

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

Rimozione degli Idrocarburi policiclici aromatici tramite ossidazione catalitica

Relatore
Prof. Bruno de Gennaro

Candidato
Davide Rizzo N49000327

GLI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI

GLI IDROCARBURI

Composti organici le cui molecole contengono esclusivamente atomi di carbonio e atomi di idrogeno.

Costituiscono una classe straordinariamente ampia di sostanze in quanto gli atomi di carbonio hanno la capacità, apparentemente illimitata, di unirsi in catene

L'importanza economica degli idrocarburi è enorme: **costituiscono una delle più importanti fonti di energia e rappresentano le materie prime per l'industria petrolchimica**

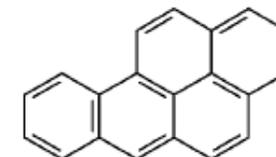
GLI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI

Gli IPA costituiscono una vasta classe di composti organici la cui caratteristica strutturale è **la presenza di due o più anelli benzenici uniti tra loro**. A seconda della posizione in cui è avvenuta la condensazione, **si possono presentare sotto forma di diversi isomeri, cioè composti che hanno lo stesso numero di atomi ma una struttura molecolare diversa**.

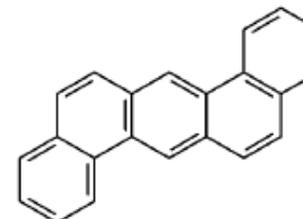
Sono composti estremamente stabili per via della loro struttura aromatica, che richiede molta energia per essere scissa



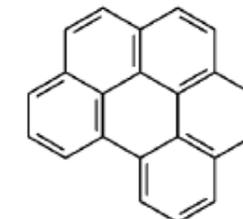
Coronene



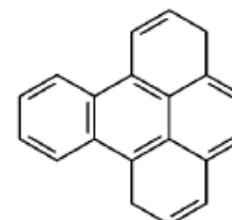
Benzo[a]pyrene



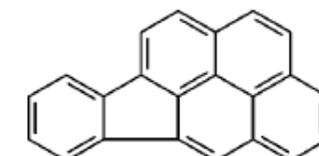
Dibenzo[a,h]anthracene



Benzo[ghi]perylene



Benzo[e]pyrene



Indeno[1,2,3-cd]pyrene

FONTI DI EMISSIONE

FORMAZIONE

La formazione di questi durante la combustione deriva dalla ri-polimerizzazione di frammenti idrocarburici più semplici in una struttura aromatica in condizioni di scarsità d'ossigeno

Questa classe di composti si presenta sempre sotto forma di miscele complesse e mai come singoli composti

SORGENTI NATURALI

- Incendi forestali
- Eruzioni vulcaniche
- Fuoriuscite di petrolio, gas e oli naturali (fonti petrogeniche)
- Reazioni interne agli organismi viventi

SORGENTI ANTROPICHE

- Processi industriali vari, in particolare la produzione d'alluminio, ferro e acciaio, fonderia
- Lavorazioni del carbone, della carta e del petrolio
- Impianti di generazione d'energia elettrica
- Inceneritori
- Riscaldamento domestico
- Emissioni veicolari
- Combustione di biomasse
- Fumo di sigaretta

RILASCIO IN ATMOSFERA

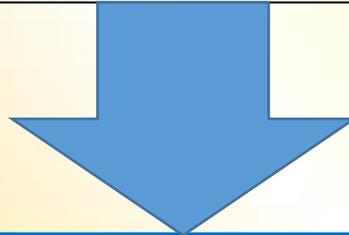
In base alla pressione di vapore, temperatura, condizioni ambientali ed al numero di anelli condensati questa classe di composti tende a ritrovarsi in atmosfera in due condizioni, entrambe ad alto rischio di inalazione

Fase vapore

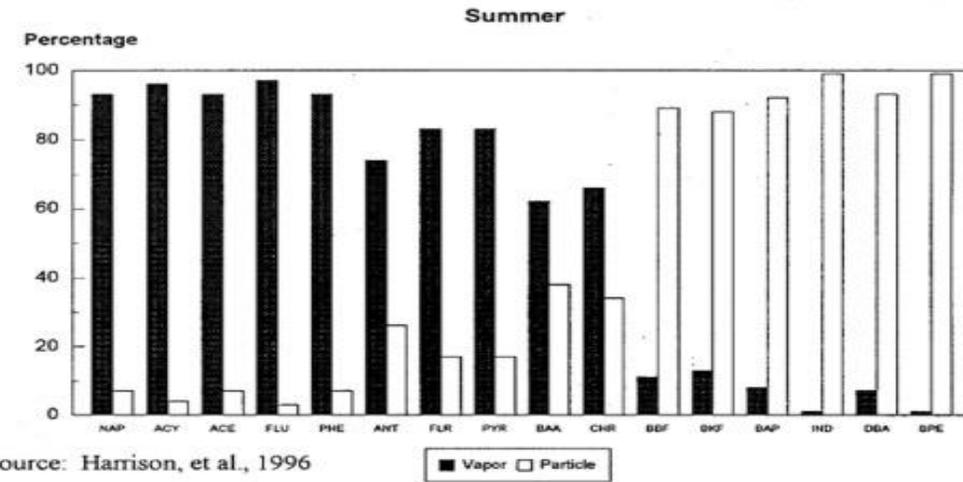
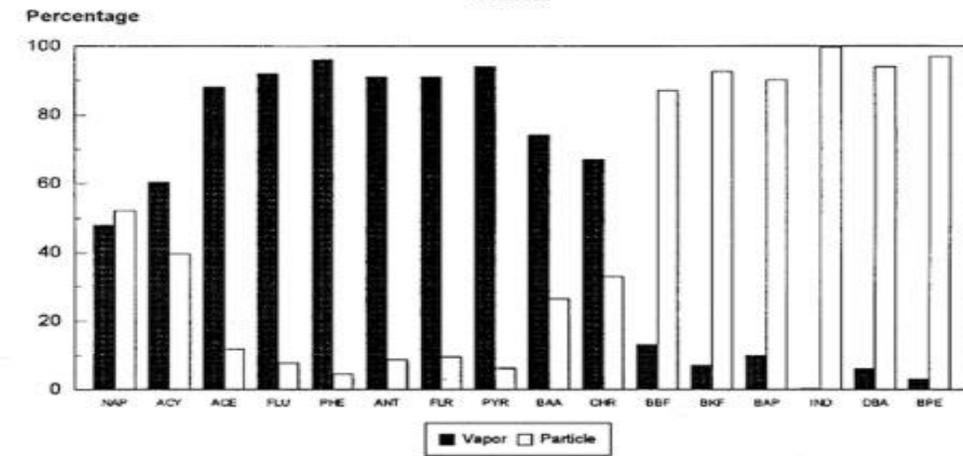
Gli IPA leggeri contenenti fino a quattro anelli aromatici, caratterizzati da pressioni di vapore più alte, in genere si trovano in forma gassosa quando vengono immessi nell'atmosfera e possono subire la degradazione tramite fotolisi

Adsorbita su particolato

Gli IPA ad alto peso molecolare con più di quattro anelli non permangono a lungo nell'atmosfera, ma tendono a venire adsorbiti sul particolato atmosferico per via dell'elevata temperatura di ebollizione.



