
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ETTORE MOLINARI, FRANCESCO CRAMAROSSA, MARIO
CAPITELLI, ANTONIO PULLO

Ossidazione catalitica dell'ammoniaca su ossido di cobalto in presenza di atomi di ossigeno

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.4, p. 531–539.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_4_531_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Ossidazione catalitica dell'ammoniaca su ossido di cobalto in presenza di atomi di ossigeno* (*). Nota di ETTORE MOLINARI, FRANCESCO CRAMAROSSA, MARIO CAPITELLI e ANTONIO PULLO, presentata (**) dal Corrisp. G. SARTORI.

La possibilità di influenzare la cinetica di un processo catalitico mediante la presenza in fase gassosa di specie instabili (atomi, molecole eccitate, radicali ecc.) è stata esaminata in un recente lavoro [1] sulla ossidazione catalitica dell'ammoniaca su rete di Pt-Rh in presenza di atomi di ossigeno in fase gassosa.

Si è potuto mettere in evidenza come nelle condizioni sperimentali impiegate (300–750° K, 1 torr, tempi di contatto dell'ordine del microsecondo) la presenza di atomi di ossigeno in fase gassosa provochi una sensibile diminuzione dell'energia di attivazione del processo catalitico. In queste condizioni l'ossidazione catalitica dell'ammoniaca porta quasi esclusivamente alla formazione di NO ed H₂O.

Nella presente Nota l'ossidazione catalitica dell'ammoniaca è stata studiata, in presenza ed in assenza di atomi di ossigeno in fase gassosa, su reti ricoperte di ossido di cobalto. Nel caso di ossidi semiconduttori di tipo *p*-, quale appunto CoO, era stato di recente mostrato [2] come a temperature comprese tra i 370° ed i 550° K, ed a pressione atmosferica, l'ossidazione catalitica porti alla formazione di N₂ ed N₂O in rapporti variabili con la temperatura. L'estensione della ricerca precedente [1] all'ossido di cobalto presentava pertanto interesse da un lato, per confermare i risultati ottenuti per quanto riguarda l'energia di attivazione del processo, dall'altro per mettere in evidenza l'eventuale influenza degli atomi in fase gassosa sulla selettività del catalizzatore.

La tecnica sperimentale impiegata nel presente lavoro è del tutto analoga a quella descritta nella Nota precedente [1] tuttavia, per la necessità di raggiungere temperature di reazione più elevate, la zona di reazione è stata realizzata in quarzo anziché in pyrex. Gli atomi venivano prodotti mediante scariche a microonde ed i gas venivano analizzati mediante uno spettrometro di massa. La pressione totale è stata di 1–1,2 torr, il flusso dell'ossigeno molecolare di 190 cm³ (c.n.)/min e la percentuale in volume di NH₃ variabile tra il 5 ed il 15 %. Il catalizzatore era costituito da due reti di rame (1024 maglie/cm²) ricoperte elettroliticamente di uno strato di circa 80–90 micron di cobalto metallico ed ossidate all'aria a 1000° K. Anche nel presente studio le reti si

(*) Lavoro eseguito presso il Laboratorio di Chimica delle Radiazioni e Chimica Nucleare del C.N.E.N. e l'Istituto di Chimica Generale e Inorganica dell'Università di Roma con il contributo del C.N.R.

(**) Nella seduta del 10 aprile 1965.

sono mostrate inizialmente inattive per l'ossidazione ed è stato pertanto necessario eseguire un processo di « attivazione », consistente nel mantenere il catalizzatore ad una temperatura di circa 900° K in corrente di ossigeno molecolare, ammoniacca ed atomi di ossigeno, sino a costanza di attività.

RISULTATI SPERIMENTALI.

Nelle condizioni sperimentali della presente ricerca i prodotti di ossidazione catalitica dell'ammoniaca sono NO, N₂ ed H₂O.

