

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI  
**RENDICONTI**

---

FRANCESCO GIOIA

**Influenza dei veleni sulla attività di catalizzatori  
porosi**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 42 (1967), n.4, p. 515–523.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1967\\_8\\_42\\_4\\_515\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_42_4_515_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** (Principi di Ingegneria Chimica). — *Influenza dei veleni sulla attività di catalizzatori porosi*. Nota di FRANCESCO GIOIA (\*) presentata (\*\*) dal Corrisp. G. MALQUORI.

SUMMARY. — The influence of poison diffusion on the efficiency of porous catalysts is investigated. A simplified model of the phenomenon leads to a set of differential equations which have been integrated numerically over a variety of values of the relevant dimensionless parameters. Results obtained allow the evaluation of the fractional decrease of catalyst efficiency as a function of poison concentration in the gaseous phase, adsorption equilibrium data and time.

#### INTRODUZIONE.

Il grado di conversione ottenibile in reattori catalitici eterogenei frequentemente decresce col procedere della reazione. Eccettuati i casi di ricoprimento del catalizzatore da parte di depositi carboniosi o di altre sostanze che rendono materialmente inaccessibile la superficie attiva ai reagenti, questo decadimento dell'attività può essere attribuito ad adsorbimento preferenziale di specie chimiche, comunemente dette veleni, presenti in fase gassosa come impurezze.

Secondo la più semplice ipotesi proposta da molti Autori, tali veleni vengono adsorbiti, con legami particolarmente forti, sulla superficie attiva del catalizzatore annullando l'attività catalitica dei centri attivi [1, 2]. Pertanto, i veleni sono caratterizzati da costanti di equilibrio di adsorbimento particolarmente elevate e, quindi, si accumulano nello stato adsorbito sulla superficie attiva del catalizzatore a concentrazioni tali da distruggerne praticamente l'attività anche se presenti nei reagenti a concentrazioni bassissime.

Si usa poi parlare di veleni reversibili o temporanei [1, 2], quando la cinetica di adsorbimento della specie avvelenante è tale che la sua rimozione dalla superficie del catalizzatore (quando esso è eliminato dalla fase gassosa) avviene nel giro di pochi minuti. Cioè quando, la cinetica di desorbimento del veleno è di velocità paragonabile a quella della reazione anche se molto più lenta di quella di adsorbimento.

Molte indicazioni sulla azione avvelenante di sostanze specifiche su vari catalizzatori sono apparse nella letteratura; si rimanda ai lavori di Maxted [1] e di Innes [2] per una panoramica generale dei casi trattati. Pochi lavori [3, 4] sono invece apparsi concernenti l'avvelenamento di catalizzatori porosi nel cui interno si creino, per fenomeni di trasporto, dei gradienti sia di reagenti che di veleno. Wheeler [3] ha esaminato l'effetto simultaneo della diffusione

(\*) Istituto di Elettrochimica dell'Università di Napoli. Lavoro espletato nell'ambito del XII Gruppo di Ricerca del C.N.R. Fondamenti chimici e Chimico-Fisici delle Tecnologie.

(\*\*) Nella seduta dell'8 aprile 1967.

e dell'avvelenamento sulla velocità di reazione in condizioni di regime stazionario e per sole due condizioni limite di avvelenamento: distribuzione omogenea ed a scalino del veleno sulla superficie attiva del poro.

È chiaro che questi modelli rappresentano casi particolari di condizioni di avvelenamento e quindi rivestono limitata validità applicativa. Infatti, l'avvelenamento di catalizzatori è per sua natura un processo che avviene in condizioni di regime non stazionario. D'altro canto il problema della diffusione simultanea dei reagenti e del veleno all'interno di un catalizzatore poroso nei suoi aspetti più generali si presenta, da un punto di vista matematico, particolarmente complesso e quindi di laboriosa soluzione [4].

In questa Nota viene presentato un modello fisico semplificato del fenomeno di simultaneo avvelenamento e reazione in un catalizzatore poroso. Le equazioni che lo descrivono sono rese di agevole soluzione da alcune ipotesi semplificative che, d'altro canto, non ne limitano sostanzialmente la applicabilità a casi di interesse pratico.