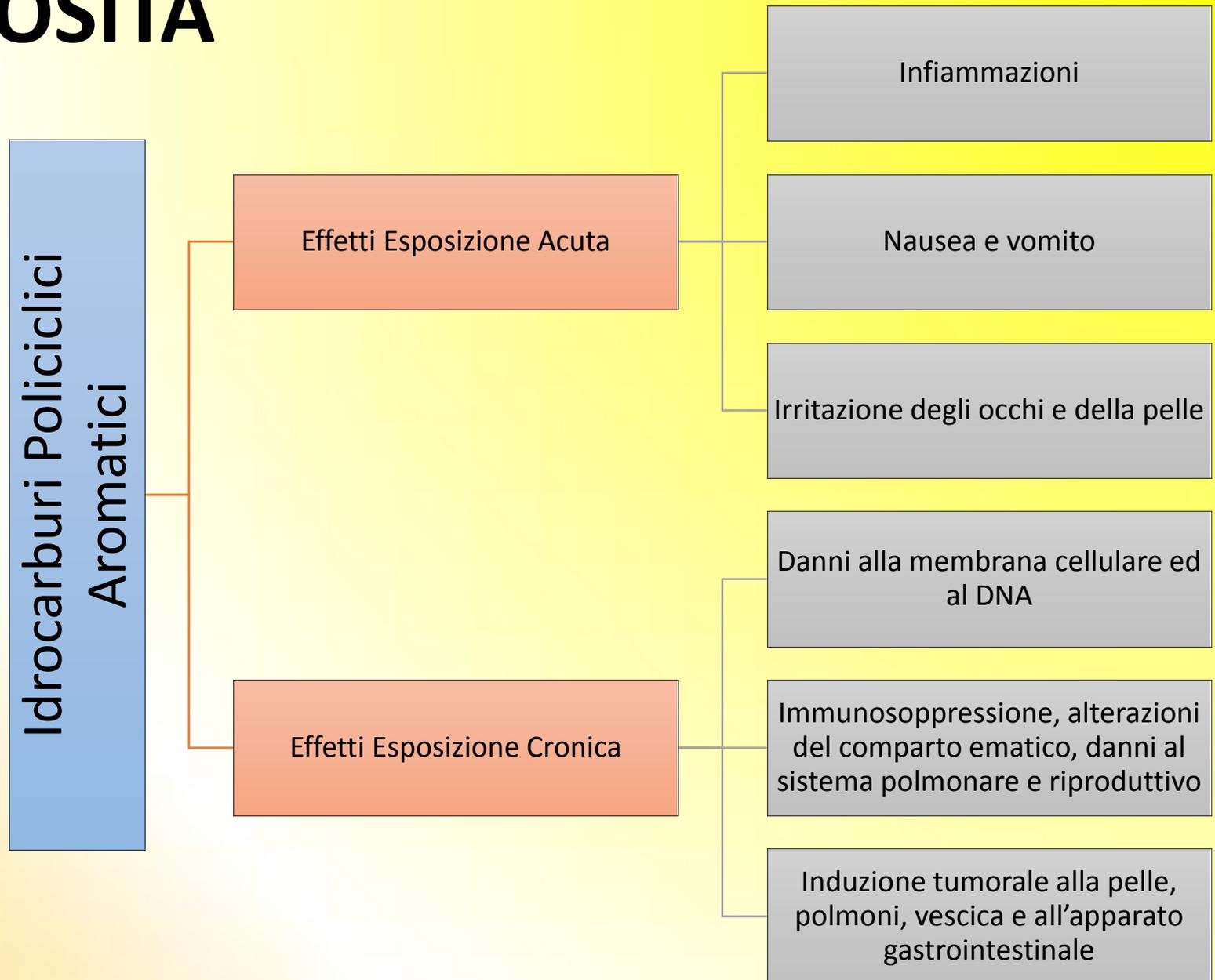
Trasportati dall'atmosfera possono depositarsi sul suolo, sulla vegetazione, tra cui i prodotti agricoli, o in acque superficiali attraverso precipitazioni atmosferiche o per condizioni climatiche particolarmente stabili. Data la loro forte stabilità e lipofilia, tendono a bio-accumularsi negli organismi viventi.



Anche gli IPA con due-quattro anelli aderiscono alle particelle atmosferiche nel periodo invernale poiché la loro tensione di vapore si riduce bruscamente con l'abbassarsi della temperatura

