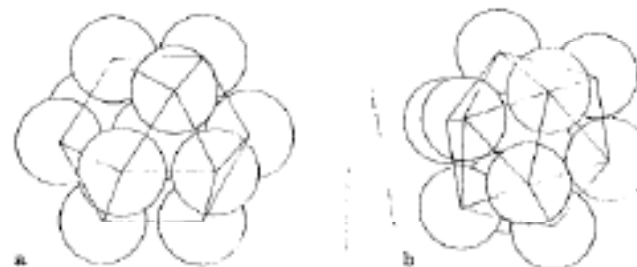


Figure 10. 13-atoms particle in form of **a** cubooctahedron, **b** icosahedron

Strutture di metalli

- Sulle superfici dei clusters esistono atomi con diversa coordinazione e quindi diversa reattività:

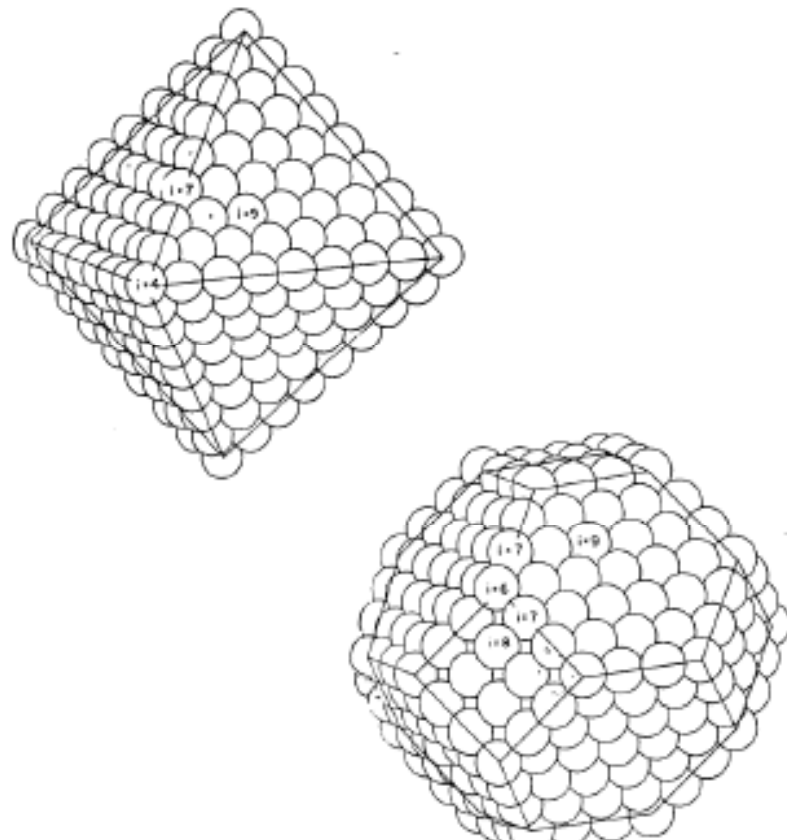
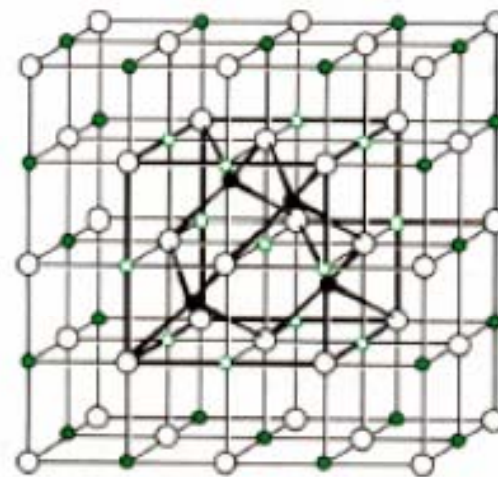
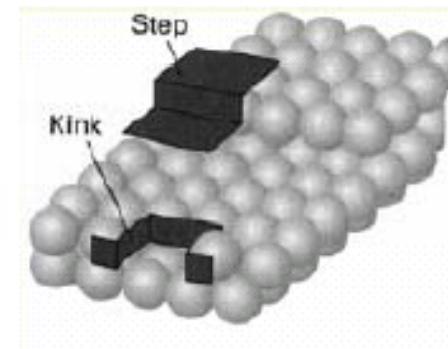
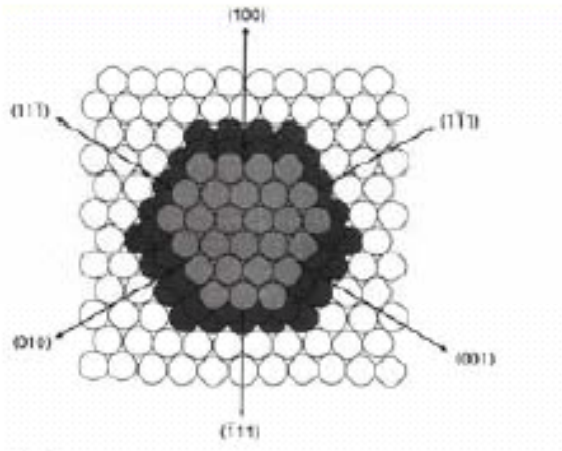


Table 3-7 Properties of platinum crystals of different sizes with regular faces [122]

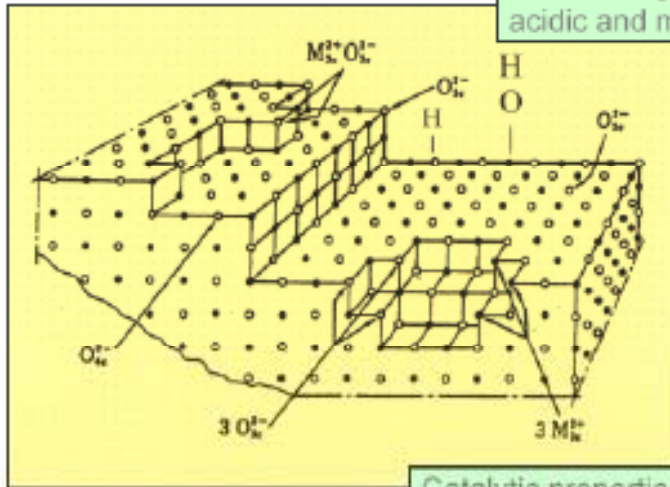
Number of atoms	Length of crystal edge		Total number of atoms in crystal	Average coordination number of surface atoms
		Å		
2	5.50	1	6	4.00
3	8.95	0.95	19	6.00
4	11.00	0.87	44	6.94
5	13.75	0.78	85	7.46
6	16.50	0.70	146	7.76
7	19.25	0.63	231	7.97
8	22.00	0.57	344	8.12
9	24.75	0.53	489	8.23
10	27.50	0.49	670	8.31
11	30.25	0.45	891	8.38
12	33.00	0.42	1156	8.44
13	35.75	0.39	1469	8.47
14	38.50	0.37	1834	8.53
15	41.25	0.35	2255	8.56
16	44.00	0.33	2736	8.59
17	46.75	0.31	3281	8.62
18	49.50	0.30	3894	8.64

Figure 3.38 Surface atom arrangement for face-centered cubic crystallite: (A) octahedral and (B) cuboctahedral configuration [121]. Values of i specify number of nearest neighbors.

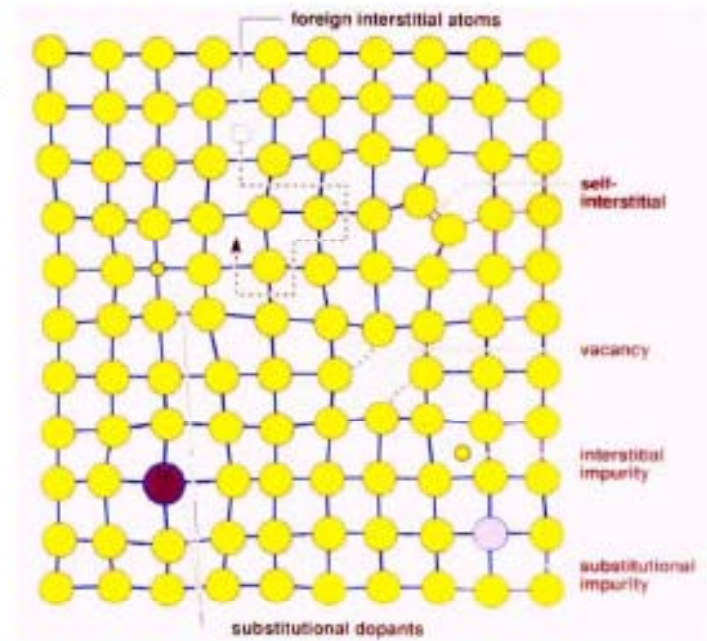
Siti attivi in catalisi eterogenea



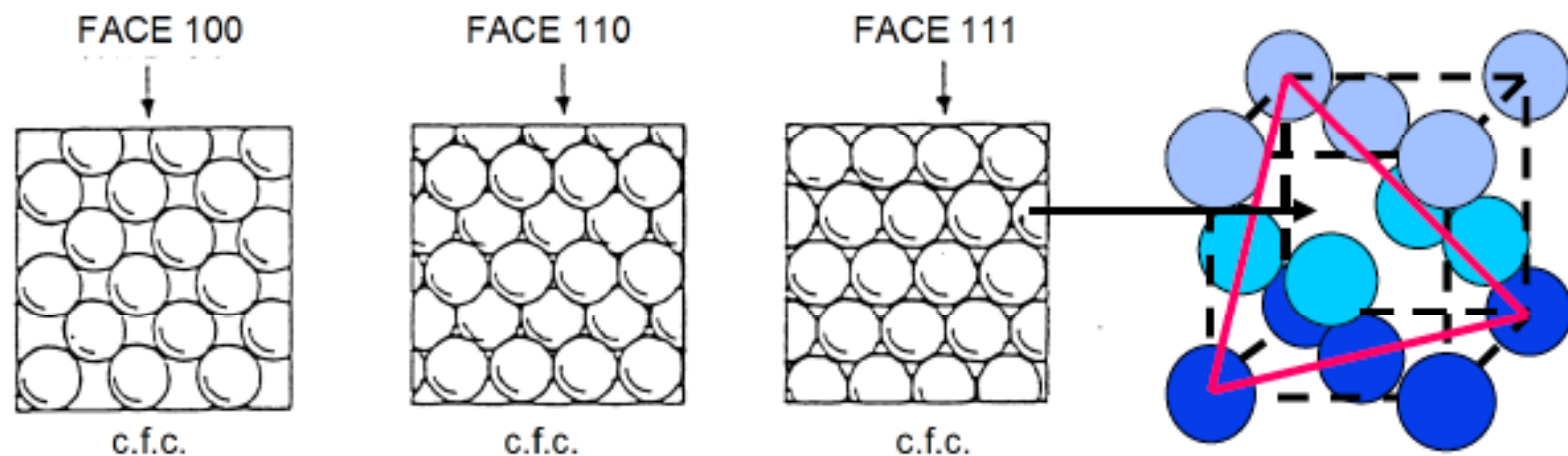
Terminating OH groups are weakly acidic and moderately stable



Catalytic properties are dominated by defect sites



Alcune reazioni sono definite structure sensitive, vale a dire sono “sensibili” alla struttura cristallografica del sito attivo



Facce differenti di cristallo cubico a
facce centrate

Reazioni *structure sensitive* (demanding) e *insensitive* (facile)

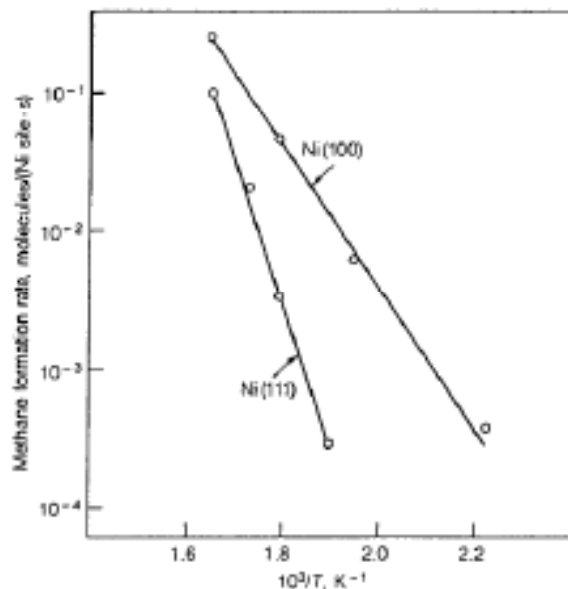


Figure 6-45
Rates of ethane hydrogenolysis catalyzed by two Ni single-crystal surfaces [98]. Data demonstrate that the reaction is structure sensitive.

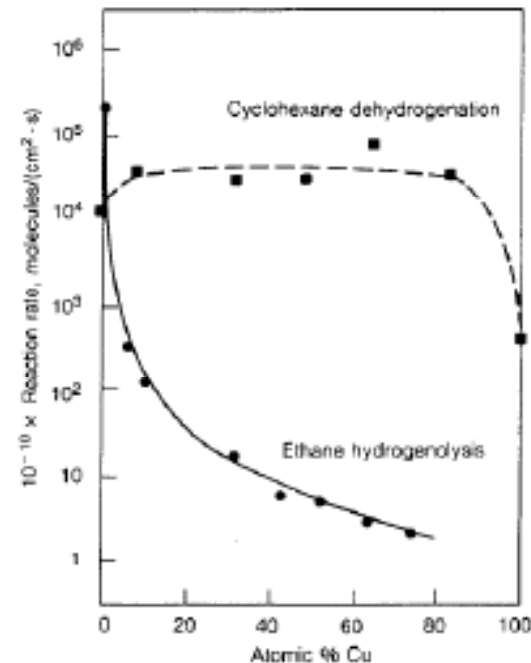
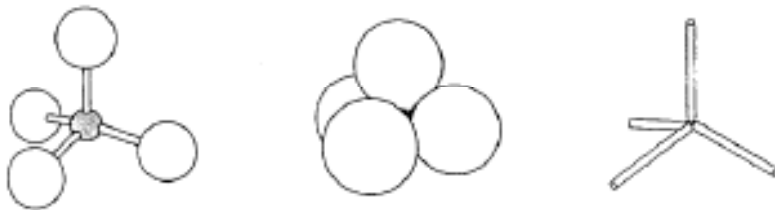


Figure 6-46
Activities of Cu-Ni alloy catalysts at 316°C as a function of the bulk composition [100]. The ethane hydrogenolysis was carried out at an ethane partial pressure of 0.03 atm and a hydrogen partial pressure of 0.20 atm. The cyclohexane dehydrogenation was carried out with a cyclohexane partial pressure of 0.17 atm and a hydrogen partial pressure of 0.83 atm.

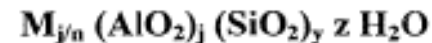
Zeolites

- Strutture non impaccate costituite da tetraedri MO_4 .

Es : SiO_2 o silico-alluminati (zeoliti) costituiti da unioni di tetraedri SiO_2 e AlO_4 con altri cationi (H^+ , M^+) per bilanciare la carica



- I tetraedri non possono avere facce in comune (eccessiva repulsione tra gli ioni metallici) ed anche le strutture con lati in comune sono rare
- non esistono legami Al-O-Al
- cella elementare:



M = catione con stato di ossidazione n
j, y e z numeri interi, con $y/j > 1$

- Si può essere sostituito con Ge, Ti, ecc.
- Al può essere sostituito con B, Ga, Fe
- M può essere H^+ , NH_4^+ , ecc.

- I tetraedri sono impaccati in modo da formare una struttura aperta, con pori risultanti da anelli contenenti 4, 6, 8, 10 o 12 atomi di ossigeno
- Il raggio dei pori varia da 2.6 Å (4 atomi O) a 7.4 Å (12 atomi O)
- solo zeoliti con aperture di 8-12 atomi di O hanno interesse industriale

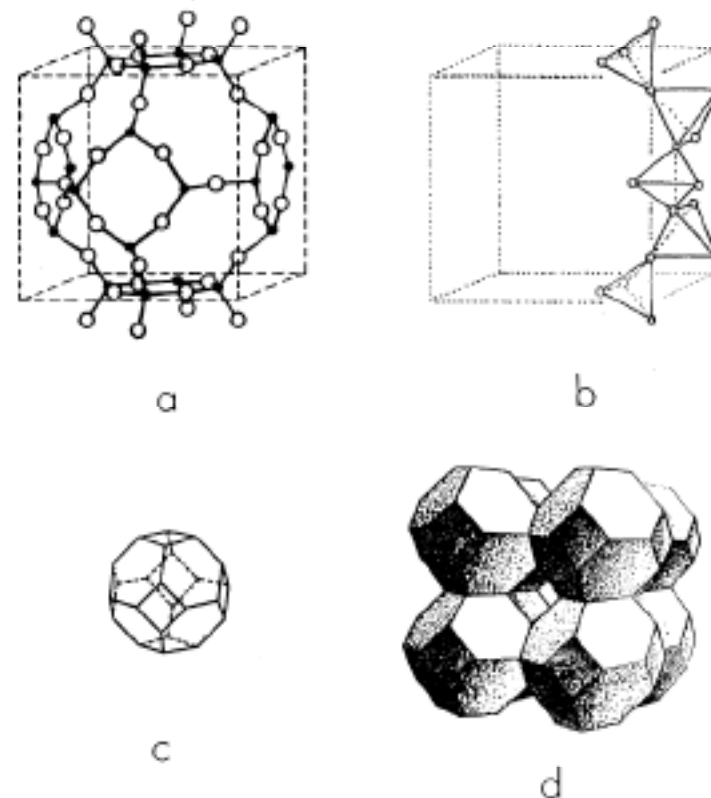


Fig. 10 The structure of sodalite. a-the cubic unit cell, showing oxygen atoms (open circles) and M atoms (small solid circles); b-front right of unit cell, redrawn to show the corner-linking of the MO_4 tetrahedra; c-unit cell, redrawn to emphasize the truncated octahedron M atoms at vertices; d-the stacking of the truncated octahedra (sodalite unit) so as to fill all space, as in sodalite.

Zeolite A and Y

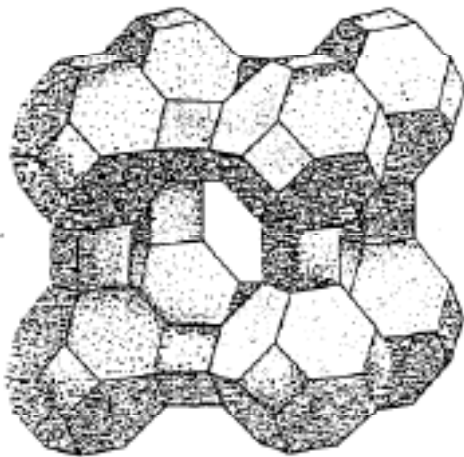
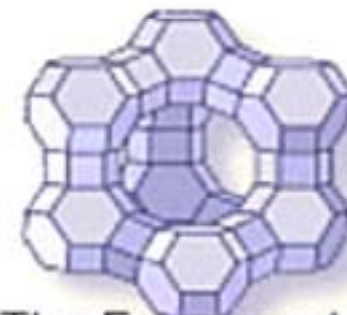
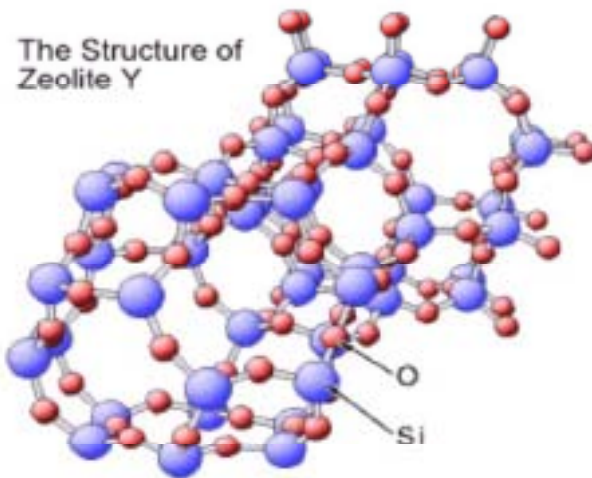


Figure 5-14
Structure of zeolite A. The sodalite cages are connected by bridging oxygen ions between the four-membered oxygen rings. The cavity (supercage) is large enough to contain a sphere with a 1.14-nm diameter.



The Framework of zeolite Y

Metal substituted zeolites

- Gli ioni metallici sono dislocati in posizioni precise nella struttura
- sono generalmente poco schermati elettronicamente e quindi molto esposti: sono cataliticamente attivi (Si ed Al sono invece schermati da O^-)
- gli ioni metallici sono scambiabili (es. Na^+ con H^+ , Ca^{++} , La^{+++} , ecc.)

Es. Na-Y = zeolite Y con $M = Na^+$;

H-Y = zeolite Y decationizzata con $M = H^+$.

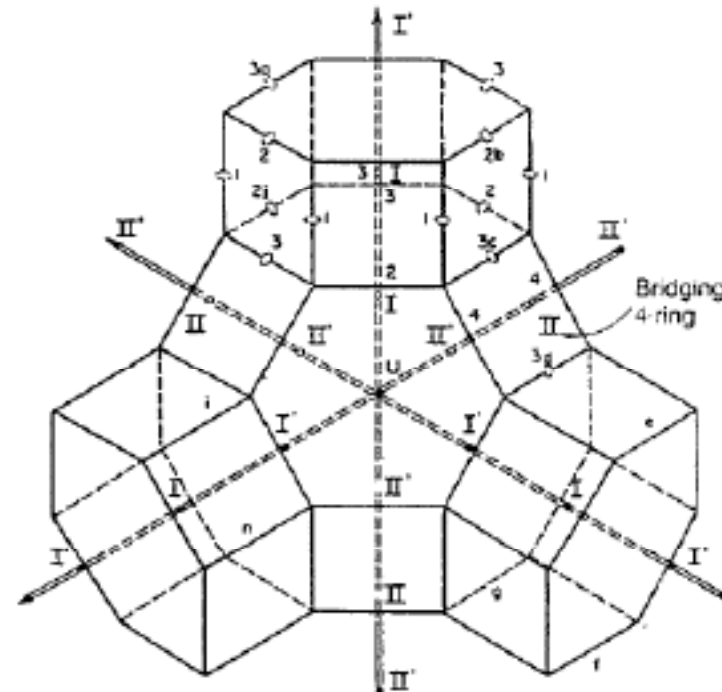


Figure 5-17
Locations of cation sites in X and Y zeolites.

ZSM5

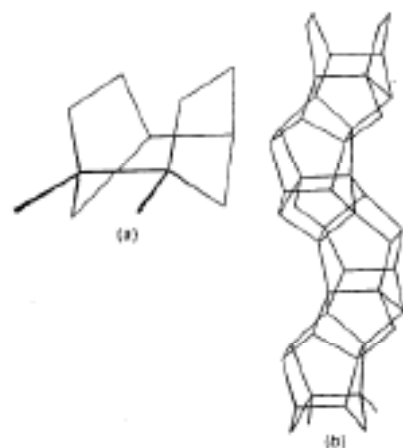


Figure 5-7
 (a) The secondary building block of silicalite, formed from SiO_4 tetrahedra. (b) The chain-type building block formed from the secondary building blocks by sharing of oxygens by linked SiO_4 tetrahedra.

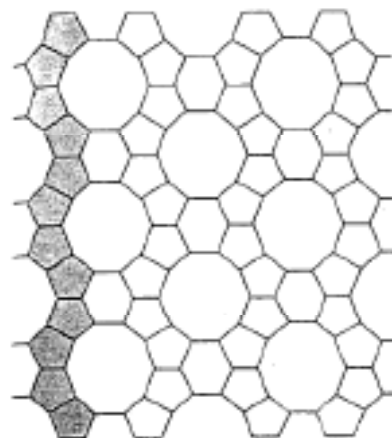


Figure 5-8
 Schematic diagram of silicalite layers, formed by linking of the chains shown in Fig. 5.7b through sharing of oxygen in linked SiO_4 tetrahedra. The shaded portion denotes one of the chains.

- Hanno elevato rapporto Si/Al ed alta stabilità termica
- hanno un complesso sistema di canali intercomunicanti

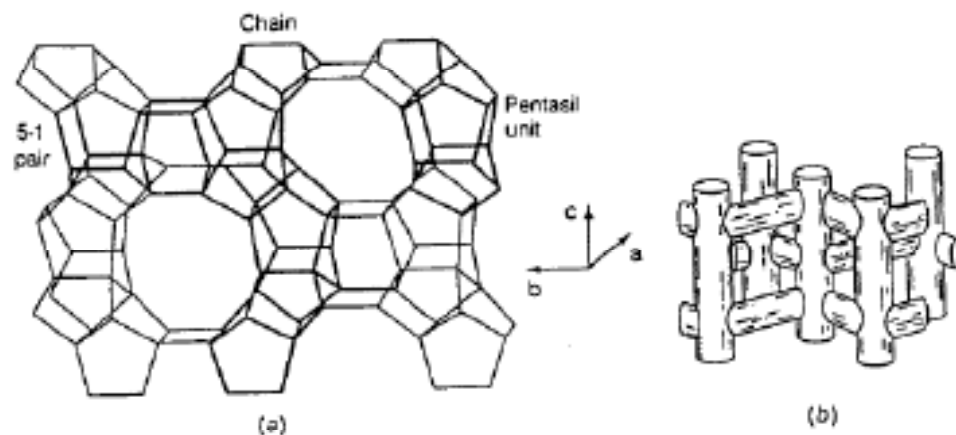


Figure 5-9
 Representation of three-dimensional structure of silicalite (ZSM-5). (a) Structure formed by stacking of sequences of layers shown in Fig. 5.8. (b) Schematic representation of the intracrystalline pore structure.

Table 5-2
ZEOLITES AND THEIR PORE (APERTURE) DIMENSIONS^a

Zeolite	Number of Oxygens in the Ring	10 × Aperture Dimensions, nm
Chabazite	8	3.6 × 3.7
Erionite	8	3.6 × 5.2
Zeolite A	8	4.1
ZSM-5 (or silicalite)	10	5.1 × 5.5; 5.4 × 5.6
ZSM-11	10	5.1 × 5.5
Heulandite	10	4.4 × 7.2
Ferrierite ^b	10	4.3 × 5.5
Faujasite	12	7.4
Zeolite L	12	7.1
	12	7.0
Mordenite	12	6.7 × 7.0
Offretite	12	6.4

^a The framework oxygen is assumed to have a diameter of 0.275 nm.

^b There are also apertures with eight-membered oxygen rings in this zeolite.

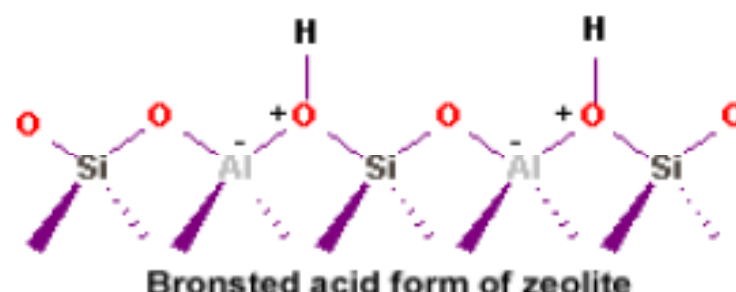
Si/Al ratio and acid strenght of zeolites

Table 5-3
ACID FORM ZEOLITES CLASSIFIED BY THEIR Si/Al RATIOS*

Si/Al Atomic Ratio	Zeolites	Properties
Low (1–1.5)	A, X	Relatively low stability of framework; low stability in acid; high stability in base; high concentration of acid groups with moderate acid strength
Intermediate (2–5)	Erionite Chabazite Clinoptilolite Mordenite Y	
High (~10 to ∞)	ZSM-5 Erionite [‡] Mordenite [‡] Y [‡]	Relatively high stability of framework; high stability in acid; low stability in base; low concentration of acid groups with high acid strength

* Adapted from ref. 7.

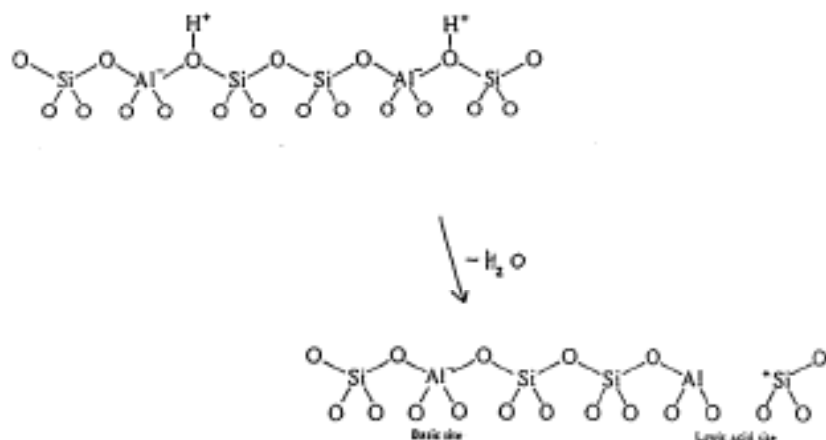
[‡] Formed by chemical framework modification (dealumination); the Al is partially removed by treatment with SiCl₄, for example.



Il rapporto Si / Al di una zeolite influenza:

- la capacità di scambio
- le caratteristiche idrofile o idrofobiche (Si/Al < 10, idrofile; Si/Al > 10, idrofobiche)
- la forza acida del sito (aumento forza acida al diminuire del contenuto di Al per 1 < Si/Al < 5-10)
- stabilità termica (favorita da alti rapporti Si/Al)
- stabilità agli acidi ed alle basi (Si/Al alto, stabile in acidi; Si/Al basso, stabile in basi)
- Rapporti Si/Al in alcune zeoliti di interesse catalitico:
 - Linde Y = 2.5
 - mordenite = 5
 - ZSM-5 > 30

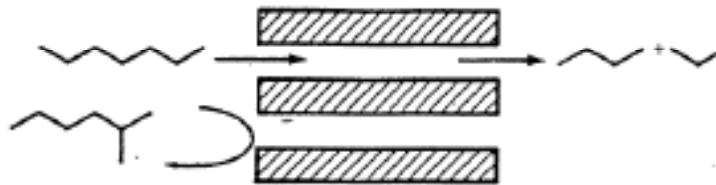
Acid strenght in zeolites



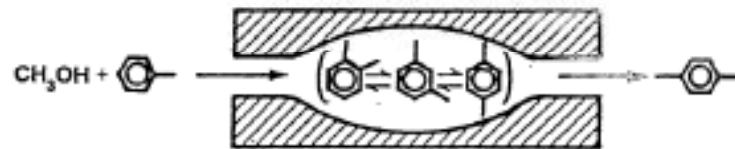
- La forza, distribuzione e natura dei siti acidi dipende da:
 - tipo zeolite
 - rapporto Si/Al (per alti rapporti Si/Al si hanno tetraedri $[AlO_4]^-$ isolati, siti forti)
 - tipo di controione

Selectivity in zeolites

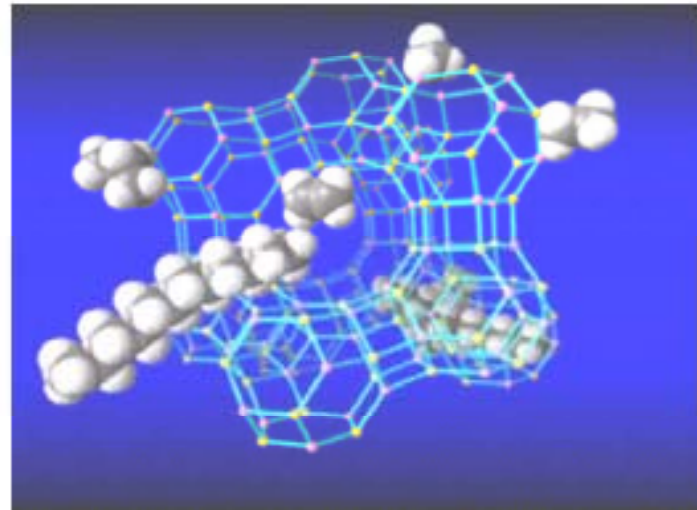
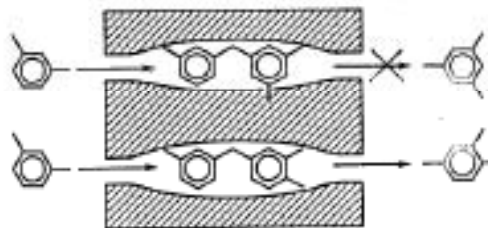
Reactant Selectivity



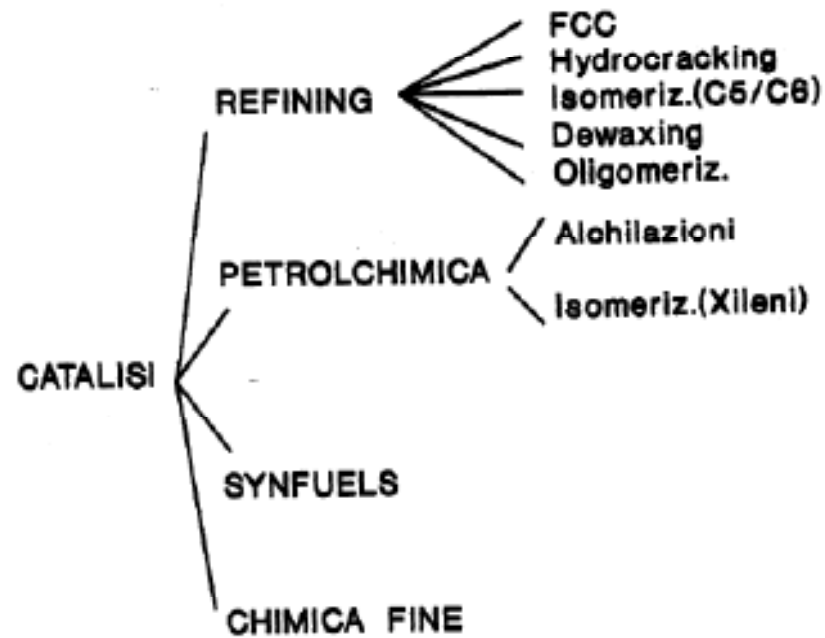
Product Selectivity



RESTRICTED TRANSITION STATE SELECTIVITY



Applicazioni industriali delle zeoliti



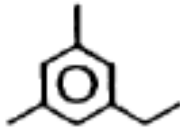
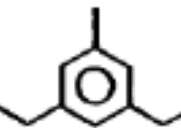
ASSORBIMENTO, SEPARAZIONI

DETERGENZA

Selectivity in zeolites

RESTRICTED TRANSITION STATE-TYPE SELECTIVITY IN THE
TRANSALKYLATED PRODUCT DISTRIBUTION OF
METHYLETHYLBENZENE



Catalyst	Reaction Temperature, °C	 % of Total C ₁₀	 % of Total C ₁₁
H-Mordenite	204	0.4	0.2
HY	204	31.3	16.1
Silica-Alumina	315	30.6	19.6
Thermodynamic Equilibrium	315	46.8	33.7

Methods for catalyst preparation

Catalizzatori di bulk

- Co-precipitazione
- Sol-gel
- Complessazione
(via citrati)
- Impasto
- Scambio ionico

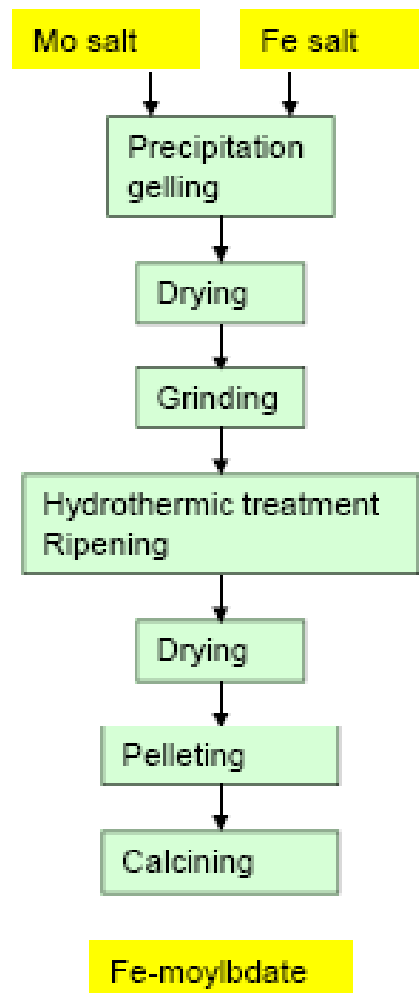
Catalizzatori supportati

- Deposizione della fase attiva:
 - Impregnazioni: wet o dry
 - grafting
 - Co-precipitazione
 - Sol-gel
 - Chemical vapour deposition (CVD)

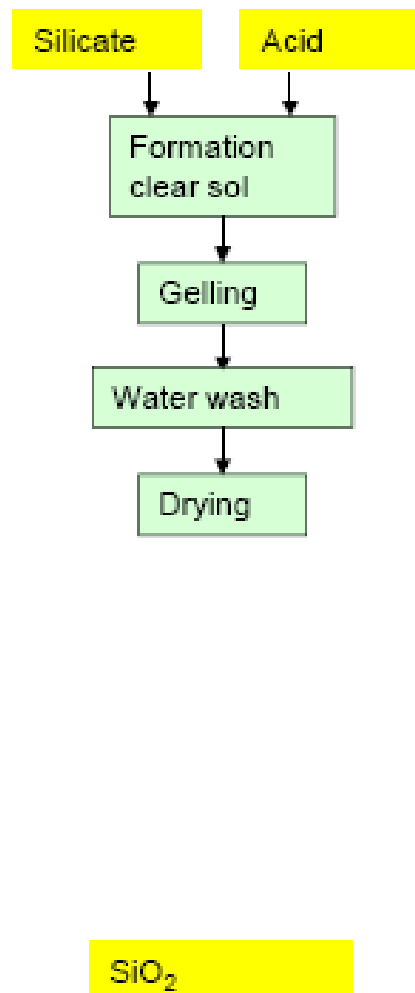
Meno utilizzati

Esempi di metodi di preparazione di catalizzatori di bulk/supporti

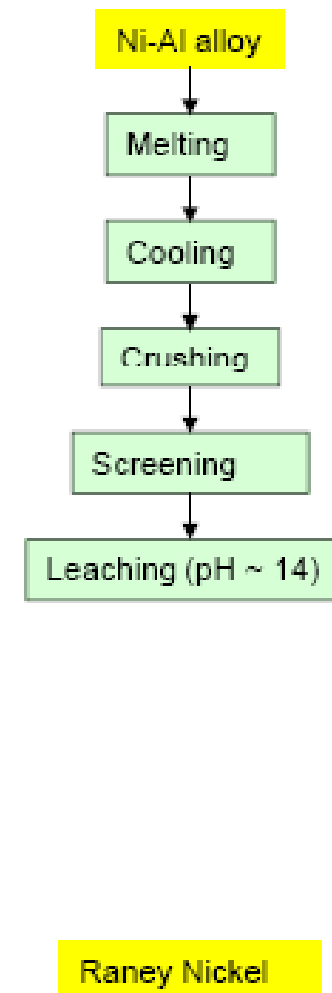
Precipitazione



Sol-gel



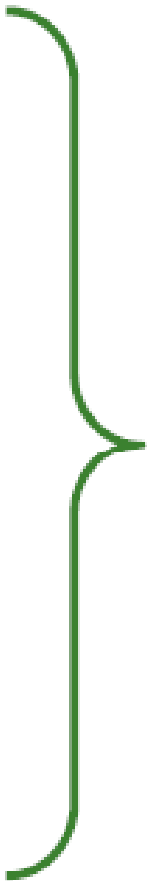
Reazione allo stato solido



Preparazione dei catalizzatori di bulk:

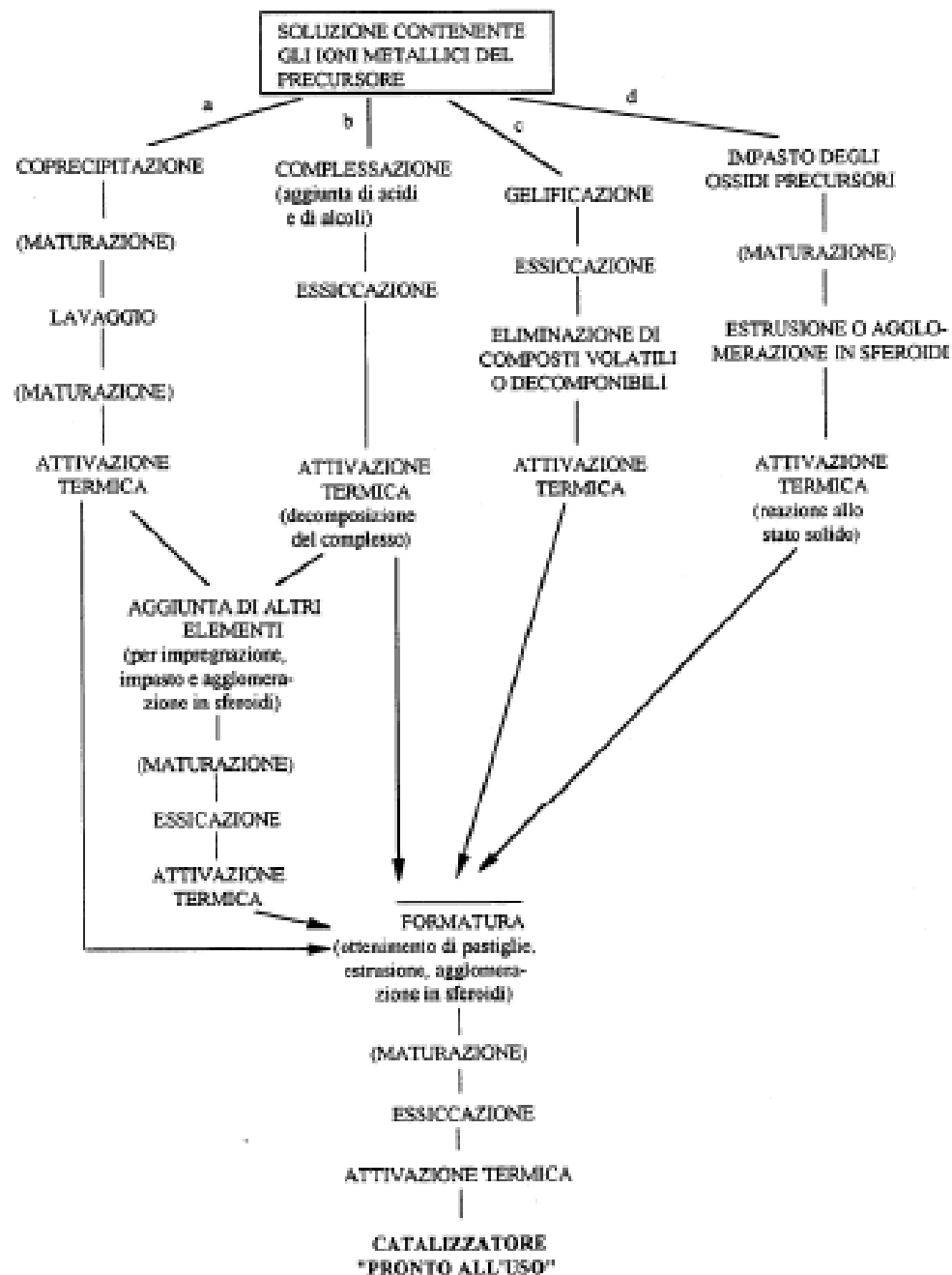
Principali operazioni unitarie

- * Precipitazione/Coprecipitazione
- * Trasformazioni idrotermiche
- * Decantazione
- * filtrazione
- * Lavaggio
- * Essiccamento
- * Macinazione
- * Formatura
- * Calcinazione
- * Attivazione
- * Operazioni speciali

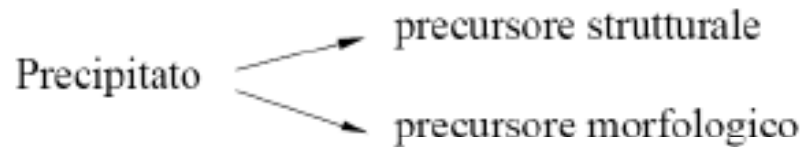


Catalizzatore di bulk
o Supporto

Preparazione dei catalizzatori di bulk: flow-sheet



Precipitazione



Fasi coprecipitazione:

1. supersaturazione
2. nucleazione (omogenea ed eterogenea)
3. crescita

- Coprecipitazione: precipitazione contemporanea di più composti

Sali metallici di partenza: nitrati, acetati
agenti precipitanti: carbonati (es. Na_2CO_3), NH_3

i precipitati risultano essere carbonati o idrossi-carbonati:

- bassi valori K_s
- facilmente decomponibili
- decomposizione non pericolosa
- esistenza di idrossi-carbonati misti

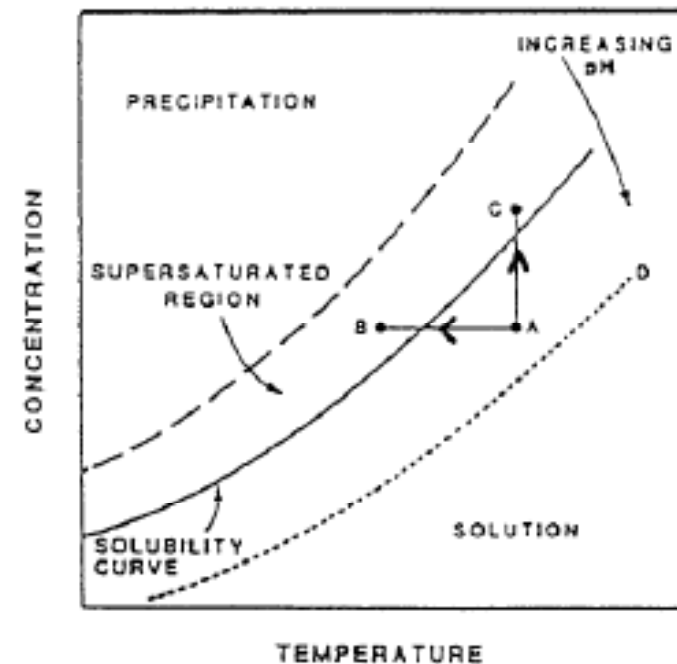
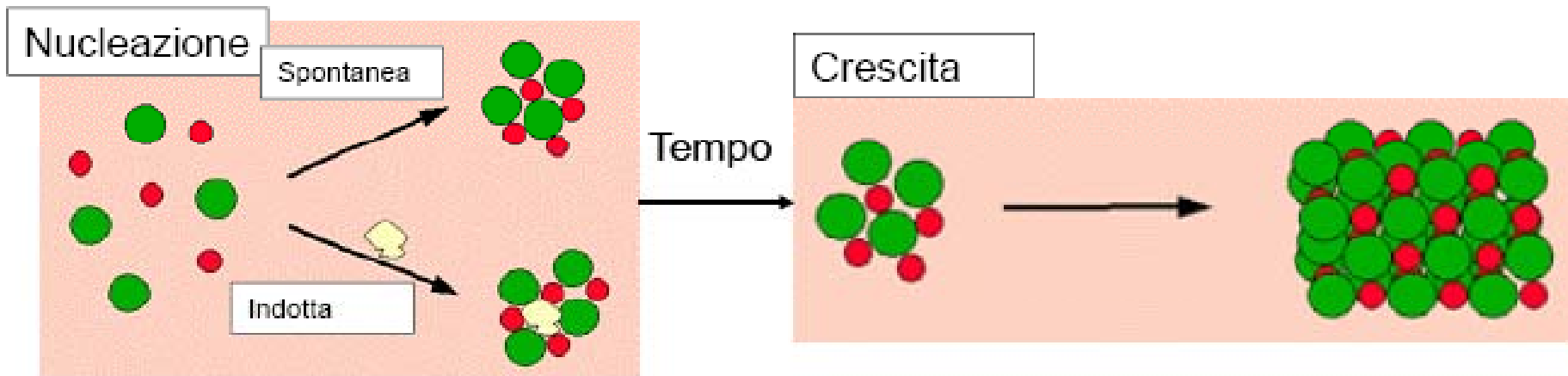


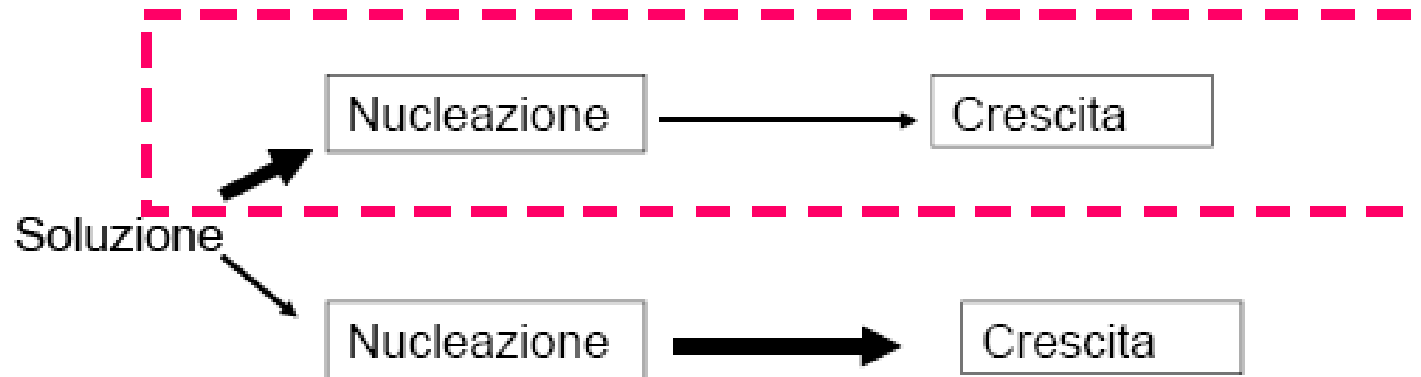
Figure 1 - Supersaturation dependence on concentration, T and pH [4]

Precipitazione: reazione chimica che porta alla separazione di solido a partire da una soluzione

Coprecipitazione: precipitazione contemporanea di più ioni nel solido o in più solidi



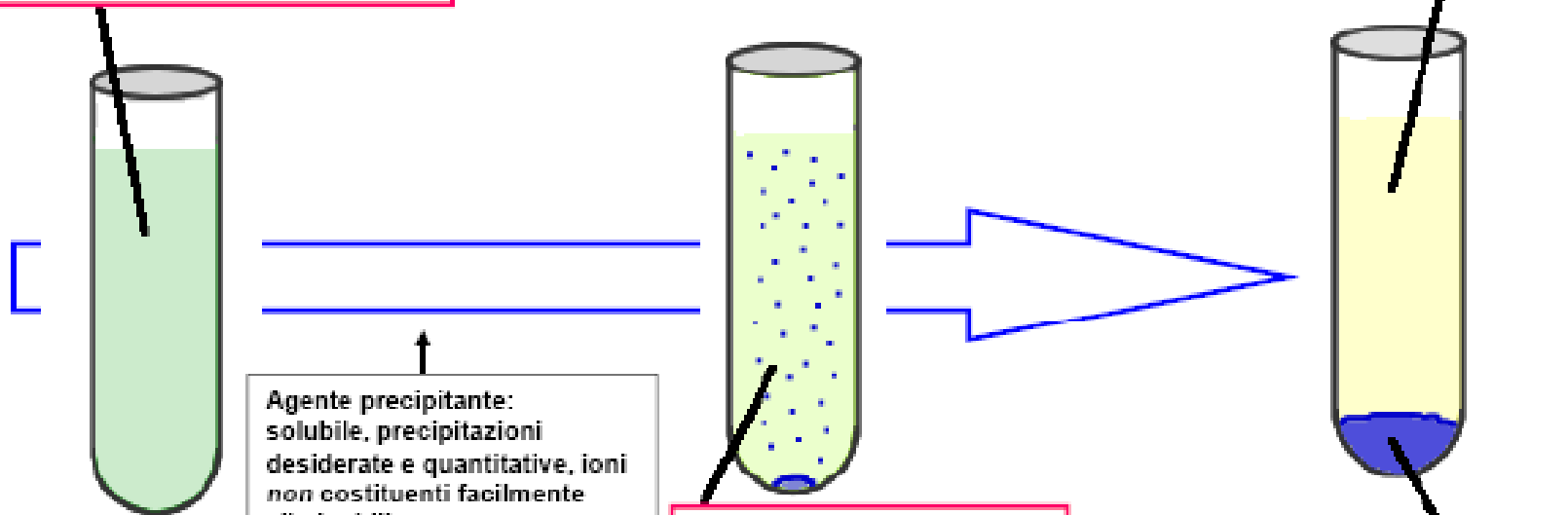
Sono processi in competizione che devono avere velocità diverse



Precipitazione/Coprecipitazione

Soluzione contenente ioni del/dei costituenti (soluzione del/dei precursori)

Soluzione surnatante o soluzione madre



Agente precipitante: solubile, precipitazioni desiderate e quantitative, ioni non costituenti facilmente eliminabili

Formazione di precipitato

PRECIPITATO

Precursori: solubile, precipitazioni desiderate e quantitative, ioni **non** costituenti facilmente eliminabili

Puro, facilmente filtrabile, amorfo o semi amorfo

Solubilità di composti ionici

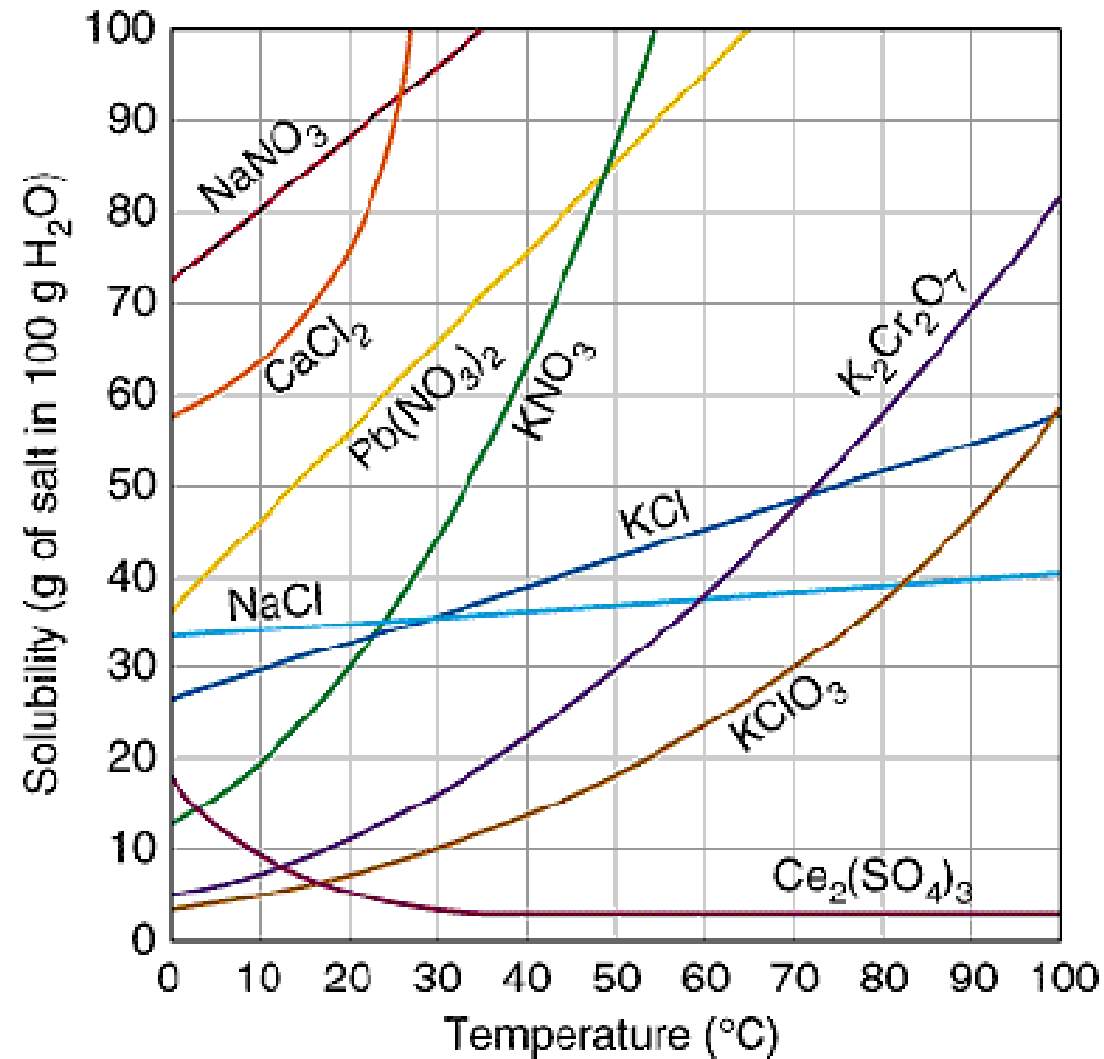
Legenda aq = acquoso, disciolto in acqua, s = solido, non disciolto

Ions	Acetate	Bromide	Carbonate	Chlorate	Chloride	Fluoride	Hydrogen Carbonate	Hydroxide	Iodide	Nitrate	Nitrite	Phosphate	Sulfate	Sulfide	Sulfite
Aluminum	s	aq		aq	aq	s		s	—	aq		s	aq	—	
Ammonium	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	—	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq
Barium	aq	aq	s	aq	aq	s		aq	aq	aq	aq	s	s	—	s
Calcium	aq	aq	s	aq	aq	s		s	aq	aq	aq	s	s	—	s
Cobalt(II)	aq	aq	s	aq	aq	—		s	aq	aq		s	aq	s	s
Copper(II)	aq	aq	s	aq	aq	aq		s		aq		s	aq	s	
Iron(II)	aq	aq	s		aq	s		s	aq	aq		s	aq	s	s
Iron(III)	—	aq			aq	s		s	aq	aq		s	aq	—	
Lead(II)	aq	s	s	aq	s	s		s	s	aq	aq	s	s	s	s
Lithium	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	s	aq	aq	aq
Magnesium	aq	aq	s	aq	aq	s		s	aq	aq	aq	s	aq	—	aq
Nickel	aq	aq	s	aq	aq	aq		s	aq	aq		s	aq	s	s
Potassium	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq
Silver	s	s	s	aq	s	aq		—	s	aq	s	s	s	s	s
Sodium	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq	aq
Zinc	aq	aq	s	aq	aq	aq		s	aq	aq		s	aq	s	s

1 atm e T ambiente

Dissoluzione precursori

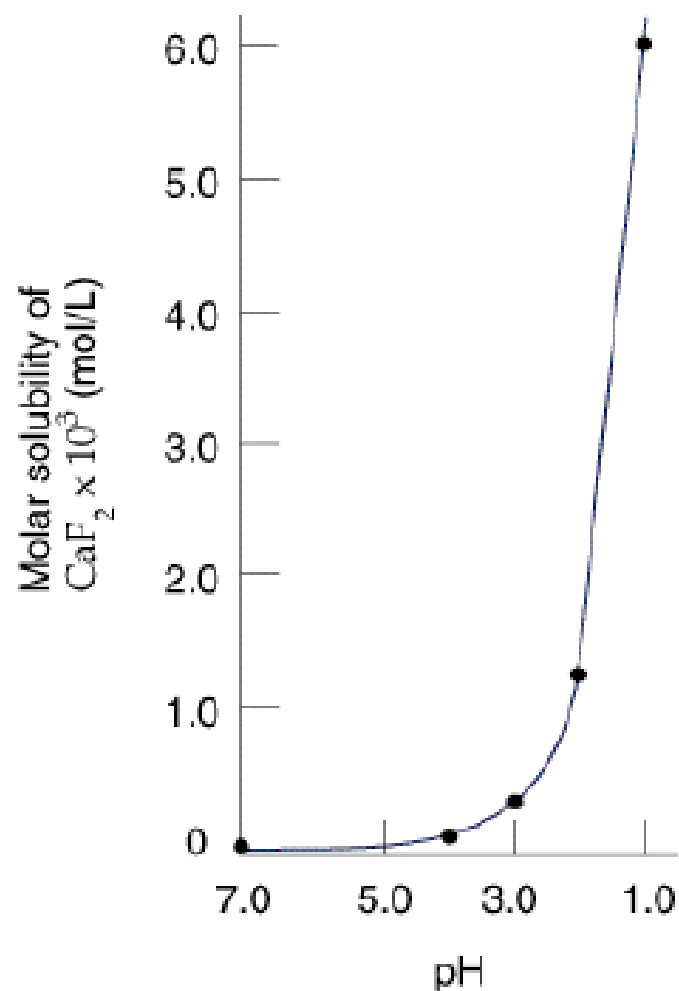
Fattori che influenzano la solubilità: TEMPERATURA



Fattori che influenzano la solubilità: pH



La solubilità si modifica al variare del pH



Fattori che influenzano la solubilità: pH e speciazione

Tipico degli elementi anfoteri (Capacità di alcuni ioni sciogliersi sia negli acidi che nelle basi) Esempi di ioni che presentano questo comportamento: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} .

Gli idrossidi che si formano spesso non si fermano alla specie idrossido ma danno luogo a complessi

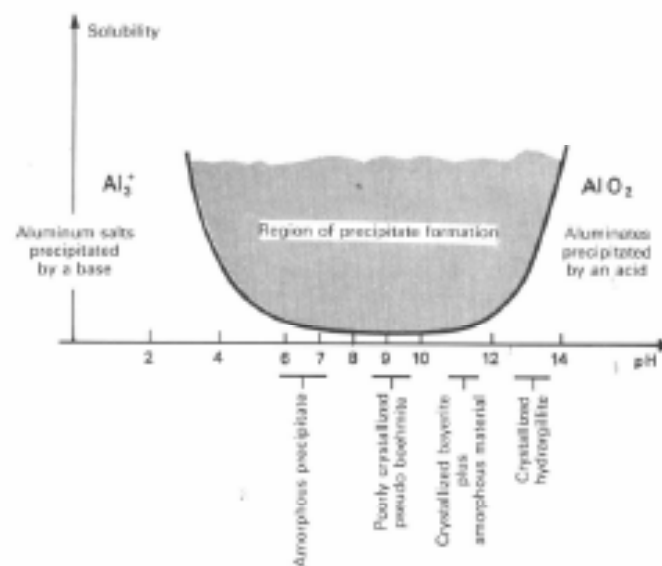
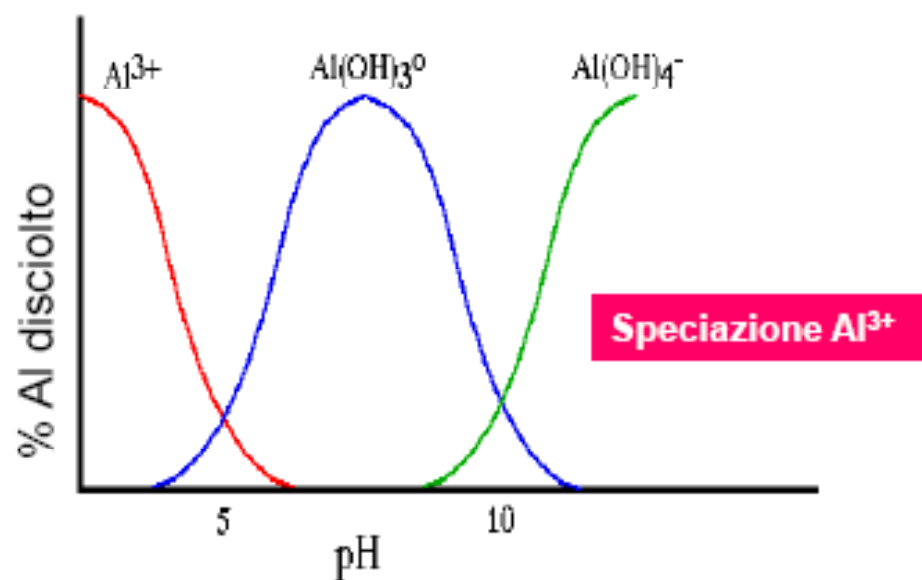
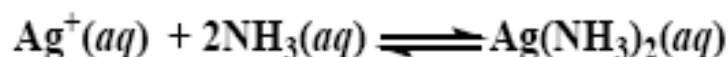
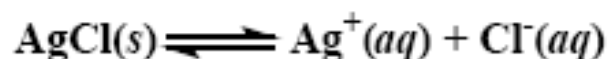


Fig. 5.6 Precipitation regions of alumina compounds (Ref. [1]).

According to the pH, the precipitates formed are free, crystallized, alumina hydrates, or even amorphous flocculates.

Le speciazioni devono essere note perché modificano la solubilità

Fattori che influenzano la solubilità: formazione di complessi

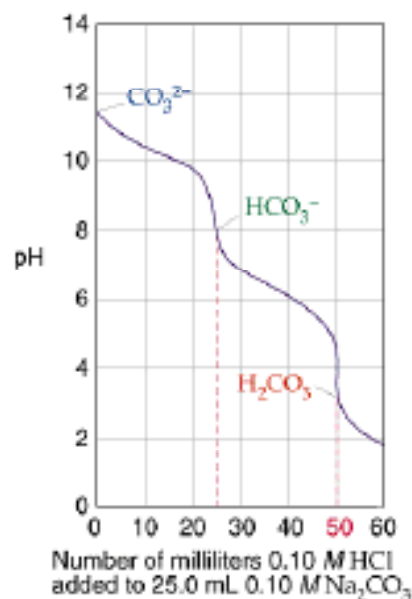


$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

FORMATION CONSTANTS FOR SOME METAL COMPLEX IONS IN WATER AT 25°C

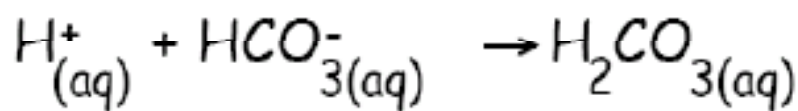
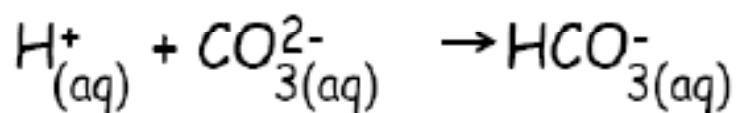
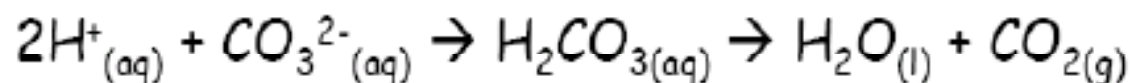
Complex Ion	K_f	Equilibrium Equation
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	1.7×10^7	$\text{Ag}^+(aq) + 2\text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(aq)$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	1×10^{21}	$\text{Ag}^+(aq) + 2\text{CN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-(aq)$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	2.9×10^{13}	$\text{Ag}^+(aq) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(aq)$
CdBr_4^{2-}	5×10^3	$\text{Cd}^{2+}(aq) + 4\text{Br}^-(aq) \rightleftharpoons \text{CdBr}_4^{2-}(aq)$
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	8×10^{29}	$\text{Cr}^{3+}(aq) + 4\text{OH}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-(aq)$
$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	1×10^3	$\text{Co}^{2+}(aq) + 4\text{SCN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}(aq)$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	5×10^{12}	$\text{Cu}^{2+}(aq) + 4\text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(aq)$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	1×10^{25}	$\text{Cu}^{2+}(aq) + 4\text{CN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}(aq)$
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	5.5×10^8	$\text{Ni}^{2+}(aq) + 6\text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(aq)$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1×10^{35}	$\text{Fe}^{2+}(aq) + 6\text{CN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(aq)$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	1×10^{42}	$\text{Fe}^{3+}(aq) + 6\text{CN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(aq)$

La formazione di complessi, provoca la speciazione, aumenta perciò la solubilità (ma non K_{ps}) poichè implica una diversa speciazione degli ioni disciolti



Coprecipitazione: scelta del precipitante

Spesso si utilizza $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e Na_2CO_3 perché sono in grado di fornire effetto tampone e danno luogo a sali (idrossicarbonati) poco solubili

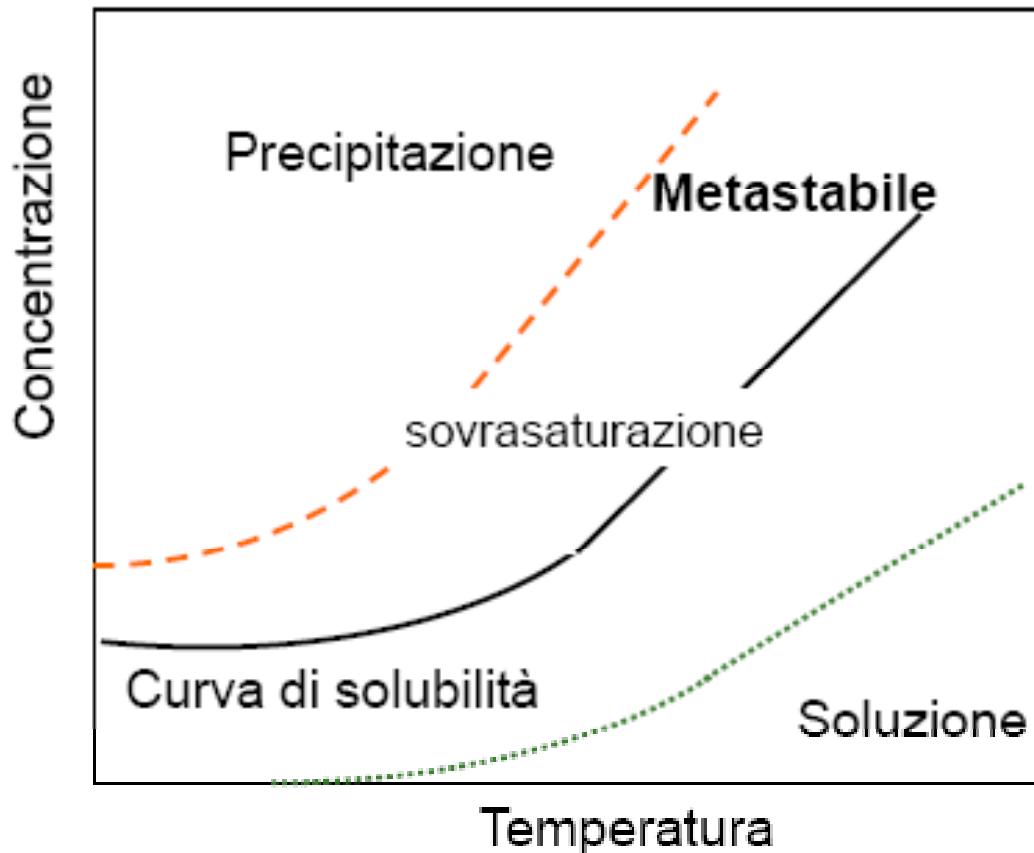


Stepwise
addition of
 H^+

Curva di saturazione

Perchè la precipitazione avvenga occorre raggiungere la sovrasaturazione della soluzione.

Sovrasaturazione = la concentrazione di soluto nel solvente è superiore alla concentrazione che ordinariamente si otterrebbe per quel valore di temperatura.



Fasi coprecipitazione:

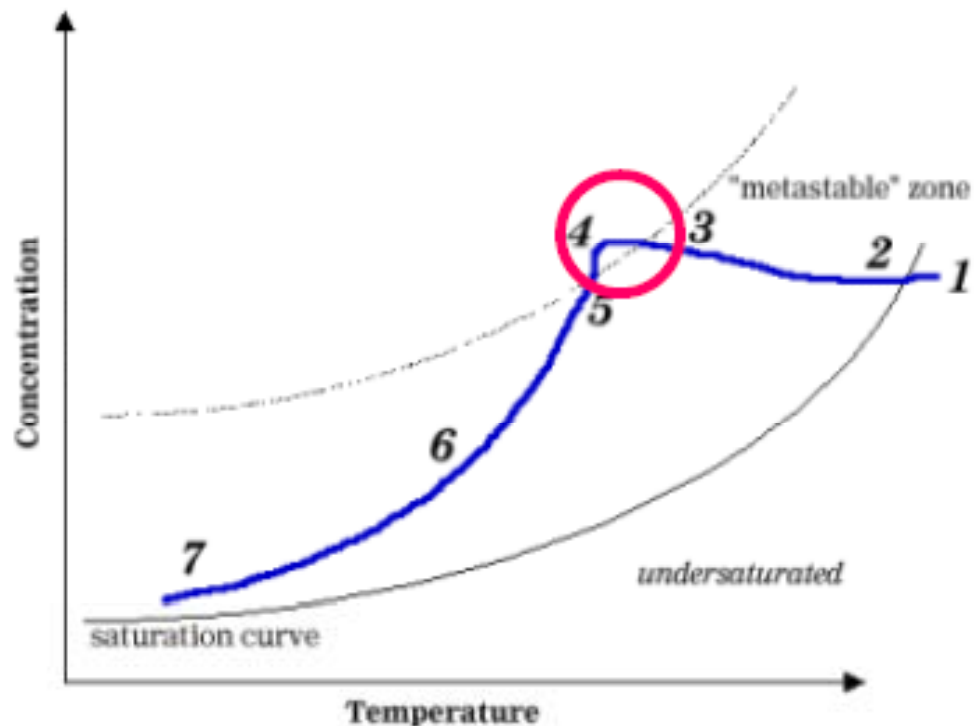
1. sovrasaturazione

2. nucleazione

3. crescita

Fasi coprecipitazione:

1. sovrasaturazione
2. nucleazione
3. crescita

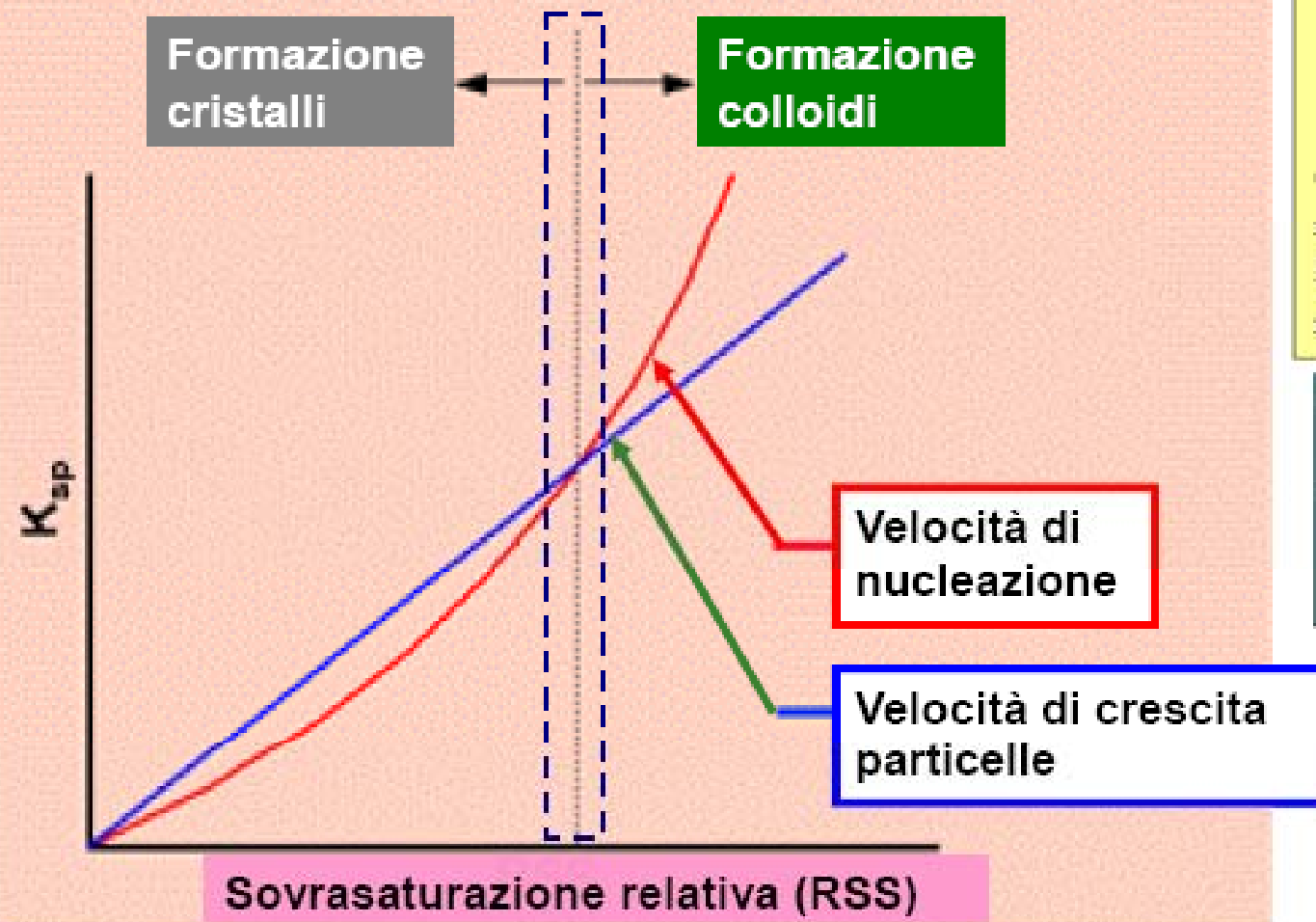


- 1 Feed location, undersaturated
- 2 Solution cools to saturation
- 3 Enter "metastable" zone, nucleation begins
- 4 Rapid nucleation
- 5 Concentration decreases with crystal growth
- 6 Crystal growth during main cooling cycle
- 7 Exit location, supersaturated

- 1) **Nucleazione primaria:**
formazione del primo cristallo
- 2) **Nucleazione secondaria:**
formazione ed accrescimento dei cristalli per contatto tra la soluzione sovrasatura e l'ambiente di reazione (altri cristalli, parete, pale del miscelatore...)