#### DESCRIZIONE DEL MODELLO FISICO.

In generale una reazione catalitica avviene secondo un meccanismo di cui uno stadio è l'adsorbimento di qualche reagente da parte dei centri attivi del catalizzatore. Supponiamo di trattare il caso di una reazione del tipo  $A \rightarrow B$  del 1° ordine quando col reagente si accompagna un veleno V. Dette  $\theta$  e  $\theta'$  le frazioni di superficie del catalizzatore coperte per adsorbimento rispettivamente da A e da V, in condizioni di equilibrio, si può scrivere, secondo Langmuir [5], e nell'ipotesi che il prodotto B sia scarsamente adsorbito rispetto agli altri due gas,

$$(1) \quad \theta = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_v p_v}$$

$$(2) \quad \theta' = \frac{K_v p_v}{1 + K_A p_A + K_v p_v}$$

Supponendo che i centri attivi siano omogeneamente distribuiti sulla superficie del catalizzatore e che abbiano tutti la stessa attività,  $\theta$  e  $\theta'$  rappresentano anche le frazioni di centri attivi occupate rispettivamente dal reagente e dal veleno.

Dall'esame delle relazioni (1) e (2) risulta evidente la esistenza di alcuni casi limite. Se, infatti, risulta

$$(3) \quad 1 \gg K_A p_A + K_v p_v$$

la (1) e la (2) degenerano nelle relazioni

$$(1') \quad \theta = K_A p_A$$

$$(2') \quad \theta' = K_v p_v$$

ciò corrisponde alla situazione fisica di scarso ricoprimento del catalizzatore da parte del veleno.

Se, invece, è:

$$(4) \quad 1 + K_A p_A \ll K_v p_v$$

risulta che  $\theta \simeq 0$  e  $\theta' \simeq 1$ , cioè quando è verificata la (4), la superficie del catalizzatore è satura di veleno. Inoltre nella ipotesi che sia  $K_v p_v \gg K_A p_A$  dalla (2) si deduce ancora che la distribuzione di equilibrio del veleno adsorbito è indipendente dalla concentrazione del reagente in fase gassosa. Per la (2') può scriversi, per bassi valori della concentrazione di veleno

$$(5) \quad c_v^* = K c_v.$$

Nel prosieguo supporremo che la (5) valga per valori di  $c_v$  minori di un valore limite  $\bar{c}_v$  cui compete la saturazione della superficie del catalizzatore da parte del veleno. Per valori maggiori si assumerà:

$$(5') \quad c_v^* = K \bar{c}_v.$$

*Soluzione per  $c_v^0 < \bar{c}_v$ .*

Se la velocità di adsorbimento del veleno può essere considerata istantanea rispetto alla velocità con cui esso diffonde nel seno del catalizzatore, e considerando che per il caso in esame la (5) è ovunque verificata, la distribuzione di concentrazione del veleno, vedi ad esempio [6, 7], è regolata dalle seguenti equazioni simultanee valide per un catalizzatore poroso di geometria piana:

$$(6) \quad D_v \frac{\partial^2 c_v}{\partial x^2} = \frac{\partial c_v}{\partial t} + r$$

$$(7) \quad r = \frac{\partial c_v^*}{\partial t}$$

$$(5) \quad K c_v = c_v^*.$$

Le equazioni (1) e (2) rappresentano bilanci di materia riferiti al volume unitario di catalizzatore poroso ed eseguiti, rispettivamente, sul veleno in fase gassosa ed adsorbita. Nello scrivere le equazioni (7) si sono ammessi nulli i fenomeni di migrazione superficiale delle molecole adsorbite. Nella ipotesi di catalizzatore piano di profondità infinita varranno le seguenti condizioni ai limiti:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{ll} t = 0 ; & c_v = 0 \\ x = 0 ; & c_v = c_v^0 \\ x \rightarrow \infty ; & c_v \text{ è limitata.} \end{array} \right.$$

La soluzione del precedente sistema di equazioni associato con le condizioni ai limiti (8) fornisce:

$$(9) \quad c_v = c_v^0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\sigma t}}.$$

Dalle equazioni (5) e (9) si ricava la distribuzione di veleno adsorbito:

$$(10) \quad c_v^* = Kc_v^0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\sigma t}}.$$