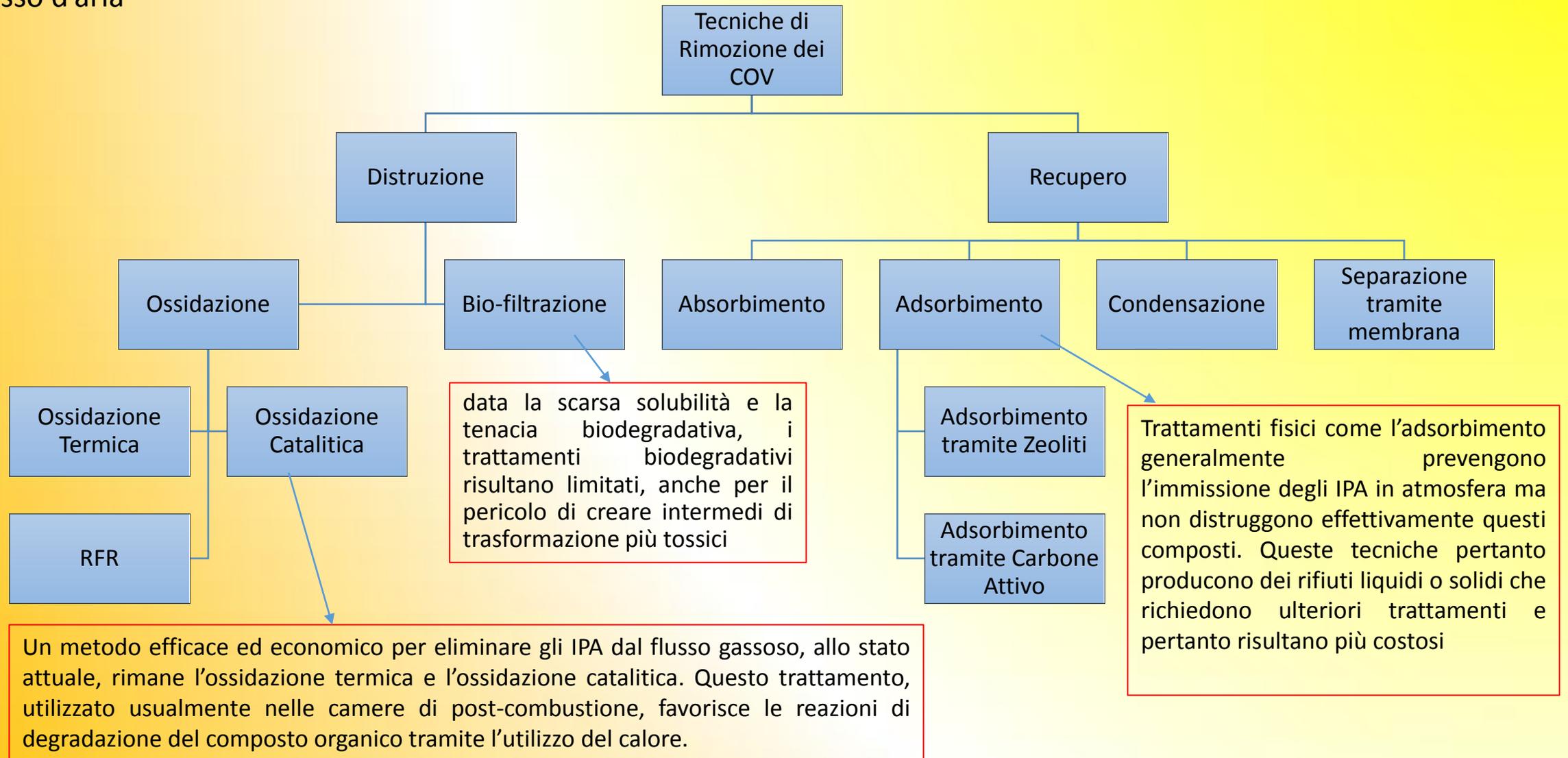
PERICOLOSITÀ

- L'interesse scientifico per questa classe di composti è legato principalmente alla loro riconosciuta azione cancerogena. L'agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) ha classificato alcuni di questi composti come probabili o possibili cancerogeni
- Il contatto con questi composti può avvenire tramite inalazione (IPA volatili e adsorbiti) o ingestione di alimenti contaminati (IPA adsorbiti precipitati)
- In genere il pericolo è direttamente proporzionale al peso molecolare del composto, mentre diminuisce la tossicità acuta.



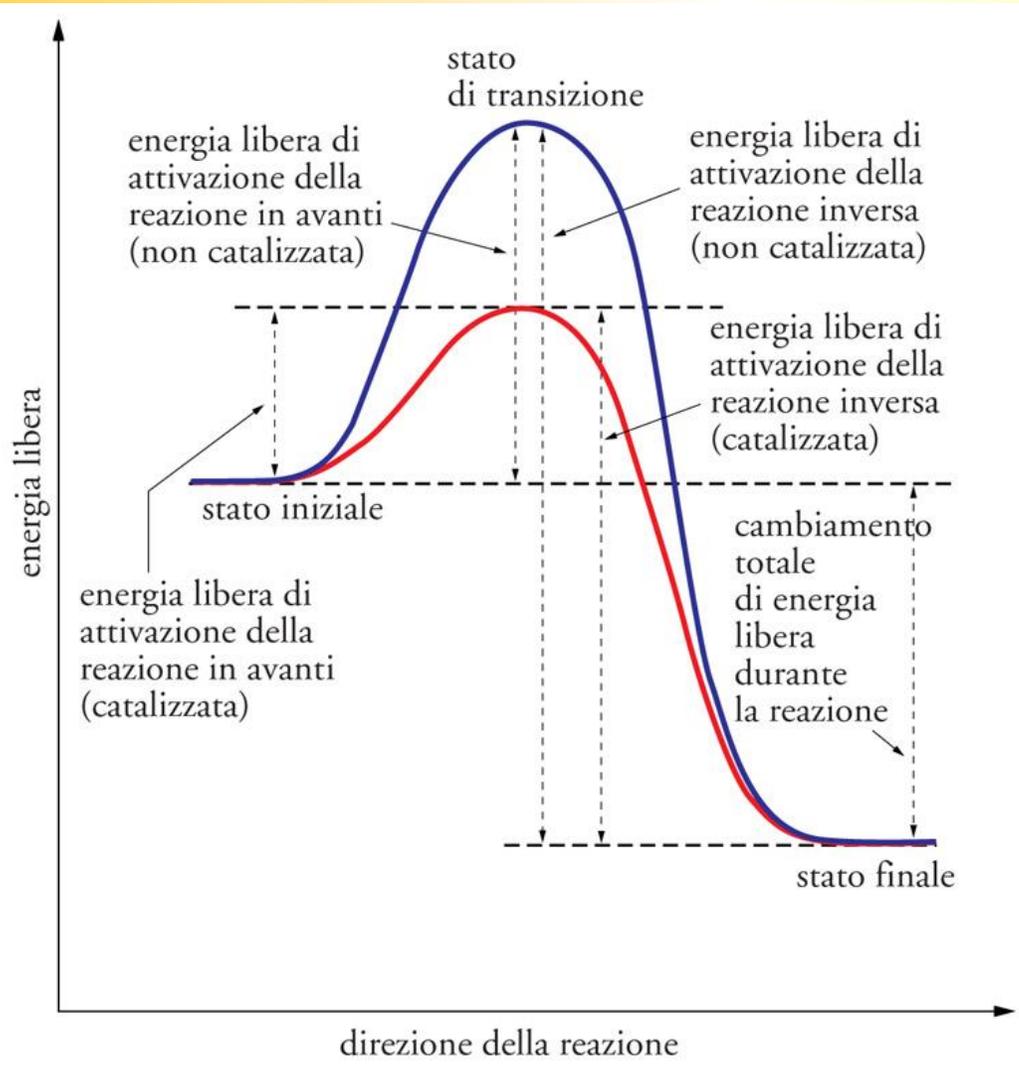
RIMOZIONE

Per il controllo delle emissioni di questi contaminanti un'opzione preliminare consiste nell'intervenire a monte ottimizzando i processi di combustione per prevenirne la formazione, aumentando le temperature dei gas e apportando un sufficiente eccesso d'aria



I CATALIZZATORI ETEROGENEI

Elemento capace di velocizzare le reazioni chimiche abbattendo la barriera dell'energia di attivazione, la soglia di energia che i reagenti devono possedere per innescare la trasformazione chimica in prodotti.



