

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Studio di catalizzatori a base $\text{TiO}_2\text{-MnO}_x$ per
abbattimento degli NO_x tramite $\text{NH}_3\text{-SCR}$ a
bassa temperatura**



Relatori

prof. Deorsola Fabio

prof. Bensaid Samir

Candidato

Jonathan Quintero Echeverri

Novembre 2018

A mia madre, mia sorella e il mio Amore.

SOMMARIO

1	INTRODUZIONE.....	1
2	OSSIDI DI AZOTO (NO _x).....	3
2.1	Meccanismi di formazione degli NO _x	4
2.1.1	Prompt NO _x	4
2.1.2	Thermal NO _x	5
2.1.3	Fuel NO _x	6
2.2	Impianti stazionari e non stazionari	7
2.2.1	Impianti stazionari.....	7
2.2.1.1	Tecnologie primarie	7
2.2.1.2	Tecnologie secondarie.....	8
2.2.1.2.1	Selective non catalytic reducton (SNCR).....	8
2.2.1.2.2	SCR.....	9
2.2.2	Impianti non stazionari.....	12
2.2.2.1	Categorie Euro.....	14
3	OSSIDI DI MANGANESE.....	17
3.1	PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI	18
4	TECNOLOGIE PER LA CARATTERIZZAZIONE.....	22
4.1	CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA	22
4.1.1	L'adsorbimento	22
4.1.2	BET	25
4.1.3	TPR/TPD/TPO	27
4.2	SPETTROSCOPIA E MICROSCOPIA.....	29
4.2.1	X-Ray Diffraction (XRD)	29
4.2.2	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	31
4.2.3	Microscopio a scansione elettronica FESEM.....	31
4.3	ATTIVITA CATALITICA	33
5	ANALISI E DISCUSSIONE DEI RISULTATI	39
5.1	BET	39
5.2	FESEM	40
5.3	TPR.....	41
5.4	Attività Catalitica	43

6	CONCLUSIONI.....	53
7	BIBLIOGRAFIA.....	55
7.1	Riferimenti	55
8	RINGRAZIAMENTI	59

1 INTRODUZIONE

L'inquinamento atmosferico è un problema che riguarda l'umanità già dagli anni a.C. dove gli antichi filosofi notavano la differenza nell'aria delle campagne rispetto a quella delle città. Con la rivoluzione industriale si vide una crescita dell'inquinamento, la quale era considerata un simbolo di buona economia visti i fumi uscenti dai cammini delle industrie ma che in realtà era solo l'inizio di un problema cronico.

Negli ultimi anni, la comunità scientifica si è concentrata sullo sviluppo di nuovi catalizzatori che garantiscono una elevata conversione ad un basso costo e a temperature non elevate. Da questi studi risulta che gli ossidi dei metalli di transizione, in particolar modo quelli di Manganese (Mn), presentano un campo di applicazione molto vasto, un basso costo e producono poco inquinamento.

Con il presente elaborato, desidero trattare lo studio sperimentale di catalizzatori a base di ossidi di Manganese (MnO_x) supportati su biossido di Titanio (TiO_2), i quali sono stati sintetizzati e testati nei laboratori del Politecnico di Torino al fine di abbattere gli ossidi di azoto (NO_x), derivanti da processi di combustione quali quelli che avvengono, per esempio, in un motore diesel, tramite la tecnica di Selective Catalytic Reduction (SCR) a bassa temperatura.

La tecnica di SCR garantisce la riduzione degli NO_x ad N_2 con l'aiuto dell'ammoniaca (agente riducente). La bassa temperatura raggiunta, le elevate conversioni ed il basso costo del catalizzatore, sono caratteristiche che rendono questa tecnica particolarmente competitiva ed efficace, rendendola applicabile sia in impianti stazionari che nel settore automotive, rendendo tecniche come SCONOX o SNCR meno attrattive.

Divisa in due sezioni, una teorica e l'altra sperimentale, questa tesi cerca di esporre tutti gli aspetti teorici riguardanti l'abbattimento degli NO_x , la sintesi, la caratterizzazione dei catalizzatori da noi sviluppati, lo sviluppo della parte sperimentale presso il laboratorio ed infine dove sono state effettuate le prove di attività catalitica.

Nella parte teorica saranno illustrati l'origine degli inquinanti NO_x , la loro produzione e il loro rilascio nell'ambiente, i metodi di abbattimento e le diverse modalità per ridurre la loro crescita. Successivamente saranno trattate le proprietà e le caratteristiche degli MnO_x .