Il processo di diffusione interna del reagente e del veleno con simultanea reazione è, quindi, descritto dalla seguente equazione differenziale rappresentante un bilancio di reagente eseguito su un volume differenziale di catalizzatore:

$$(11) \quad D_A \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} + k \left( a^0 - Kbc_v^0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\sigma t}} \right) c.$$

L'equazione (9) indica che a tutti gli effetti la diffusione con adsorbimento del veleno può essere riguardata come una diffusione semplice che però avvenga con un coefficiente di diffusione  $\sigma$  che, in generale, è molto minore del corrispondente coefficiente di diffusione in assenza di adsorbimento essendo  $K \gg 1$ .

Questo ci consente di assimilare il processo transitorio rappresentato dalla equazione (11) ad un processo di pseudoregime nel senso che, data la bassa velocità con la quale il veleno penetra nei pori, la distribuzione del reagente nello stesso può essere considerata stazionaria. Ciò si traduce nel fatto che  $\partial c/\partial t$  può essere considerato trascurabile nell'equazione (11) che diventa:

$$(12) \quad D_A \frac{d^2 c}{dx^2} = k \left( a^0 - Kbc_v^0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\sigma t}} \right) c$$

con le condizioni ai limiti

$$(13) \quad \begin{cases} x = 0 & ; & c_A = c_A^0 \\ x \rightarrow \infty & ; & c_A \text{ è limitata.} \end{cases}$$

Definendo le variabili adimensionali

$$(14) \quad \eta = c_A/c_A^0$$

$$(15) \quad \xi = x \sqrt{k a^0 / D_A}$$

$$(16) \quad \tau = 2 \sqrt{k a^0 \sigma t / D_A}$$

$$(17) \quad V = K b c_v^0 / a^0.$$

Le (12) e (13) divengono:

$$(18) \quad \frac{d^2 \eta}{d\xi^2} = \left( 1 - V \operatorname{erfc} \frac{\xi}{\tau} \right) \eta$$

$$(19) \quad \xi = 0 \quad , \quad \eta = 1$$

$$(20) \quad \xi \rightarrow \infty \quad , \quad \eta \text{ è limitata.}$$

L'equazione (17) è stata risolta numericamente mediante un calcolatore elettronico Bendix G 20. Il metodo seguito per aggirare la difficoltà calcolativa rappresentata dalla condizione all'infinito (20) è il seguente.

Per valori di  $\xi/\tau$  sufficientemente elevati (in particolare  $\xi/\tau \geq 3$  la funzione  $\operatorname{erfc}(\xi/\tau) \simeq 0$ , per cui la (17) degenera nella equazione  $d^2\eta/d\xi^2 = \eta$  che con la condizione ai limiti (20) ha una soluzione del tipo  $\eta = Ae^{-\xi}$  dove  $A$  è una costante di integrazione. Questo porta alla conclusione che la funzione  $\eta$  che verifica l'equazione (17) e le condizioni ai limiti (19) e (20) verifica anche l'equazione:

$$(21) \quad \frac{d\eta}{d\xi} = -\eta \quad \text{per } \xi/\tau \geq 3$$

permettendo così di trasformare la condizione all'infinito (20) nella condizione al finito (21).

È opportuno fin d'ora far notare che la grandezza fisica d'interesse per il problema in esame è il valore del gradiente di concentrazione all'interfacie del catalizzatore quale funzione del tempo e del valore dei parametri fisici del veleno. Esaminando l'equazione (17) e le condizioni ai limiti (19) e (20) si ricavano facilmente i valori estremi di  $(d\eta/d\xi)_0$ . Quando, infatti,  $\tau = 0$  (veleno assente sulla superficie interna del catalizzatore) si ha  $(d\eta/d\xi)_0 = -1$ ; quando, invece  $\tau \rightarrow \infty$  (distribuzione uniforme di veleno sulla superficie del catalizzatore) si ha  $(d\eta/d\xi)_0 = -\sqrt{1-V}$ . Sfruttando la linearità della equazione (17), può quindi semplificarsi notevolmente il procedimento calcolativo nel modo seguente: mediante il metodo di Runge-Kutta vengono calcolati due integrali particolari  $\eta_1(\xi)$  ed  $\eta_2(\xi)$  della equazione (17) per le due coppie di condizioni ai limiti