Un catalizzatore in genere è composto da:

- una fase attiva
- Additivi per migliorare la resistenza all'abrasione e all'avvelenamento
- un promotore chimico per favorire l'attività e la selettività
- un supporto, avente alta area specifica, che permette una buona dispersione della fase catalitica e del calore

Si ottiene nel complesso un diminuzione dell'energia di attivazione grazie all'attuazione di stadi elementari meno endotermici di quelli corrispondenti al processo globale, o ad alcune sue fasi, e alla formazione di particolari tipi di legami tra reagenti e catalizzatore.

Caratteristiche e Proprietà

VANTAGGI

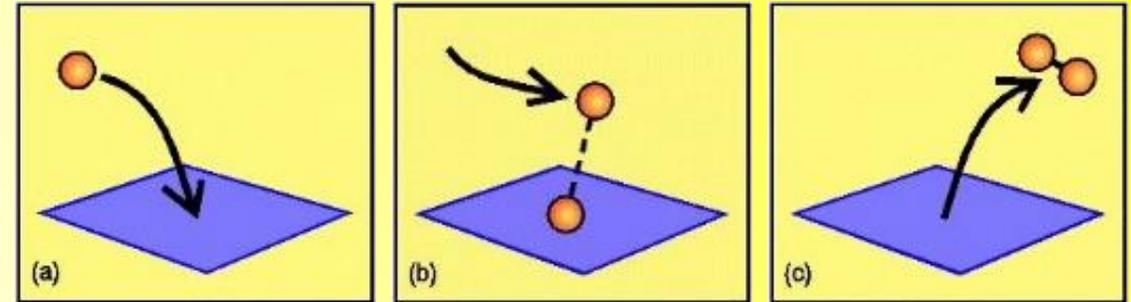
- L'ossidazione catalitica degli IPA in prodotti innocui quali anidride carbonica ed acqua è uno dei più efficienti in relazione al costo
- L'ossidazione catalitica offre il vantaggio di ottenere una più alta selettività nella produzione di sottoprodotti rispetto agli altri metodi
- L'ossidazione catalitica inoltre richiede anche meno combustibile rispetto alla semplice ossidazione termica, ottenendo la combustione a temperature molto più basse

SVANTAGGI

- Costo del catalizzatore e problemi di rendimento relativi al deterioramento sia fisico che meccanico del catalizzatore stesso: Durante il funzionamento il catalizzatore è suscettibile di avvelenamento, cioè dalla deposizione di materiale carbonioso (coke) e di metalli che vanno a inibire i siti attivi. Inoltre i fumi devono essere privi di particolato per non ostacolare il contatto.
- Scarsa efficienza con i composti alogenati

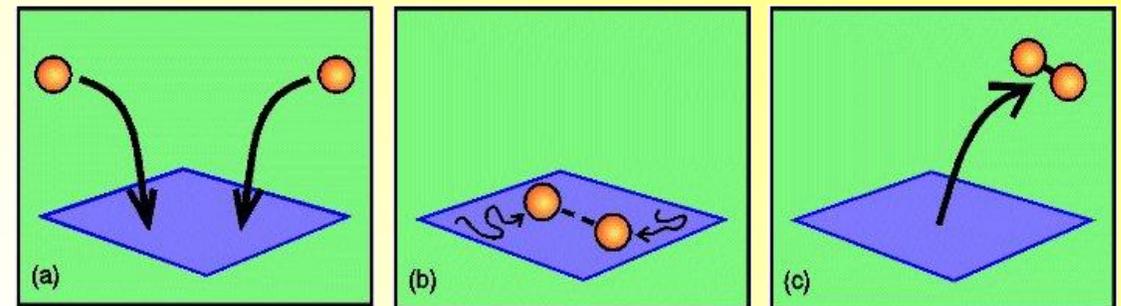
Meccanismi reattivi

Meccanismo di Eley-Rideal



La molecola si adsorbe alla superficie e reagisce con un'altra presente nel flusso gassoso formando il prodotto desorbito

Meccanismo di Langmuir-Hinshelwood



Due molecole si adsorbono sulla superficie e diffondendosi su di essa interagiscono formando il prodotto per poi desorbire

PRIMI STUDI DI OSSIDAZIONE CATALITICA SU MISCELE GASSOSE

Incentrata su catalizzatori commerciali o preparati in laboratorio di tipo metallico o zeolitico scambiato con metallo per osservarne l'attività nei confronti di miscele gassose contenenti COV, CO e Naftalene.

DA QUESTI STUDI SI E' DEDOTTO CHE:

- I metalli nobili quali Platino e Palladio sono risultati in tutti gli studi gli elementi più attivi nell'ossidazione catalitica del naftalene, con variazioni dipendenti da:
 1. Quantità di catalizzatore utilizzato
 2. Natura del supporto
 3. Presenza di altri metalli in determinate quantità
 4. Differenti gradi di invecchiamento
- Per i catalizzatori Zeolitici l'attività ossidativa migliore si presentava in quelli contenenti Palladio, mentre l'aggiunta di altri metalli non ha portato a miglioramenti ulteriori dell'attività se non una maggiore resistenza alla deattivazione
- Il trattamento termico effettuato per valutare gli effetti dell'usura dei catalizzatori porta alla loro deattivazione per via della sinterizzazione delle particelle e l'incremento di specie ossidate sul catalizzatore stesso