Nella parte sperimentale si spiegheranno i diversi metodi di sintesi per ottenere catalizzatori in polvere, le tecniche di caratterizzazione e i test catalitici svolti sui campioni oggetto di studio. L'insieme di queste analisi serve per capire più a fondo ogni aspetto del catalizzatore, il suo funzionamento ed il suo comportamento rispetto ai diversi agenti con cui entra in contatto.

Dopo i rispettivi test e l'analisi dei risultati, si procede con un confronto tra i diversi campioni presi in considerazione basandosi sui dati ricavati durante le prove, spiegando così il contributo delle diverse condizioni operative e delle diverse miscele di ossidi di manganese sviluppate.

Nella conclusione si esporrà la metodologia di sintesi più efficace, con il rispettivo rapporto molare Mn/Ti, per garantire delle prestazioni e dei risultati ottimali.

2 OSSIDI DI AZOTO (NO_x)

Derivanti dalle reazioni di combustione a contatto con l'aria (camini a legna, centrali termoelettriche, motore a combustione interna), gli ossidi di azoto (NO_x) fanno parte degli inquinanti atmosferici come CO, CO₂ e SO₂ che sono all'origine delle piogge acide, dell'effetto serra, del consumo di ozono e dello smog fotochimico.

A seconda dello stato d'ossidazione possiamo trovare diverse specie di ossidi di azoto:

- Monossido d'azoto (NO) (ossido d'azoto)
- Biossido d'azoto (NO₂)
- Protossido d'azoto (N₂O) (ossido di diazoto)
- Triossido di diazoto (N₂O₃) (anidride nitrosa)
- Tetrossido di diazoto (N₂O₄)
- Pentossido di diazoto (N₂O₅) (anidride nitrica)

Le specie con maggior concentrazione e quelle che indicheremmo per questo studio come NO_x sono l'ossido d'azoto (NO) e il biossido d'azoto (NO₂).

La formazione dell'NO si realizza a partire della reazione dell'ossigeno con l'azoto in una combustione in aria ad elevata temperatura, secondo l'equazione (2.1). L'ulteriore ossidazione dell'NO provoca la formazione del NO₂, in accordo con l'equazione (2.2).



Tabella 2.1: Effetti degli NO_x sull'uomo

EFFETTI SULL'UOMO		
Presenza avvertibile	0,12	ppm
Irritazione delle mucose e degli occhi	15	ppm
Problemi di respirazione, edemi polmonari	100	ppm

Il grado di “pericolo” di queste sostanze dipende dalla loro concentrazione e dalle condizioni in cui avviene la combustione. A basse concentrazioni gli NO_x provocano problemi di irritazione ed ipersensibilità, ad alti livelli di concentrazione possono invece causare gravi danni al sistema respiratorio, come nel caso dell’edema polmonare (Tabella 2.1).

Per quanto riguarda il problema ambientale, gli NO_x insieme all’anidride carbonica (CO_2) sono i principali gas che causano l’effetto serra che provoca il surriscaldamento globale.

La formazione degli NO_x è dovuta da tre meccanismi diversi (Figura 2.1):

- Prompt NO_x : formati nella parte iniziale della combustione a causa di sostanze intermedie.
- Thermal NO_x : derivanti dalla diretta miscelazione di N_2 e O_2 presenti nell’atmosfera.
- Fuel: prodotti a partire dai combustibili contenenti molecole di azoto.

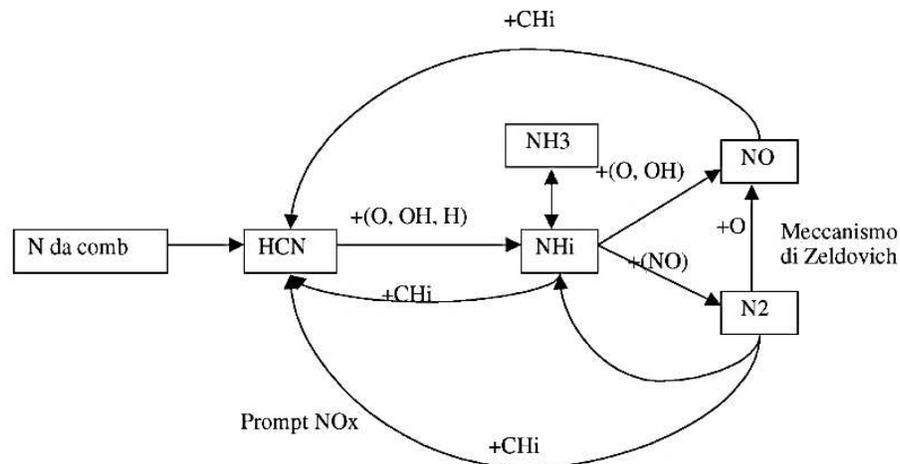


Figura 2.1: Schema dei meccanismi di formazione degli NO_x .