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \eta = 1 & ; \quad \xi = 0 \\ \frac{d\eta}{d\xi} = -1 & ; \quad \xi = 0 \end{array} \right.$$

ed

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \eta = 1 & ; \quad \xi = 0 \\ \frac{d\eta}{d\xi} = -\sqrt{1-V} & ; \quad \xi = 0. \end{array} \right.$$

Essendo l'equazione (17) lineare il suo integrale generale può venire espresso come combinazione lineare di  $\eta_1(\xi)$  ed  $\eta_2(\xi)$ :

$$(24) \quad \eta(\xi) = C_1 \eta_1(\xi) + C_2 \eta_2(\xi).$$

Le costanti  $C_1$  e  $C_2$  possono ricavarsi applicando alla (24) le condizioni ai limiti (19) e (21); ottenendosi:

$$(25) \quad C_1 + C_2 = 1$$

$$(26) \quad \xi = 3\tau, \quad C_1 \left( \frac{d\eta_1}{d\xi} \right) + C_2 \left( \frac{d\eta_2}{d\xi} \right) = -C_1 \eta_1 - C_2 \eta_2$$

che risolte forniscono:

$$(27) \quad C_1 = 1 - C_2$$

$$(27) \quad C_2 = 1 \left/ \left[ 1 - \frac{\eta_1 + \left( \frac{d\eta_1}{d\xi} \right)}{\eta_2 + \left( \frac{d\eta_2}{d\xi} \right)} \right]_{\xi=3\tau} \right.$$

Il gradiente di concentrazione alla interfaccia viene poi calcolato dalla equazione:

$$\left( \frac{d\eta}{d\xi} \right)_{\xi=0} = C_1 \left( \frac{d\eta_1}{d\xi} \right)_{\xi=0} + C_2 \left( \frac{d\eta_2}{d\xi} \right)_{\xi=0}$$

che deriva dalla (24).

I risultati del precedente calcolo sono riportati nella fig. 1 in termini di  $(d\eta/d\xi)_0 = f(\tau)$  per vari valori del parametro  $V$ .

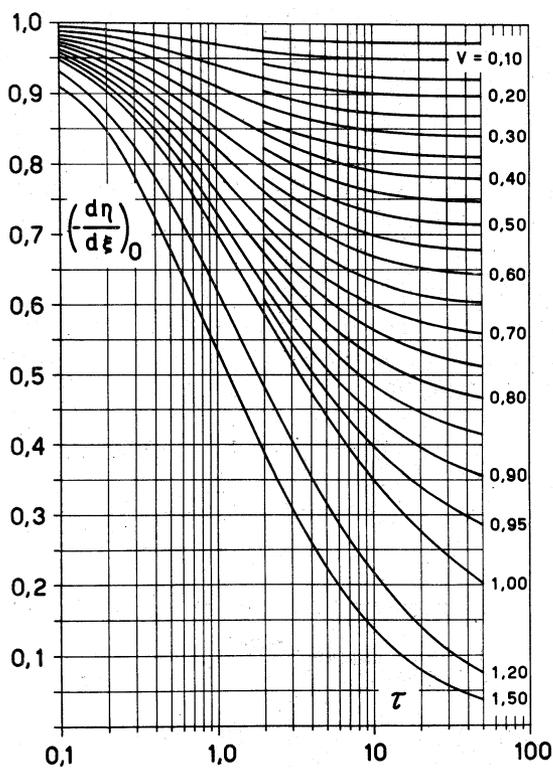


Fig. 1.

*Soluzione per  $c_v^0 > \bar{c}_v$ .*

Per quanto detto prima si può ammettere che la superficie del catalizzatore sia saturata di veleno e che valga la relazione (5'). È opportuno far notare che detta relazione è valida se si ammette che la costante di equilibrio di adsorbimento per uno degli strati successivi al primo sia trascurabile rispetto a quella relativa alla formazione del primo strato. Ciò è, in effetti, aderente alla

realtà se si suppone che il veleno è adsorbito chimicamente sulla superficie del catalizzatore. Infatti, come messo in evidenza da vari Autori e riportato da Laidler [5], l'adsorbimento chimico può dar luogo ad un solo strato sulla superficie adsorbente. Gli eventuali strati successivi sono, pertanto, dovuti a fenomeni di adsorbimento fisico che, in genere, sono caratterizzati da costanti di adsorbimento molto più basse essendo le forze in gioco del tipo di van der Waals.