Le velocità di ossidazione dell'ammoniaca, espresse in molecole di NH₃ ossidate per cm³ e per sec sono state riportate in funzione della temperatura

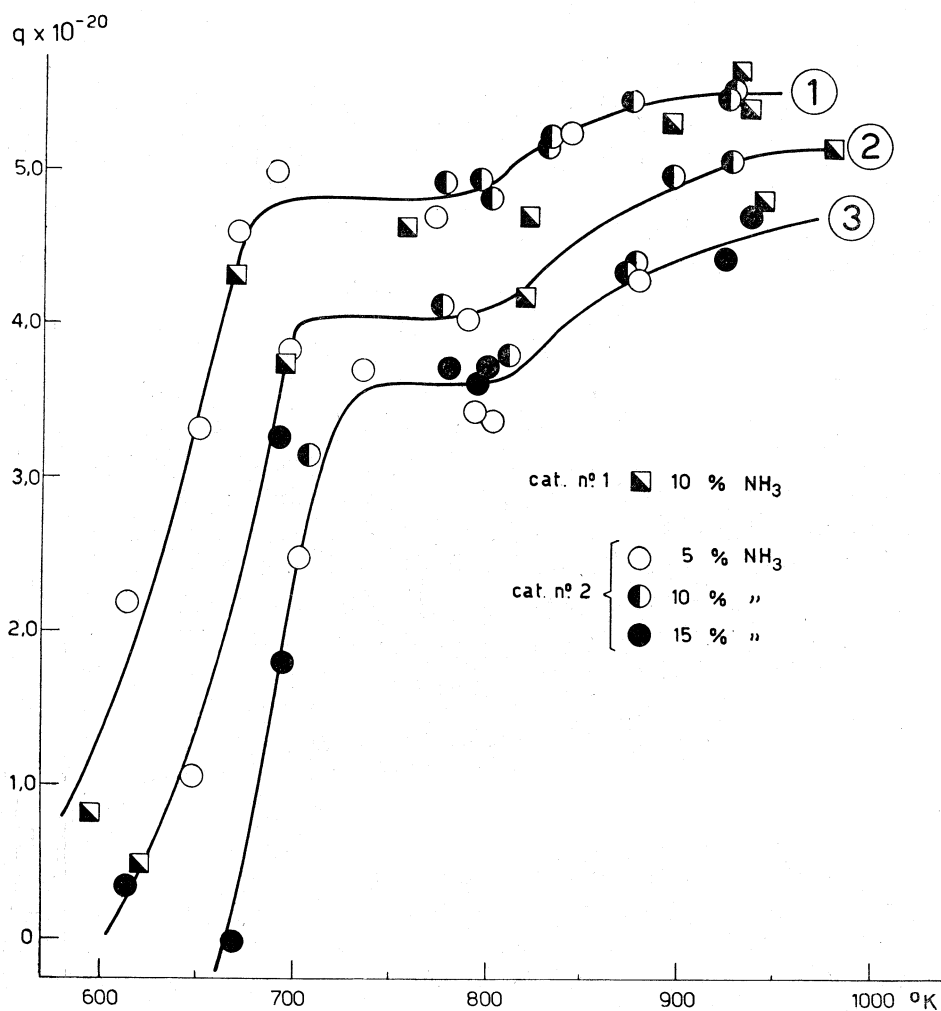


Fig. 1. - Velocità di ossidazione dell'ammoniaca (molecole/cm³·sec.) in funzione della temperatura per la reazione in presenza di ossigeno molecolare.

stazionaria della rete, in fig. 1 ed in fig. 2, rispettivamente per la reazione in assenza e per la reazione in presenza di atomi di ossigeno.

Come discusso nella Nota precedente le temperature stazionarie della rete durante la reazione sono sempre più elevate delle temperature iniziali in assenza di NH_3 od atomi di ossigeno.

I punti sperimentali delle figure si riferiscono a due diversi catalizzatori, preparati ed attivati in maniera analoga, ed a concentrazioni di NH_3 del 5,10