Nel caso della precipitazione/coprecipitazione la nucleazione si raggiunge raggiungendo K_{sp}

Meccanismo della (co)-precipitazione



Sovrasaturazione relativa:

$$RSS = (Q-S)/Q$$

Q = concentrazione del soluto attuale

S = concentrazione del soluto all'equilibrio

Velocità di nucleazione $\propto e^{RSS}$

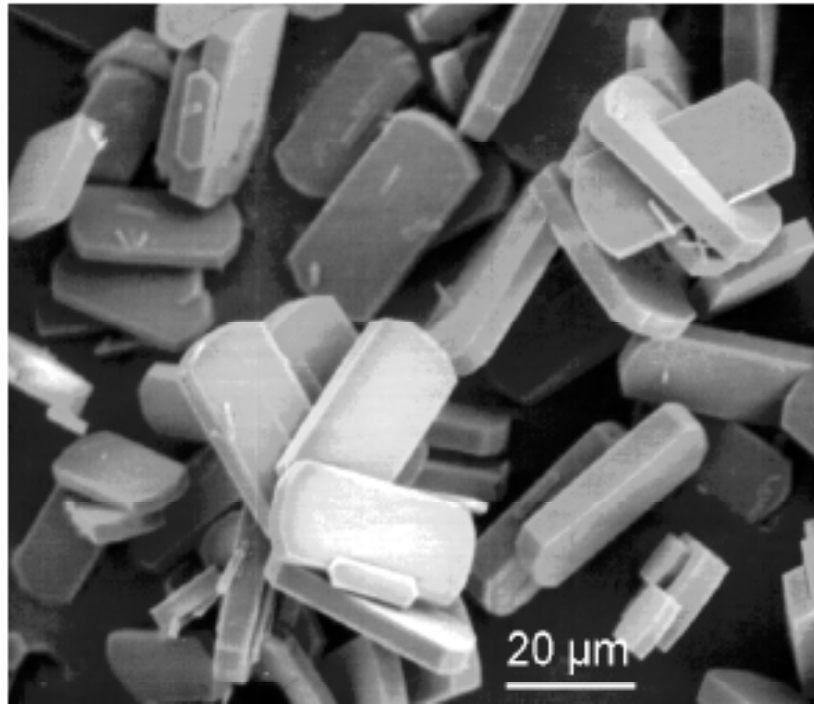
Velocità formazione particelle $\propto RSS$

RSS PICCOLA: Predomina l'accrescimento con formazione di precipitati cristallini grandi

RSS GRANDE: Favorita la nucleazione tendono a formarsi precipitati colloidali

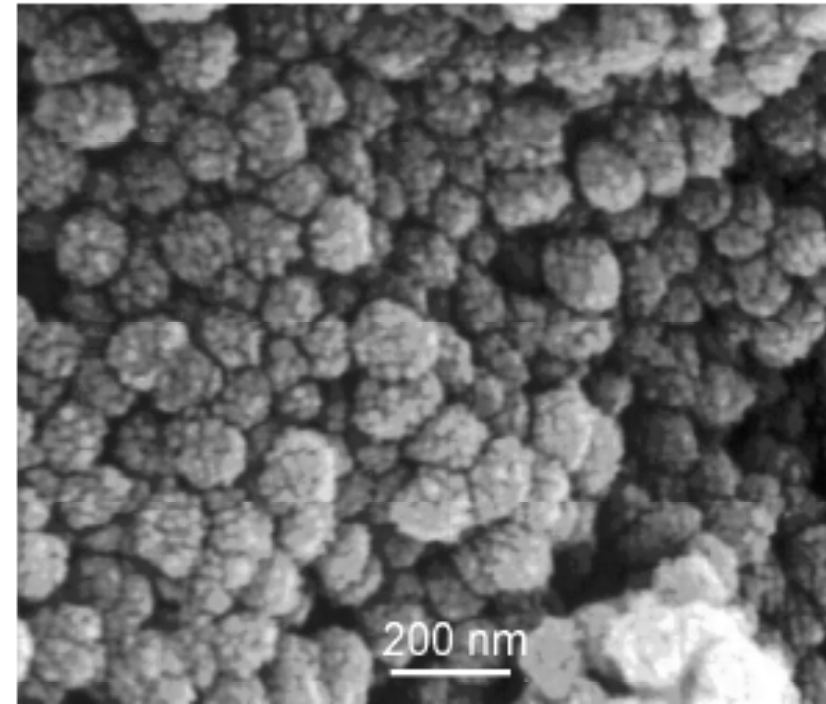
Il controllo dimensionale può essere effettuato modulando RSS utilizzando:

- 1) Concentrazioni delle soluzioni
- 2) Velocità di aggiunta dei reagenti
- 3) Modalità di agitazione
- 4) Temperatura di reazione



Precipitati cristallini

Dimensioni: 10^{-1} – 10 mm
Tendono a separarsi
Facili da filtrare



Precipitati colloidali

Dimensioni: 10^{-6} - 10^{-4} mm
Non si separano
Difficili o impossibili da filtrare

Le caratteristiche del precipitato sono influenzate da:

- natura del sale di partenza
- concentrazione del sale (elevate concentrazioni favoriscono l'ottenimento di elevate aree superficiali e diminuiscono i volumi delle apparecchiature)
- natura del solvente
- temperatura di precipitazione
- pH di precipitazione (ad es. diverse fasi di Al_2O_3 sono ottenute a diversi pH)
- additivi (ad es. surfattanti)
- Tempo di maturazione

Precipitazione: vantaggi e svantaggi

- **Vantaggi**

- Componenti ben miscelati a livello atomico

- **Svantaggi**

- Difficoltà nello scale-up
-

Trasformazioni idrotermali



- i processi sono termodinamicamente favoriti: la diminuzione di entropia associata alla cristallizzazione è compensata dall'esotermicità del processo
- fattori importanti: T, P, pH, conc., grado di agitazione, durata

Es:

- Ottenimento di ferriti di Co, Ni o Zn durante la maturazione all'ebollizione di un precipitato di idrossidi di Fe e Co, Ni o Zn
- sintesi zeoliti

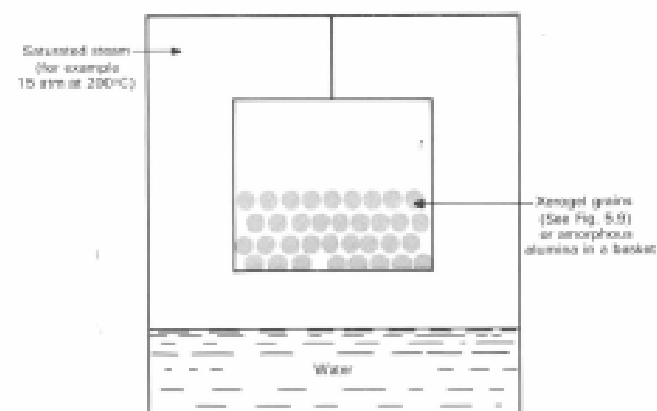


Fig. 5.8 Principal parts of a typical autoclave treatment (Ref. [1]).

Trasformazioni idrotermali

- aumento dimensioni cristalli
- trasformazione amorfo → cristallino
- trasformazione cristallo 1 → cristallo 2
- trasformazione gel poroso → gel meno poroso

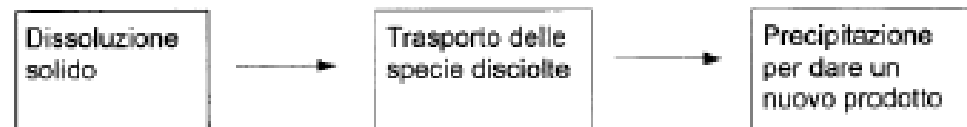


TABLE 5.2
HYDROTHERMAL TRANSFORMATIONS

	Transformation	Example
1	Small crystals → Large crystals	Fine hydrargillite → Coarse hydrargillite by ripening at 90°C in a medium containing ammonia
2	Small amorphous particles → Large amorphous particles	Ripening silical hydrogels, as well as alumina flocculates, at conditions near precipitation Ripening silical xerogels in liquid medium Autoclaving silical xerogels in gas medium at 15 atm and 200°C
3	Amorphous solid → Crystalline solid + X + Q X = change in composition Q = exothermic heat	Pseudo boehmite → Bayerite → Hydrargillite + H ₂ O monoclinic monoclinic monoclinic Ripening at a pH of 9
4	Crystal 1 → Crystal 2 + X + Q	Bayerite or hydrargillite → Boehmite + 1.8H ₂ O monoclinic orthorhombic Autoclaving at 100-400°C
5	Hydrothermal syntheses	Synthesis of molecular sieves from a silica-alumina gel in basic medium Synthesis of ferrites of Co, Ni or Zn by ripening at 100°C of parallel precipitates

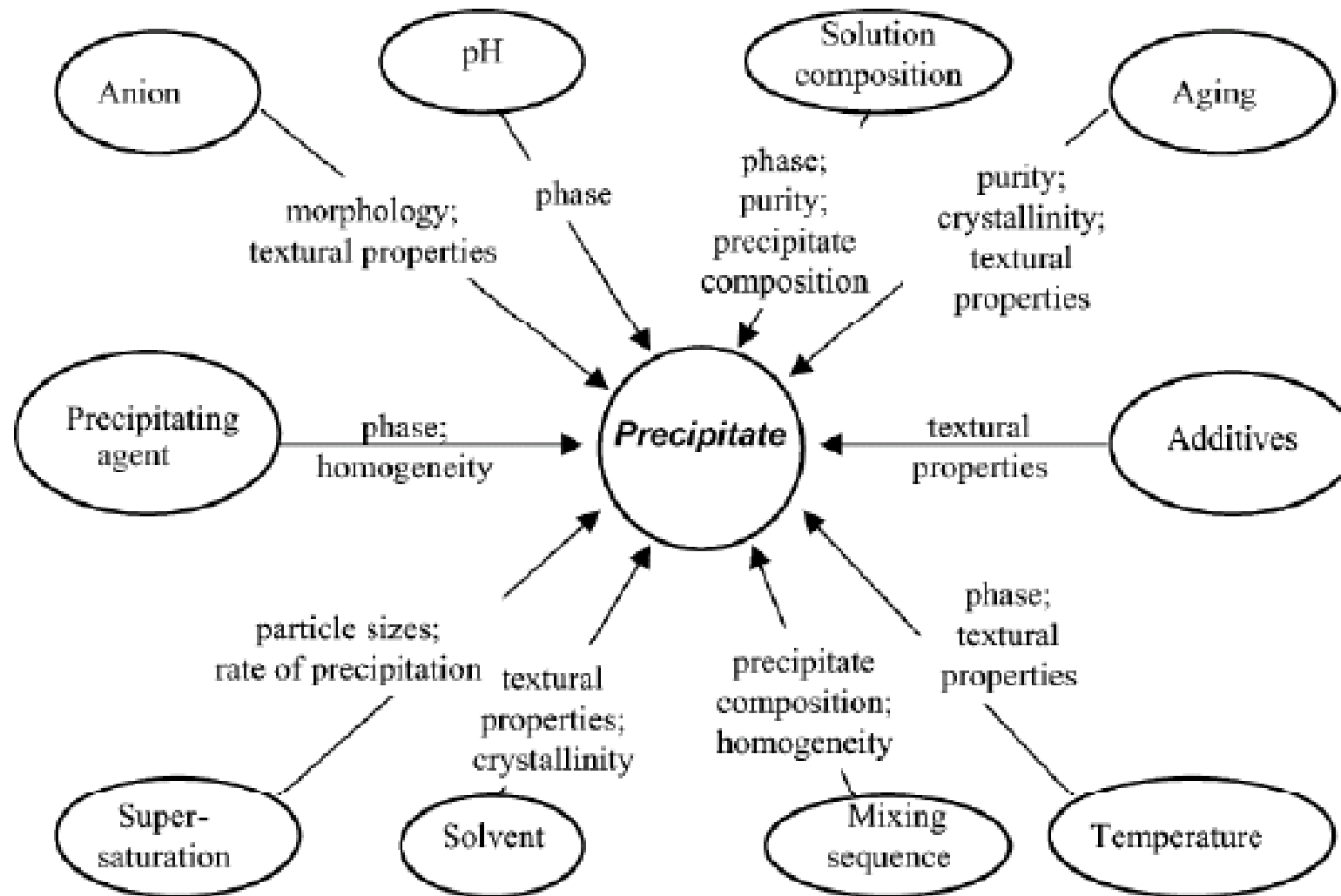
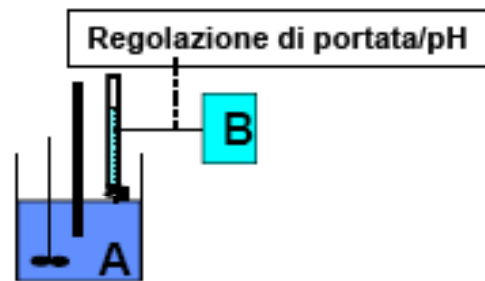


Fig. 4. Factors affecting the main properties of precipitated catalysts [31].

1) Coprecipitazione in batch a pH variabile



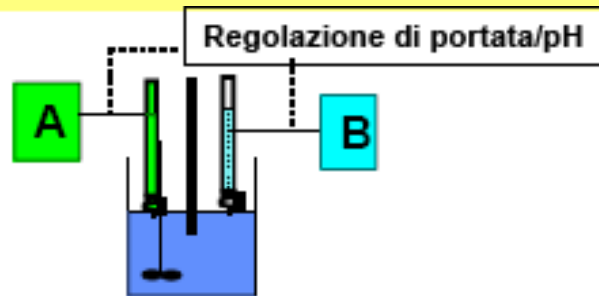
Parametri fissi

Temperatura

Parametri variabili

pH, Concentrazioni,
tempo di soggiorno
medio, rapporto A/B
nella sospensione

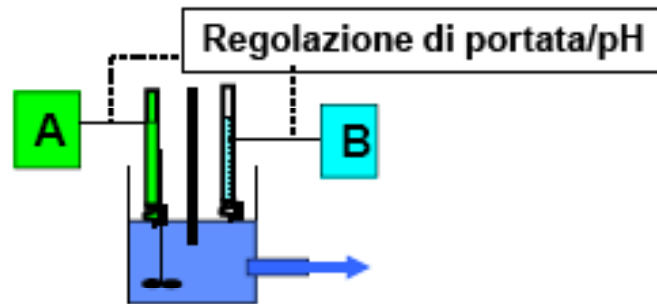
2) Coprecipitazione in batch a pH costante



pH, temperatura,
rapporto A/B nella
sospensione

Concentrazioni,
tempo di soggiorno
medio,

3) Coprecipitazione continua



pH, Concentrazioni,
tempo di soggiorno
medio, rapporto A/B
nella sospensione

Filtrazione

Operazione unitaria che consente di separare il solido prodotto dalle acque madri

Esistono tecniche ed apparecchiature molto differenti.

La scelta della metodologia di separazione dipende dalla natura della sospensione e dei precipitati.

Separazione solido/liquido

Decantazione

Filtrazione a pressione ambiente

Filtrazione sotto pressione

Filtrazione sotto vuoto

Centrifugazione



Decantazione



Filtrazione a P ambiente



Filtrazione in depressione

Slurry

P (N₂/aria)

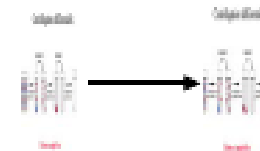
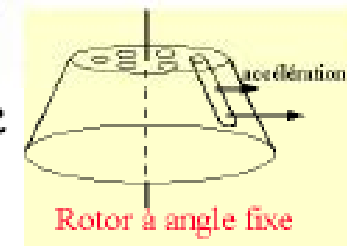


Membrana filtrante

Filtrazione sotto pressione



Centrifugazione



Filtrazione

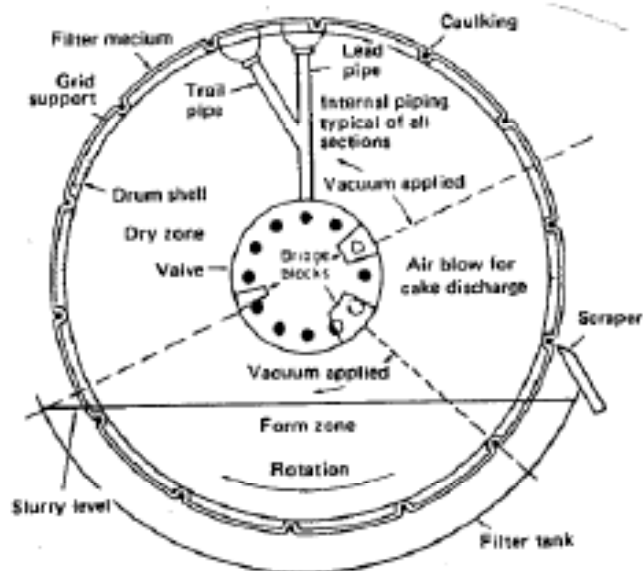


FIG. 19-99 Schematic of a rotary-drum vacuum filter with scraper discharge, showing operating zones. (Schweitzer, Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers, p. 4-38. Copyright 1979 by McGraw-Hill, Inc. Used with the permission of McGraw-Hill Book Company.)

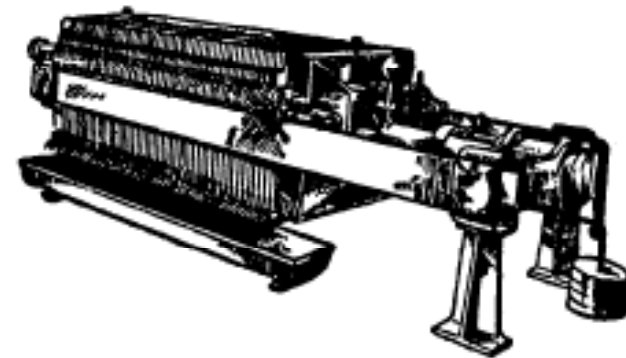
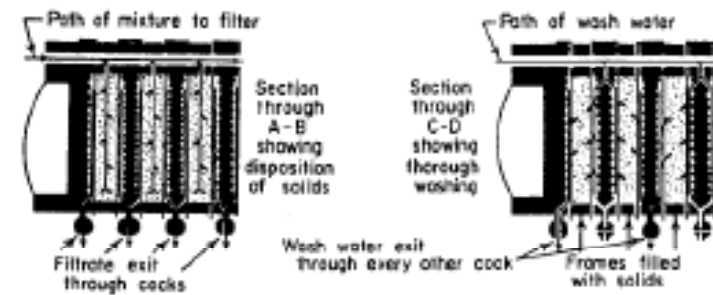


FIG. 19-87 Plate-and-frame filter press. (Eimco Process Equipment Co.)



Lavaggio

- Sostituire nei pori e negli spazi interparticellari la soluzione madre con acqua pura (eliminazione dei soluti ionici o molecolari inutili o indesiderabili, es. nitrato ammonio) ;
- Desorbire per diluizione certi ioni o molecole adsorbite sulla superficie del solido o mescolati al solido al momento della precipitazione o della maturazione;
- Il lavaggio dei precipitati non porosi, a bassa superficie, è facile; è invece difficile nel caso di precipitati gelatinosi.
- Durante il lavaggio occorre non riportare in soluzione il precipitato .

Altre operazioni unitarie

- Trattamento termico per ottenere il catalizzatore finale
- Formatura
- Attivazione

Trattamenti termici:

- * Essiccamento: eliminazione del solvente (H_2O)
- * Calcinazione: decomposizione dei sali precursori reazioni allo stato solido

Definizione - Calcinazione: trattamento di un catalizzatore in atmosfera ossidante . La temperatura di calcinazione è normalmente un po' superiore a quella di utilizzo- *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*

Tuttavia il termine è usato anche nel caso in cui l'atmosfera non sia ossidante ma inerte (es. calcinazione in N_2)

Essiccamento

Serve ad eliminare l'acqua (o il solvente) contenuta nei pori del solido, l'acqua fisisorbita ed eventuali sottoprodotti termolabili

Solidi Cristallini - Semplice: essiccamento può essere condotto semplicemente ponendo il campione in stufa a circa 100-200°C.

È un passaggio delicato perché predetermina la morfologia.

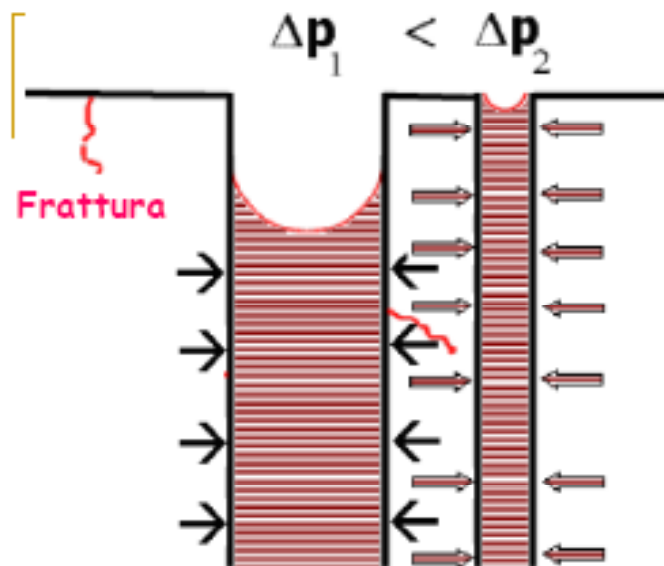
PROBLEMA: l'evaporazione dai pori più grandi è più rapida rispetto ai pori piccoli

I pori più piccoli contengono il liquido per tempi più lunghi quindi sono soggetti a tensioni superficiali maggiori.

Questa differenza di tensione superficiale si esercita principalmente sulle pareti.

Se le tensioni esercitate dai pori più piccoli sono abbastanza forti si verifica la rottura delle pareti fra un poro e l'altro.

I pori grandi si comportano come difetti microscopici che si trasformano in rotture macroscopiche.



La pressione di compressione che tende a schiacciare i pori durante l'essiccamento del solido è data dalla legge di Laplace:

$$\Delta P = 2\sigma/rp$$

σ = tensione superficiale del liquido (70 dyne/cm per l'acqua)

rp = raggio del capillare

Al momento dell'essiccamento, le particelle che costituiscono il solido sono sottoposte a delle tensioni capillari molto forti che diminuiscono all'aumentare del diametro dei pori

Ad esempio, in un poro parzialmente riempito di liquido si creano, a livello del menisco, delle pressioni che sono di 800 Atm per pori di 80 Å di diametro

Queste forze di tensione capillare tendono a:

1) avvicinare le pareti del capillare, ed a diminuire l'area superficiale del solido ottenuto dopo essiccamento

2) avvicinare le particelle tra di loro. A queste forze si oppongono i legami chimici che legano tra di loro le diverse particelle ed eventualmente le repulsioni elettrostatiche dovute alle cariche residue, che tendono a mantenere il reticolo del solido nel suo stato primitivo. Si ha quindi formazione di cricche.

Calcinazione

- ◊ la calcinazione è un trattamento in aria generalmente realizzato a T superiori a quella della reazione catalitica;
- ◊ può collocarsi prima o dopo la formatura;
- ◊ altri trattamenti termici in atmosfere speciali quali riduzioni, solforazioni, etc., sono chiamati "attivazioni";
- ◊ gli obiettivi della calcinazione sono :
 - * ottenimento di una *struttura ben determinata*
 - * ottenimento di una *morfologia*
 - * ottenimento di una buona *resistenza meccanica*.

Durante la calcinazione possono verificarsi i seguenti processi:

- decomposizione delle specie precursori termolabili con sviluppo di H_2O , CO_2 , NH_3 , NO_x , SO_x . Tale decomposizione porta alla creazione di una morfologia, generalmente macroporosa ;
- cristallizzazione di sostanze originariamente amorfe;
- formazione per reazione allo stato solido di nuove fasi;
- sinterizzazione dei cristalliti;
- modificazione della struttura per sintering (ad esempio TiO_2 anatasio → rutilo) ;
- stabilizzazione delle proprietà meccaniche.

Tali processi sono influenzati da :

- aspetti termodinamici e cinetici della trasformazione
- temperatura di calcinazione (T_{calc} vs. $T_{Tammann}$)
- natura e temperatura di decomposizione dei residui organici
- presenza di impurezze o additivi nel solido
- ambiente di calcinazione (presenza di vapor acqueo, gas che si originano dalla decomposizione, ecc.)

Calcinazione

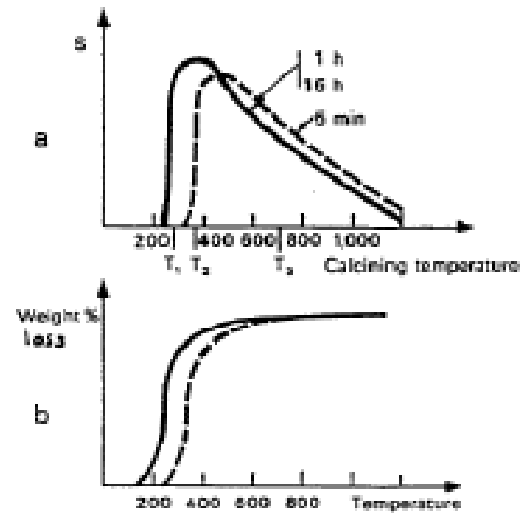


FIG. 5.16 Changes in specific surface (a) and the weight loss (b) as a function of the temperature while calcining crystalline hydrargillite for 5 min, for 1 h, and for 16 h (Ref. [1]).

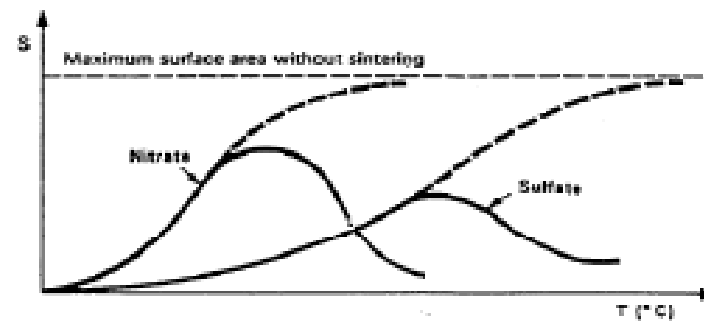
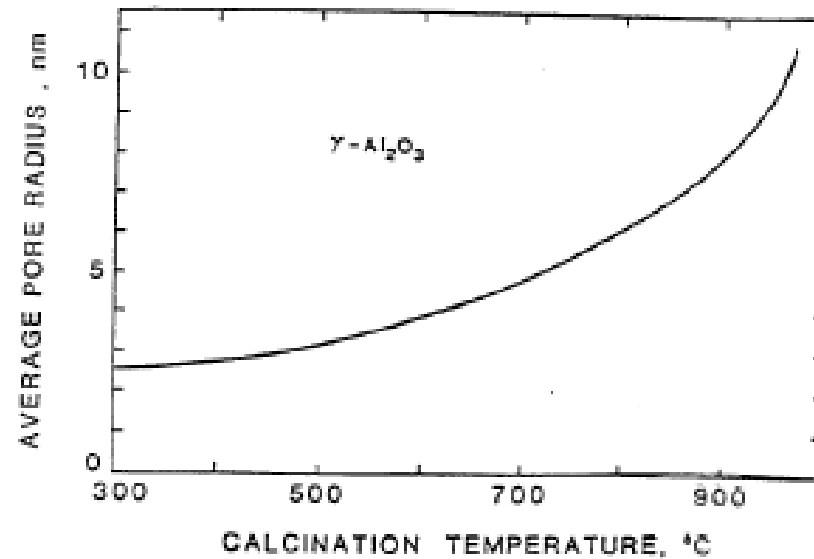
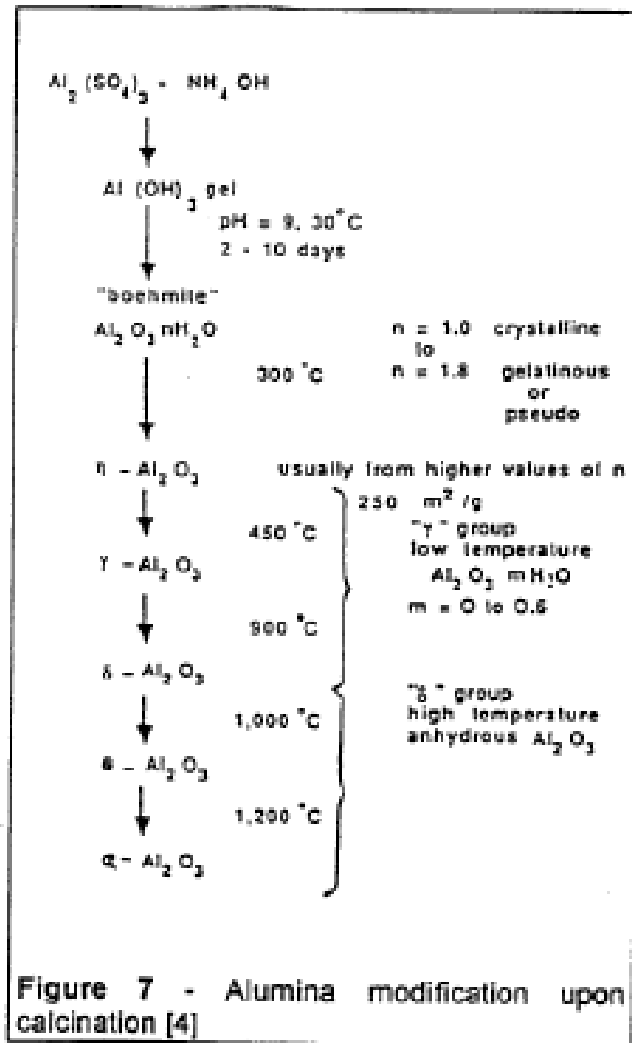


FIG. 5.17 Effects of stability of different salts on their thermal decomposition (Ref. [1]).

Calcinazione



- la sinterizzazione delle allumine è favorita da alcuni metalli di transizione (Fe, Cr, Co, Cu, Mo)
- è sfavorita da Ba, La

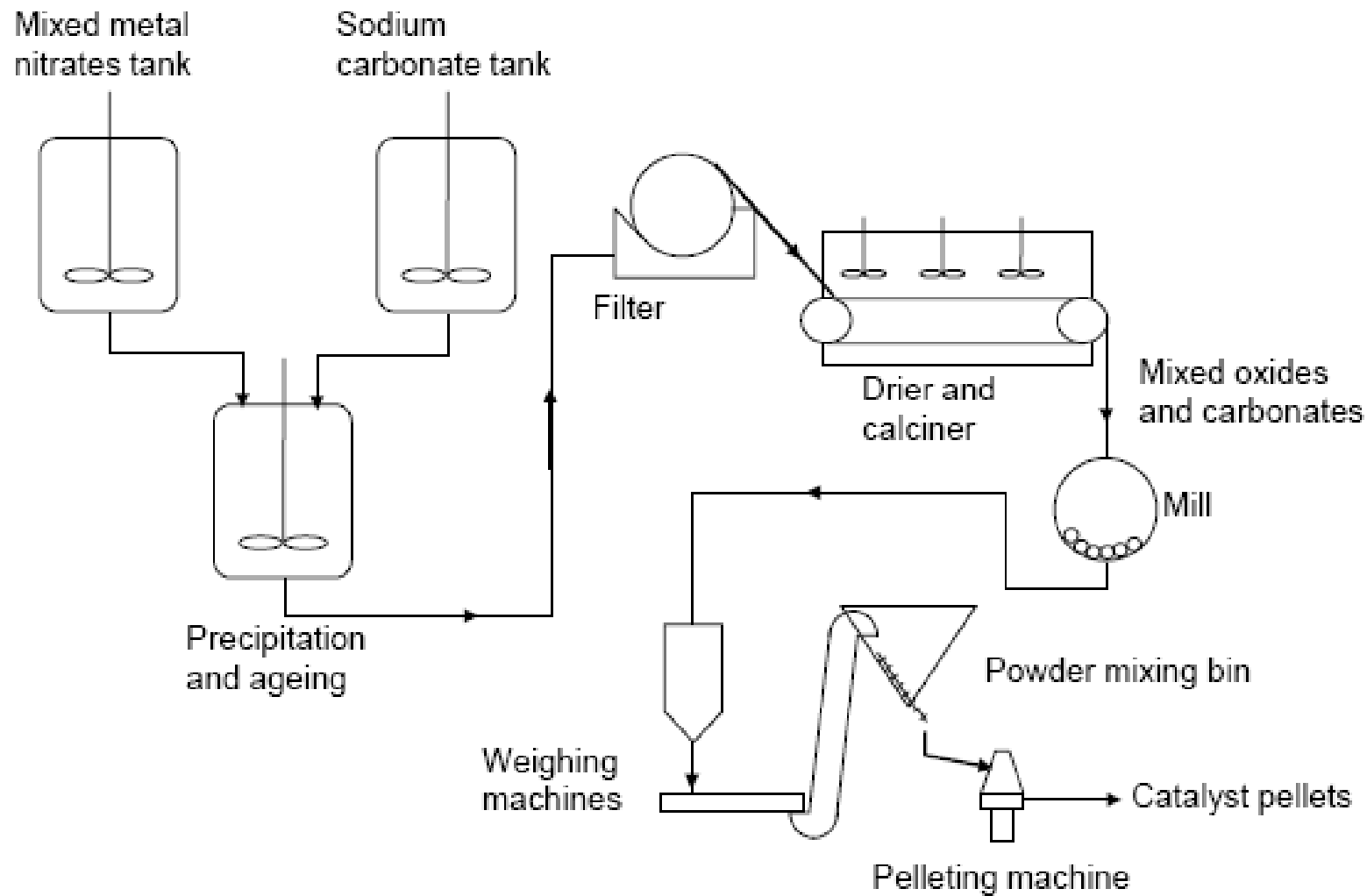
Attivazione

- ◇ L'attivazione è un trattamento specifico del catalizzatore preliminare alla messa in marcia del catalizzatore stesso.
- ◇ Viene generalmente realizzato "*in situ*"
- ◇ porta all'ottenimento delle fasi attive, della struttura e della morfologia del catalizzatore nelle reali condizioni di impiego.

Esempi:

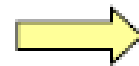
- riduzione dei catalizzatori FeAlKO per la sintesi dell'ammoniaca ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$);
- riduzione dei catalizzatori CuZnAlO per la sintesi del metanolo ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$)
- riduzione dei catalizzatori FeCrO per la reazione di conversione ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$)
- "sulphiding" dei catalizzatori CoMoO di idrodesolforazione (Co, Mo ossidi \rightarrow Co, Mo solfuri)

Precipitazione: produzione industriale



Produzione di Al_2O_3 porosa

Alluminio è anfotero



Solubile a bassi ed alti pH

T = 60°C

Precipitati differenti in funzione di:

- natura dei sali precursori
- Concentrazioni
- T , pH
- Modalità di miscelazione ed agitazione

solubility

Al^{3+}

Region of precipitation

AlO_2^-

2

4

6

8

10

12

14

pH

Amorphous precipitate

Poorly crystallised pseudo boehmite

Crystallized bayente + amorphous material

Crystallised hydrargillite

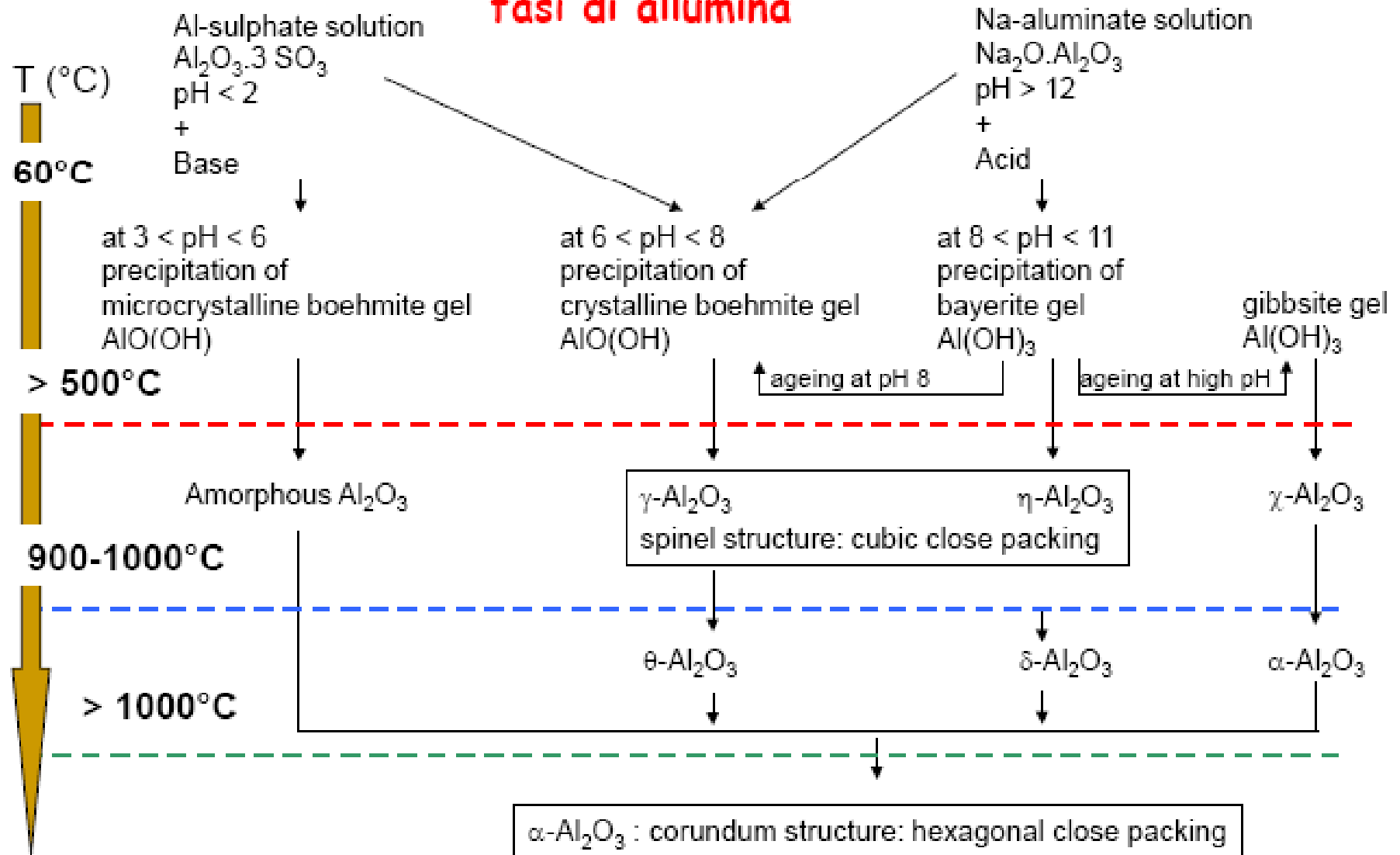
Boehmite: $AlOOH$



Bayerite: $Al(OH)_3$



Temperature di formazione delle differenti fasi di allumina



> 500°
> 900°
> 1000°

Fase amorfa → γ -, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ → θ -, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ → $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

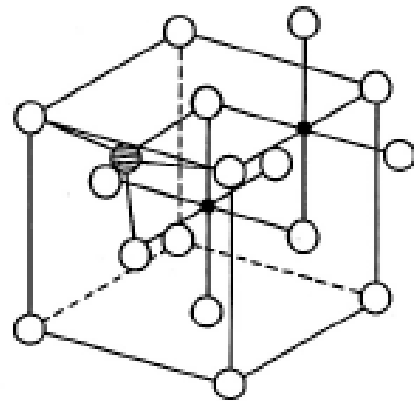


Fig. 8.5. Spinel structure.

- Octahedral position
- Tetrahedral position

Struttura di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ predomina piano (110)

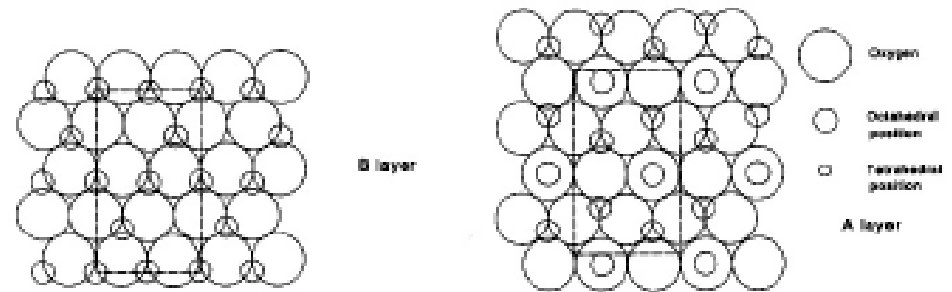
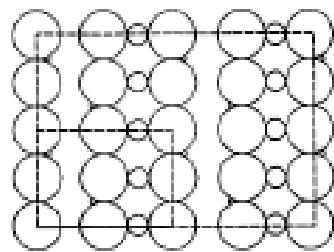
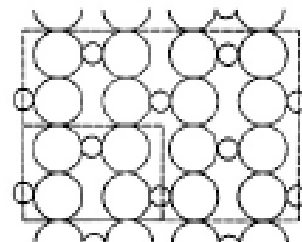


Fig. 8.7. Structure of $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.



C layer



D layer

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ predomina piano (111)

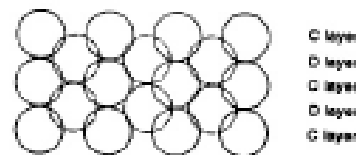


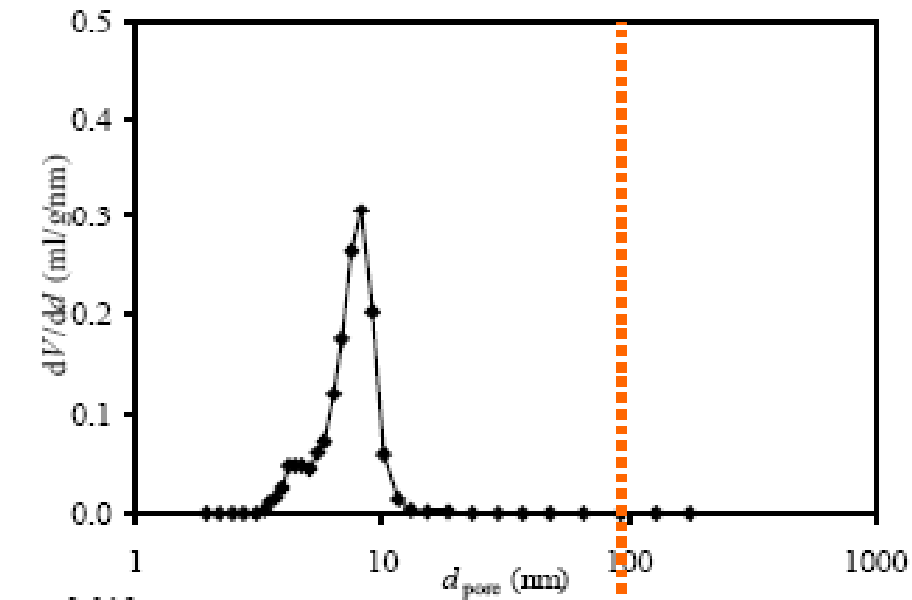
Fig. 8.6. Structure of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ne derivano differenti proprietà superficiali.