In un istante generico  $t$ , la concentrazione del veleno adsorbito sarà descritto dalla equazione  $c_v^* = K\bar{c}_v$ , per  $0 \leq x < \lambda$  e dalla equazione  $c_v^* = K\bar{c}_v \operatorname{erfc} [(x - \lambda)/2\sqrt{\sigma t}]$  per  $\lambda \leq x < \infty$  dove  $\bar{c}_v$  è la concentrazione di veleno in fase gassosa all'ascissa  $\lambda$  (funzione del tempo), cui compete all'equilibrio una concentrazione di veleno adsorbito relativa al completamento del primo strato.

Nell'ipotesi di pseudoregime che è caratterizzata come dianzi detto dalla relazione  $\sigma \ll D_v$ , risulta considerando la (9):

$$(29) \quad \frac{c_v^0 - \bar{c}_v}{\lambda} = - \left( \frac{\partial c_v}{\partial x} \right)_{x=\lambda} = \frac{\bar{c}_v}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\sigma t}}.$$

La (29) in termini adimensionali può scriversi:

$$(30) \quad \frac{\eta_v^0 - 1}{\bar{\xi}} = \frac{2}{\sqrt{\pi} \tau}$$

dove

$$\eta_v^0 = c_v^0 / \bar{c}_v \quad \text{e} \quad \bar{\xi} = \lambda \sqrt{\frac{k a^0}{D_A}}$$

per cui fissato  $\tau$  e  $\eta_v^0$  resta fissato  $\bar{\xi}$ .

La distribuzione di concentrazione del reagente sarà nuovamente una distribuzione di regime stazionario; si avrà una zona di semplice diffusione per una profondità  $0 \leq x < \lambda$  ed una zona di diffusione e simultanea reazione per valori dell'ascissa compresi nell'intervallo  $\lambda \leq x < \infty$ . Dovrà inoltre essere verificata la relazione di bilancio

$$(31) \quad \frac{c^0 - \bar{c}}{\bar{\xi}} = - \left( \frac{\partial c}{\partial \xi} \right)_{\xi=\bar{\xi}}$$

dove  $\bar{c}$  è il valore di  $c$  per  $x = \lambda$ .

Detto  $q$  il valore dell'ordinata letta sul diagramma (1) all'ascissa  $\tau$  calcolabile dalla (30) e sulla curva caratterizzata da  $V = 1$ , la (31) diventa:

$$(32) \quad \frac{c^0 - \bar{c}}{\bar{\xi}} = q\bar{c}$$

da cui

$$(33) \quad \bar{c} = \frac{c^0}{1 + \bar{\xi}q}$$

Il gradiente all'interfacie è dunque:

$$(34) \quad \left( \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = \frac{q}{1 + \bar{\xi}q}.$$

L'equazione (34) permette, considerando che  $V$  è proporzionale ad  $\eta_v$ , di tracciare le curve, riportate in fig. 1, relative a valori di  $V$  maggiori dell'unità. Si noti che gli asintoti delle curve per  $V \leq 1$  e  $\tau \rightarrow \infty$ , come prima detto, sono finiti ed eguali a  $-\sqrt{1-V}$ . Per  $V > 1$  invece, come è ovvio, le curve per  $\tau \rightarrow \infty$  asintotizzano lo zero.

I valori di  $\tau$  esplorati e riportati della fig. 1 sono nel campo  $0,1 \leq \tau \leq 50$ . Questa scelta è stata dettata da una valutazione preventiva dell'ordine di grandezza di  $\tau$  come deducibile da dati ricavati in questo laboratorio e da dati riportati nella letteratura [8] per casi di interesse pratico.