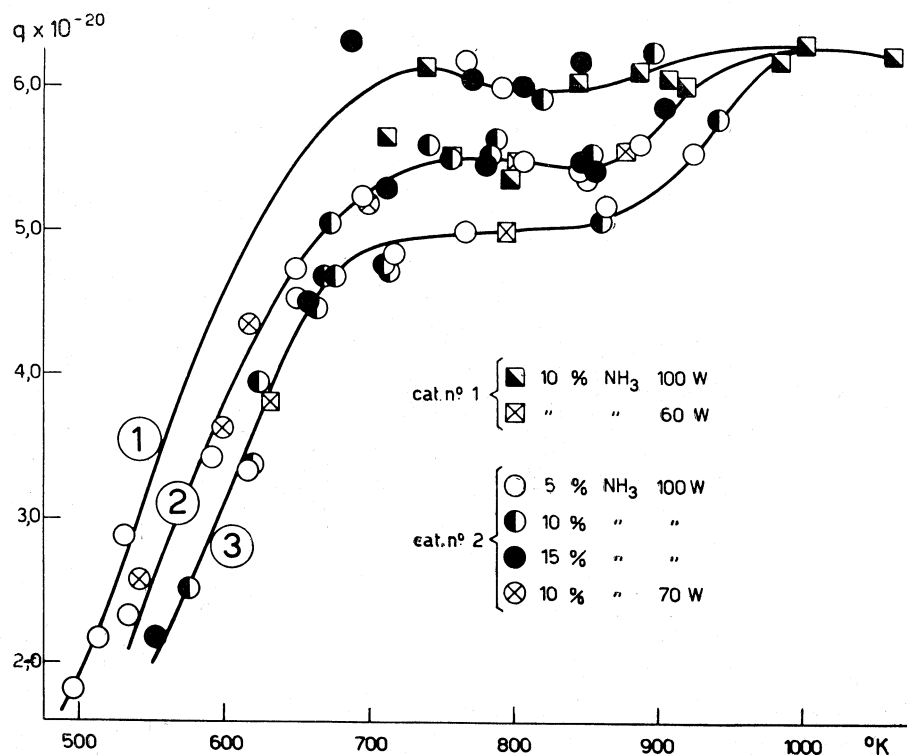


Fig. 2. - Velocità di ossidazione dell'ammoniaca (molecole/cm³·sec.) in funzione della temperatura per la reazione in presenza di atomi di ossigeno in fase gassosa.

e 15%. I valori di velocità sono stati tutti riportati ad una composizione del 10% in ammoniaca, assumendo che la reazione sia del primo ordine rispetto ad NH_3 . La maggior parte dei dati per la reazione in presenza di atomi (fig. 2) si riferiscono ad una potenza in uscita del generatore di microonde di 100 watt. Sono riportate anche misure con potenze di 60 e 70 W. La concentrazione degli atomi di ossigeno in fase gassosa varia dall'8-9% al 13-14% per una variazione di potenza da 60 a 100 W (1). In fig. 3 sono stati riportati, in funzione della temperatura stazionaria della rete, i rapporti $q_{\text{N}_2}/q_{\text{NO}}$ tra la velocità di ossidazione dell'ammoniaca ad N_2 e la corrispondente velocità di ossidazione ad NO. I dati si riferiscono a concentrazioni di NH_3 del 5,10 e 15%, per la reazione in presenza di atomi e per la reazione molecolare. La dispersione dei dati sperimentali è piuttosto notevole ed i rapporti cadono entro le aree tratteg-

giate della fig. 3. La figura 4 illustra gli andamenti con la temperatura di q_{N_2} e q_{NO} per la reazione in presenza di atomi, ad una concentrazione di NH_3 del 10%. Per il calcolo dell'energia di attivazione del processo si è proceduto con i cri-