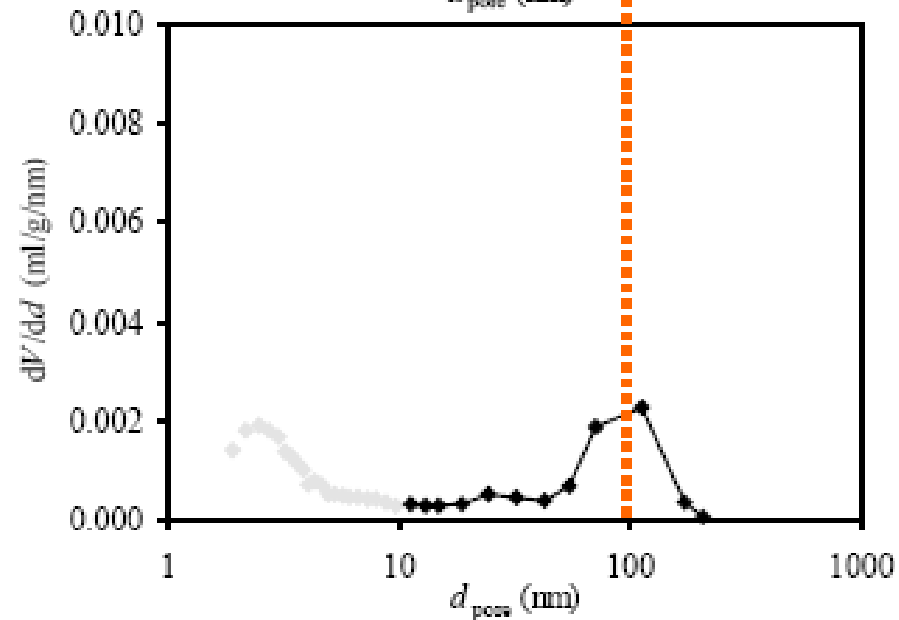
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ più acida di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:
maggiore densità di Al^{3+} in siti tetraedrici esposti

Distribuzione porosa

γ -Allumina
100-150 m²/g



α -Allumina
1-5 m²/g



Processi sol-gel

Processo SOL-GEL - Generazione di un network mediante la formazione di una sospensione colloidale (Sol) e successiva gelazione a dare un network in una fase liquida continua (Gel).



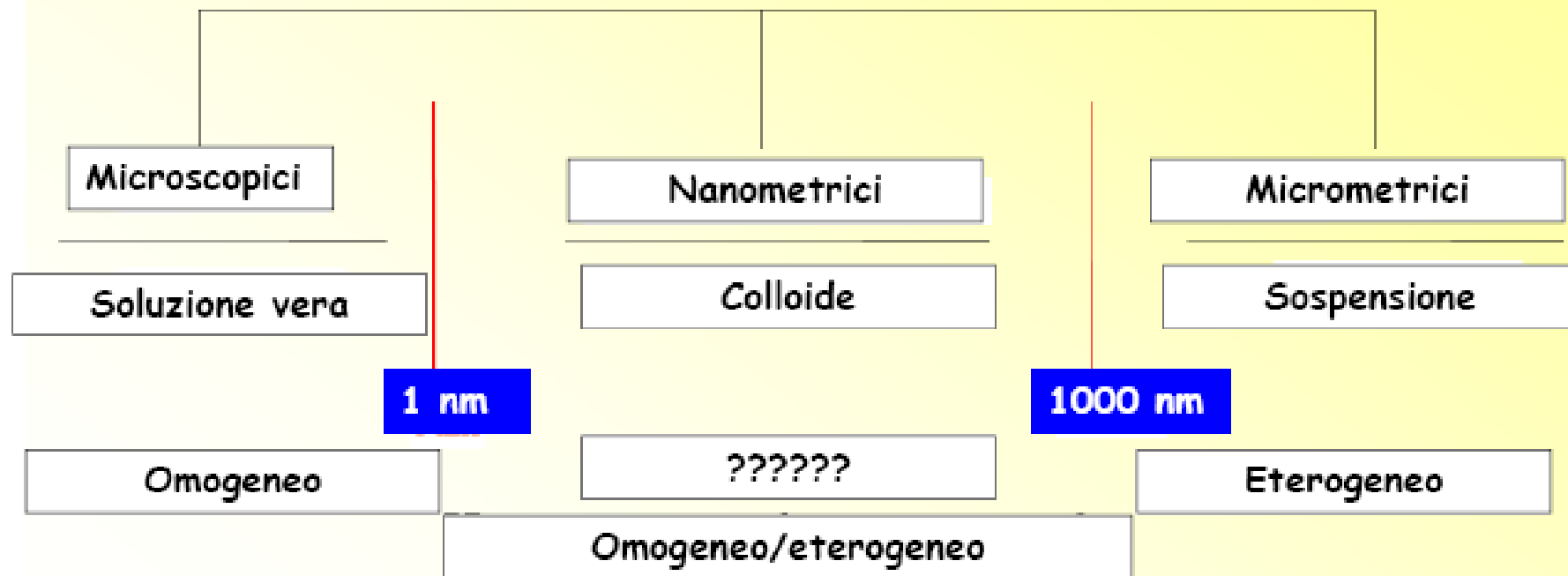
Il GEL è un materiale difasico: solido che incapsula solvente



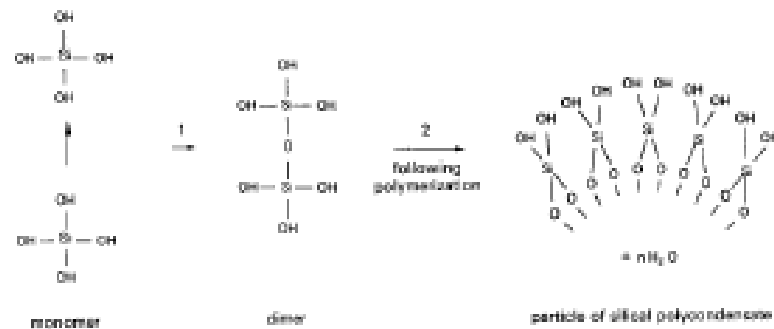
SOL

LIQUIDO di particelle **COLLOIDALI** (1- 1000 nm) che non sono disciolte ma non agglomerano e non sedimentano.

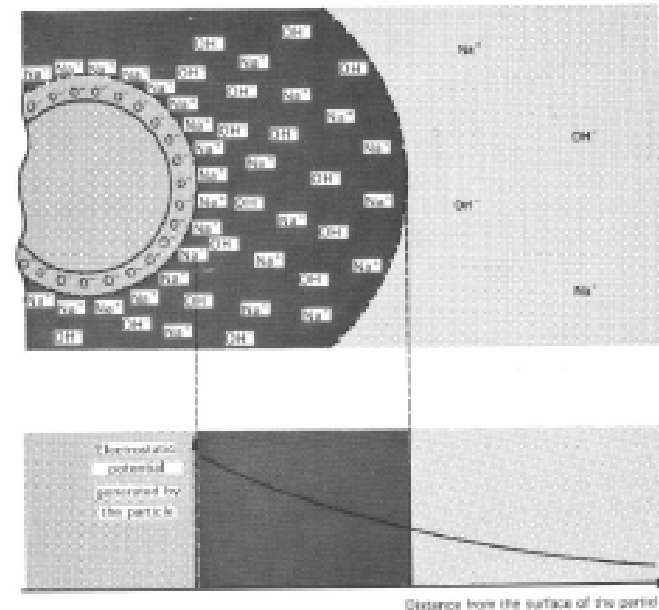
Classificazione dei sistemi dispersi



Sol-gel



a. Formation of silica particle by polycondensation of silicic acid molecules.



- Charged particle
- Diffused double layer of ions
- Liquid between micelles

b. A micelle and its environment.

Assume a solution of $\text{Si}(\text{OH})_4$ monomers. These silical monomers first dimerize, or condense, with the liberation of a molecule of water, and then polycondense, with the liberation of the stoichiometric molecules of water, to form silical polycondensate particles or micelles in the aqueous solution (Fig. 5.4a).

These micelles or polycondensed silica tend to ionize in the aqueous solution. The ionization increases as the pH increases, in which case the counter-ion is usually a positively charged metal, such as Na^+ from NaOH (Fig. 5.4b). In such solutions the multicharged micelle-ions are each isolated by a double layer of diffused ions that prevents agglomeration of the particles. A reduction of pH (or an increase in ion strength due to the addition of a salt) reduces the double layer of diffused ions, and when this layer gets thin enough a gel will result or even flocculation.

Sol-Gel: evoluzione

Sol-gel

Sol: LIQUIDO di particelle COLLOIDALI (1- 1000 nm) che non sono disciolte ma non agglomerano e non sedimentano.

Gel: macrostruttura in cui gli "interspazi" sono riempiti di liquido o gas: **Hydrogels**, **Alkogels**, **Xerogels/Aerogels**.

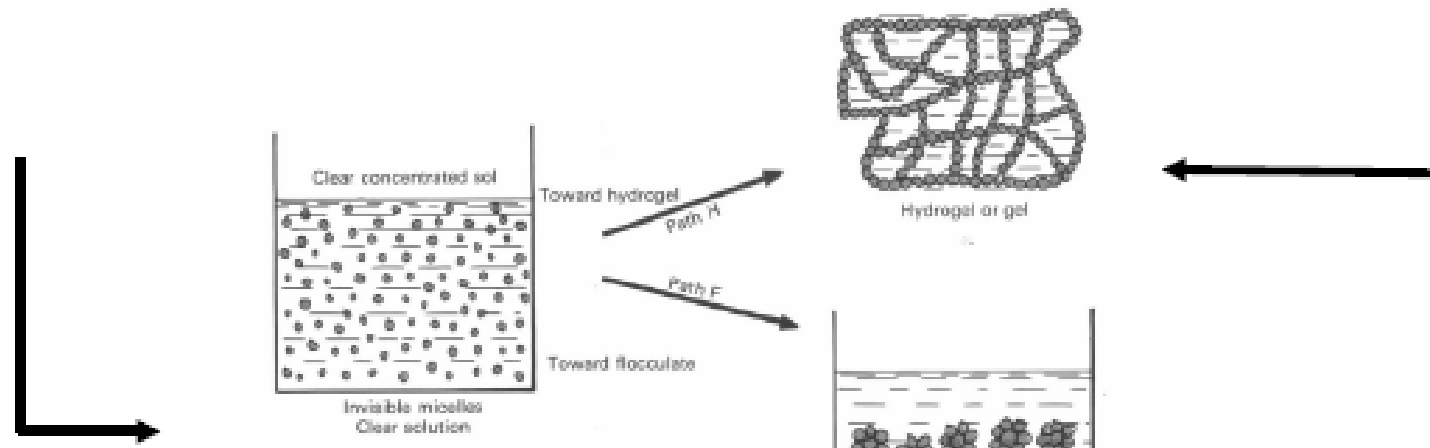
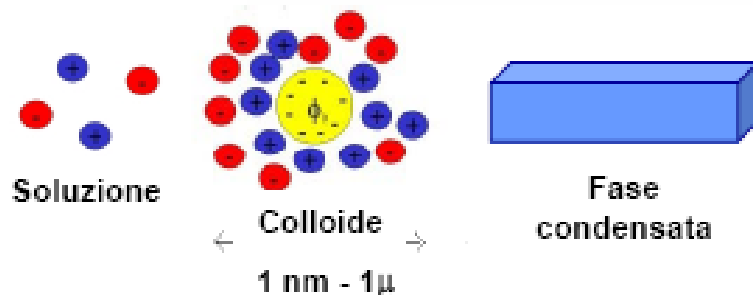


FIG. 5.5 Formation of gels and flocculates (Ref. [1]).

Path *H* leads from the sol to a hydrogel through the chemical reticulation of micelles surrounded by their double layers of electrostatic charges.
Path *F* leads from the sol to a flocculate of micelles through neutralization of their charges.



Precipitato: fase densa e compatta che si forma attraverso un processo irreversibile

Vantaggi e Svantaggi

Produzione matrici ossidiche a temperature molto minori rispetto ai processi standard.

Possibilità di produzione di ossidi misti, grazie al controllo stechiometrico della composizione della soluzione di partenza.

Uso di reattivi sintetici e non minerali

Elevato grado di purezza.

Facilità di deposizione del sol su diversi substrati tramite dip-coating, spin-coating, e tecniche spray.

Controllo della porosità del materiale prodotto mediante il controllo dei diversi passaggi

Elevato costo delle materie prime.

Tempi di processo talvolta lunghi.

Metodo di Yoldas

Molecole



Oligomeri



Colloidi



Bulk

Metodo dei complessanti (Urea e Citrati)

Soluzione



Sol/Gel



Solido

Metodo degli alcossidi

Alcossidi



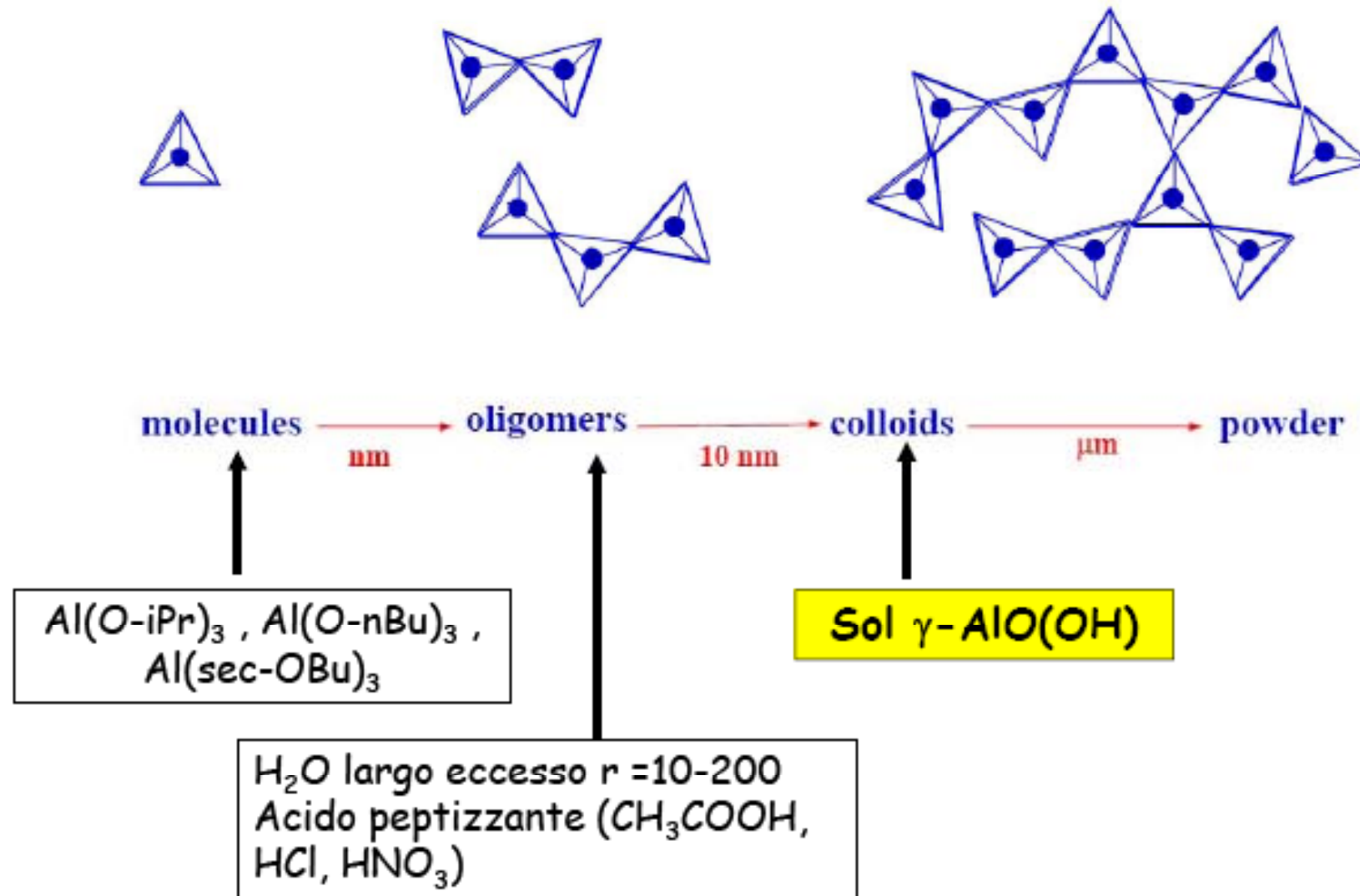
**Polimerizzazione
inorganica**



Network

Metodo di Yoldas (Al)

Sol-gel: metodo Yoldas



Preparazione "via citrati/urea"

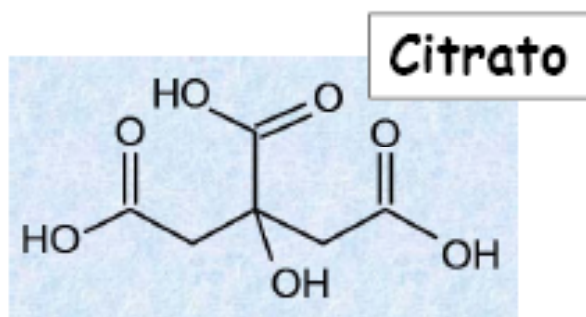
La preparazione "via citrati" coinvolge la complessazione di uno ione metallico con acido citrico.

Per esempio, usando acido citrico (con eventualmente l'aggiunta di NH_3) è possibile portare in soluzione molti ioni metallici.

Stadi:

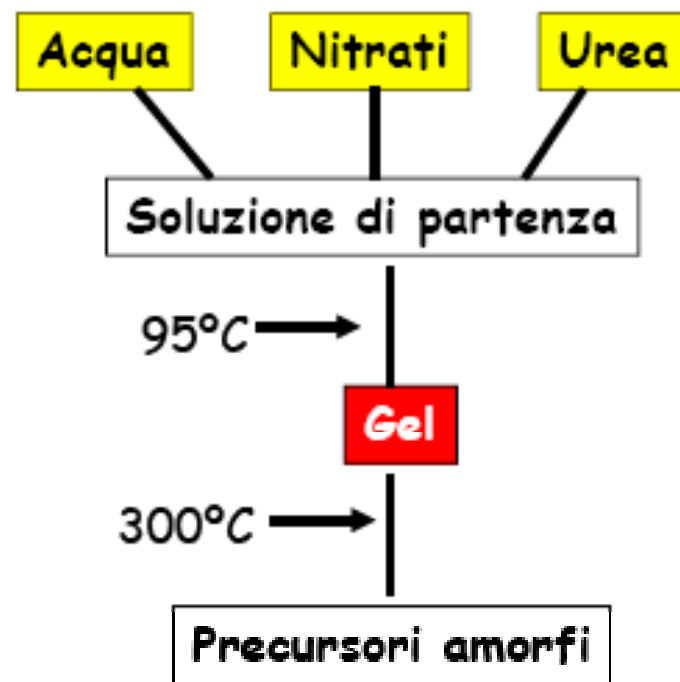
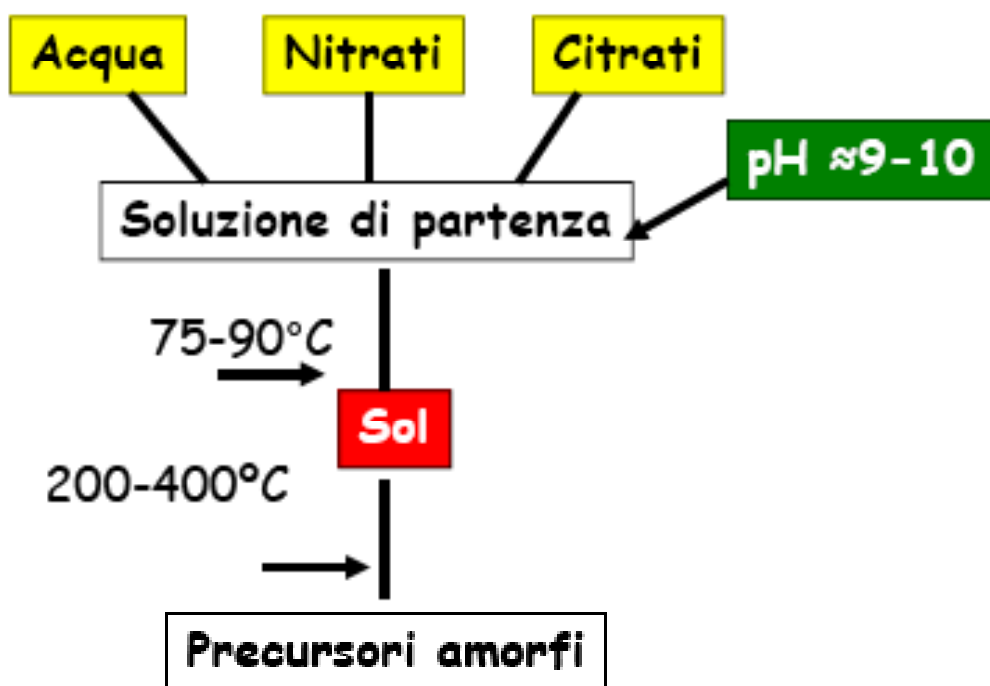
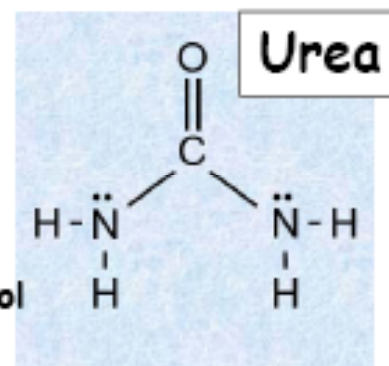
- 1) preparazione di soluzioni contenenti gli ioni metallici desiderati ;
- 2) miscelazione delle soluzioni ;
- 3) concentrazione delle soluzioni risultanti ed essiccazione dello "slurry" risultante.

Metodo dei complessanti (Citrato e Urea)



$1 < \text{Citrato/Metalli} < 2$

Urea come templante:
Urea/solido = 10-50% w/w
Urea come gelificante:
 $Y = \text{urea/solido} (4-20) \text{ mol/mol}$



Vantaggi:

- possibilità di complessare diversi ioni ;
- possibilità di preparare campioni con diversi rapporti tra gli elementi attivi ;
- ottima interdispersione tra gli elementi ;
- resa praticamente quantitativa,
- assenza di altre operazioni unitarie quali filtrazione, lavaggio.

Svantaggi:

- costo;
 - difficoltà nel trattamento termico (presenza di elevati quantitativi di materiale organico).
-

Metodo via idrolisi e condensazione (via alcossidi)

ESEMPIO: GEL DI SILICE

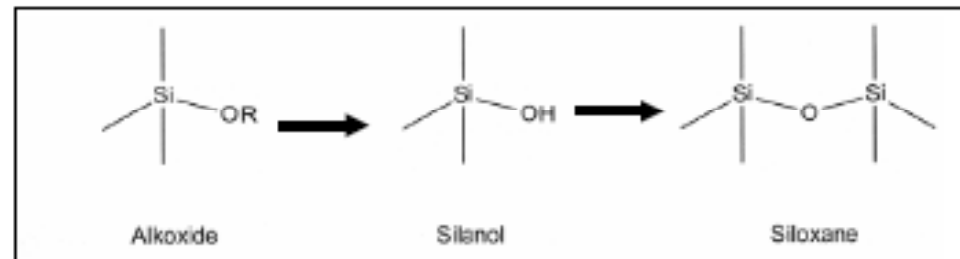
Materiale di partenza "water glass", Na_2SiO_3 , o alcossidi di silicio (e.g. $\text{Si}(\text{OMe})_4$).

Differenze tra i due precursori:

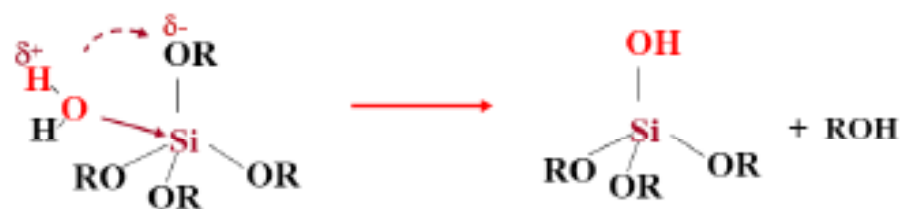
- Water glass solubile in acqua mentre gli alcossidi in un solvente organico, solitamente alcole.
- Gruppo reattivo di water glass: silanolo. Negli alcossidi Si-OR che è convertito in Si-OH .

La gelazione inizia con un cambiamento pH per il sistema in acqua e per aggiunta di acqua per il sistema alcolico.

- Il sistema alcossidi è più complesso da controllare

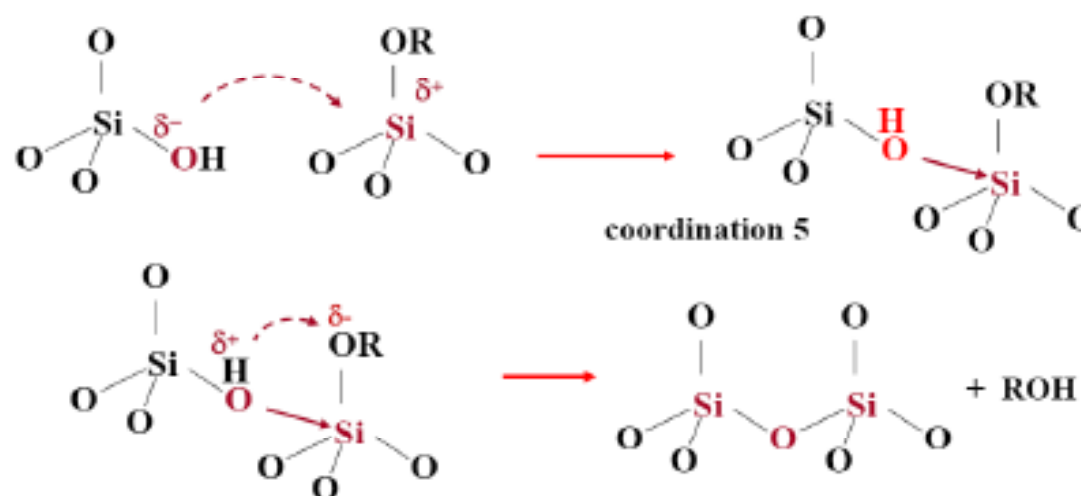


1) REAZIONE DI IDROLISI



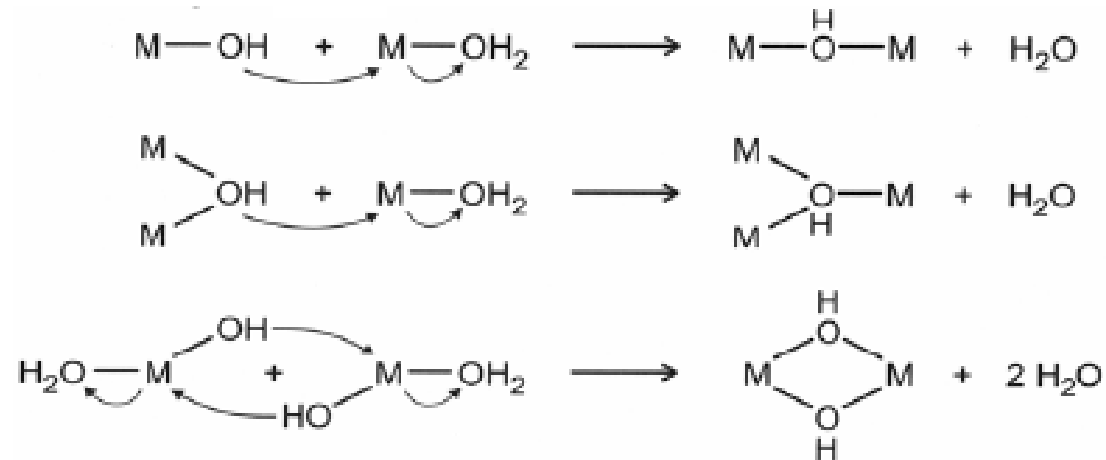
Sono importanti:
 Rapporto $r_w = \text{H}_2\text{O}/\text{Metallo}$
 Agenti complessanti
 Catalizzatori
 Tipo di solvente
 Tipo di alcossido

2) REAZIONE DI CONDENSAZIONE



La reazione via alcossidi non sempre porta a sol-gel : dipende dalla natura e struttura dell'alcossido

Esempio alcossidi di Al, tendono a formare idrossidi al crescere del pH invece di gelificare



Si deve operare a pH bassi per stabilizzare specie non facilmente idrolizzabili

pH < 3



pH > 3



pH >> 3



La formazione di gel rispetto alla precipitazione dipende dalla cinetica di reazione: formazione di gel se la reazione è lenta

Si conserva il sol per un tempo variabile a temperatura e umidità (se possibile) controllata.

Si può raggiungere il Punto di Gel (tempo necessario per avere un materiale che è possibile tagliare con un coltello)



Figure 27 - Gloss of gelatin.

Per diminuire tempo di gelazione:

- aumentare la temperatura;
- pH corrispondente al punto isoelettrico;
- r_w , ma anche alcole/alcolossido.

Durante l'invecchiamento:

- La viscosità cresce rapidamente e il solvente viene intrappolato nel gel. Tuttavia, in funzione di tempo, pH, temperatura e solvente il gel continua ad evolvere (il gel è ancora "vivo")
 - La fase liquida contiene ancora agglomerati e particelle di sol che continuano a reagire e condensare.
 - Il gel è per sua natura flessibile. Il progredire delle reazioni rende il gel meno viscoso e rigido: il liquido viene spremuto fuori dai pori con conseguente sinterizzazione. Il processo prosegue fino a che il gel perde di flessibilità e solidifica
-

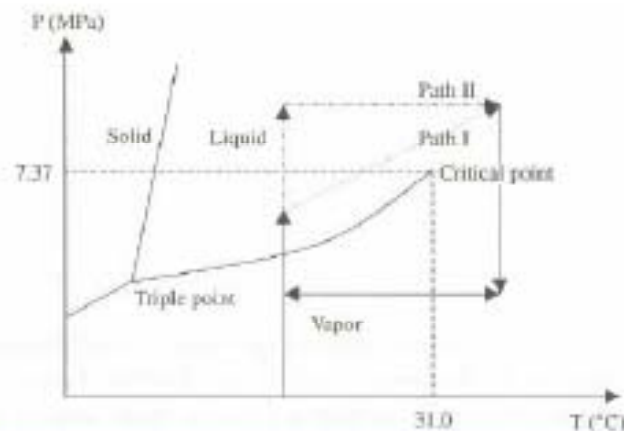
Tipologie di essiccamento

Fase di essiccamento critica nei materiali ad alto tenore di liquido (Gels)
 Importante controllare l'essiccamento per evitare un rapido collasso della struttura.

In funzione della procedura utilizzata: xerogels, aerogels, carbogels etc.

Essiccamento: forze capillari nei pori → gel secco a struttura
 collassata → **xerogel**

a) Essiccamento in condizioni supercritiche: → **aerogels**



<i>Solvents</i>	<i>Formula</i>	T_c (°C)	P_c (MPa)
Water	H ₂ O	374.1	22.04
Carbon dioxide	CO ₂	31.0	7.37
Freon 116	(CF ₃) ₂	19.7	2.97
Acetone	(CH ₃) ₂ O	235.0	4.66
Nitrous oxide	N ₂ O	36.4	7.24
Methanol	CH ₃ OH	239.4	8.09
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	243.0	6.3

Durante la fase di essiccamento si ha sostituzione di liquido con aria e conseguente modificazione del network.

Essiccamento "normale" del gel porta a strutture collassate a causa delle tensioni capillari che agiscono sulle pareti facendo collassare i pori. Questa tensione è contrastata dai gruppi $-OH$ presenti nel network che tendono a dare nuovi legami per condensazione.

La presenza delle due forze contrastanti provoca cracking

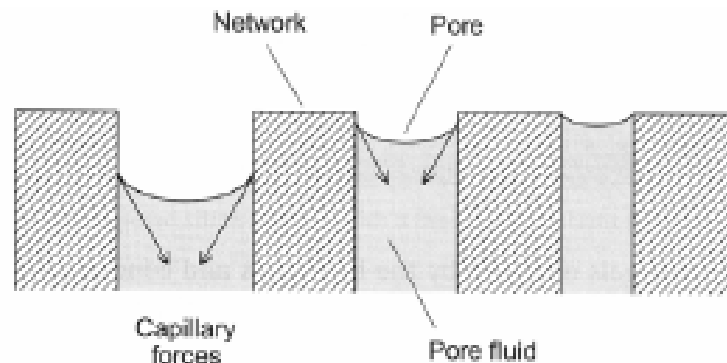
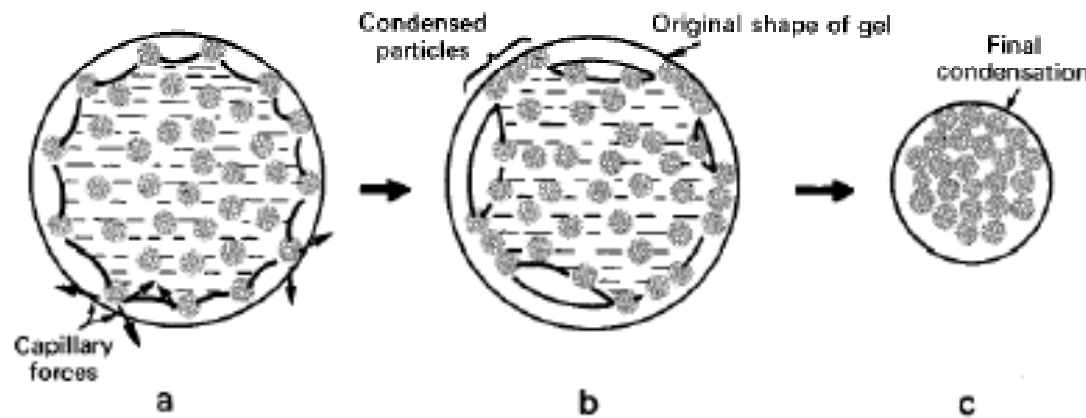


Figure 4-54. Contracting surface forces in pores of different size during drying.

Per quanto riguarda i trattamenti termici:

- 100 -180 °C perdita di H_2O ;
- 500 -800 °C perdita degli ossidrili;
- 1000 -1500 °C densificazione.

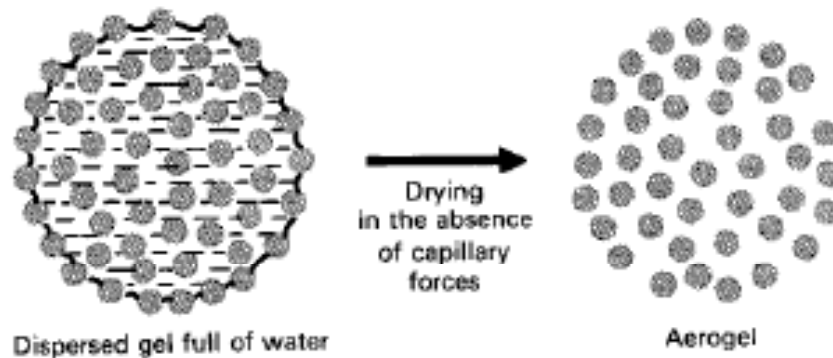


Xerogel

Presenza di forze di tensione capillare

FIG. 5.9 Formation of a dry gel by evaporation of contained water (Ref. [1]).

(a) The primitive gel full of water (interparticulate bonds are not shown). (b) The intermediate phase after loss of a first layer of water. (c) Final phase, a dry gel or xerogel.



Aerogel

Assenza di forze di tensione capillare

- estrazione solvente (acqua → alcool)
- essiccamento supercritico

FIG. 5.11 Formation of an aerogel from a hydrogel (Ref. [1]).

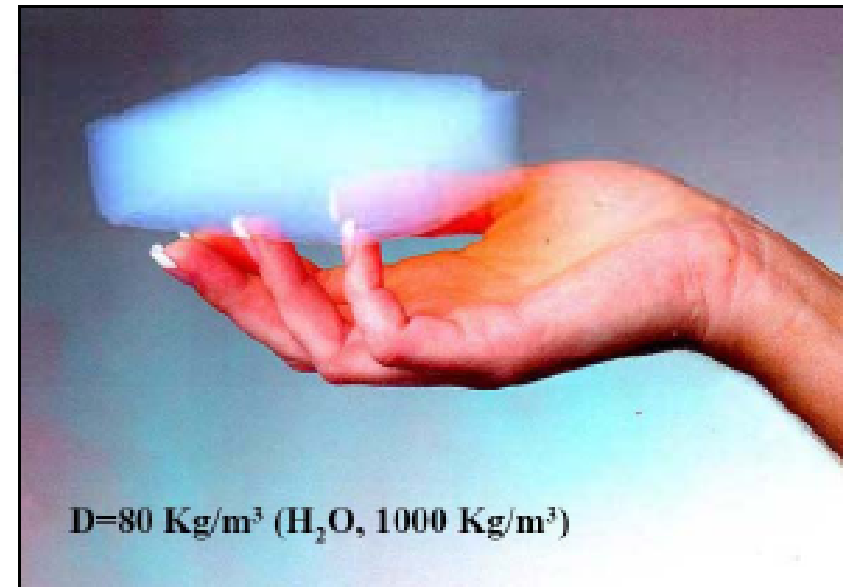
Essiccamento in condizioni supercritiche: Aerogels

Condizioni supercritiche:

H₂O T_c= 370°C; P_c= 220 atm.

EtOH T_c= 240°C; P_c= 63 atm.

Materiali ad altissima porosità (75- 99%) e buona resistenza meccanica



Utilizzi di aerogels:

Area superficiale: ~
>1,000 m²/g

- leggeri, trasparenti
- Utilizzati in catalisi, sensori, elettrodi, isolanti elettrici/termici



Calcinazione xerogel

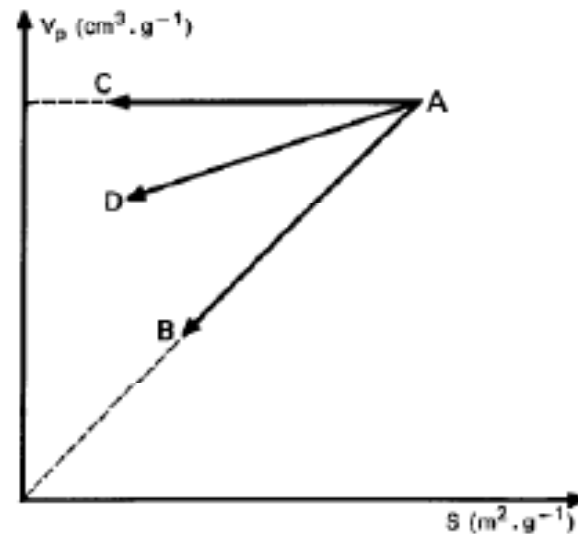


FIG. 5.12 Theoretical relations between pore volume, V_p , and surface, S , during sintering (Ref. [1]).

A = the initial xerogel. AB = sintering at constant pore radius. AC = sintering at constant pore volume. AD = intermediate sintering, whether dry or in the presence of steam, which tends to direct the changes from path AB toward path AC through the intervention of hydrothermal transformations.