2.1 Meccanismi di formazione degli NO_x

2.1.1 Prompt NO_x

Nel seguente meccanismo gli idrocarburi reagiscono facilmente con l’azoto presente nell’aria, producendo l’acido cianidrico come intermedio di reazione, il quale viene successivamente

ossidato a NO_x in presenza d'aria. La reazione continua con il radicale N^* che contribuisce alla produzione di NO_x termici.



La formazione di NO_x è veloce ma la percentuale di conversione in NO è bassa sia perché i radicali sono presenti in piccola percentuale, sia perché non presentano grande affinità a livello chimico con l' N_2 . Questi ultimi, seppur rappresentando solo una piccola parte degli NO_x , presentano il problema della difficoltà del loro abbattimento.

2.1.2 Thermal NO_x

Il meccanismo di reazione per la produzione di NO_x termici richiede alte temperature affinché vi siano condizioni di cinetica apprezzabile. Ciò è necessario a causa della loro elevata energia di attivazione. Si raggiungono dunque temperature superiori ai 1.800 K ed energie di attivazione di circa 70.000 / 80.000 kcal/molK, quasi il doppio di una qualsiasi reazione di combustione.

Questo meccanismo segue il meccanismo radicalico di Zeldovich [1]:



Il processo che controlla l'intera sequenza di reazione, data la sua velocità limitata, è infatti la rottura del triplo legame presente nella molecola di N_2 .

La reazione avviene in un leggero eccesso di comburente per motivi di stabilità della fiamma che, in presenza di un eccesso d'aria aumenterebbe il volume della reazione causando la conseguente diminuzione della temperatura della fiamma.

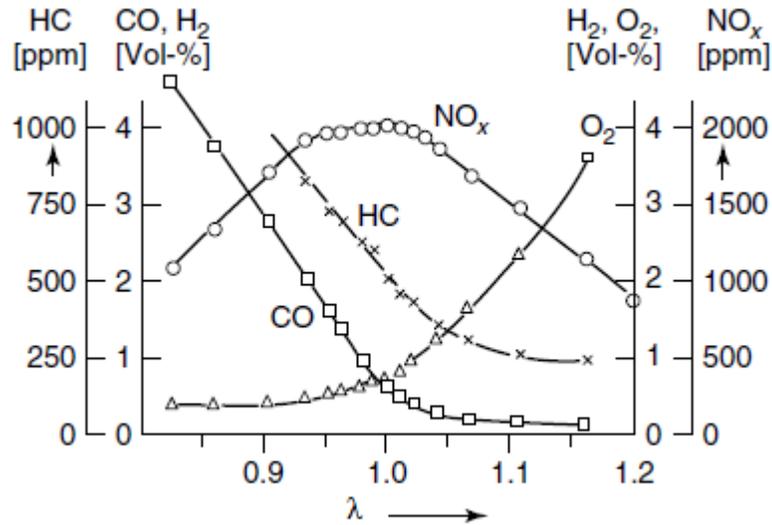


Figura 0: Inquinanti in funzione di λ .

Il rapporto molare comburente/combustibile risulta essere fondamentale nella determinazione dei quantitativi e delle specie di prodotti da trattare. Questo rapporto viene definito come λ .

Nella Figura 2.2 si osserva come i diversi inquinanti presentano andamenti diversi a seconda della variazione di λ .

Dal punto di vista dell'efficienza di combustione sarebbe ideale lavorare in condizioni di $\lambda > 1$ (condizioni magre). Si potrebbe pensare di lavorare in un eccesso d'aria ma ciò causerebbe una instabilità della fiamma. Caso contrario succede se si lavora in condizioni ricche ($\lambda < 1$) dove si producono meno NO_x ma molti incombusti come HC e CO.

2.1.3 Fuel NO_x

I fuel NO_x sono gli ossidi di azoto derivanti direttamente dalla molecola di azoto presente nel combustibile i quali sono facilmente ossidabili prima che siano raggiunte temperature elevate.

Per ridurre la produzione di fuel NO_x basterebbe utilizzare un combustibile a zero contenuto d'azoto come il metano, visto che il legame con l'azoto è presente in combustibili come l'olio o il carbone ma è assente nel gas naturale.