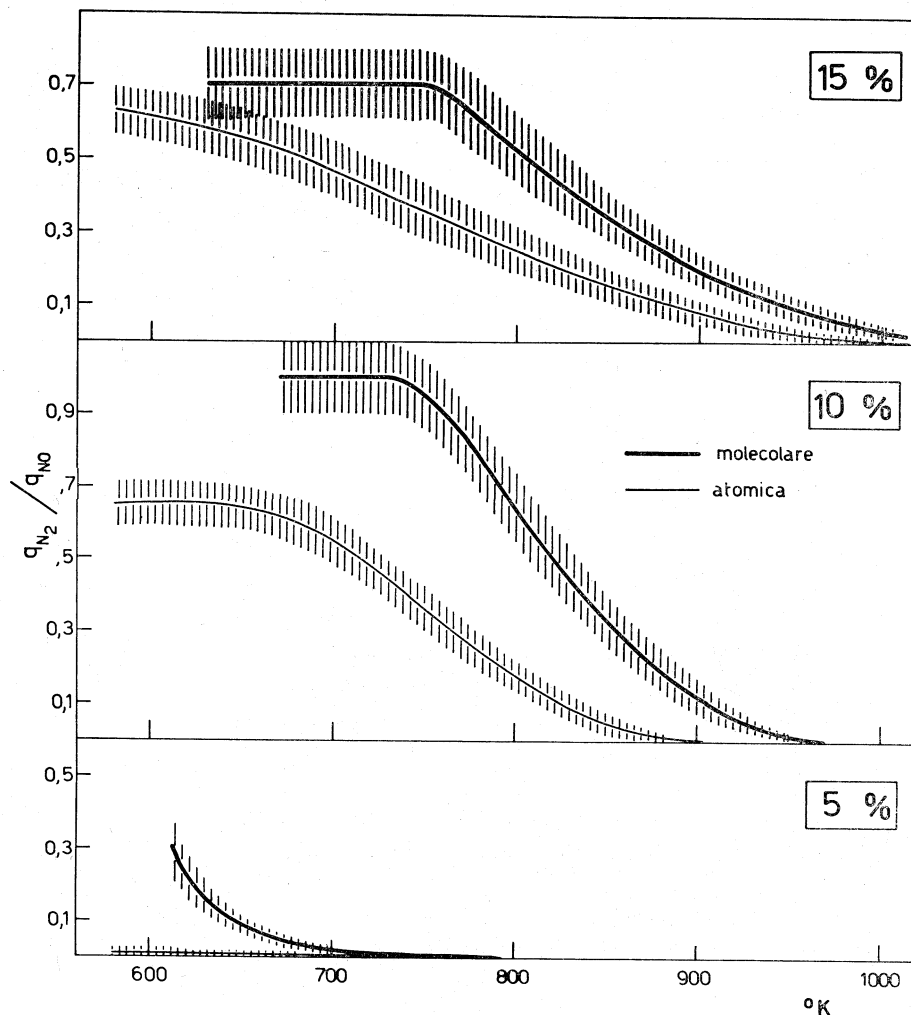


Fig. 3. - Selettività del catalizzatore (q_{N_2}/q_{NO}) in funzione della temperatura per la reazione in presenza di atomi e per la reazione molecolare a differenti concentrazioni di ammoniaca.

teri seguiti nella Nota precedente [1]. La cinetica del processo catalitico è, anche nel caso in esame, del tipo diffusionale, come indicato dagli andamenti delle curve di fig. 1 e 2. Ciò è confermato anche dagli andamenti della temperatura stazionaria della rete in funzione della temperatura iniziale, andamenti che mostrano chiaramente la presenza di una temperatura di ignizione. La presenza di una temperatura di ignizione caratterizza il passaggio dalla zona cinetica alla zona diffusionale del processo [3]. Per una reazione del primo ordine rispetto ad NH_3 l'espressione della velocità di reazione è la seguente [3]:

$q = \frac{k\beta}{k+\beta} c(1)$, dove k è la costante di velocità di reazione, β la costante di velocità di diffusione e C la concentrazione di NH_3 .

Mediante una opportuna scelta di β [1] che, in prima approssimazione, viene supposta indipendente dalla temperatura, è possibile calcolare mediante la (1) i valori di k ad ogni temperatura. La dipendenza di k dalla temperatura,

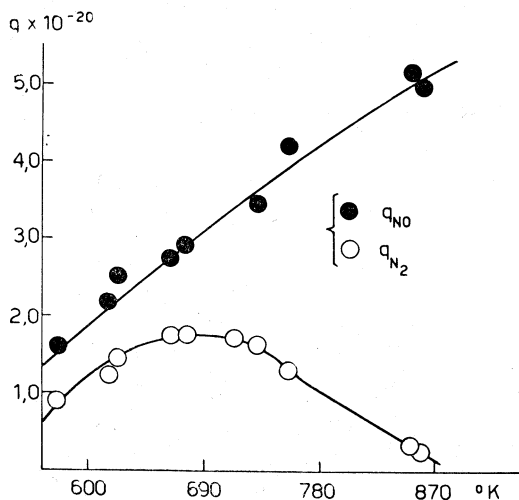


Fig. 4. — Andamenti di q_{N_2} e q_{NO} in funzione della temperatura per la reazione in presenza di atomi (conc. $\text{NH}_3 = 10\%$).