Può avvenire con 2 modalità estreme:

- a raggio poroso costante
- a volume poroso costante

Calcinazione xerogel

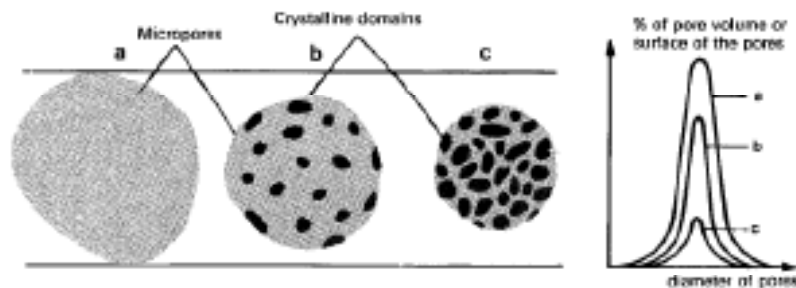


FIG. 5.13 Changes in a silica xerogel that occur during heating. (The reduction of the specific grain volume is magnified) (Ref. [1]).

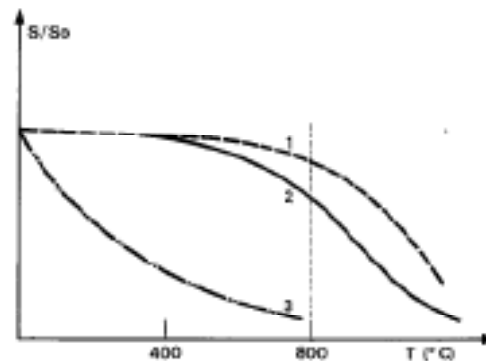
As long as the rate of sintering is slow, the mechanical strength of the grain can increase through formation of new siloxane bonds, providing the gel contracts. At higher sintering rates, the mechanical strength can remain or disappear.

A. Sintering at constant pore radius

This sintering can be done through calcining in dry air of a xerogel with covalent bonds like silica or silica-alumina, for example. The textural modification results from pinpoints of crystallization around which is contracted the untouched xerogel, whose surface still remains unchanged. This modification is represented by the path *AB* in Fig. 5.12 and illustrated in Fig. 5.13. Curve I in Fig. 5.14 shows the reduction of pore surface during this operation, as a function of temperature. It must be emphasized that a very great thermal resistance is conferred on the solid by this type of sintering, which does not decrease the number of bonds between particles but does sometimes strengthen them.

FIG. 5.14 The effect of the dry calcining temperature on the pore surface of a xerogel (Ref. [1]).

S = pore surface. S_0 = original pore surface. (1) A silical-alumina xerogel. (2) Sintering a silica xerogel at constant pore radius in the absence of steam. (3) Sintering a ferric hydroxide xerogel at constant pore volume.



Calcinazione xerogel

B. *Sintering at constant pore volume*

This case is typified by ferric hydroxide, a xerogel with ionic bonds, represented by the path *AC* in Fig. 5.12. This type of sintering often involves a loss of mechanical qualities even in dry air. The particles get bigger and the number of bonds ensuring the cohesion of the solid structure accordingly decrease (Fig. 5.15).

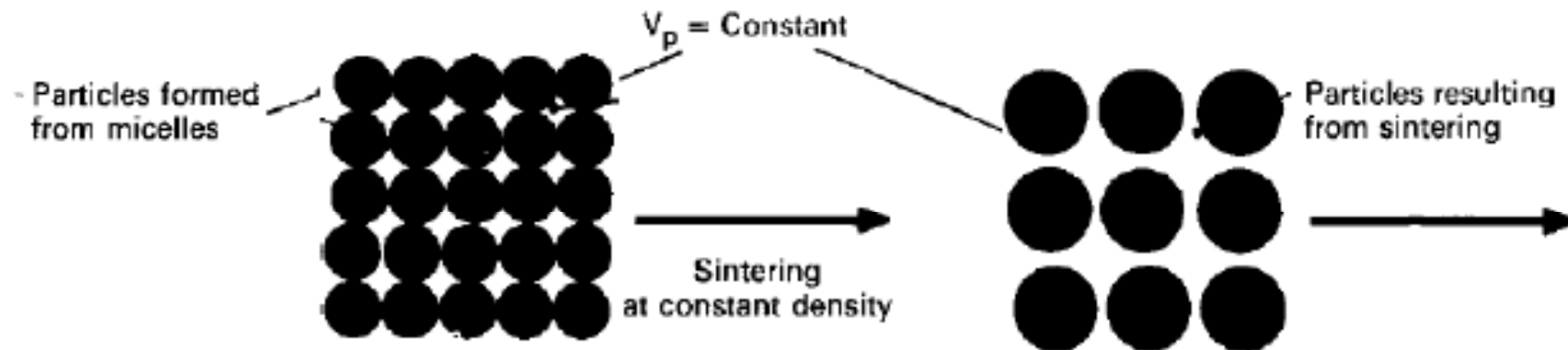
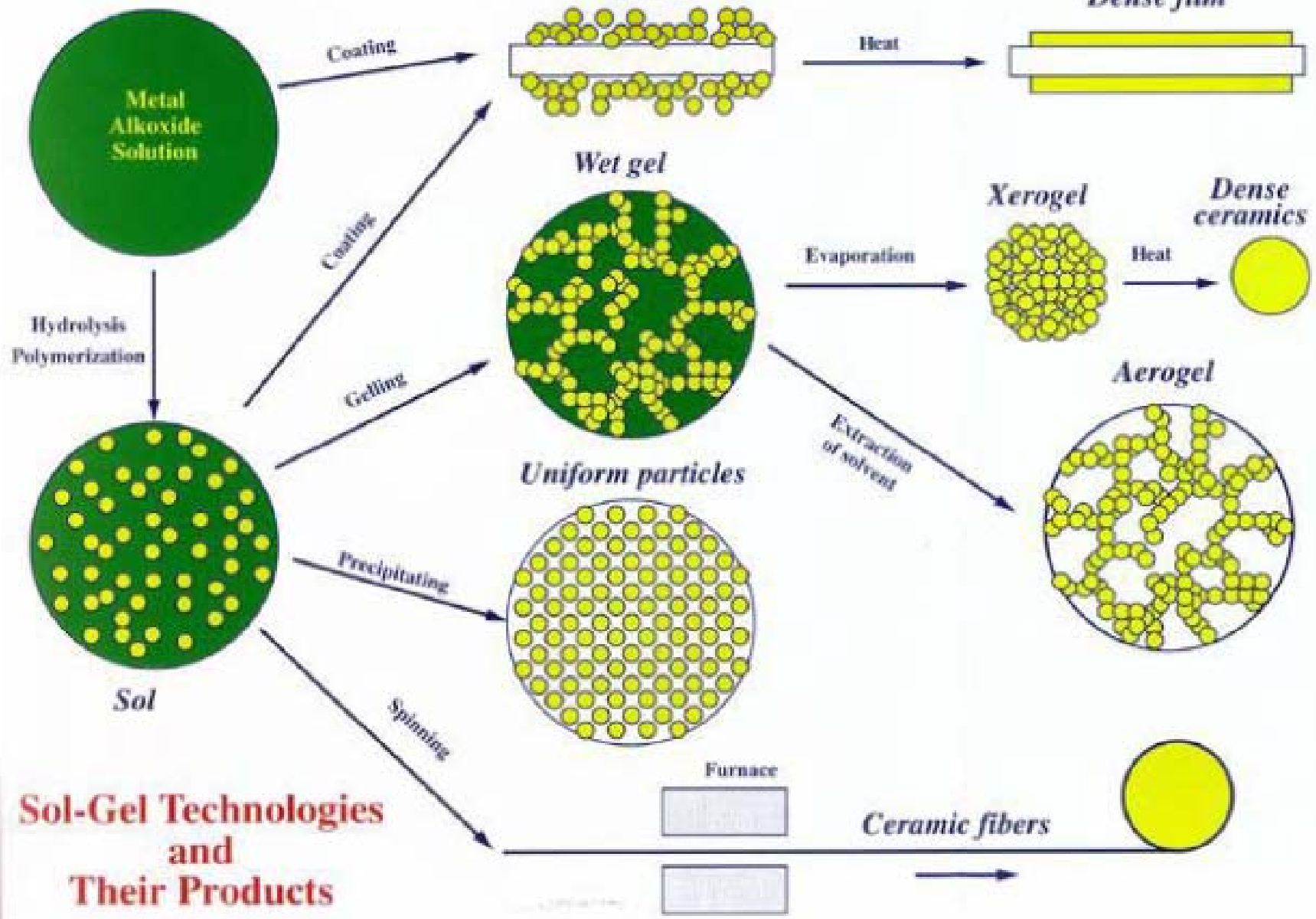


FIG. 5.15 Sintering at constant pore volume (Ref. [1]).

Vantaggi rispetto a coprecipitazione:

- a) Si evitano problemi di contaminazione (purezza materie prime)
- b) Produzione di polveri ultrafini (crescita dei cristalli è inibita dalla presenza di alcool adsorbito sulla superficie)
- c) Possibilità di controllo accurato sulla porosità.
- d) Possibilità di ottenere materiali ad alta area superficiale (meso e macro)



Sol-Gel Technologies and Their Products

Sintesi zeoliti

Allumino-silicati cristallini

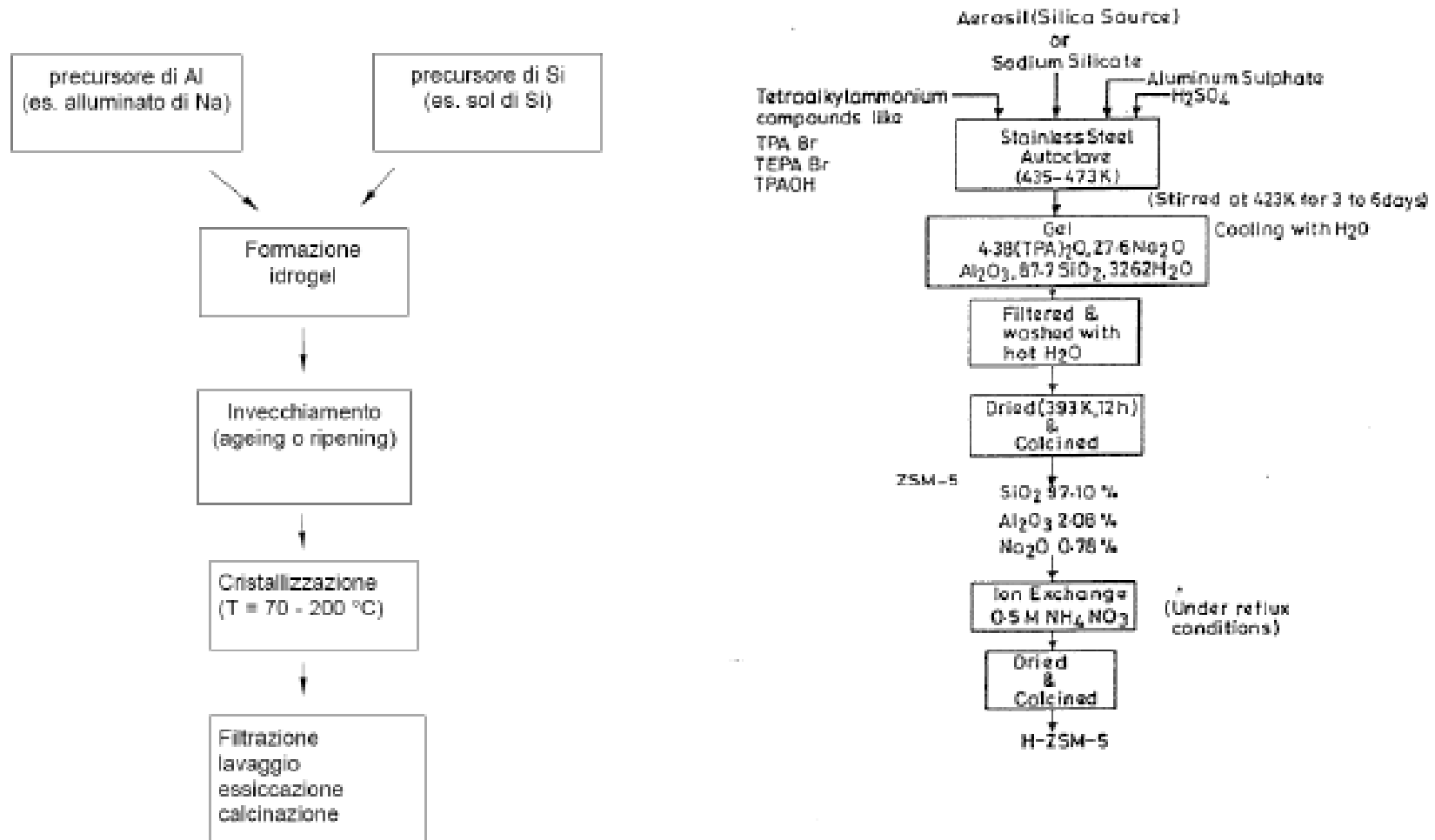


Figure 18 - Schematic diagram of ZSM-5 preparation [30]

Sintesi zeoliti

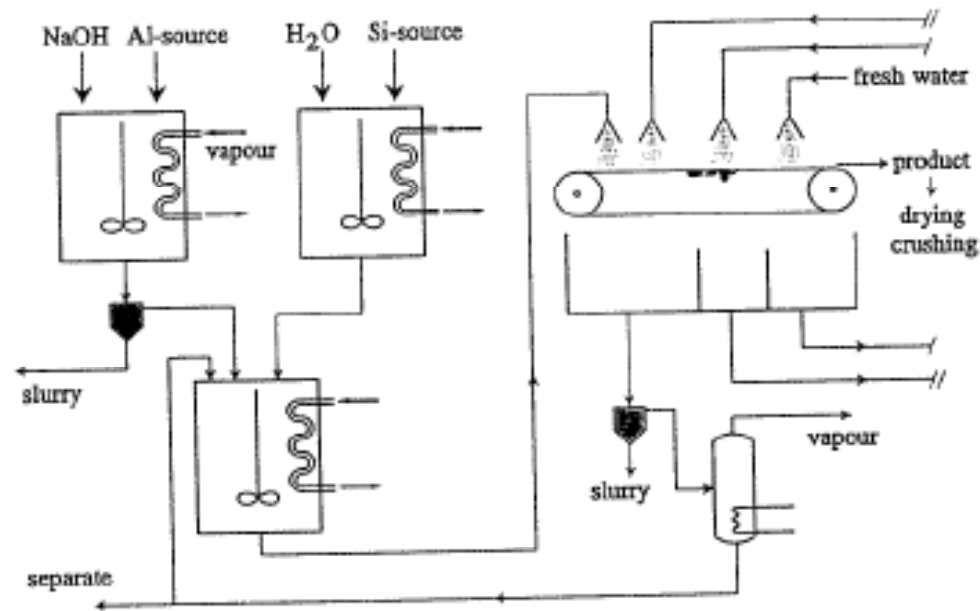
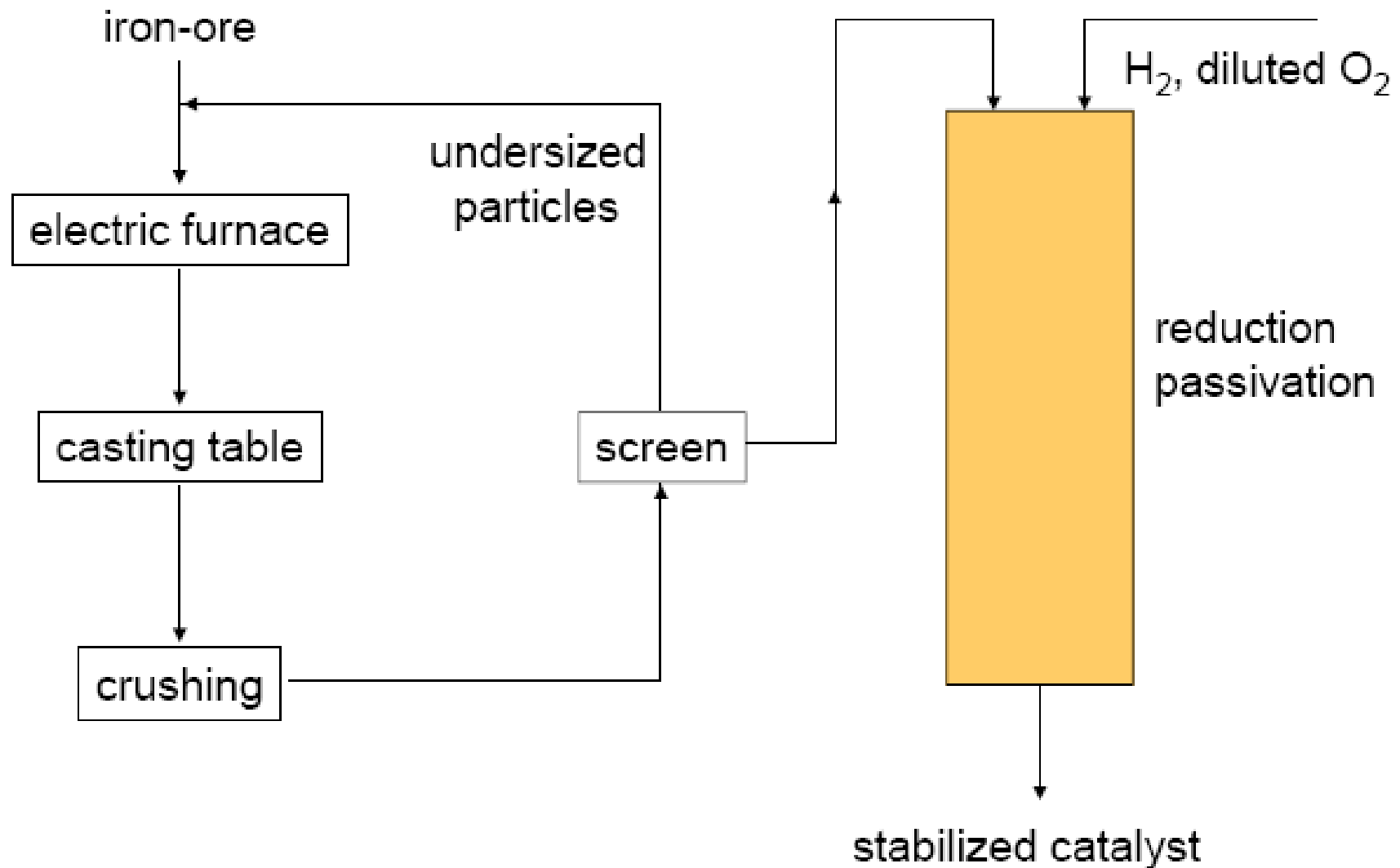


Figure 16. Schematic representation of an industrial sodium aluminosilicate zeolite manufacturing process (after Ref. 46).

Preparazione per fusione: Catalizzatore per la di sintesi NH_3



- ***Catalizzatori metallici non supportati***

Sono preparati attraverso processi metallurgici partendo da metalli purificati elettroliticamente.

es.: reti di Pt-Rh per l'ossidazione di NH_3 ad NO o per il processo Andrussov, granuli di Ag per l'ossidazione del metanolo a formaldeide

- ***Processi di attacco chimico (leaching)***

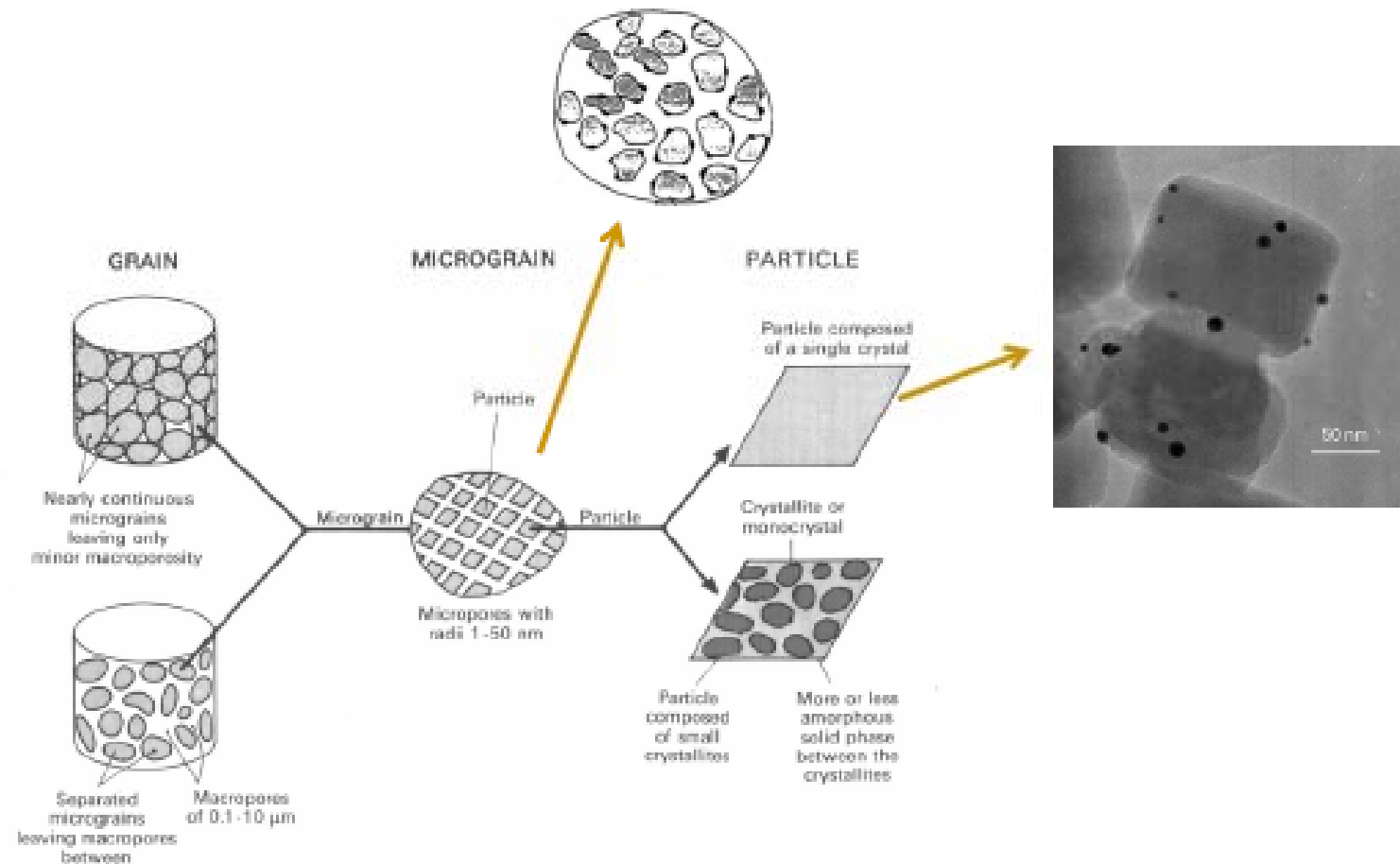
consiste nell'attacco chimico di leghe metalliche con asportazione selettiva di uno dei componenti

Es.: attacco con soda di una lega Ni-Al e formazione di Ni poroso (Ni Raney)

- ***Combustion flame synthesis***

Il processo prevede la decomposizione termica controllata di uno o più precursori metallorganici nella fiamma di un bruciatore in cui sia la distribuzione della temperatura e tempo di contatto sono controllati. Si possono ottenere nanoparticelle e agglomerati con granulometria controllata.

Catalizzatori supportati



Preparazione di catalizzatori supportati

Criteri di scelta del supporto:

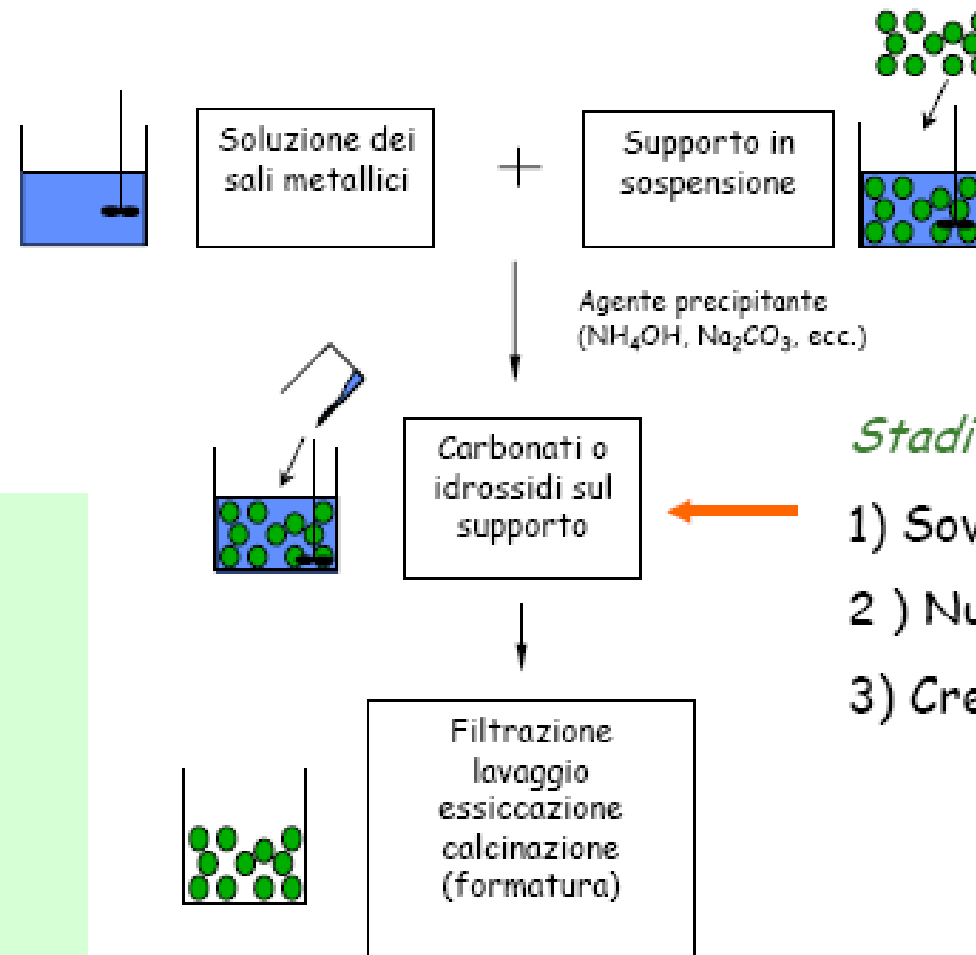
- inerzia chimica rispetto alla reazione catalitica;
- affinità per il supportato
- proprietà meccaniche (resistenza meccanica e all'abrasione) ;
- stabilità termica e chimica;
- caratteristiche morfologiche ;
- caratteristiche termiche (c_p , conducibilità) ;
- costo.

Preparazione dei catalizzatori supportati :

- Co-precipitazione
- Sol-gel
- Impregnation: wet o dry
- grafting
- Chemical vapour deposition (CVD)

Preparazione di catalizzatori supportati

Co-precipitazione

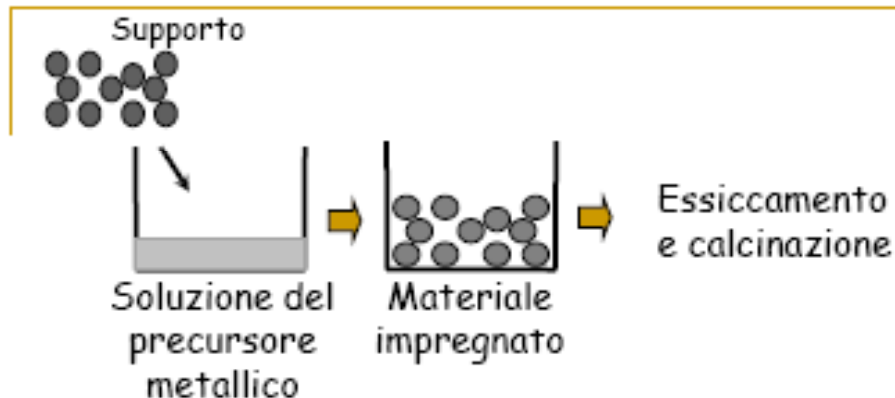


Parametri

- Natura dei sali
- C_A, C_B, \dots
- T, pH
- Tempo e modo dell'aggiunta
- Agitazione

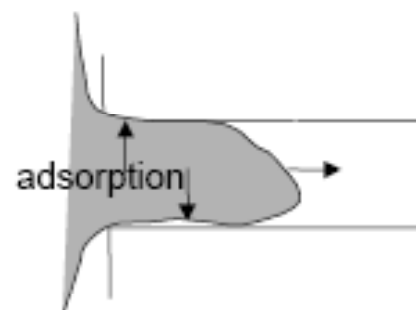
Stadi

- 1) Sovrasaturazione
- 2) Nucleazione
- 3) Crescita

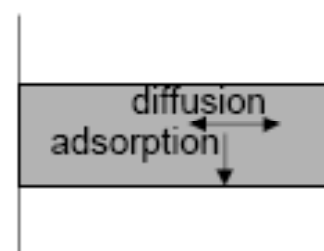


Impregnazione - Consiste nel mettere il supporto in contatto con la soluzione del precursore;

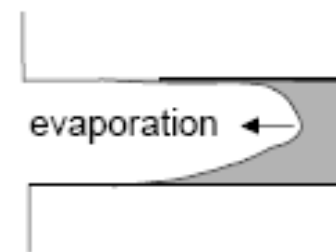
Per capillarità la soluzione entra nei pori del catalizzatore



Successivamente diffonde e ha luogo adsorbimento. Nel caso ideale, la concentrazione del soluto è la stessa in tutti i punti del solido poroso



L'operazione di essiccamento, provoca la cristallizzazione del precursore entro i pori del supporto, per sovrassaturazione della soluzione.



- 1) La quantità massima di precursore che si può introdurre nel supporto dipende dalla solubilità del sale nel solvente e dal volume specifico dei pori del catalizzatore.
- 2) Supporti con elevata area superficiale molto idrofili, si rompono quando vengono bagnati, (tensione capillare e innalzamento locale della T dovuto a forte esotermicità dell'assorbimento di H_2O).

L'impregnazione si può fare in due modi diversi:

- "Wet" in eccesso di soluzione (con o senza interazione)
- "Dry" Quantità di soluzione = Volume totale dei pori

Variabili operative: T, aggiunta di complessanti, tempo.

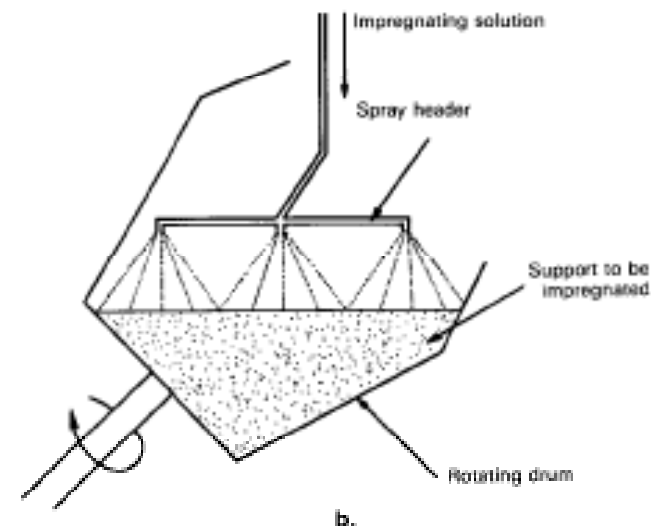
Senza interazione

Preparazione di catalizzatori supportati

Impregnazione dry per aspersione - il catalizzatore mantenuto in movimento in un cilindro a tamburo rotante viene asperso quanto basta con una soluzione di Sali. Se il volume di soluzione di impregnazione è pari al volume poroso, si parla di "incipient wetness impregnation"

Il vantaggio di tale metodo sta nel bagnamento progressivo dei grani di supporto, il che può ridurre le loro eventuali rotture; un inconveniente è una minore uniformità di impregnazione

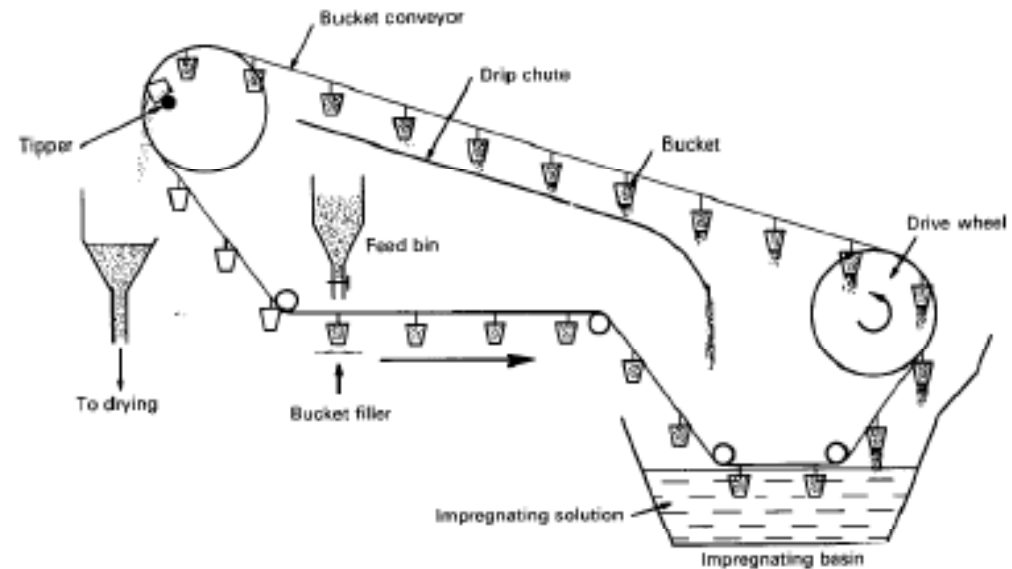
Impregnazione Dry



Senza interazione

Preparazione di catalizzatori supportati

Impregnazione Wet



Impregnazione con eccesso di soluzione - il supporto, posto dentro a dei cestelli, viene immerso nella soluzione dei sali precursori contenuta in una vasca; il solido viene poi sgocciolato e seccato.

Bisognerà in tal caso verificare che non vi sia effettivamente alcuna interazione soluto-supporto che causi un impoverimento progressivo in sali della soluzione

Essiccazione del supporto impregnato

obbiettivo: provocare la cristallizzazione del precursore entro i pori del supporto per sovrasaturazione della soluzione.

L'elevata superficie del catalizzatore favorisce una nucleazione eterogenea molto rapida ($r_{nucl} > r_{cresc}$)

Il rapporto tra la velocità di nucleazione e di crescita dipende da :

- velocità di riscaldamento (grado di sovrasaturazione)
- viscosità della soluzione

Possibili problemi :

- distribuzione non uniforme in senso radiale
 - distribuzione non uniforme nei pori di diversa dimensione
-

Calcinazione del supporto essiccato

obbiettivi

- sviluppare la struttura chimica del precursore prima della sua attivazione finale ;
- portare lo strato di solido disposto sulla superficie del supporto ai valori desiderati di dispersione.

È più semplice rispetto al caso dei catalizzatori non supportati poiché la morfologia globale del catalizzatore è già esistente. Occorrerà tuttavia considerare :

- interazioni tra supporto e precursore della fase attiva che possono avvenire alla temperatura di calcinazione;
 - elevata esotermicità della decomposizione dei precursori o elevato sviluppo di gas (possibile rottura dei granuli)
-

Impregnazione (WET) con interazione (o scambio ionico)

Comporta la formazione di legami chimici tra il supporto e la fase supportata durante l'impregnazione

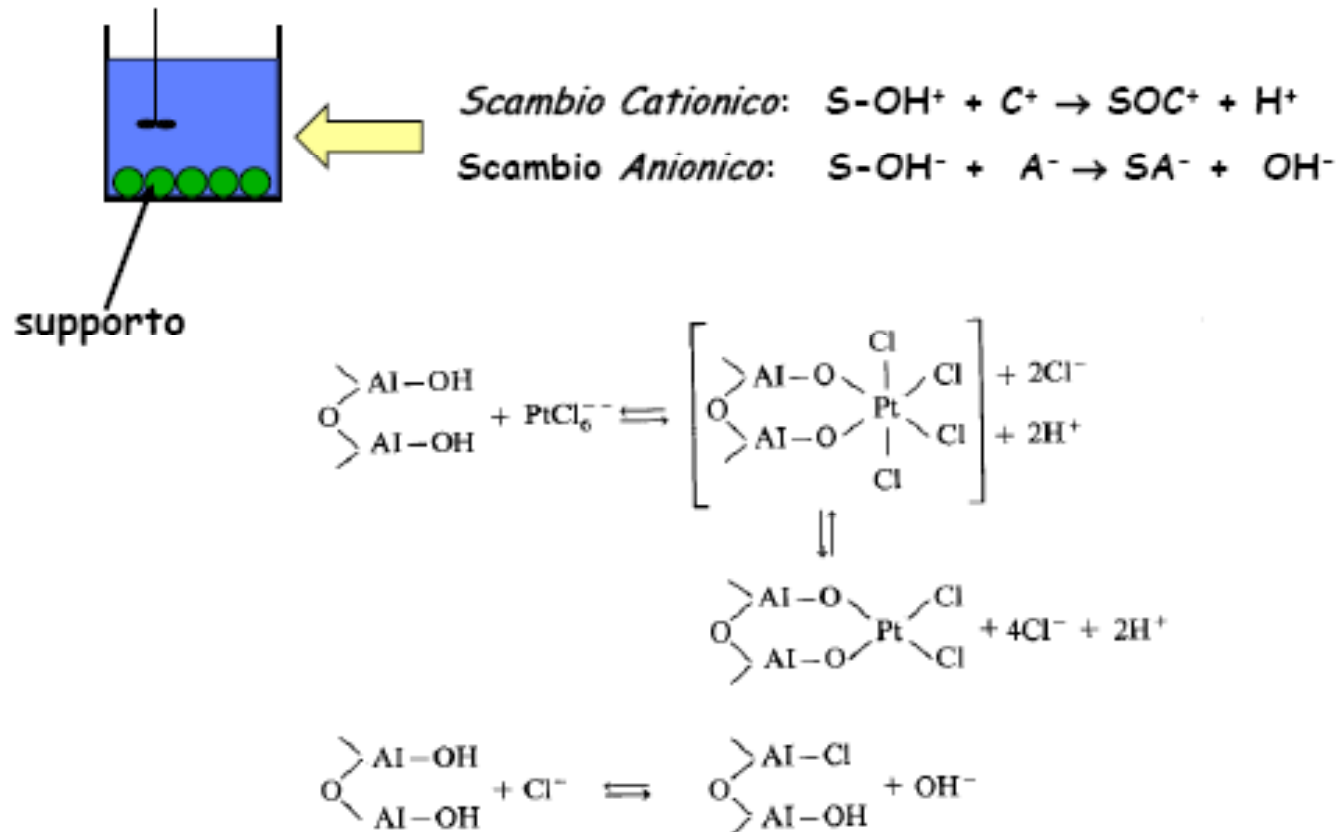
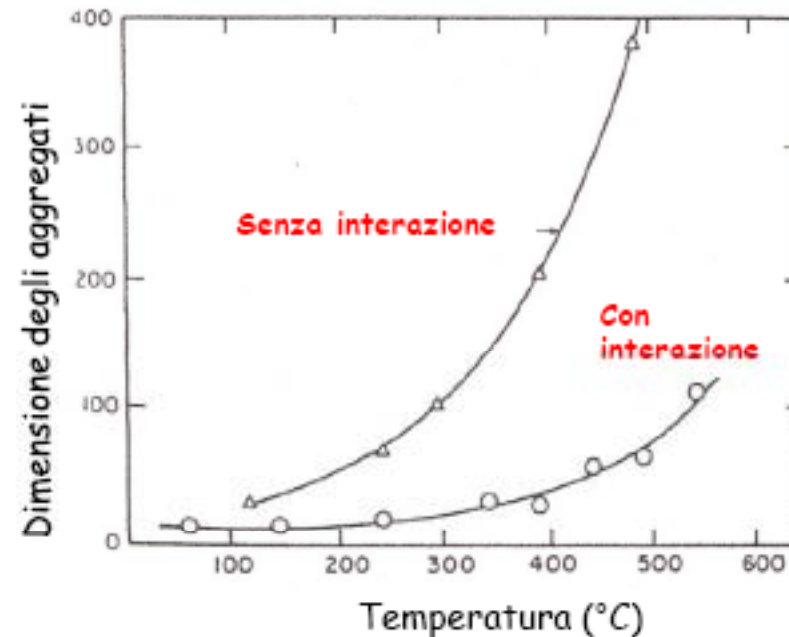
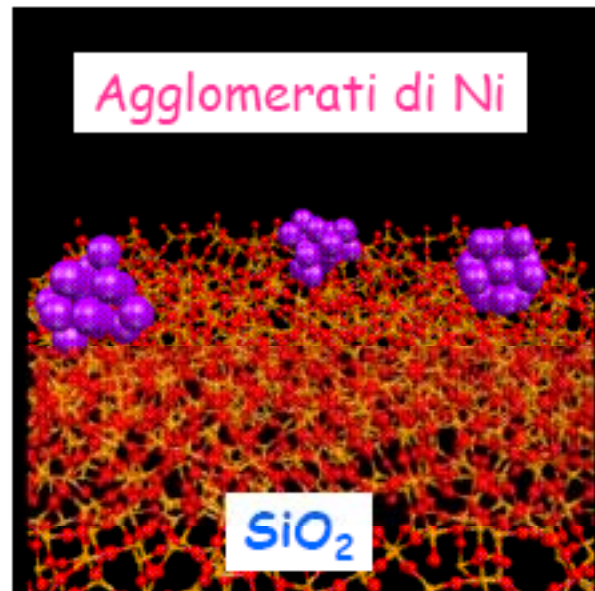


FIG. E6.11 Exchange reactions that occur during the platinum-impregnation of alumina.