Catalyst	Cycle ^a	T _{50%}	X _{200 °C}
(2.0)Pd/HZSM-5	1	156	100
	2	162	100
	3	170	100
	4	175	100
(0.97)Pd/HZSM-5	1	167	100
	2	167	100
	3	183	95.9
	4	166	98.0
(0.6)Pd/HZSM-5	1	168 (176)	100
	2	173 (172)	99.4
	3	182	100
	4	181	100
(0.16)Pd/HZSM-5	1	198	57.4
	2	199	52.9
	3	193	95.5
	4	224	0
(0.9)Cu/HZSM-5	1	202	42.2
	2	298	1.9
(1.1)Pd/HZSM-5 ^b	1	181	100
(0.3)Pt/HZSM-5	1	210	5.1
	2	216	2.7

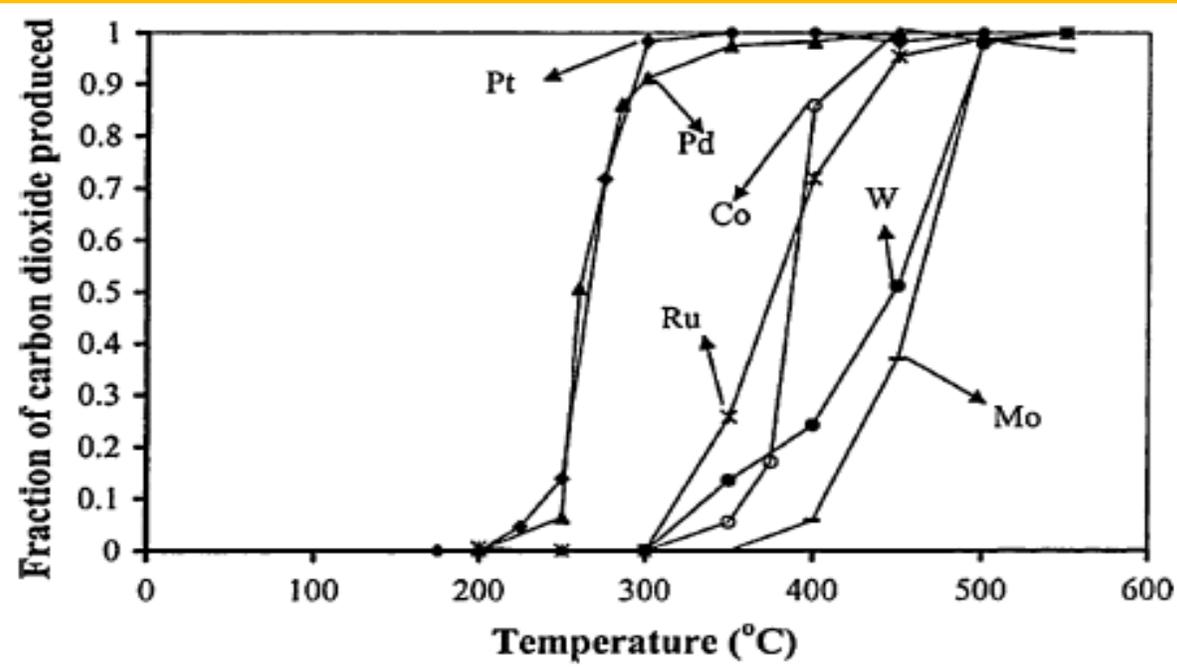
Risultati delle zeoliti scambiate con metallo. I cicli riguardano i differenti gradi di invecchiamento
T50%: Temperatura di inizio conversione
X200°C: Percentuale di conversione a 200°C
Fonte: Neyestanaki AK, Lindfors L-E, Ollonqvist T, Vayrynen J)

CATALIZZATORI METALLICI SUPPORTATI

In questi studi condotti su catalizzatori metallici supportati il naftalene è l'unico composto investigato.

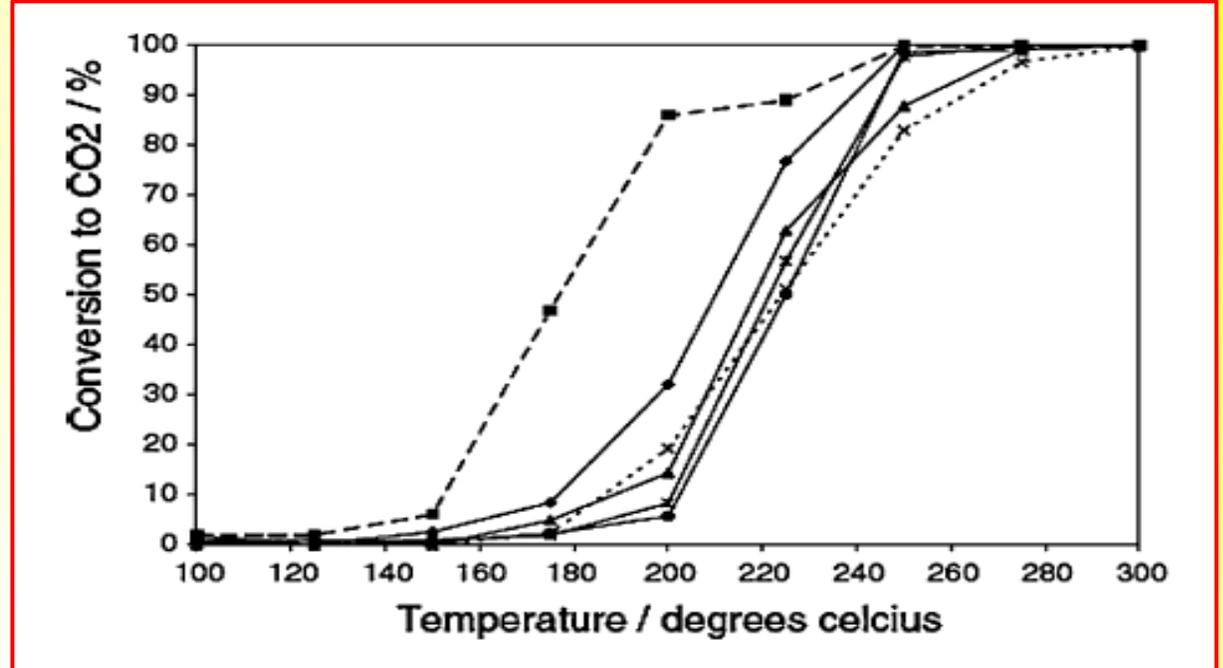
CATALIZZATORI INDAGATI

1%Pt, 1%Pd, 1%Ru, 5%Co, 5%Mo e 5%W su supporto in ossido di alluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)



in termini di resa di CO_2 i risultati migliori sono della coppia Platino/Palladio, dove il primo ottiene la conversione totale a meno di 300°C , seguiti da Cobalto e Rutenio ed infine Tungsteno e Molibdeno