espressa mediante una equazione di Arrhenius, è illustrata dalla fig. 5. Le curve 1, 2, 3 della figura, sia per la reazione in assenza di atomi che per la reazione in presenza di atomi, sono state calcolate dalle curve corrispondenti delle figg. 1 e 2. Nella Tabella I sono stati riportati i valori delle energie di attivazione E (Kcal/mole), calcolati dalle curve di fig. 5 ed i corrispondenti valori di β (sec^{-1}).

TABELLA I.

Energia di attivazione E (Kcal/mole) e costanti di velocità di diffusione β ($\text{sec}^{-1} \cdot 10^{-5}$).

Curve n.	In presenza di atomi				In assenza di atomi			
	E			β	E			β
	450°-680°K	680°-880°K	880°-1000°K		550°-700°K	700°-800°K	800°-1000°K	
1	8,5				21 ± 3			6,0
2	9,0	4-5	(26)	6,8	30 ± 4	3-4	(17)	6,0
3	9,5				40 ± 5			5,5

Nell'intervallo di temperatura studiato non è necessario apportare correzioni per il contributo della reazione omogenea $\text{NH}_3 + \text{O}$, come discusso in precedenza [1].

DISCUSSIONE.

La fig. 5 e la Tabella I mostrano come, analogamente a quanto osservato con catalizzatori di Pt-Rh, la presenza di atomi di ossigeno in fase gassosa provochi una diminuzione dell'energia di attivazione del processo, per lo meno al di sotto di 700°K . Nel caso in esame si è tuttavia in presenza di una dipen-

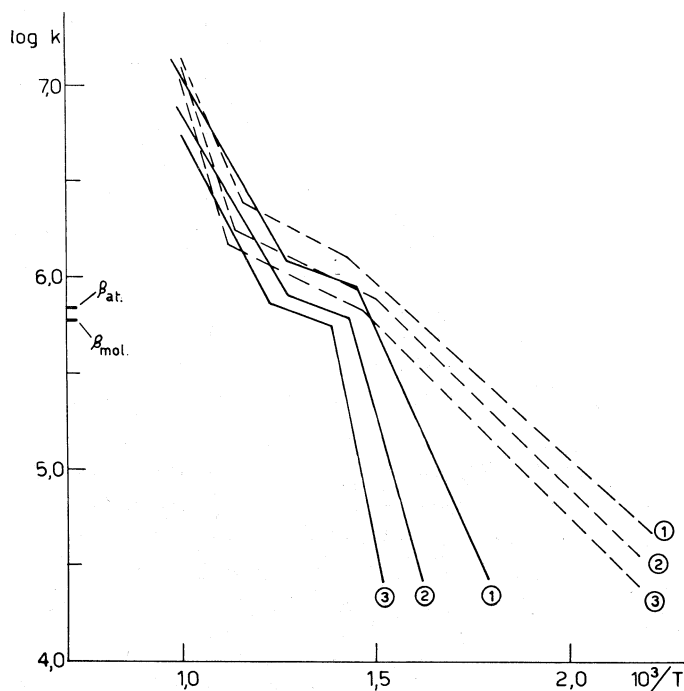


Fig. 5. - Dipendenza delle costanti di velocità di reazione dalla temperatura per la reazione in presenza di atomi (linee tratteggiate) e per la reazione molecolare (linee continue).

denza più complessa delle costanti di velocità dalla temperatura in quanto al processo di bassa temperatura, che al di sopra di circa 700°K tende ad assumere energie di attivazione basse (3-5 Kcal/mole) subentra, al di sopra di circa 850°K , un nuovo processo caratterizzato da energie di attivazione differenti. La determinazione delle energie di attivazione al di sopra di questa temperatura risulta tuttavia molto incerta per il fatto che i valori di k vengono ad essere maggiori di β (cfr. eq. (1) e fig. 5).