Preparazione di catalizzatori supportati

Obiettivo dello scambio ionico: ottenere dispersioni elevate di un metallo su un supporto. Le forti interazioni (Strong Metal Support Interaction, SMSI) tra il supporto e la fase attiva governano la dispersione del catalizzatore

Particelle metalliche molto disperse



Vantaggi: 1) si conservano le caratteristiche morfologiche iniziali del supporto, onde non permettere l'accrescimento dei cristalli del metallo durante il funzionamento del catalizzatore in reazione; 2) i precursori metallici si fissano chimicamente sulla superficie del supporto (a differenza di un processo di cristallizzazione o precipitazione)

• *La superficie degli ossidi può avere comportamento acido, basico o anfotero*

• Sono possibili le seguenti situazioni di superficie:



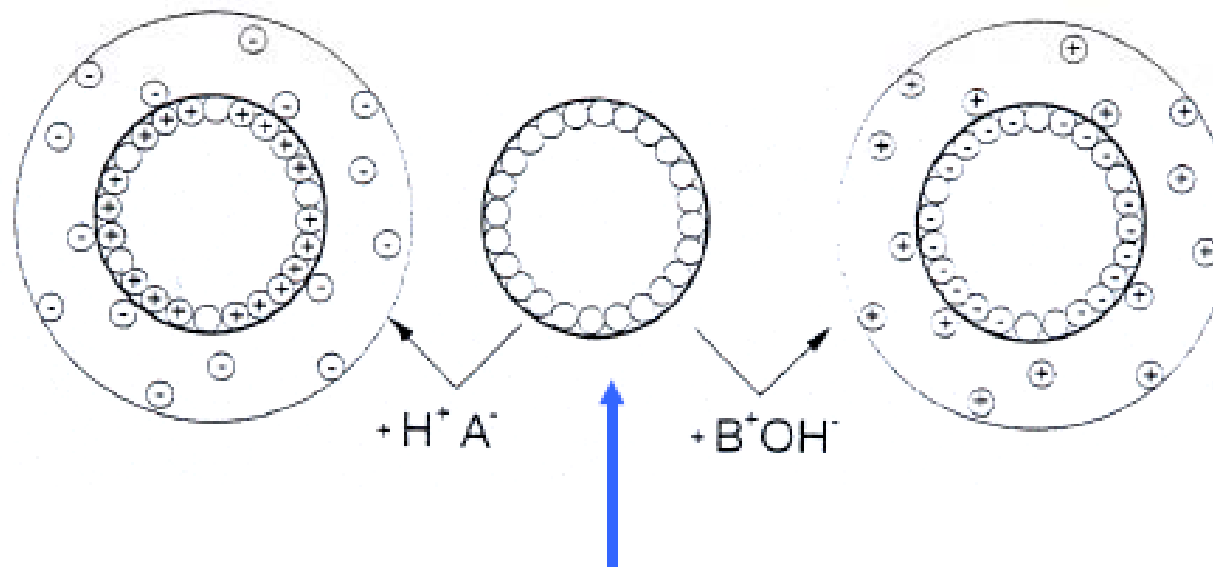
La situazione è determinata dal valore di **punto isoelettrico** del solido

Definizione di punto isoelettrico

La superficie degli ossidi in soluzione può comportarsi da acido o da base di Brønsted:

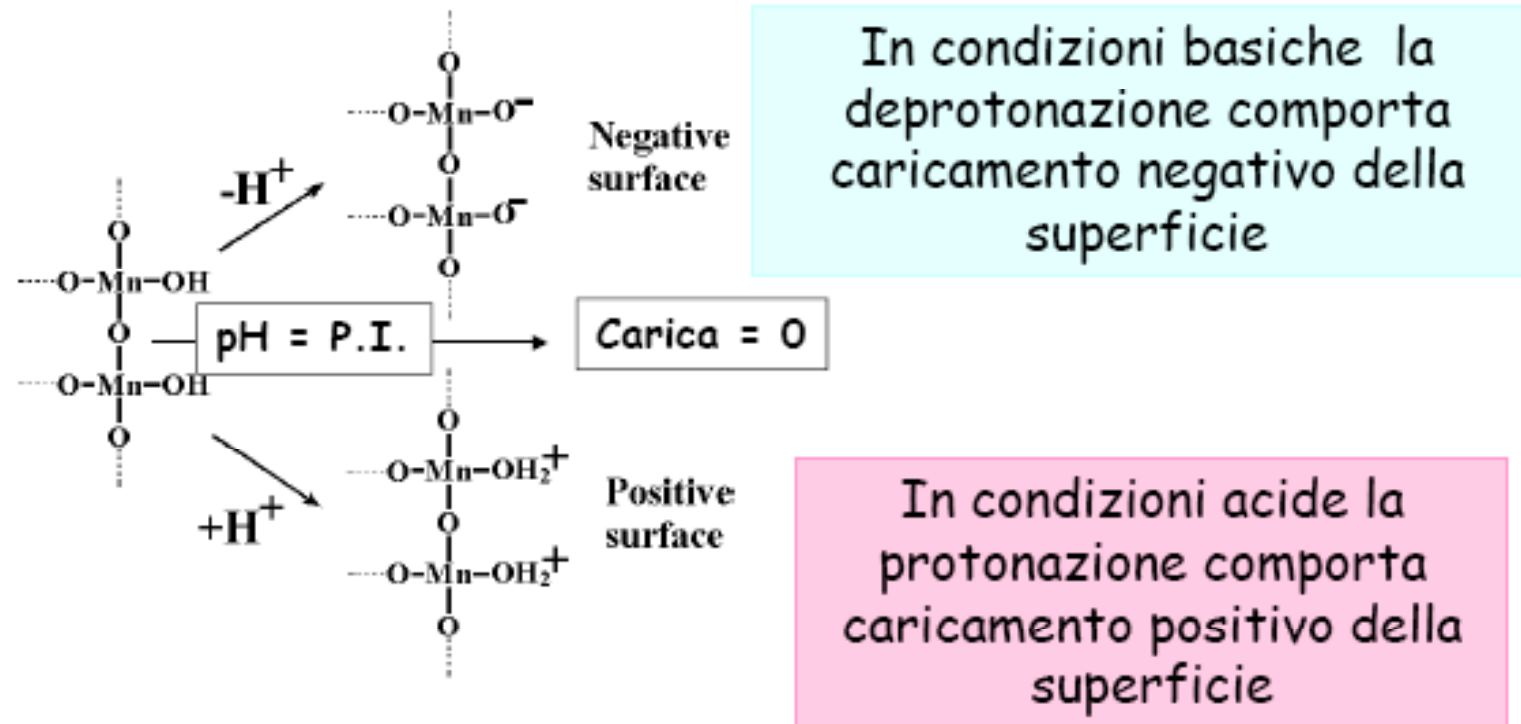


- la carica è compensata da uno strato di ioni con segno opposto



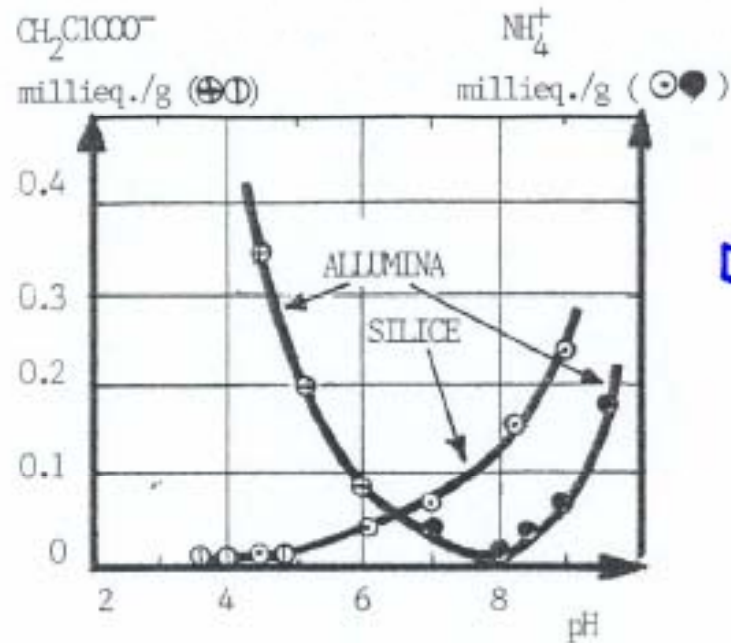
Punto isoelettrico (IEP) o "zero charge point" (ZCP): valore di pH della soluzione in corrispondenza del quale la carica sulla superficie è globalmente nulla.

la carica della superficie dipende dal valore del pH della soluzione



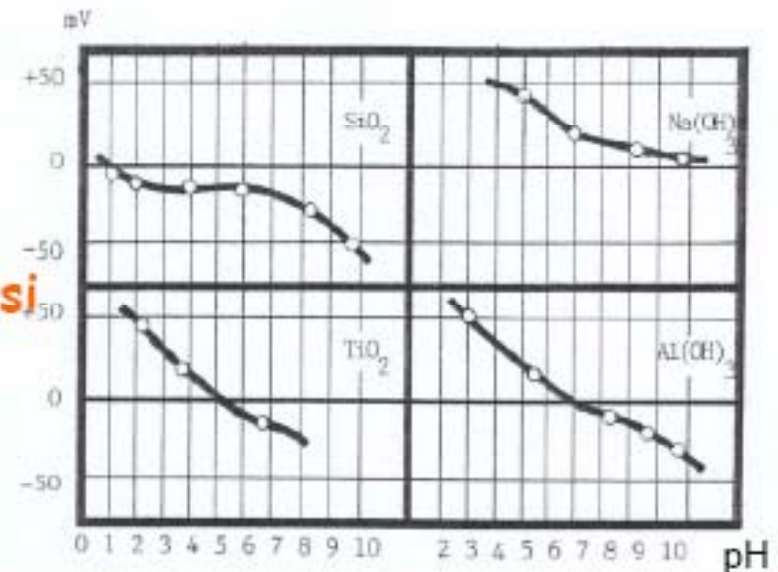
La carica superficiale è governata dalla protonazione/ deprotonazione degli ossidrili superficiali.

Determinazione del punto isoelettrico



Determinazione per titolazione

Determinazione mediante elettroforesi



Il punto isoelettrico di un grande numero di ossidi ed idrossidi è conosciuto e disponibile su pubblicazioni. Quindi, con questi valori, possiamo predire approssimativamente il comportamento di un ossido quando è impregnato da una soluzione di un sale complesso di un metallo.

OSSIDI	I.E.P.S.	ADSORBIMENTO
Sb ₂ O ₅ WO ₃ Idrata SiO ₂ Idrata	< 0.4 < 0.5 1.0-2.0	CATIONI
U ₃ O ₈ MnO ₂ SnO ₂ TiO ₂ Rutilo, Anatasio UO ₂ γ-Fe ₂ O ₃ ZrO ₂ Idrata CeO ₂ Idrata Cr ₂ O ₃ Idrata α, γ-Al ₂ O ₃	4 3.9-4.5 5.5 6 5.7-6.7 6.5-6.9 6.7 6.75 6.5-7.5 7.0-9.0	CATIONI o ANIONI
Y ₂ O ₃ Idrata α-Fe ₂ O ₃ ZnO La ₂ O ₃ Idrata MgO	8.9 8.4-9.0 8.7-9.7 10.4 12.1-12.7	ANIONI

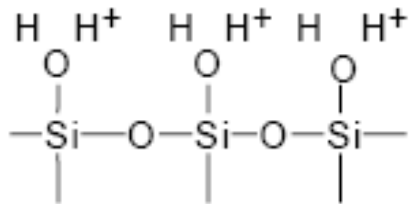
Ossidi acidi

Ossidi anfoteri

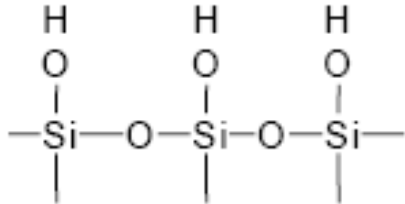
Ossidi basici

Esempio: SiO₂

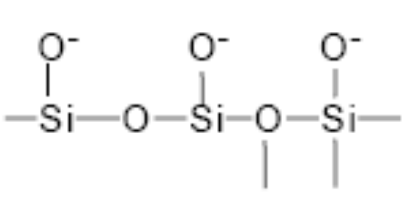
Valori di pH < PZC



pH = PZC



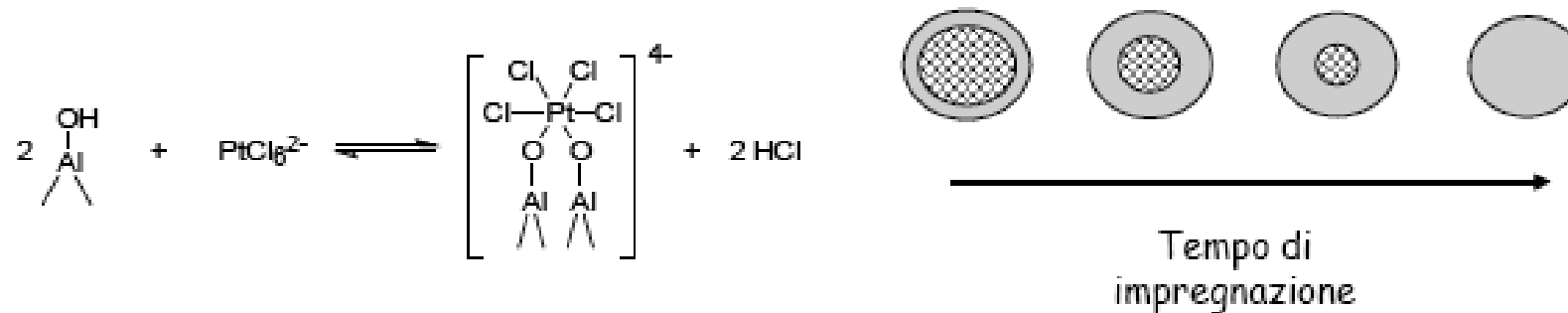
Valori di pH > PZC



pH	pH < PZC	pH = PZC	pH > PZC
Surface Charge	positive	neutral	negative
Species	MOH ₂ ⁺	MOH	MO ⁻
Adsorption	anions		cations
pH increase	—————→		

	PZC
Alumina	8 - 9
Silica	~ 3
10% Alumina/Silica	~ 5

Esempio: Impregnazione di γ -Alumina con Pt



Stadi di una reazione di scambio ionico

- trasporto del soluto verso la superficie da scambiare (possibile presenza di limitazioni diffusive extragranulari o intragranulari)
- scambio ionico propriamente detto.

Lo scambio è una reazione di equilibrio :



$$K_a = (a_{\equiv\text{S-B}} a_{\text{A}_s}) / (a_{\equiv\text{S-A}} a_{\text{B}_s})$$

Velocità di scambio ionico elevata, K_a elevata (es. scambio acido-base): è limitante la velocità di diffusione.

Le reazioni di scambio possibili:

- scambio acido-base
- scambio acido-sale
- scambio base-sale
- scambio sale-sale

Il tipo di reazione dipende da supporto e natura del precursore

Natura siti supporto	ACIDO	SALE		BASE
	$PtCl_6H_2$	Anioni $PtCl_6^{2-}$	Cationi $Pt(NH_3)_4^{2+}$	$Pt(NH_3)_4(OH)_2$
Acido Z - H			Reazione di equilibrio	Impregnazione disuniforme
Sale Z - NH_4			Reazione di equilibrio	Reazione di equilibrio
Base Z - OH	Impregnazione disuniforme	Reazione di equilibrio		
Sale Z - Cl	Reazione di equilibrio	Reazione di equilibrio		

In caso di difetto di ioni B_s (ioni da scambiare) solo i siti $\equiv S-A$ periferici parteciperanno allo scambio. L'omogeneità del deposito è raggiunta dopo parecchio tempo (giorni o settimane).



REACTION	RELATIVE RATES
Acid-base (near-complete)	
Acid-salt Base-salt Salt-salt (in equilibrium)	

Horizontal arrows: diffusion.
Vertical arrows: exchange.

Se la quantità di ioni B_s è in eccesso rispetto ai siti da scambiare $\equiv S-A$ la concentrazione in fase liquida in prossimità della superficie sarà sempre sufficiente per assicurare una buona omogeneità della impregnazione in tempi relativamente brevi; lo stesso avverrà se il valore di K_a non è troppo elevato.

Preparazione di catalizzatori supportati

La distribuzione della fase attiva può essere guidata con l'uso di un **competitore**, sostanza che si adsorbe sugli stessi siti dell'impregnante.

La competizione per lo stesso centro di scambio influenza gli equilibri e quindi modifica concentrazioni e velocità di diffusione del precursore nel granulo

REACTION	RELATIVE RATES	DISTRIBUTION OF METAL	
		Without competition	With competition
Acido-base· veloce			
Acido-sale, Base-sale Sale-sale· equilibrio			

Uniforme

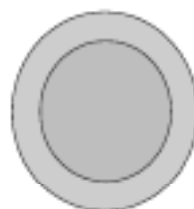
Egg-shell

Egg-White

Egg-Yolk



a



b



c



d

- Active phase

- Support

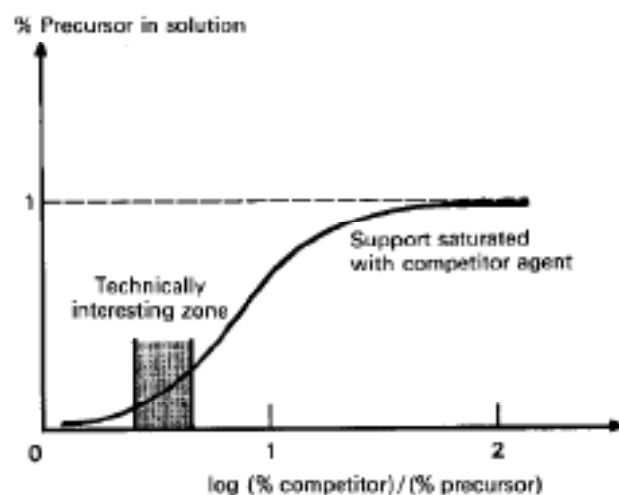
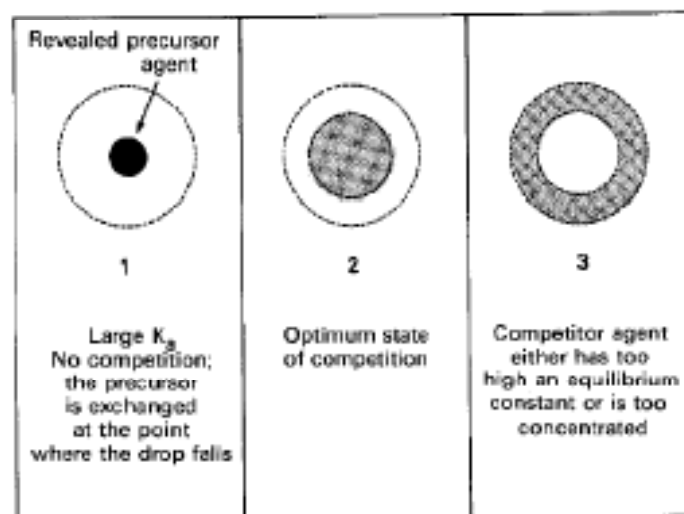


FIG. 5.32 Determining the desired concentration of competitor: measure the change in concentration of precursor over an acceptable time span, for various initial concentration ratios of competitor/precursor.

FIG. 5.33 Chromatograph test for the desired concentration of competitor agent.

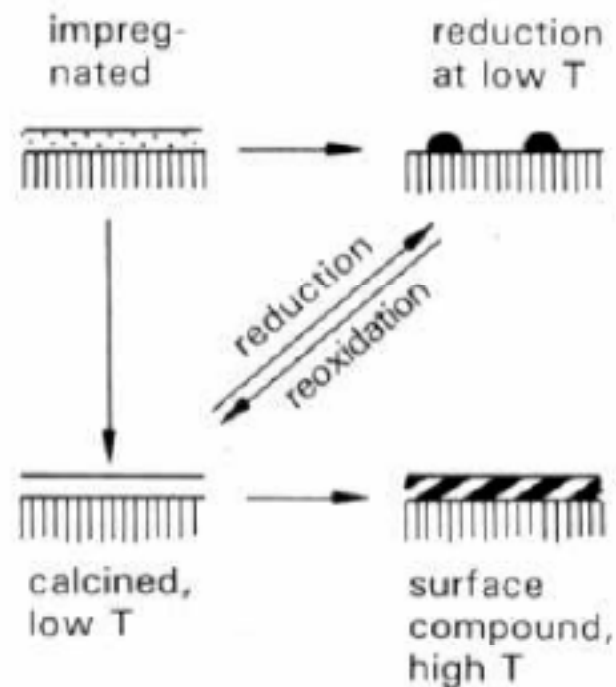


Attivazione

L'attivazione è un trattamento specifico del catalizzatore preliminare alla messa in marcia del catalizzatore stesso

Viene generalmente realizzato "in situ"

Porta alla formazione delle fasi attive, della morfologia e della struttura del catalizzatore finale



Formatura

- Frantumazione e setacciamento
- Spray-drying

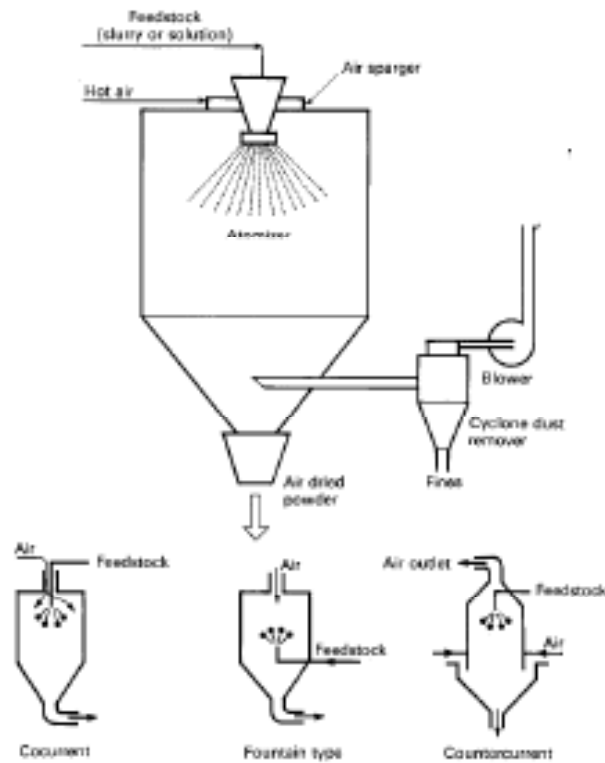
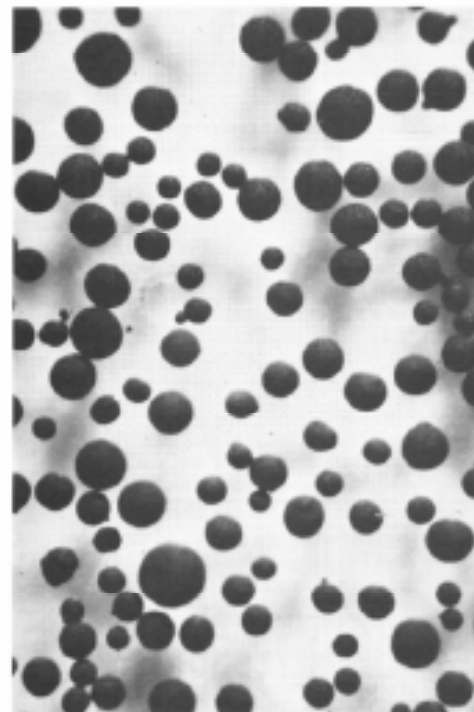


FIG. 5.18 A typical air drier system for various flow patterns.



Atomized product 70-160 μm .



Atomized product 380-570 μm .

Pastigliatura

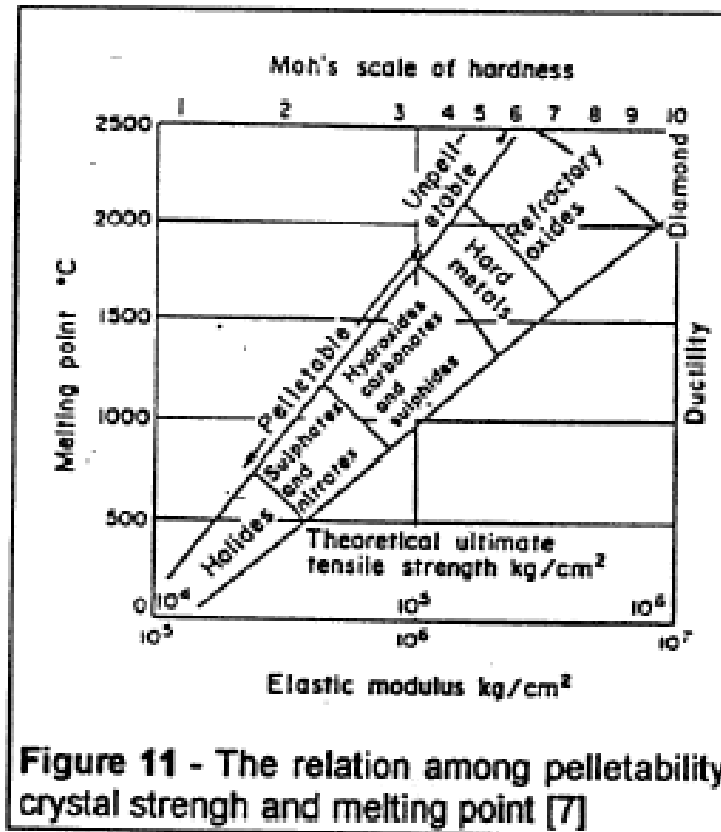


Figure 11 - The relation among pelletability crystal strength and melting point [7]

Additivi utilizzati :

- lubrificanti (acqua, olio minerale, talco, grafite, acido stearico, altri stearati)
- leganti (boemite, amido)

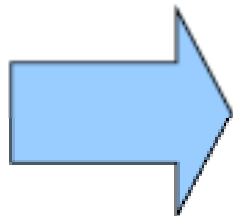
Estrusione di paste ceramiche

Pasta ceramica: miscela solido-liquido in composizione tale da poter essere modellato facilmente



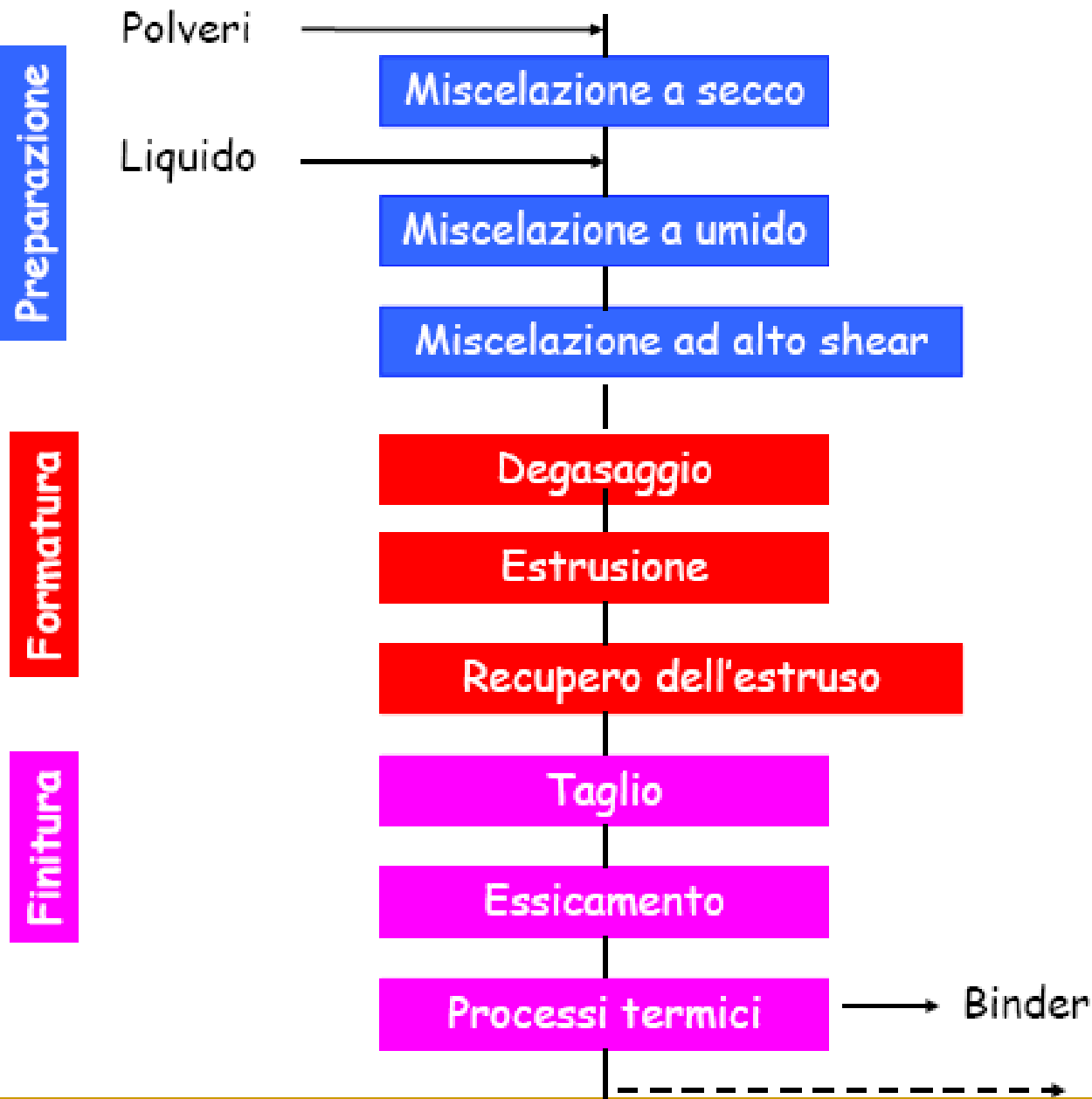
Dimensioni della componente solida: 0.1-100 μm , solido sia poroso che non poroso.

Caratteristiche rilevanti del solido: natura, dimensioni e forma delle particelle.



Caratteristiche della fase liquida: natura e reologia.

Processo

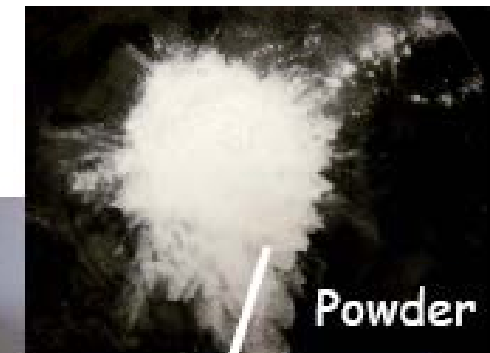


Preparazione della pasta: miscelazione a secco

I componenti sono miscelati insieme e ad essi sono aggiunti additivi che faciliteranno l'estrusione.

Additivi:

- Argilla
- Binder organici
- Plastificanti
- Fibre di vetro
- Cellulosa



FATTORE CHIAVE: MISCELAZIONE OMOGENEA

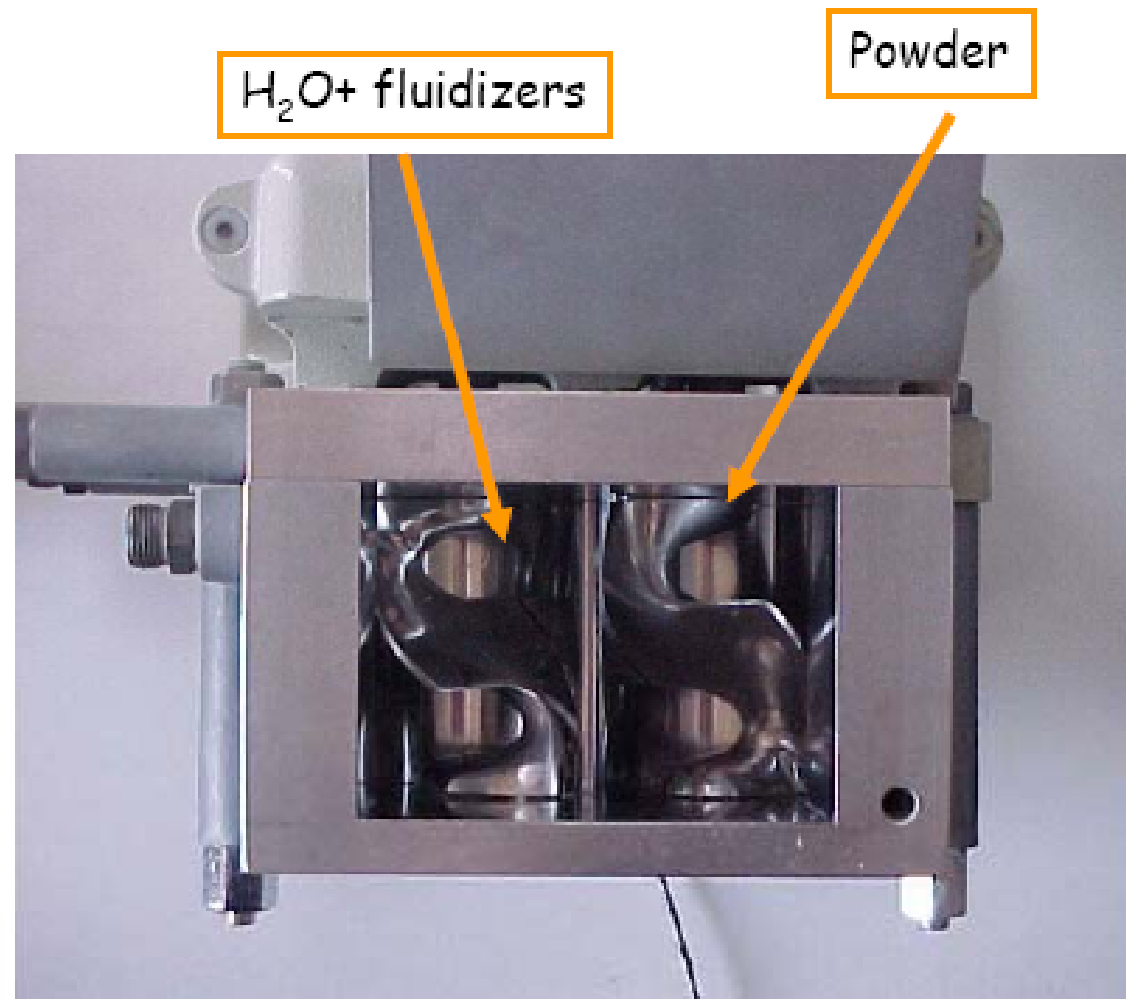
Preparazione della pasta: miscelazione a umido

Dopo la miscelazione a secco si aggiunge un volume di liquido opportuno e si miscela a basso sforzo di taglio fino a raggiungimento di uniformità

Il liquido è calcolato per ottenere plasticità e lubrificazione.

E' sostanziale una uniforme distribuzione del liquido.

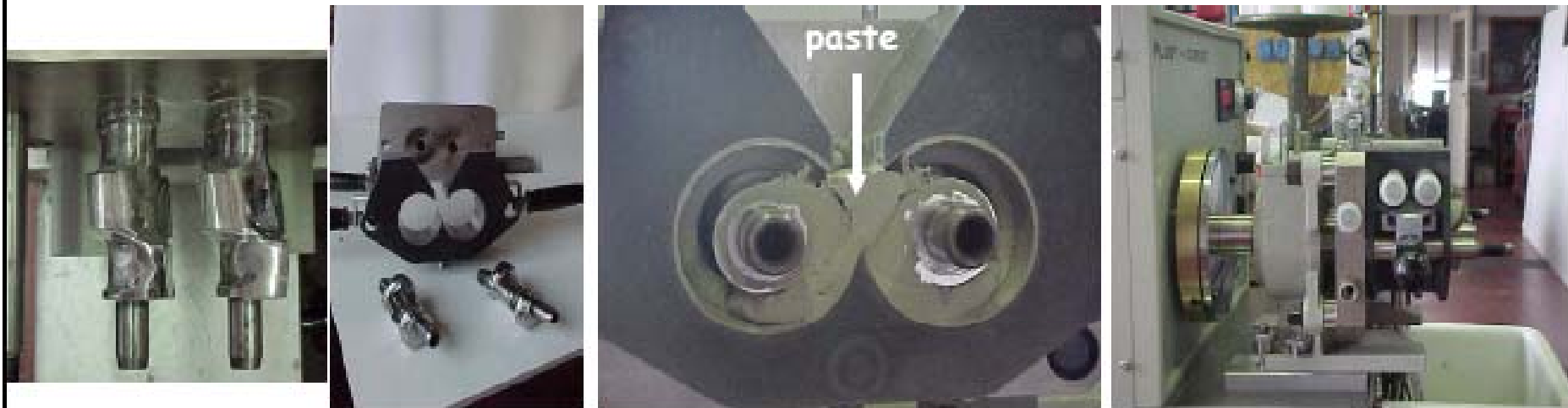
Per il solido sono determinanti: dimensioni, porosità, forma.



Preparazione della pasta: miscelazione ad alto shear (sforzo di taglio) e degasaggio

Miscelazione ad alto shear: noto come "pugging" nell'industria ceramica consente uniformità microscopica e il consolidamento della pasta.

DESIDERATA: singole particelle di polvere ricoperte di un velo di liquido



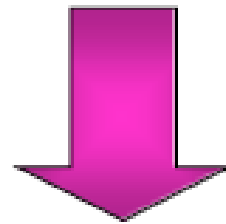
Degasaggio: Si applica vuoto alla pasta che ha subito il pugging per eliminare il più possibile eventuali bolle di gas interne.

Questo processo evita la formazione di cavità nel manufatto e quindi difetti finali

ESTRUSIONE

La pasta è estrusa mediante una differenza di pressione così che venga forzata attraverso una filiera di adeguata forma e dimensione.

La pressione non deve essere eccessiva così da non provocare fuoriuscita del liquido.