L'attività può essere ulteriormente migliorata aggiungendo piccole quantità di Vanadio



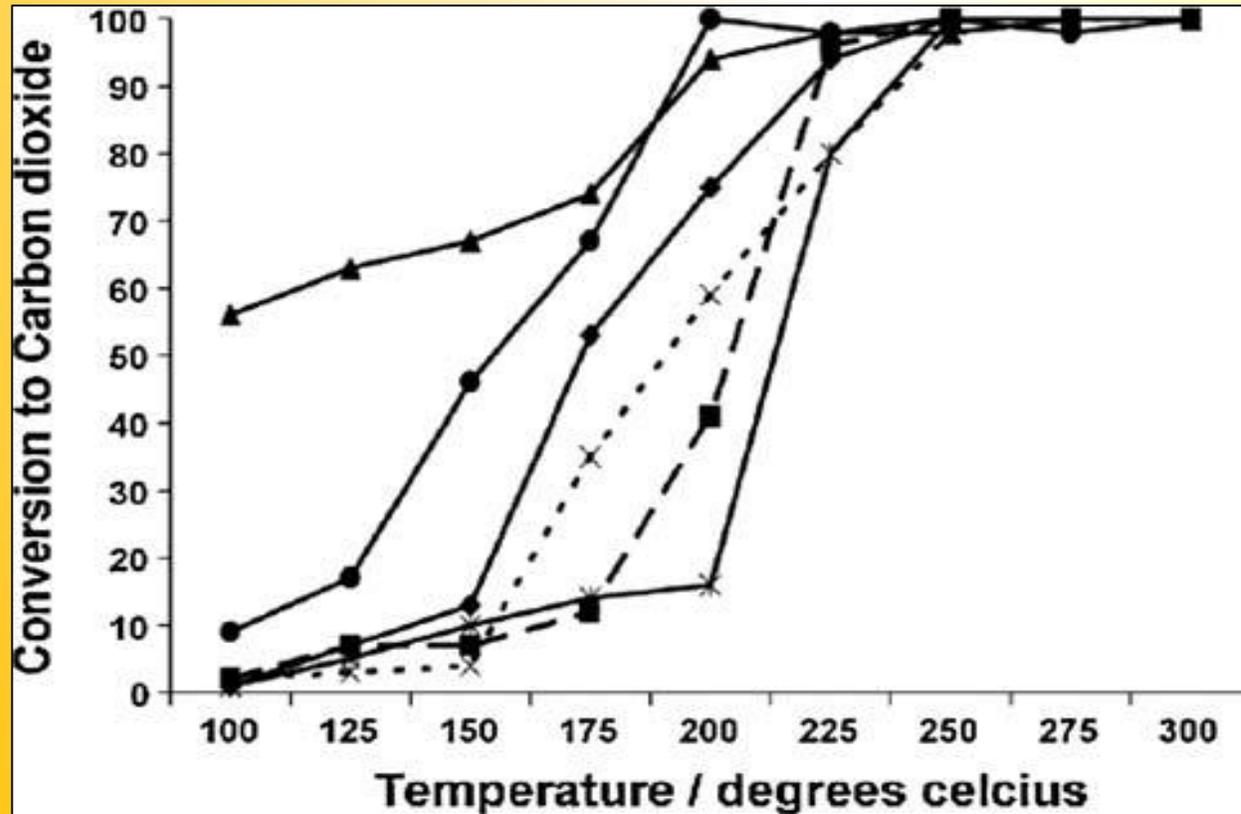
Attività (basate sulla resa di CO_2) del Pt/ Al_2O_3 e del Pt/V/ Al_2O_3 (-◇-0.5%Pt/ Al_2O_3 ; -■- 0.5%Pt/0.5%V/ Al_2O_3 ; -▲- 0.5%Pt/1%V/ Al_2O_3 ; --x--0.5%Pt/3%V/ Al_2O_3 ; --*-- 0.5%Pt/6%V/ Al_2O_3 ; -●- 0.5%Pt/12%V/ Al_2O_3) (Fonte: Ntainjua N. E, Garcia NT, Taylor SH)

L'INFLUENZA DEL SUPPORTO

La natura del supporto ha un impatto notevole sulle prestazioni ossidative dei catalizzatori metallici.

Uno studio al riguardo ha indagato il comportamento del Platino (0.5% in peso) su differenti supporti:

Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃, Pt/SnO₂, Pt/TiO₂, Pt/CeO₂



(♦ 0.5%Pt/Al₂O₃)—(■ 0.5% Pt/TiO₂)—(▲ 0.5% Pt/SiO₂)—(X 0.5%Pt/SnO₂)—(● 0.5%Pt/CeO₂)—(○ CeO₂)

(Fonte: Ntainjua N. E, Carley NAF, Taylor SH (2008))

In ordine decrescente di attività:

Pt/SiO₂ > Pt/Al₂O₃ > Pt/SnO₂ > Pt/TiO₂ > Pt/CeO₂

Il Platino su supporto in **Ossido di Silicio** si è rilevato come il catalizzatore più attivo in assoluto per l'ossidazione del naftalene:

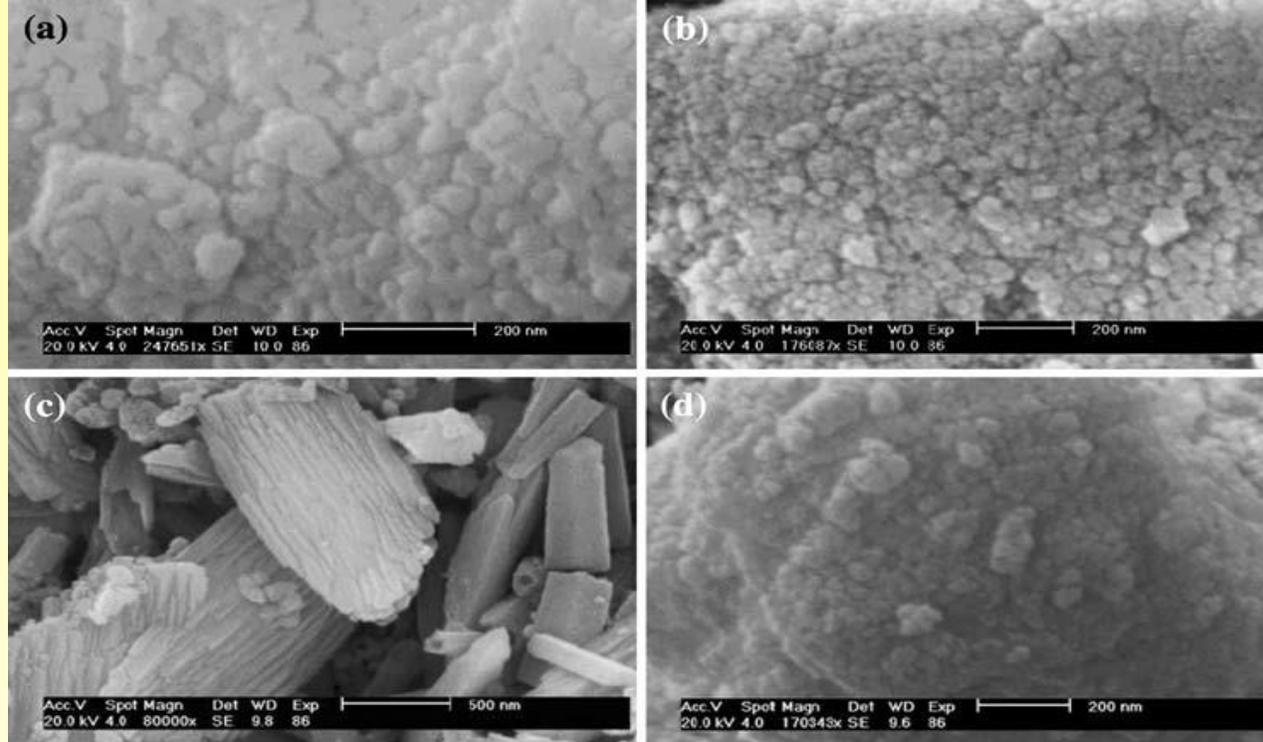
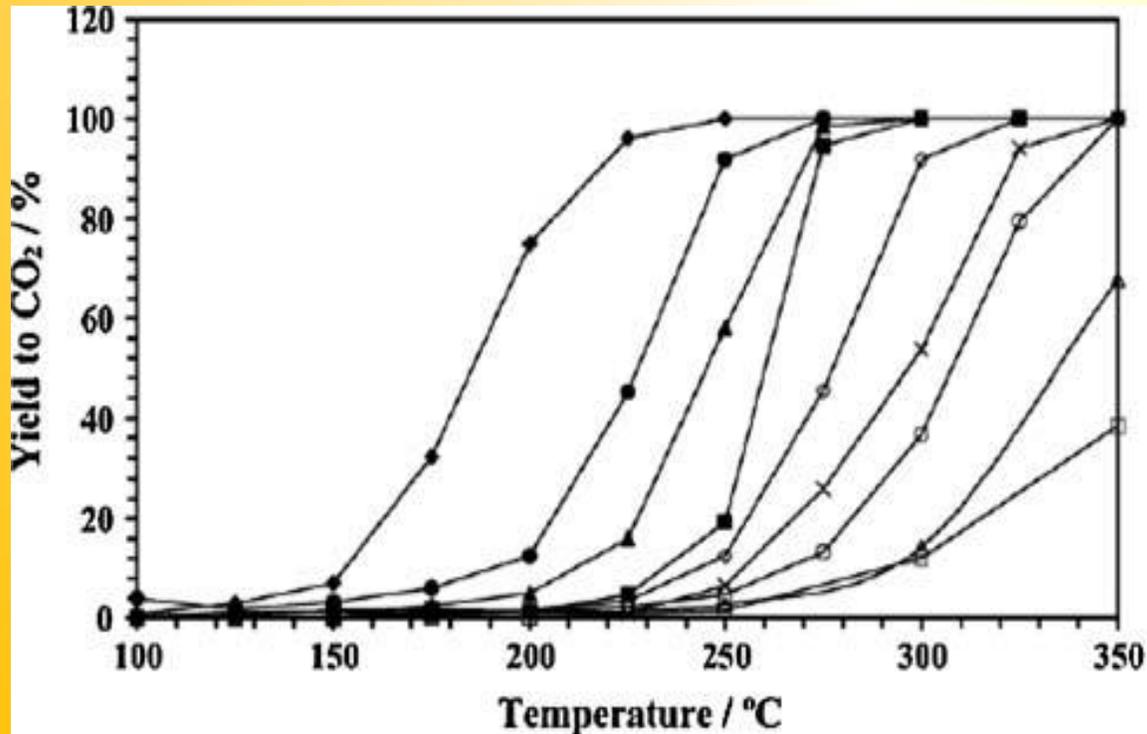
Resa di CO₂ > 90% a 200°C (100 vppm di naftalene, GHSV = 45000 h⁻¹)

Dalle analisi si è osservato come l'attività del Platino fosse influenzata da parametri quali:

- Le dimensioni particellari del catalizzatore
- La dispersione delle particelle del catalizzatore
- La forza delle interazioni tra il supporto ed il catalizzatore
- Lo stato ossidativo del metallo

OSSIDI METALLICI

- Più economici rispetto ai rari metalli nobili
- Gli autori dello studio hanno trovato che l'Ossido di Cerio ottenuto tramite precipitazione con urea raggiunge attività molto elevata, ottenendo una conversione del naftalene al 90% già a 175°C e prestazioni di ossidazione del naftalene stabili quando trattati in reattori a flusso a 200°C per 50 ore.