I valori del gradiente di concentrazione calcolati nel presente lavoro e riportati nella fig. 1 possono usarsi per il calcolo del fattore di efficienza  $E$  per bassi valori della penetrazione del reagente in un catalizzatore di dimensioni finite, cioè per valori del modulo di Thiele molto maggiori dell'unità:

$$E = \frac{D_A S \left( -\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}}{SL a^0 k c^0} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{D_A}{a^0 k}} \left( -\frac{\partial \eta}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}$$

È in corso l'estensione del problema trattato al caso di un catalizzatore di dimensioni finite nonché la verifica sperimentale del modello proposto.

Mi è gradito ringraziare il prof. G. Marrucci dell'Istituto di Chimica Industriale, Università di Napoli, per la preziosa collaborazione nella impostazione e soluzione analitica del problema discusso.

#### NOMENCLATURA

$a^0$	Superficie interna specifica del catalizzatore	$\text{cm}^2/\text{cc}$
$b$	Superficie di catalizzatore resa inattiva per mole di veleno (adsorbita)	$\text{cm}^2/\text{gmole}$
$c$	Concentrazione del reagente nel gas	$\text{gmoli}/\text{cc}$
$c_v$	Concentrazione del veleno nel gas	$\text{gmoli}/\text{cc}$
$c_v^*$	Concentrazione del veleno adsorbito	$\text{gmoli}/\text{cc}$ di solido poroso
$\bar{c}_v$	Concentrazione di veleno nel gas che satura la superficie del catalizzatore	$\text{gmoli}/\text{cc}$
$c_v^0$	Concentrazione del veleno nel gas all'interfacie del catalizzatore	$\text{gmoli}/\text{cc}$
$D_A$	Diffusività equivalente del reagente nel catalizzatore poroso	$\text{cm}^2/\text{sec}$
$D_v$	Diffusività equivalente del veleno nel catalizzatore poroso	$\text{cm}^2/\text{sec}$
$K$	Costante di adsorbimento del veleno, vedi eq. (5)	—
$k$	Costante cinetica della reazione catalitica $A \rightarrow B$	$\text{cm}/\text{sec}$
$L$	Dimensione caratteristica del catalizzatore	$\text{cm}$
$S$	Superficie esterna del catalizzatore	$\text{cm}^2$
$t$	tempo	$\text{sec}$
$V$	vedi eq. (17)	—
$x$	ascissa	$\text{cm}$
$r$	Generazione di materia, vedi eq. (6, 7)	$\text{gmoli}/\text{cc sec}$

*Simboli greci:*

$\eta$	Concentrazione adimensionale, vedi eq. (14)	—
$\theta$	Frazione di centri attivi occupati dal reagente	—
$\theta'$	Frazione di centri attivi occupati dal veleno	—
$\lambda$	ascissa alla quale $c_v = \bar{c}_v$	cm
$\xi$	ascissa adimensionale, vedi eq. (15)	—
$\bar{\xi}$	Vedi eq. (30)	—
$\sigma$	$D_v/(K + 1)$	cm <sup>2</sup> /sec
$\tau$	Tempo adimensionale, vedi eq. (16)	—
$\left(\frac{d\eta}{d\xi}\right)_0$	Gradiente di concentrazione adimensionale all'interfacie	—

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] E. B. MAXTED, *The Poisoning of Metallic catalysts*, «Advances in Catalysis», vol. III, p. 129, New York, Academic Press Inc. (1951).
- [2] W. B. INNES *Catalyst Carriers, Promoters, Accelerators, Poisons and Inhibitors*, «Catalysis», vol. I, p. 245, New York, Reinhold Pub. Corporation (1954).
- [3] A. WHEELER, *Reaction Rates and Selectivity in Catalyst Pores*, «Advances in Catalysis», vol. III, p. 250, New York, Academic Press Inc. (1951).
- [4] D. W. GREEN, presentato per la pubblicazione su: «Ind. Eng. Chem.» (1964).
- [5] K. J. LAIDLER, *Chemisorption*, «Catalysis», vol. I, p. 75, New York, Reinhold Pub. Corp. (1954).
- [6] G. MARRUCCI, «Acc. Naz. dei Lincei, Rend. Cl. Sc. fis. mat. e nat.», 39 (1965).
- [7] J. CRANK, *Mathematics in Diffusion*, Oxford, University Press (1955).
- [8] R. A. CUNNINGHAM, J. J. CARBERRY e J. M. SMITH, «A.I.Ch.E.J.», 11, 636 (1965).