ESTRUSORI

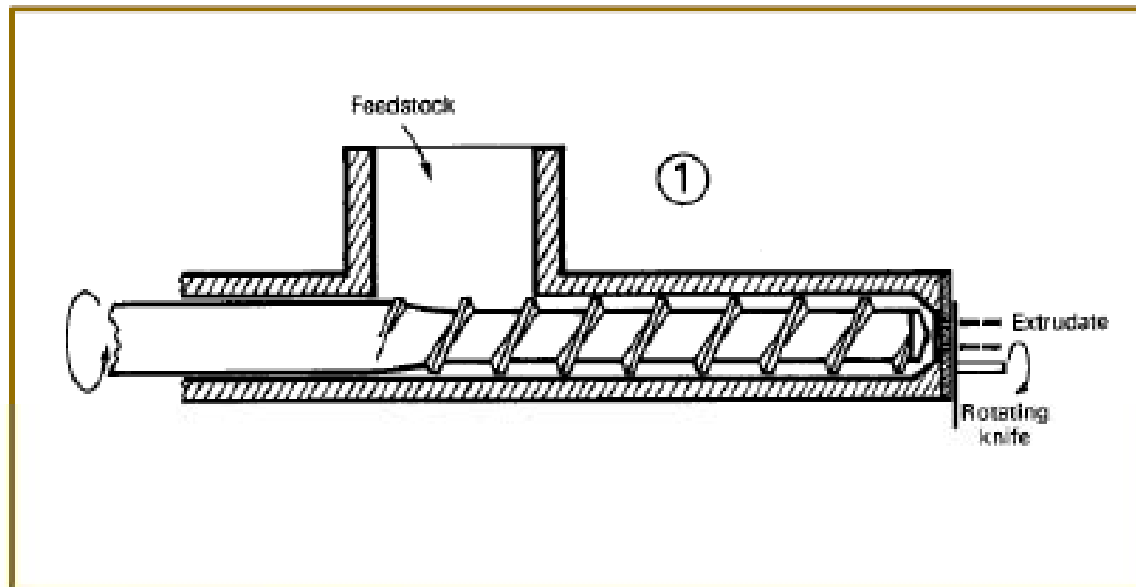
3 possibilità di applicare la differenza di pressione:

- forzando la pasta tra 2 superfici, normalmente 2 cilindri rotanti
 - inserendo la pasta in un cilindro e pressandola con un pistone
 - **utilizzo di una vite senza fine rotante**
-

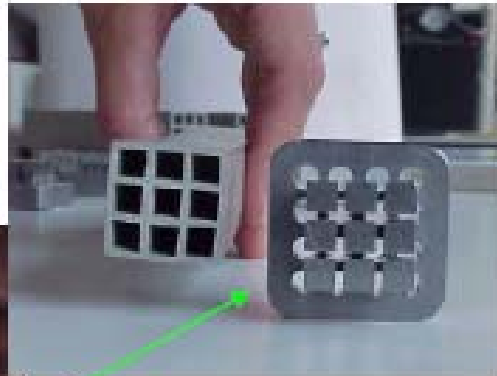
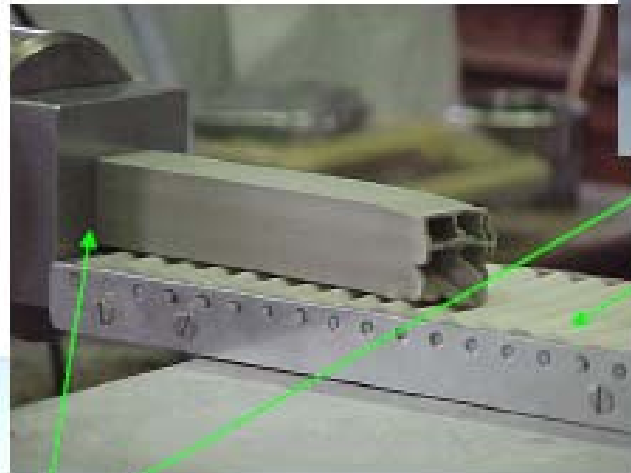
ESTRUSIONE: estrusore a vite

Processo continuo o discontinuo

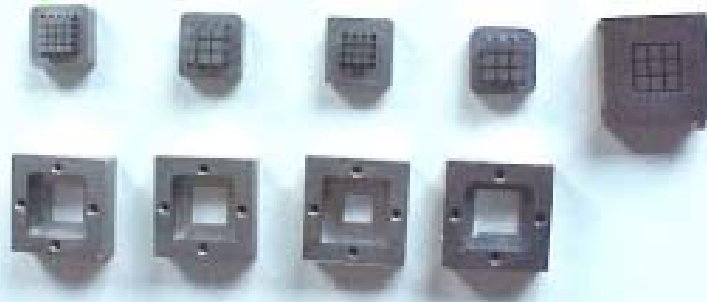
Ottimale per paste non troppo resistenti



ESTRUSIONE: filiere



Handling of extrudate



Monoliths die

L'estruso e'
tagliato con un
filo di nylon.



ESTRUSIONE: estrusi freschi



ESSICCAMENTO E CALCINAZIONE



Essiccamento: passaggio fondamentale. Il liquido DEVE essere rimosso lentamente a temperatura e umidità controllata per evitare formazione di fratture.



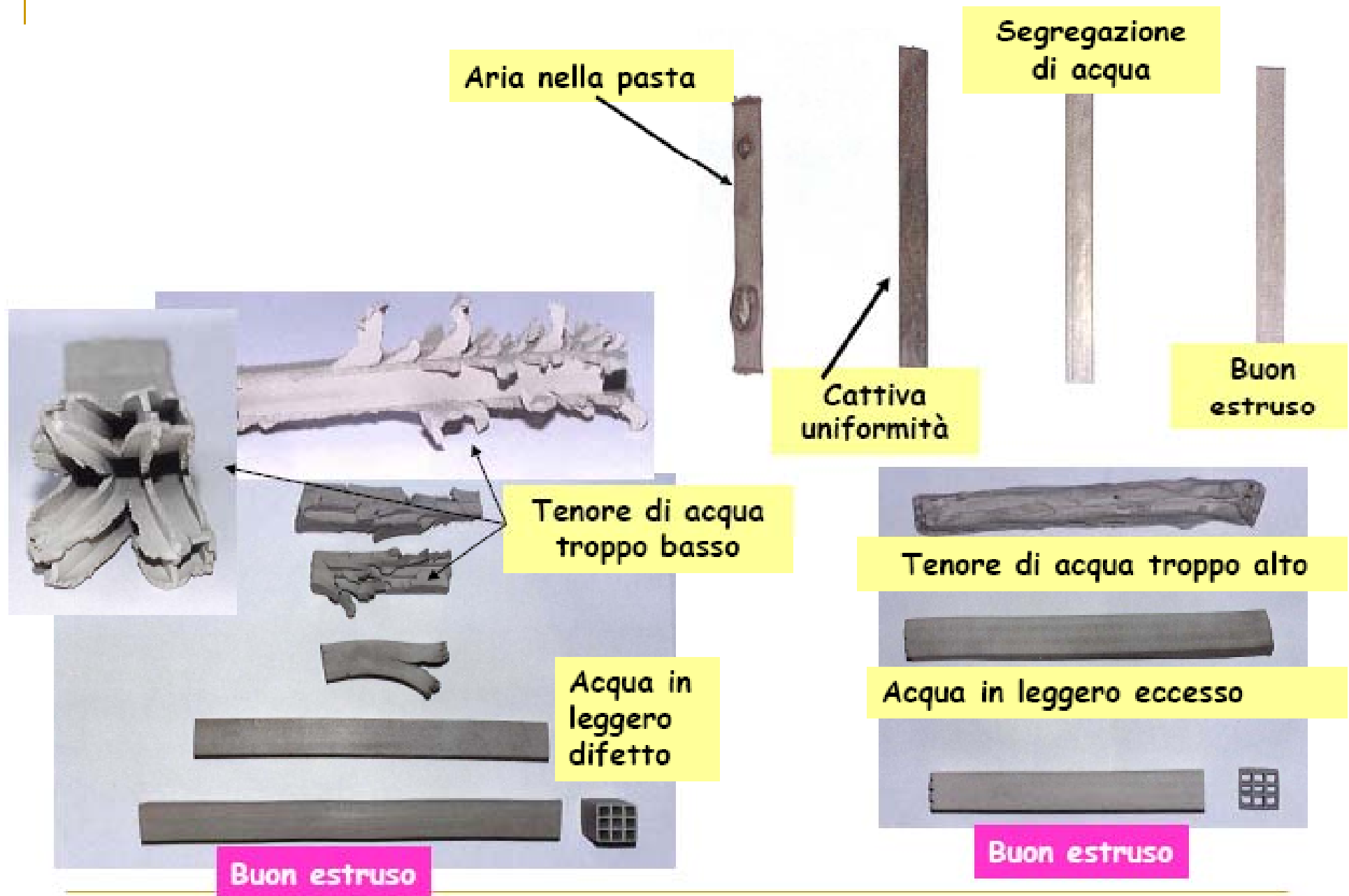
La calcinazione elimina il binder organico e porta alla formazione di legami tra le particelle di polvere ad opera degli aggreganti inorganici come l'argilla. Inoltre si determina la porosità finale del manufatto.

MANUFATTO FINALE



Dopo essiccamento e calcinazione l'estruso ha le caratteristiche morfologiche e meccaniche desiderate

ESTRUSI: DIFETTI



Estrusione di pellets

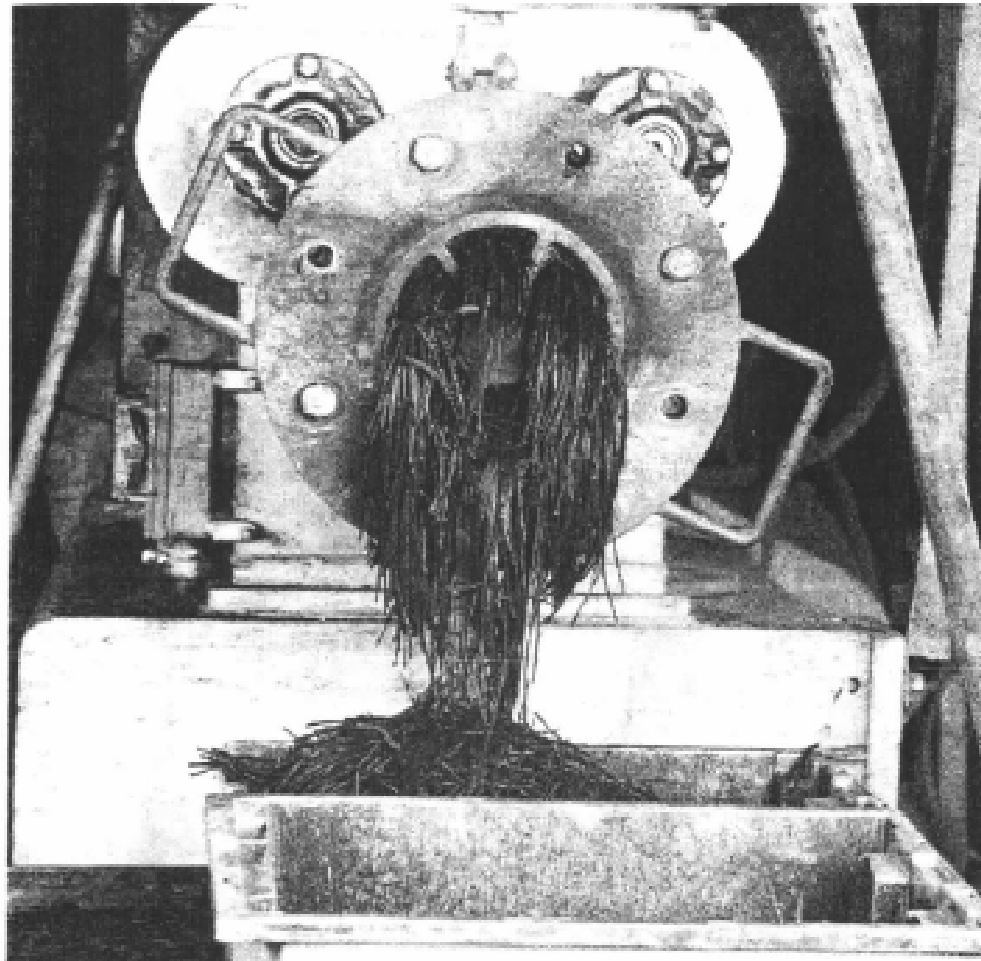


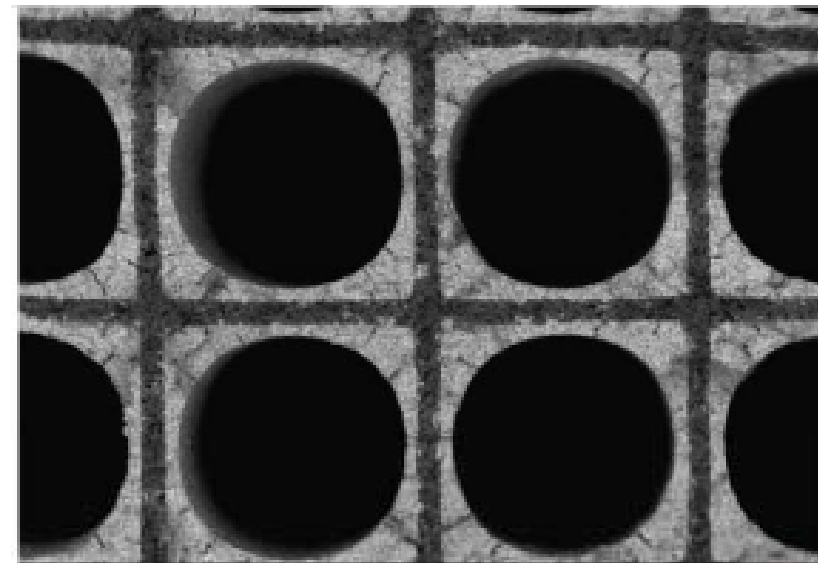
Figure 4.7 Extruder forming $\frac{1}{32}$ -in (0.78-mm) extrusions.
(Courtesy of United Catalysts Inc., Louisville, Ky.)

Preparazione di catalizzatori washcoated

Washcoat: strato **poroso** ceramico (5%- 20% w/w),
materiale inorganico a struttura porosa complessa

Proprietà

- Adesione al substrato
- Uniformità di spessore
- Area superficiale specifica e porosità adeguate
- Affinità con fase attiva
- Stabilità termica e chimica in condizione di reazione



Washcoating: stadi di preparazione

I. Preparazione della sospensione di ossidi

Una buona sospensione deve essere:

- stabile almeno per il tempo di preparazione
- proprietà reologiche adeguate

II. Pre-trattamento del supporto geometrico

III. Deposizione dello strato di washcoat

Tecniche di coating

- Dip Coating
 - Spray Coating
 - Spin Coating
 - Roll Coating
 - Dip Coating-Blowing
-

Washcoating: preparazione della sospensione (es. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Strutturati

**Polvere : Allumina Puralox
150**

non totalmente disperdibile

AS: 140 m²/g

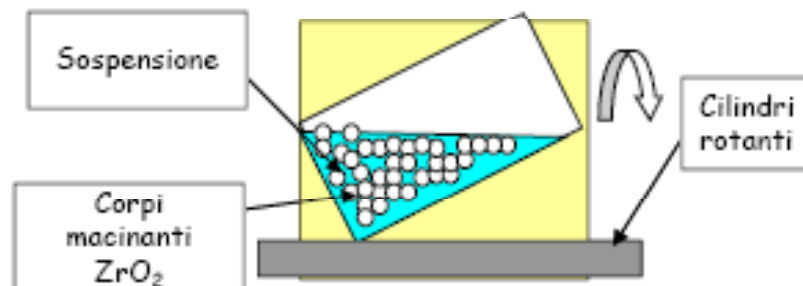
V_p: 0.5 ml/g

d₅₀: 30 mm

Composizioni studiate

Acqua (moli)	Polvere (moli)	Acido (moli)
4 - 8.89	0.78	0.17
6.22	0.78	0.09 - 0.26
6.22	0.54 - 1.80	0.17

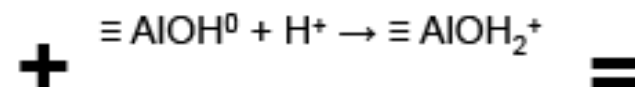
**Attacco meccanico:
Ball-milling 24 ore**



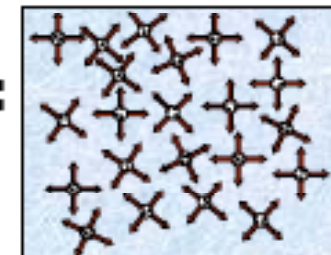
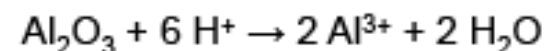
**Attacco chimico:
HNO₃**

**Sospensione
omogenea**

Reazioni di caricamento:

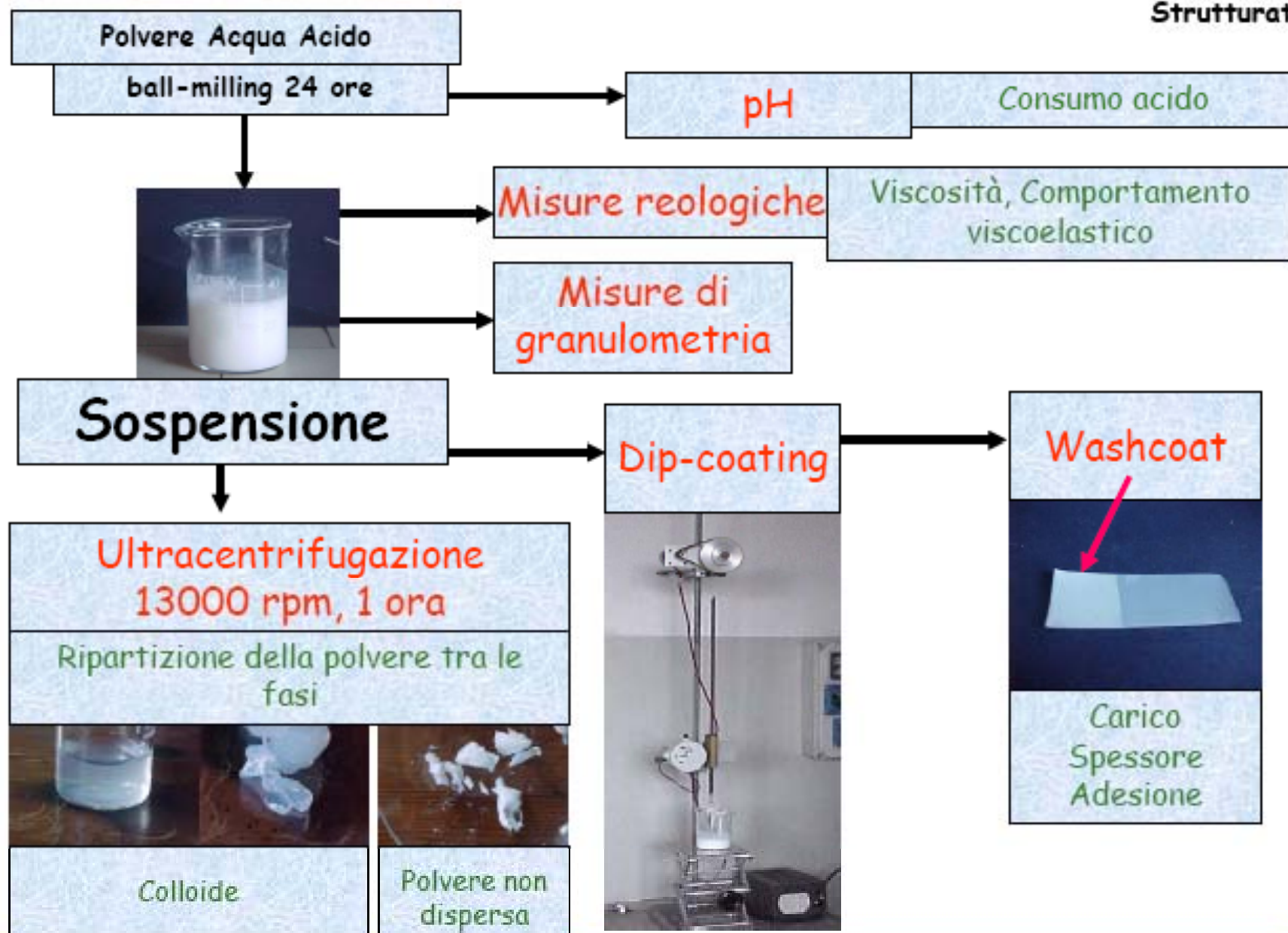


Reazioni di dissoluzione:



Washcoating: caratterizzazione delle sospensioni

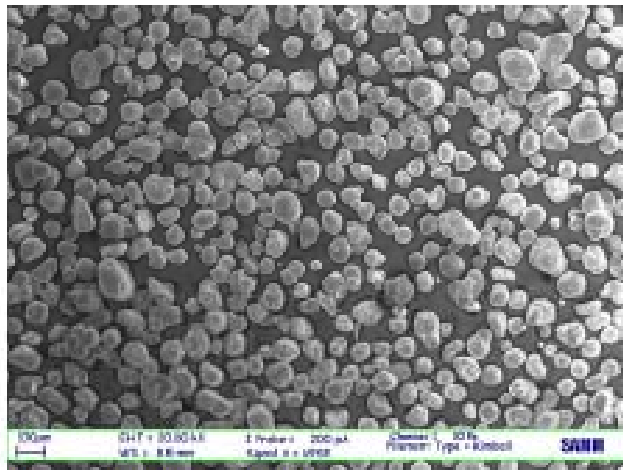
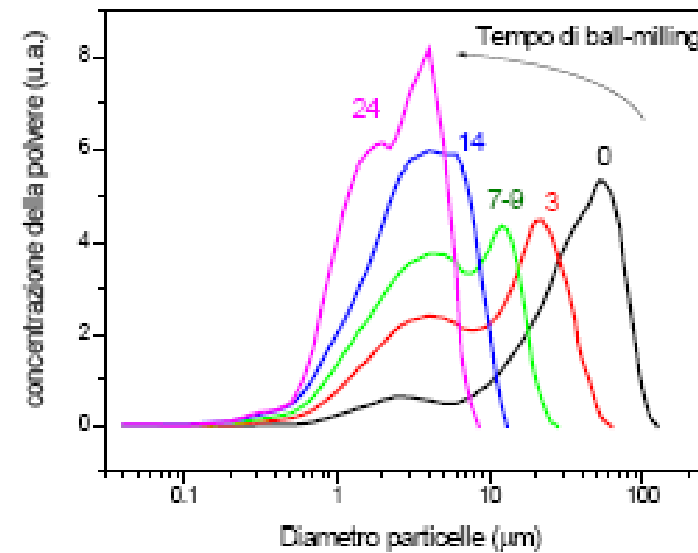
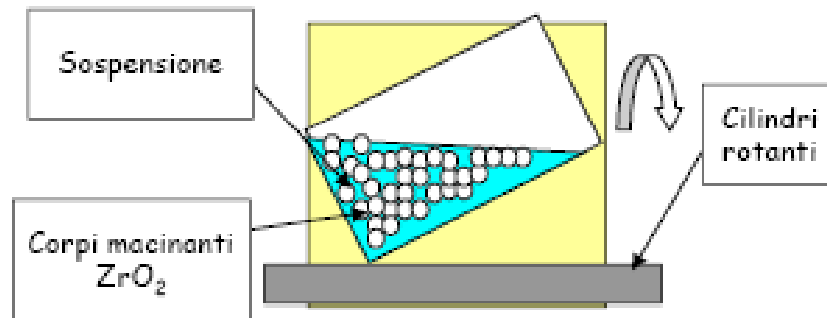
Strutturati



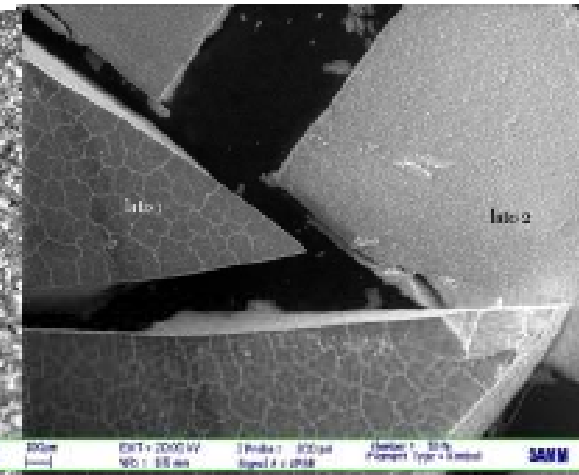
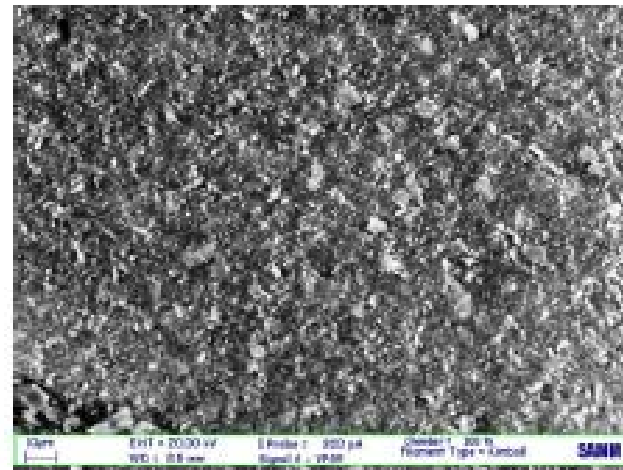
Washcoating: caratterizzazione delle sospensioni

Strutturati

Attacco meccanico:
Ball-milling 24 ore



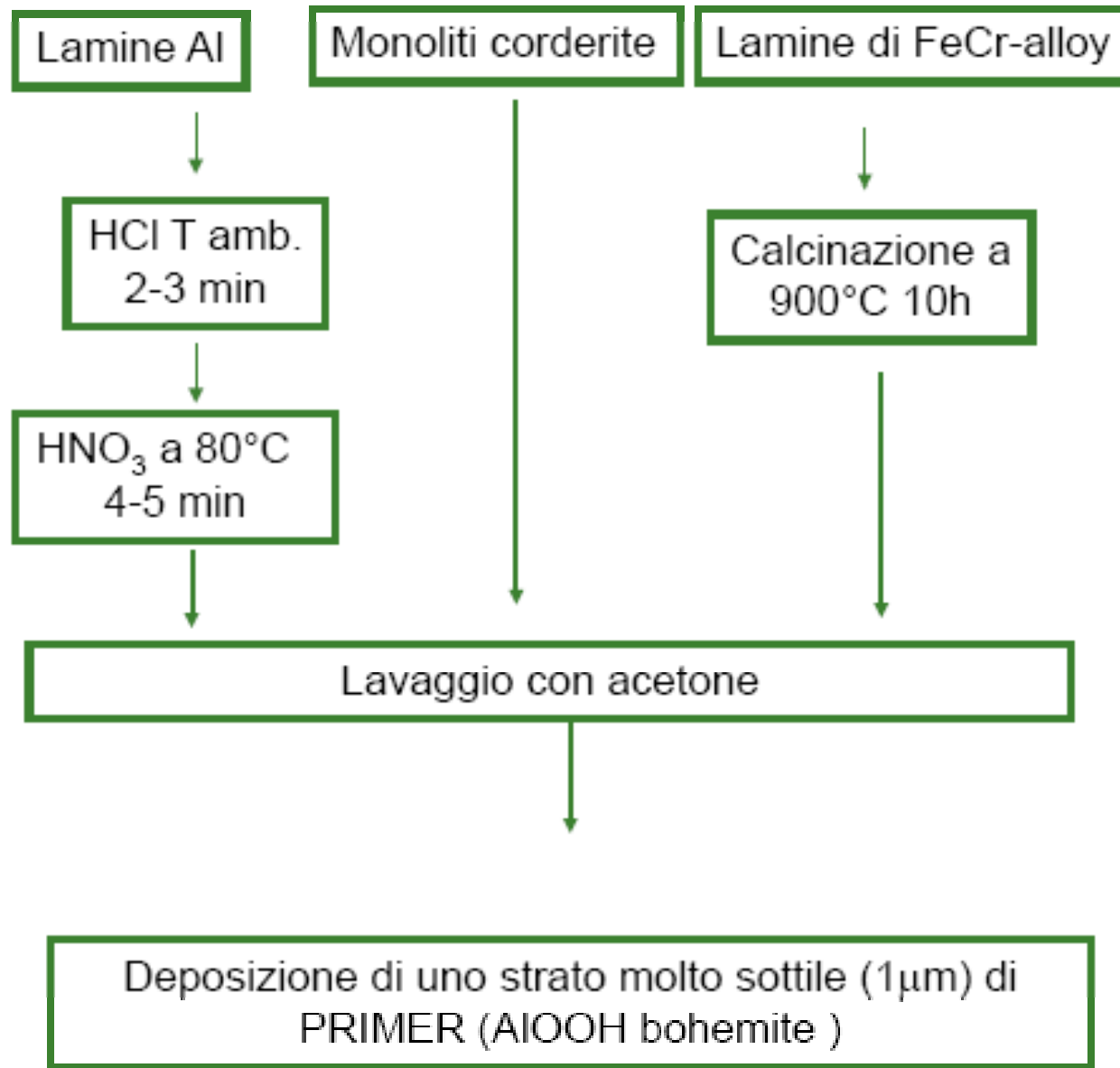
Tal quale



Slurry finale

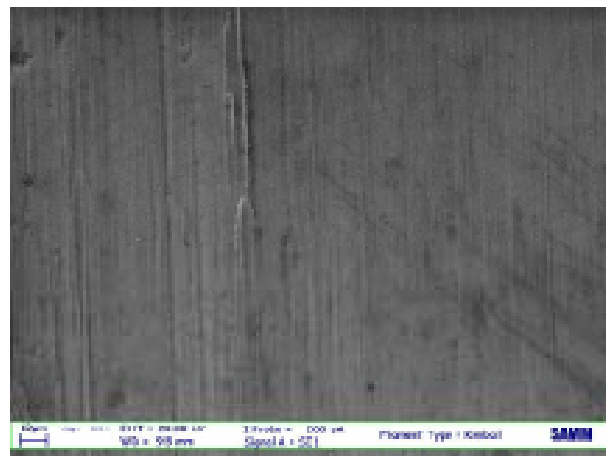
Washcoating: pretrattamento dei supporti

Strutturati

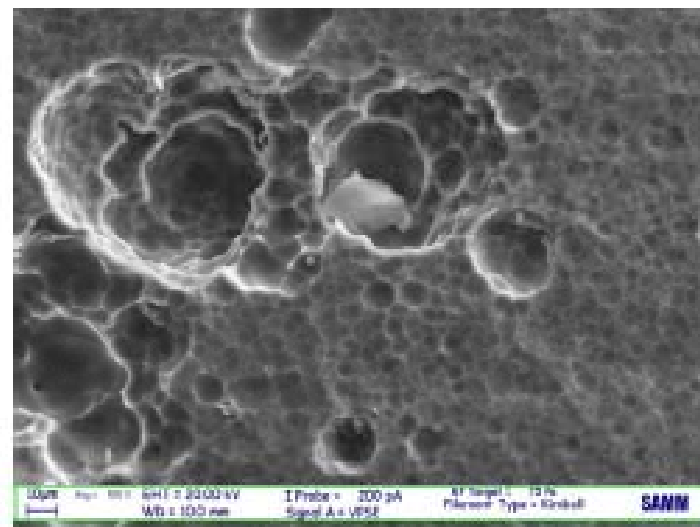
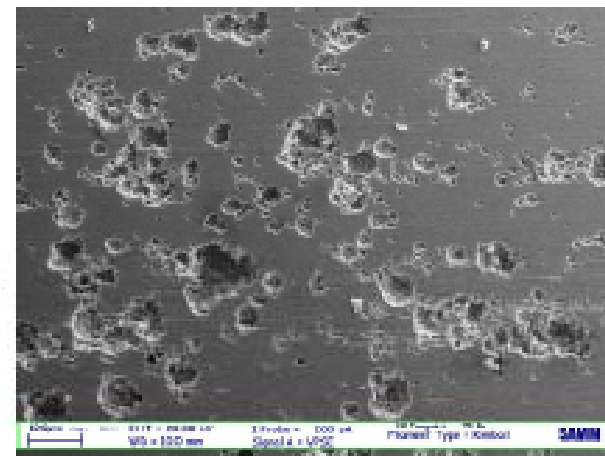
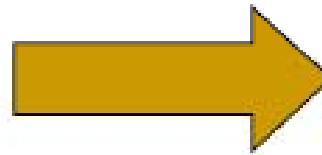


Washcoating: pretrattamento dei supporti

Strutturati



HCl

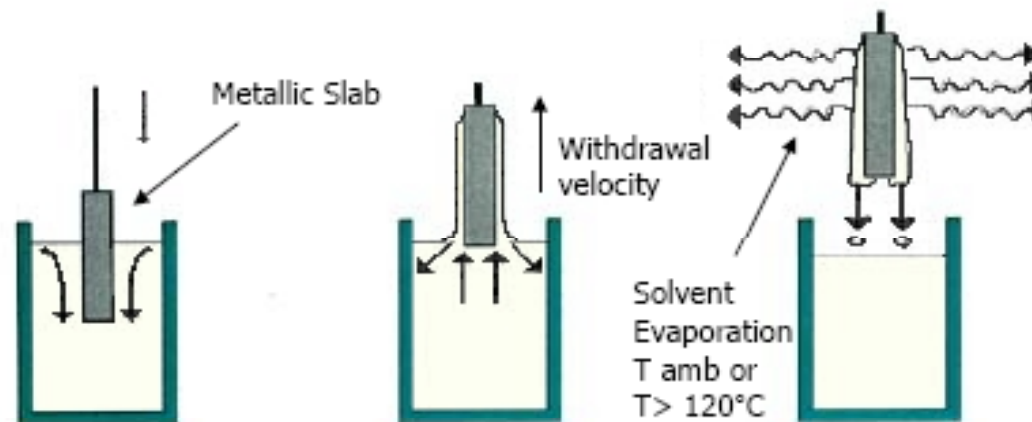


HNO₃

Washcoating: Deposizione dello strato

Dip Coating

Strutturati



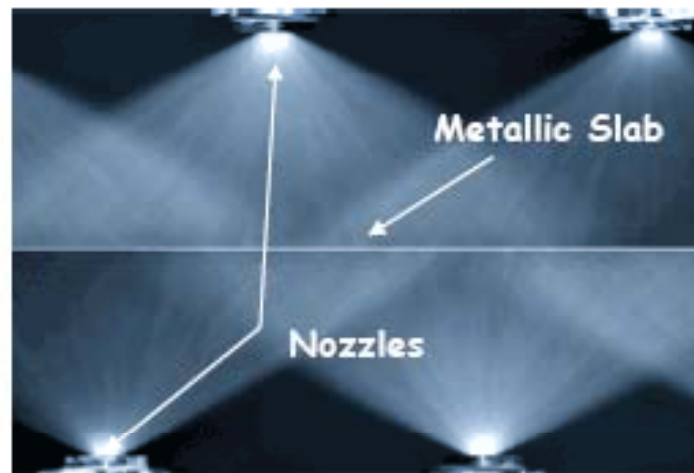
Supporto geometrico immerso in una sospensione del materiale usato come washcoat ed estratto a velocità costante

Spessore e carico funzione della velocità di estrazione e della viscosità della sospensione

Washcoating: Deposizione dello strato

Spray Coating

Strutturati



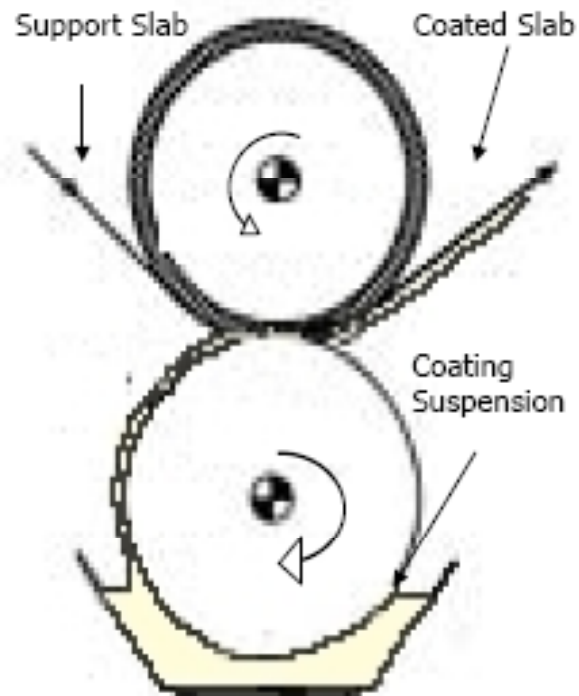
La sospensione è spruzzata a T e P controllate sul supporto geometrico

Sono richieste basse viscosità

Washcoating: Deposizione dello strato

Strutturati

Roll Coating



Un sottile film di liquido si forma ad opera di 2 dischi rotanti.

Utilizzato per strati sottili o molto sottili (es. 1-50 μm).

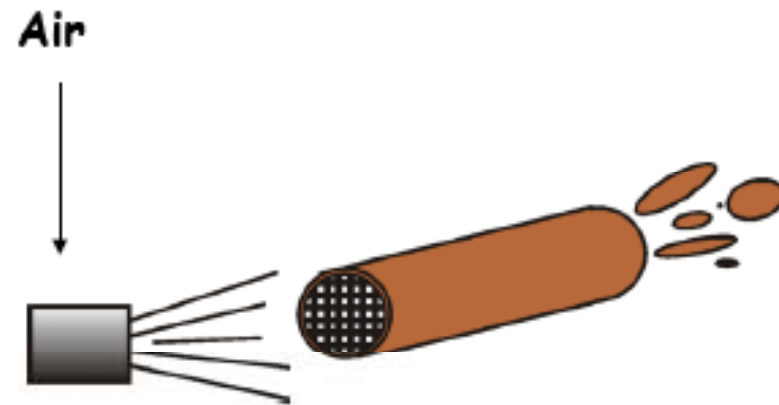
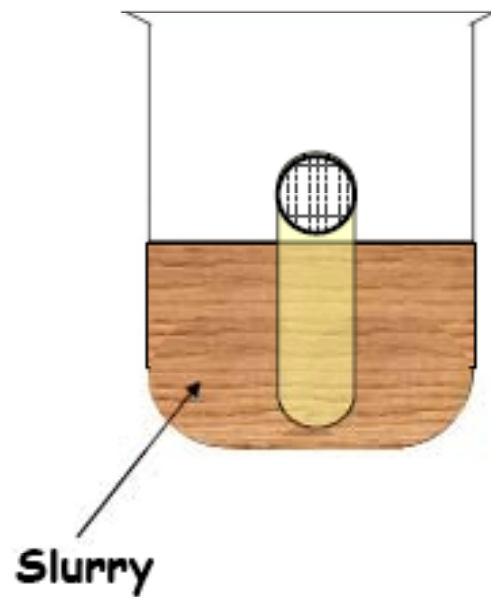
Si possono produrre grandi quantità di materiale coated (velocità di coating fino a 15 m/s).