Analisi SEM della superficie di due catalizzatori al Cerio preparati con processi precipitativi differenti, prima e dopo l'utilizzo (Fonte Garcia T, Solsona B, Taylor SH)

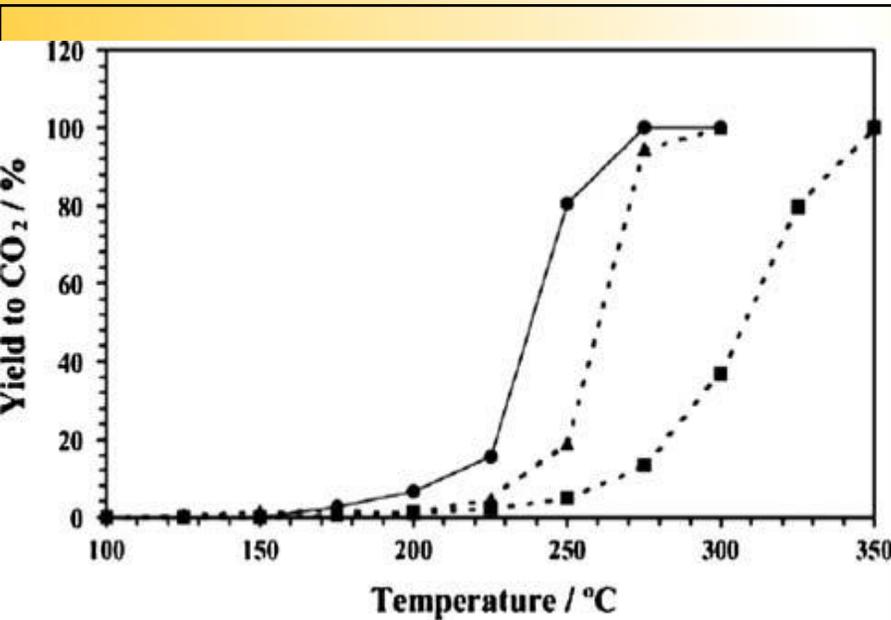
L'ossido di Cerio CeO_2 presentava:

- Maggiore area superficiale
- morfologia particellare prismatica
- Dimensione dei cristalli leggermente più piccola
- Specie ossigenate del CeO_2 (U) molto più facilmente riducibili

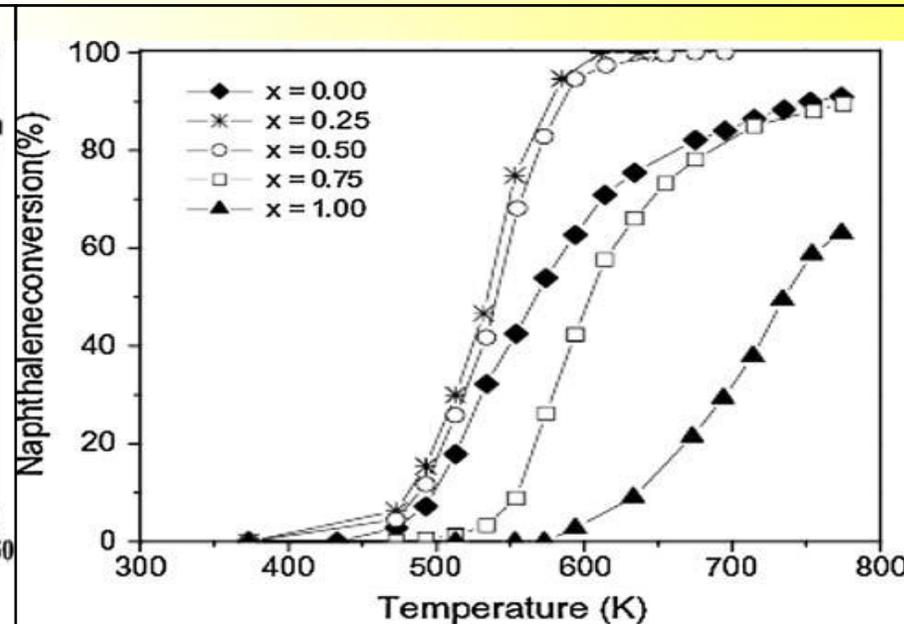
Comparazione dell'ossidazione del naftalene su vari catalizzatori agli ossidi metallici
 Ordine Prestazioni CeO_2 (U) > MnO_x > CoO_x > CuO > Fe_2O_3 > CeO_2 (C) > ZnO > TiO_2 > Al_2O_3
 (♦ CeO_2 (U); ● MnO_x ; ▲ CoO_x ; ■ CuO_x ; ◇ Fe_2O_3 ; X CeO_2 (C); ○ ZnO_2 ; Δ TiO_2 ; □ Al_2O_3 .) (Fonte : Garcia T, Solsona B, Taylor SH (2006))

CATALIZZATORI AGLI OSSIDI MISTI

E' possibile ottenere dei margini di miglioramento aggiungendo altri elementi o cambiando le condizioni di preparazione



Risultati di un catalizzatore composto da un mix di Cu-Zn-O per l'ossidazione del naftalene. L'ossido misto è più attivo dei singoli componenti. Questo risultato è stato attribuito alla **maggiore superficie specifica ed alla riducibilità più elevata**



Risultati di un catalizzatore misto $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_2$. I dati mostrano che un contenuto di Zirconio Zr (x) minore o uguale a 0.5 aumenta l'efficienza nella conversione rispetto ai singoli componenti, ottenuti per (x)=0 (CeO_2) e per (x)=1 (ZrO_2).

Le variabili che incorrono nella preparazione del catalizzatore al CeO_2 (U) hanno effetti su:

- L'area superficiale
- La morfologia
- Le dimensioni dei cristalli
- La riducibilità
- La concentrazione di difetti reticolari dell'ossigeno

CONCLUSIONI

- Il Platino su ossido di Silicio è il catalizzatore che ha mostrato i risultati migliori in quanto presenta un'alta attività su ampio intervallo di temperatura.
- Le interazioni tra metallo e supporto, cioè tra Platino e Silicio, sono relativamente deboli, ed il Platino esiste sulla superficie sia come metallo sia in stato ossidato. Le analisi hanno rilevato che i cristalli di Platino sono larghi e poco dispersi. Il Silicio è stato l'unico supporto ad avere una concentrazione significativa di Platino metallico in combinazione a quello ossidato in superficie.
- I catalizzatori agli ossidi metallici più attivi sono basati sul Cerio. Questi sono catalizzatori più economici dei metalli nobili e possono essere preparati facilmente tramite precipitazione con Urea.
- è stato dimostrato una correlazione tra attività e struttura microscopica del catalizzatore (elevata area superficiale, elevate concentrazione di difetti strutturali dell'ossigeno, dimensioni cristalli piccola)
- L'aggiunta di altri elementi come il Zirconio o il Rame può migliorare l'attività ossidativa del naftalene.
- Unendo i due catalizzatori più attivi tra i metallici e gli ossidi di metallo non si ottiene un catalizzatore migliore, dimostrando che le interazioni tra i materiali utilizzati in un catalizzatore sono fattori più incisivi sull'attività catalitica.

Grazie per l'attenzione