Un fatto piuttosto insolito ma già osservato con catalizzatori di Pt-Rh, è che il medesimo catalizzatore presenta stati di attività differenti, corrispondenti alle curve 1, 2 e 3 delle figg. 1 e 2.

La figura 3 mostra come la formazione di NO sia favorita dalla temperatura, da basse concentrazioni di NH_3 e dalla presenza di atomi di ossigeno in fase gassosa.

Il meccanismo dell'ossidazione catalitica della ammoniaca è complesso [3, 4] ed esula dagli scopi del presente lavoro un esame cinetico dettagliato della reazione. È tuttavia possibile, sulla base dei risultati illustrati, svolgere alcune considerazioni sulla cinetica del processo.

I dati riportati nelle figg. 1 e 2 sono stati calcolati, come si è detto, nell'ipotesi di una cinetica del primo ordine rispetto ad NH_3 e risulta evidente dalle figure che, entro gli errori sperimentali, i valori ottenuti a concentrazioni di NH_3 del 5, 10 e 15% si distribuiscono sulle medesime curve. Risulta pertanto possibile esprimere la cinetica del processo mediante la equazione (1) e calcolare delle energie di attivazione che risultano effettivamente indipendenti dalla concentrazione di NH_3 . I dati di fig. 3 mostrano d'altra parte che la selettività del catalizzatore dipende dalla concentrazione di NH_3 . Perché i dati di selettività possano essere compatibili con i risultati di fig. 1 e fig. 2 è necessario ammettere che il processo lento che determina la cinetica osservata sia il medesimo processo primario per tutte le concentrazioni e che le reazioni che portano alla formazione di NO e di N_2 siano dei processi secondari più veloci. Lo schema generale di reazione dovrebbe pertanto essere il seguente:

$$\text{NH}_3 + \text{O}_{(\text{ads})} \xrightarrow{\text{lenta}} \text{Intermedi} (\text{NH}_3\text{O}, \text{NH}, \text{altri}) [4], \text{ seguita dalle reazioni}$$

più veloci: Intermedi $\begin{cases} \nearrow \text{NO} \\ \nwarrow \text{N}_2 \end{cases}$

Questo schema sarebbe anche in accordo con l'osservazione che, mentre i valori di selettività ($q_{\text{N}_2}/q_{\text{NO}}$) mostrano una certa dispersione, i valori per la velocità totale di ossidazione ($q_{\text{N}_2} + q_{\text{NO}}$) sono molto più riproducibili.

Le osservazioni suddette non sarebbero invece compatibili con un meccanismo basato solamente su reazioni parallele che portino, indipendentemente le une dalle altre, alla formazione di NO ed N_2 . Quest'ultimo meccanismo potrebbe essere compatibile con i risultati ottenuti solo per valori di k molto maggiori di β , cioè per temperature superiori a circa 900° K. (fig. 5). In tal caso infatti il processo più lento sarebbe la diffusione dell'ammoniaca al catalizzatore e la reazione risulterebbe senz'altro del primo ordine rispetto ad NH_3 , indipendentemente dalla cinetica dei processi che avvengono sul catalizzatore [3].

In conclusione si può dire che i risultati della presente ricerca confermano quelli ottenuti con catalizzatori di Pt-Rh per quanto riguarda l'influenza degli atomi di ossigeno in fase gassosa sull'energia di attivazione del processo.

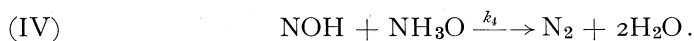
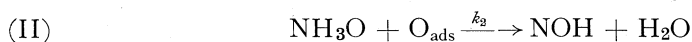
Varie interpretazioni sono possibili per l'effetto osservato e queste sono state discusse nella Nota precedente [1] alla quale pertanto si rimanda.

L'ipotesi avanzata in precedenza [1, 2, 4] che il processo lento sia la reazione $\text{NH}_3 + \text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{Intermedi}$, viene avvalorata dai risultati presenti.

Si è anche visto come la presenza di atomi di ossigeno modifichi la selettività del catalizzatore (fig. 3). Per interpretare quantitativamente questo effetto

sarebbe necessaria una conoscenza dettagliata del meccanismo di reazione. Come già accennato, l'elevato numero di reazioni che possono portare alla formazione di NO e di N₂ rende piuttosto ardua la determinazione del meccanismo di reazione.