Sono richiesti liquidi a bassa viscosità

Washcoating: Deposizione dello strato

Dip-coating/Blowing: tipico dei monoliti

Strutturati



Washcoating: Deposizione dello strato

Strutturati

Le proprietà finali del washcoat, **adesione**, **carico** e **spessore**, sono determinate dalla composizione e dalla viscosità della sospensione

Parametri di composizione di interesse:

- ✓ Disperdente (Acido)
 - ✓ Diluente (Acqua)
 - ✓ Polvere (Distribuzione granulometrica, volume poroso, siti caricabili)
-

Washcoating di LAMINE

Strutturati



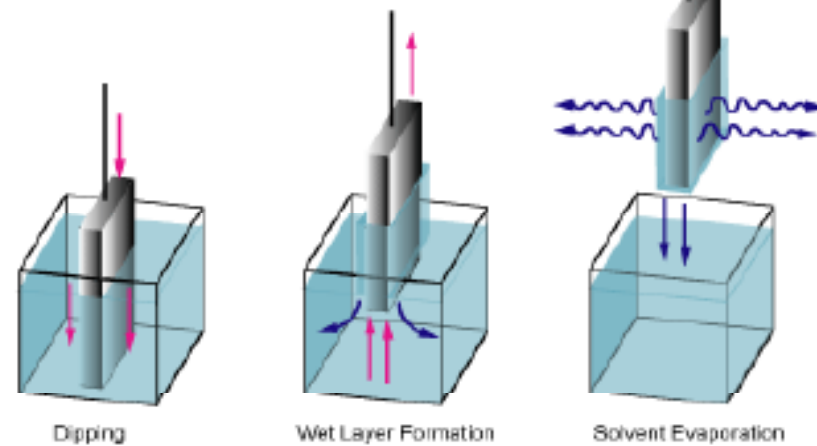
CAMPIONI STUDIATI:

$H_2O/POLVERE$ [g/g]: 1.4 ÷ 2.7

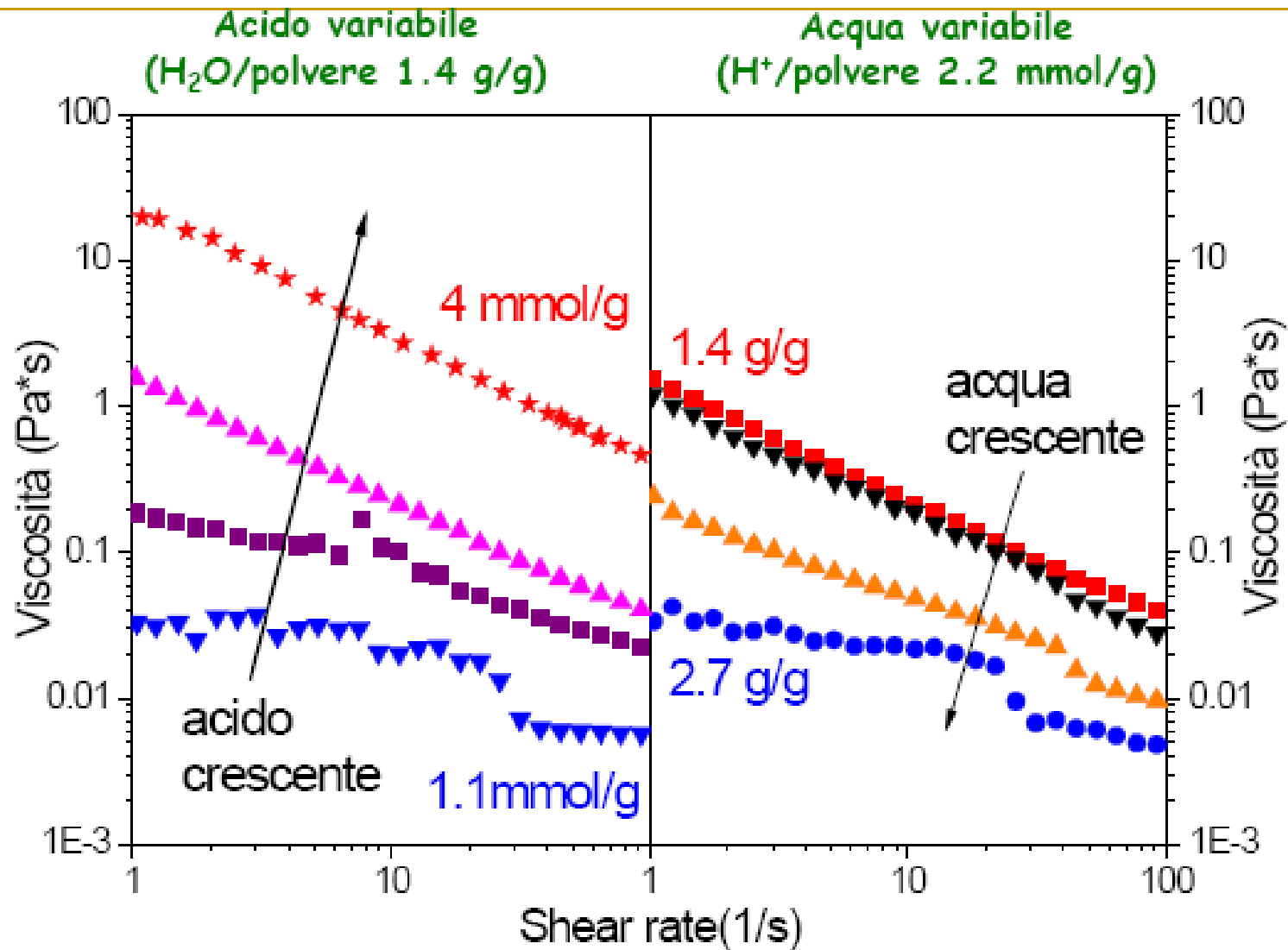
$HNO_3/POLVERE$ [mmol/g]: 1.1 ÷ 4

DEPOSIZIONE SOSPENSIONE:

DIP-COATING

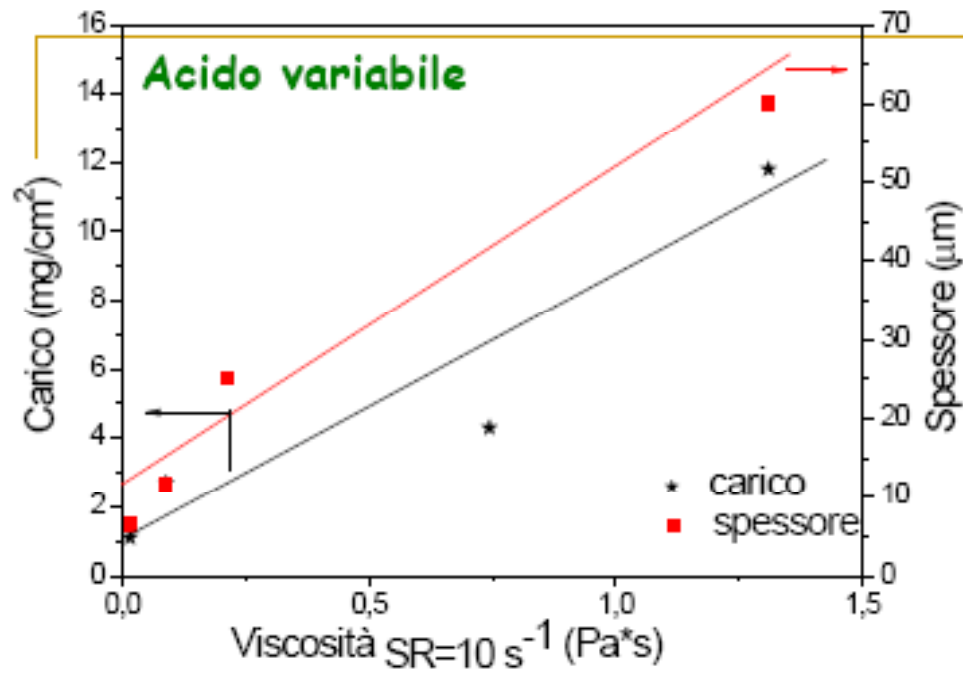


Evaporazione del solvente
tramite flash-heating
(5 minuti a 280°C)

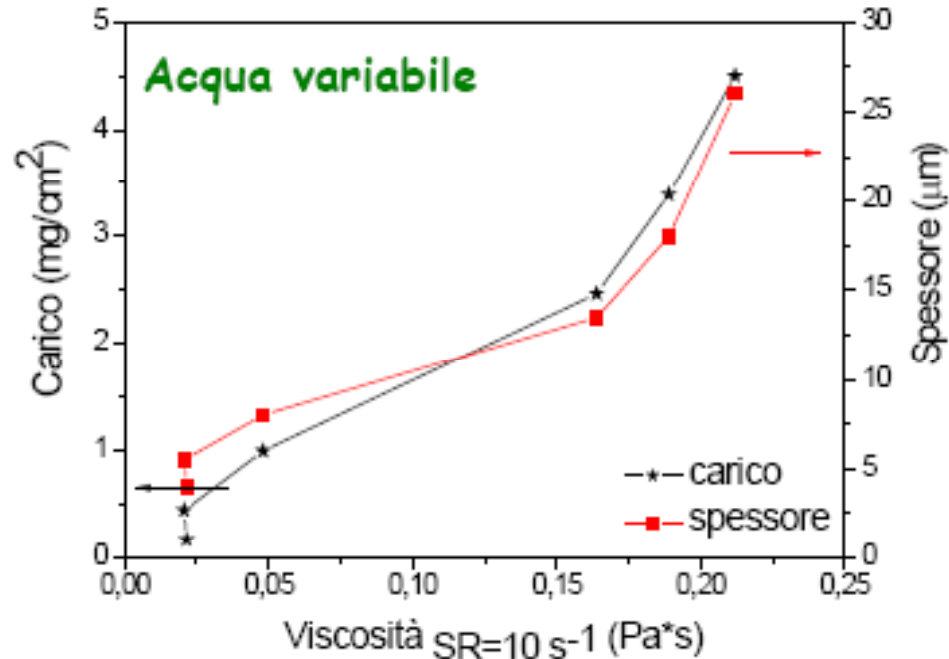


LA COMPOSIZIONE INFLUENZA LA REOLOGIA DEL SISTEMA:

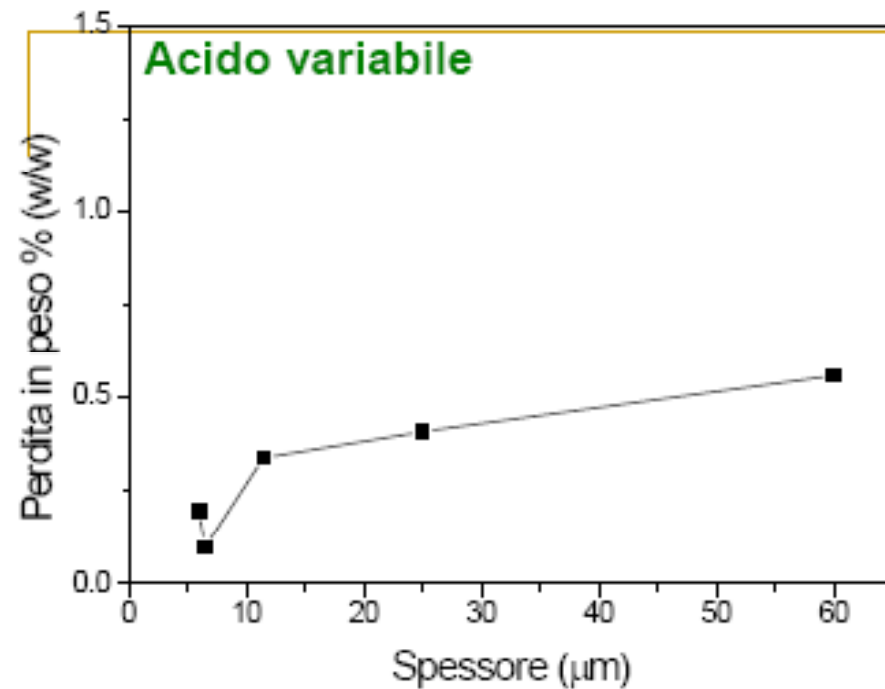
alti tenori di acido e bassi tenori d'acqua comportano alte viscosità e non-Newtonianità



- AUMENTANDO LA VISCOSITÀ AUMENTA IL CARICO E LO SPESSORE

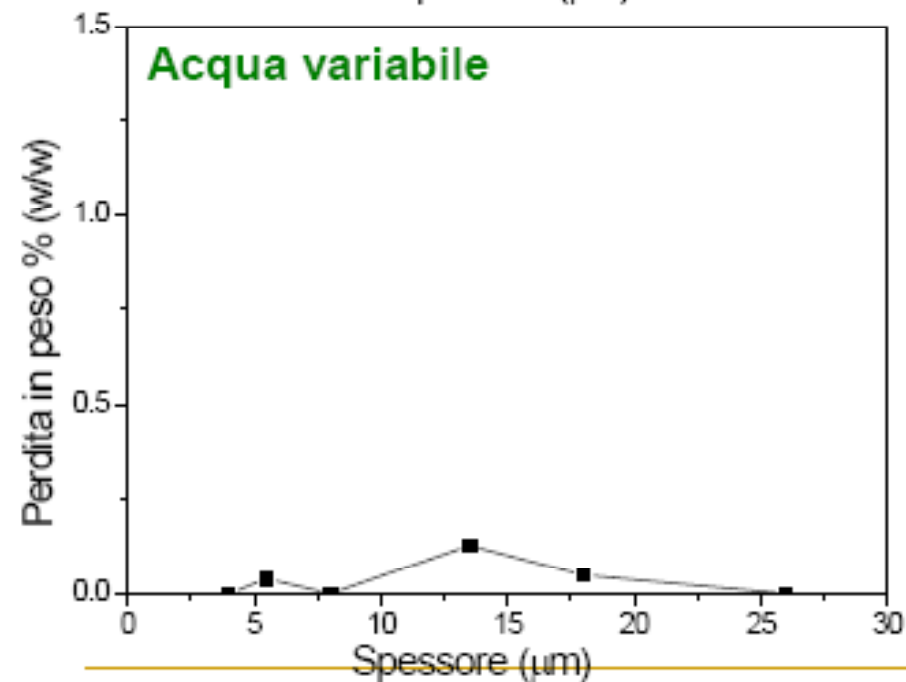


- LA COMPOSIZIONE INFLUENZA CARICO E SPESSORE



Adesione determinata
tramite trattamento con
bagno ad ultrasuoni per 30'

● BUONA ADESIONE



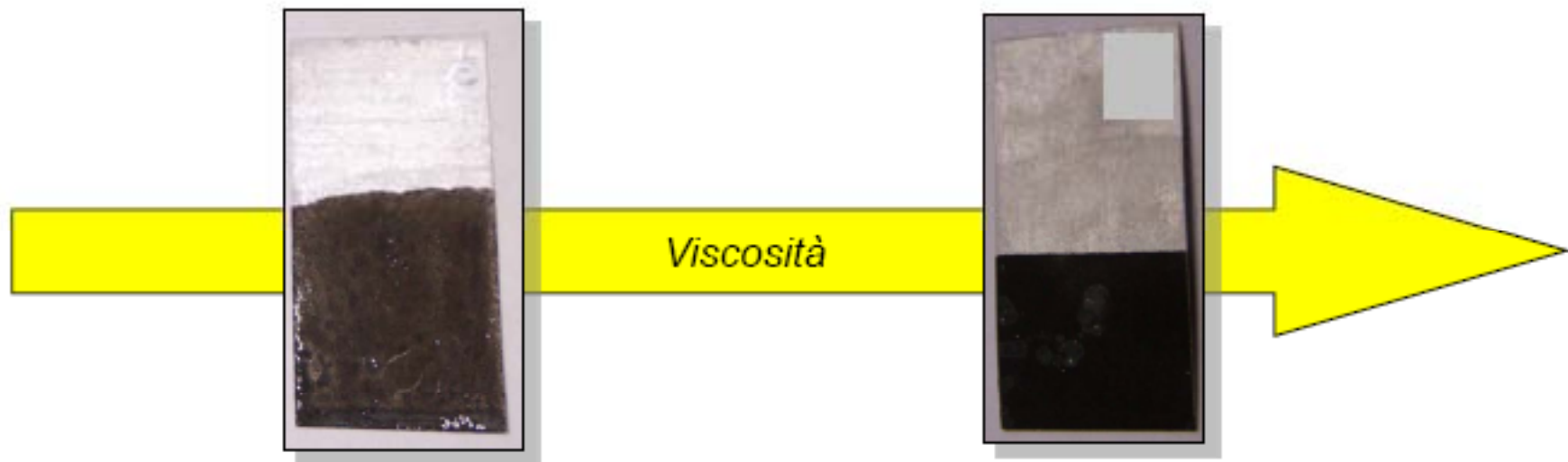
● PERDITA IN PESO
PRATICAMENTE NULLA

NO ACIDO
Slurry indeponibile



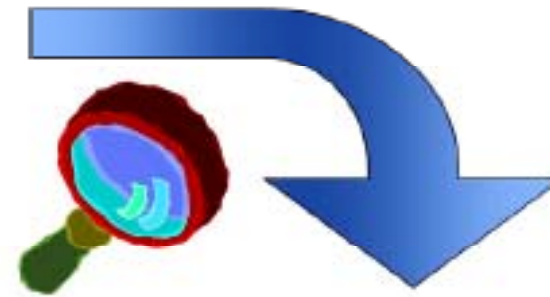
Strato deposto

**COMPOSIZIONE NON
OTTIMALE**

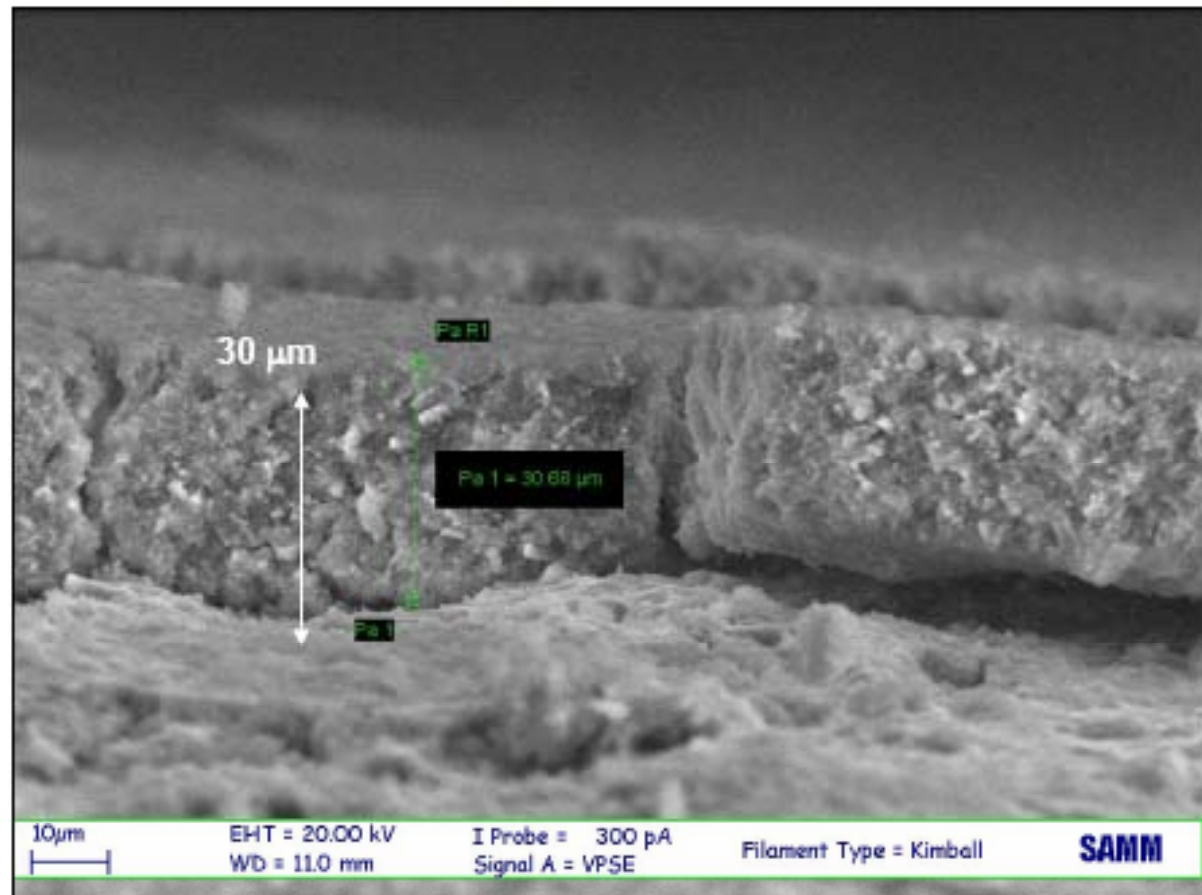




Dip-coating

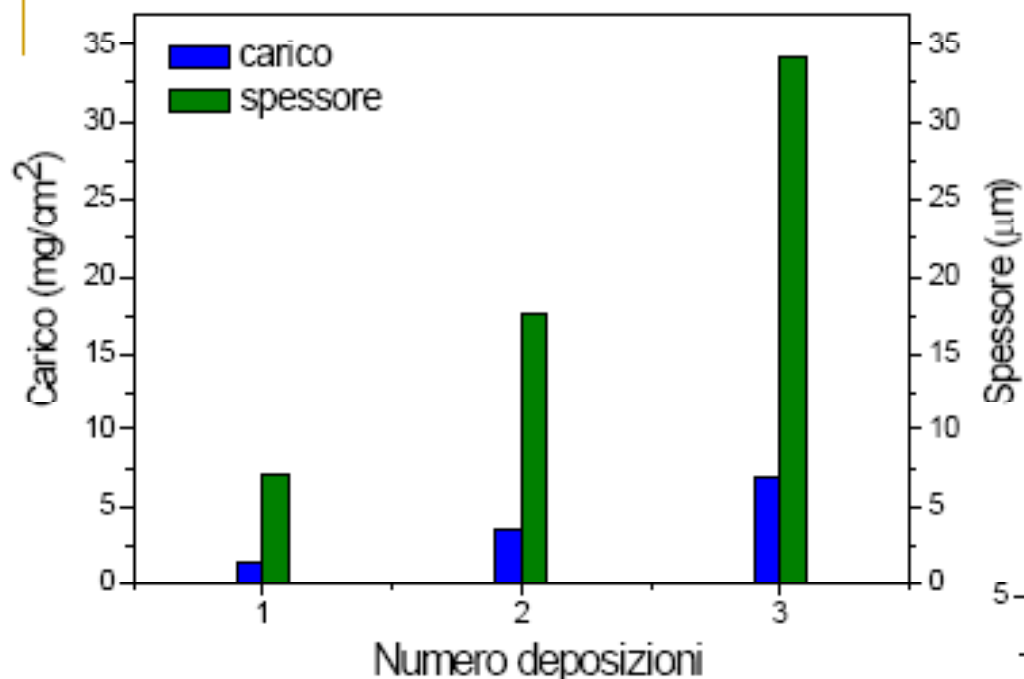


SEM: $30\ \mu\text{m}$
Calibro digitale
(micrometro): $25\ \mu\text{m}$



DEPOSIZIONI MULTIPLE

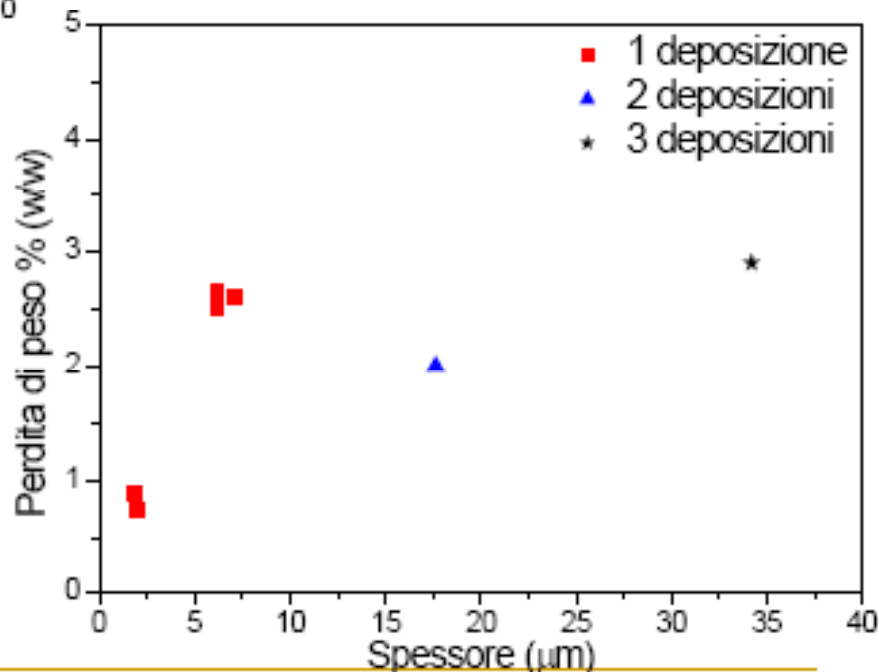
spirali

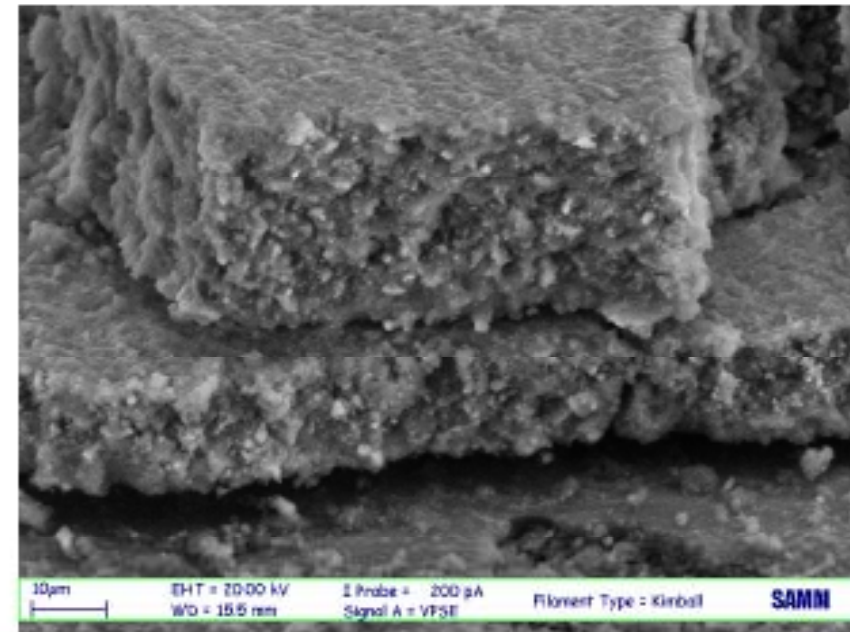
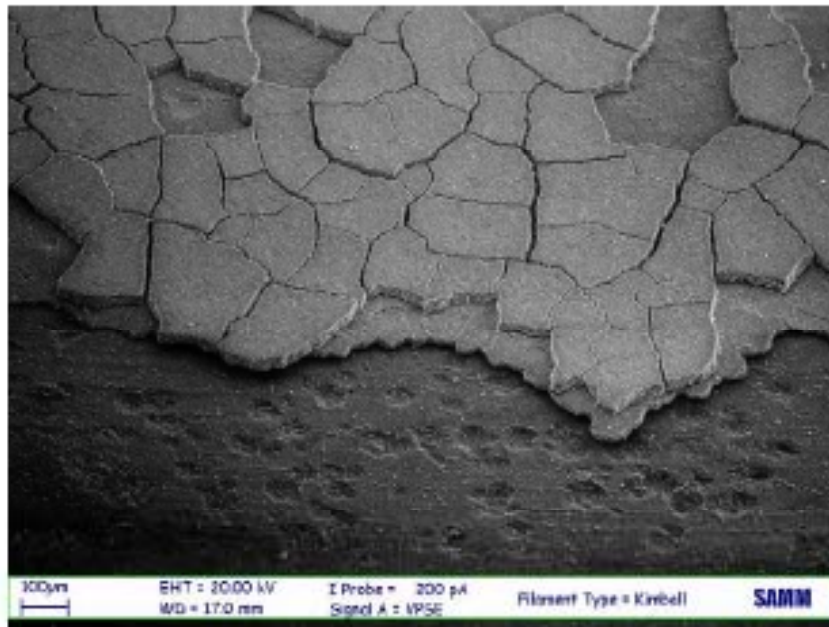
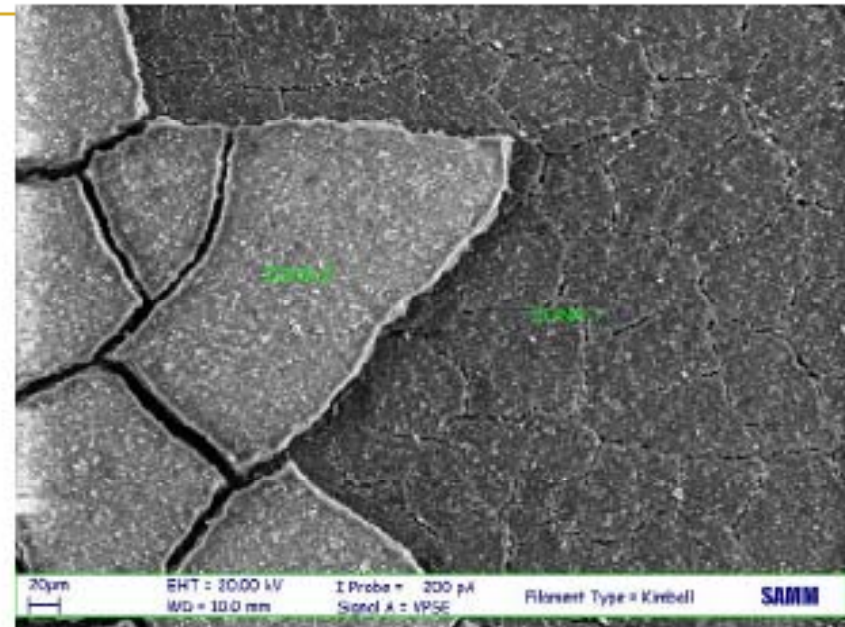
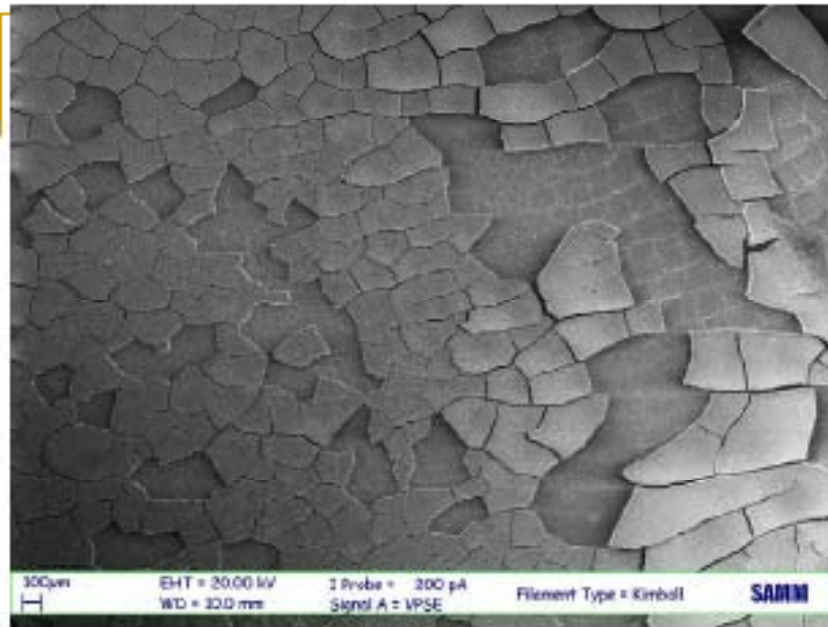


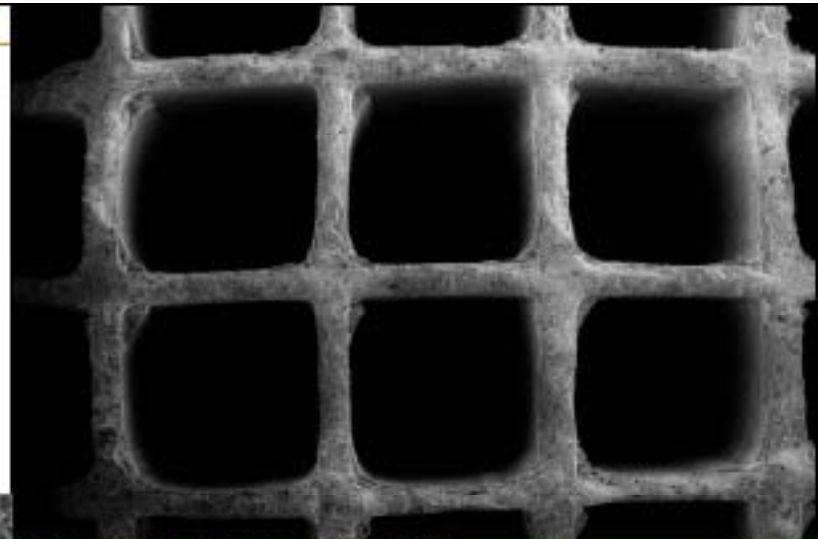
Aumentando il numero di dipping aumentano sia carico che spessore

Adesione determinata tramite trattamento con bagno ad ultrasuoni per 30'

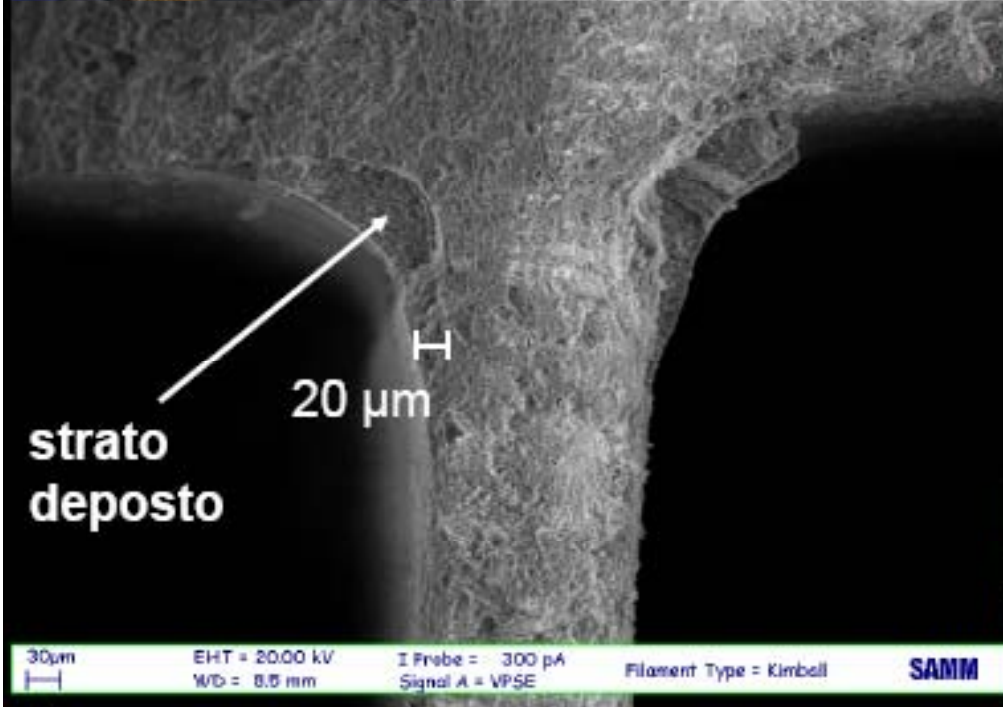
Buona adesione, anche aumentando il numero di dipping







300µm EHT = 20.00 kV I Probe = 300 pA Filament Type = Kimball SAMM
WD = 8.5 mm Signal A = VPSE



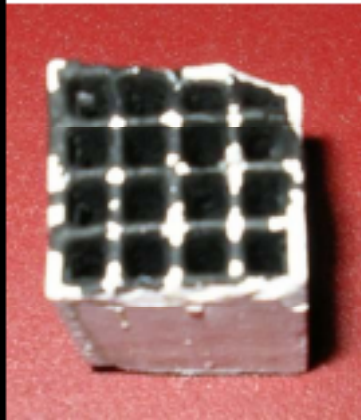
30µm EHT = 20.00 kV I Probe = 300 pA Filament Type = Kimball SAMM
WD = 8.5 mm Signal A = VPSE



Spessore da foto SEM: 20 µm
Spessore calcolato: 17 µm

ARROTONDAMENTO DEL CANALE

Washcoating di MONOLITI

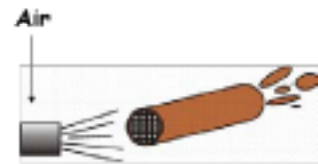
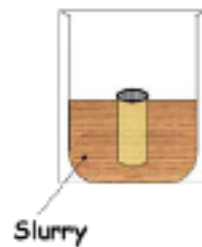


DEPOSIZIONE
MEDIANTE
DIP-BLOWING

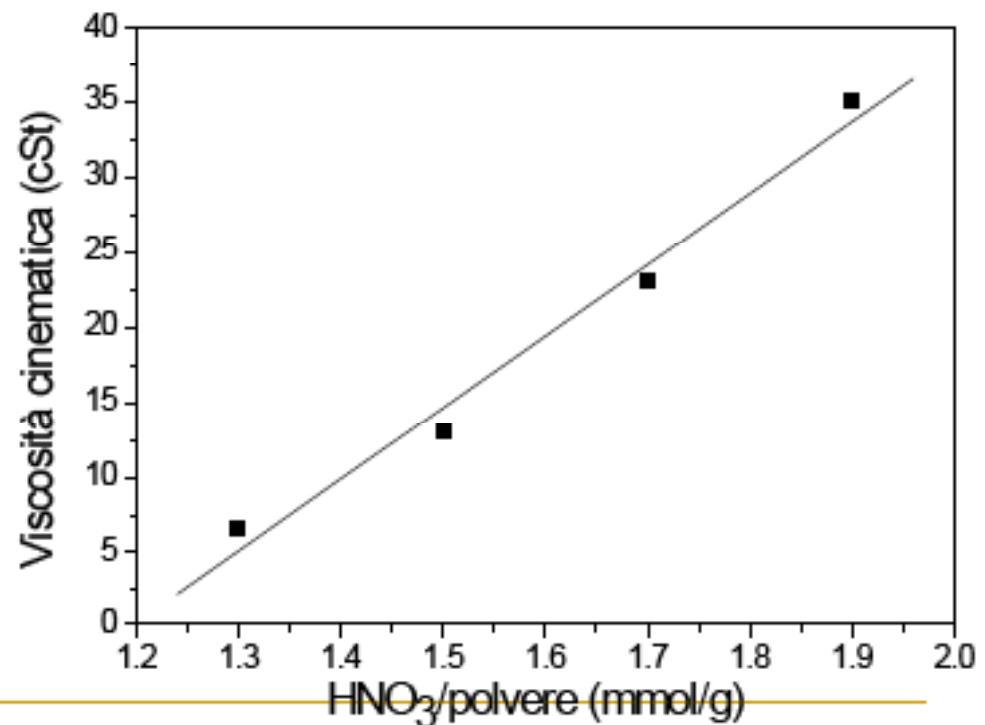
CAMPIONI STUDIATI:

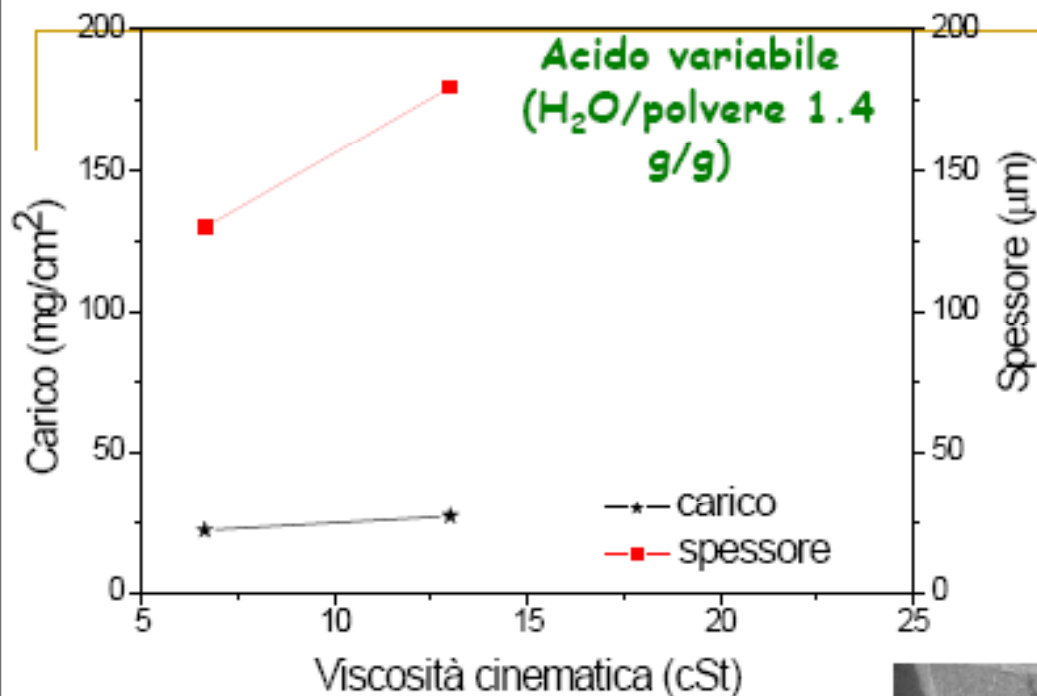
H₂O/POLVERE [g/g]: 1.4

HNO₃/POLVERE [mmol/g]: 1.3÷1.9



La viscosità cinematica è
dipendente dall'acido.





- Carico e spessore aumentano all'aumentare della viscosità
- I monoliti da 38 cpsi permettono carichi e spessori molto elevati

Spessore da foto SEM: 100 µm

Spessore calcolato: 125 µm

- Adesione totale, perdita in peso nulla