È tuttavia possibile calcolare l'espressione della selettività (q_{N_2}/q_{NO}) per una possibile sequenza di reazioni. Si abbia ad esempio la sequenza:



Ricordando che il processo lento corrisponde alla reazione (I) ed applicando agli intermedi l'ipotesi dello stato stazionario è possibile derivare una espressione per la selettività nella quale si deve anche tener conto che la cinetica osservata è una cinetica diffusoriale. Per la sequenza suddetta risulta:

$$(2) \quad \frac{q_{N_2}}{q_{NO}} = \frac{k_4 k_1 \beta [NH_3]}{k_3 k_2 (k_1 [O_a] + \beta)}.$$

In base a tale equazione si può prevedere un aumento della resa in NO per un aumento della concentrazione dell'ossigeno adsorbito $[O_a]$. Come discusso in precedenza [1], uno dei possibili effetti della presenza di atomi di ossigeno in fase gassosa è per l'appunto l'aumento della concentrazione dell'ossigeno adsorbito. Si noti inoltre come, in base all'eq. (2), la selettività tenda a divenire indipendente da $[O_a]$ in regime cinetico ($k_1 [O_a] \ll \beta$), in accordo con il comportamento osservato a bassa temperatura. Anche la dipendenza della selettività dalla concentrazione di NH₃ è in accordo qualitativo con i dati sperimentali.

La selettività dovrebbe inoltre dipendere dal valore della costante di velocità di diffusione β .

Per la reazione in assenza di atomi è possibile determinare la velocità di ossidazione q e la selettività a flussi differenti; ciò è stato fatto a 755° K per una concentrazione di NH₃ del 10%, ad una pressione costante di 1,1 torr ed a flussi variabili tra i 60 ed i 220 cm³ (c.n.)/min. Per ogni valore del flusso è possibile calcolare il valore di β per mezzo dell'eq. (1) ed i valori così determinati sono esprimibili mediante una funzione lineare crescente del flusso. Risulta pertanto possibile calcolare l'andamento della selettività in funzione di β ; tale andamento è risultato in accordo con quello sperimentalmente osservato, che mostra per l'appunto un aumento della resa in NO al diminuire del flusso.

L'equazione (2) sembrerebbe pertanto in accordo qualitativo con il comportamento osservato. Si deve tuttavia tener presente che tale accordo può essere solo qualitativo in quanto l'eq. (2) è stata ricavata per una sola delle varie sequenze di reazioni possibili.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.

- [1] E. MOLINARI, F. CRAMAROSSA, A. PULLO e L. TRIOLO, « J. Catalysis », 4 (1965) (in corso di stampa).
- [2] N. GIORDANO, E. CAVATERRA, e D. ZEMA, « Chim. e Ind. (Milano) », 45, 15 (1963).
- [3] D. A. FRANCK-KAMENETSKII, *Diffusion and heat exchange in chemical kinetics*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey 1955.
- [4] J. K. DIXON e J. E. LONGFIELD, in *Catalysis*, vol. 7, p. 281. Reinhold, New York 1960.

SUMMARY. — In order to ascertain whether the presence of unstable species in the gas phase can influence the kinetics of a heterogeneous catalytic process, the oxidation of ammonia has been studied on a CoO catalyst both in the presence and in the absence of atomic oxygen in the gas phase. In accordance with previous results obtained for the same reaction on Pt-Rh catalysts, it is shown that the presence of oxygen atoms significantly lowers the activation energy of the process (from 30 to 9 kcal/mole). It is furthermore shown that oxygen atoms influence the selectivity of the catalyst in the sense of increasing the yield of NO with respect to N₂. From the observed kinetics one is lead to the conclusion that the slow step of the process is the reaction: $\text{NH}_3 + \text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{Intermediates}$ (NH₃O, NH, others) and that NO and N₂ are formed by successive reactions of the intermediates.

The influence of oxygen atoms on the activation energy has previously been discussed for the catalytic oxidation on Pt-Rh gauzes. The influence of the oxygen atoms on the selectivity of the catalyst can be qualitatively understood on the basis of a simplified reaction scheme.