2.2 Impianti stazionari e non stazionari

2.2.1 Impianti stazionari

L'abbattimento degli NO_x per le applicazioni stazionarie viene affrontato sia con tecnologie primarie sia con tecnologie secondarie [2]:

- Tecnologie primarie: prevenzione di formazione degli NO_x .
- Tecnologie secondarie: sistemi di post-trattamento dei gas.

2.2.1.1 Tecnologie primarie

Le tecnologie primarie impediscono la formazione degli NO_x modificando il processo di combustione con diverse soluzioni:

a) Riduzione della temperatura di fiamma:

- Iniezione d'acqua: si addiziona acqua in modo tale che assorba calore durante la combustione, vaporizzando e di conseguenza abbassando la temperatura di fiamma.
- Fuel gas recirculation: prevede il ricircolo dei gas combusti nella camera di combustione previo raffreddamento. La massa di gas funge da volano termico diminuendo la temperatura di fiamma e di conseguenza la quantità di NO_x prodotti.
- Eccesso d'aria: lavorando con un $\lambda > 1$ (condizione magra) si rimane a sinistra del massimo della curva degli NO_x come si può vedere in Figura 2.2.

b) OXYFUEL: si effettua la combustione con la sola presenza di ossigeno, limitando la formazione di NO_x termici. Questa soluzione è molto efficace ma anche molto costosa a causa dell'utilizzo di ossigeno puro.

c) Riduzione del tempo di contatto: questa soluzione può essere applicata con diverse tecnologie come la suddivisione della combustione in diversi stadi (staged combustion), l'utilizzazione di fiamme con minore concentrazione di reagenti oppure la maggiore dispersione dei reagenti nello spazio.

2.2.1.2 Tecnologie secondarie

Le tecnologie secondarie sono processi a valle della combustione, post-trattamento dei gas combusti per eliminare gli NO_x. Questi sistemi sono:

- Riduzione selettiva non catalitica (SNCR)
- Riduzione catalitica selettiva (SCR)
- Adsorbimento e riduzione NO_x(SCONOX)

2.2.1.2.1 Selective non catalytic reducton (SNCR)

La selective non catalytic reduction (SNCR) prevede l'iniezione nei gas di un agente riduttore (ammoniaca, urea) per la riduzione degli NO_x ad N₂. Grazie alle elevate temperature (tra 870 e 1200 °C), il processo non necessita di un catalizzatore. L'ordine di conversione può raggiungere valori del 40-70% che dipendono sempre dall'ottimizzazione dell'iniezione.

La reazione di riduzione con l'ammoniaca è la seguente:



In Figura 2.3 si può vedere la rappresentazione di un impianto SNCR.

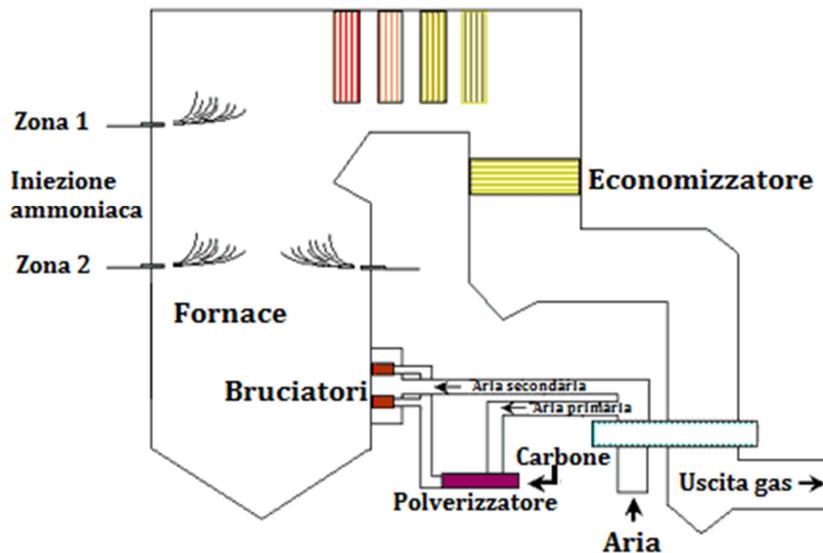


Figura ;Error! No hay texto con el estilo especificado en el documento..3: Schema di un impianto SNCR

2.2.1.2.2 SCR

A differenza della SNCR, la SCR prevede la presenza di un catalizzatore date le temperature inferiori che oscillano tra i 350 – 400 °C utilizzando sempre l'ammoniaca come agente riducente.

Le seguenti reazioni spiegano l'azione dell'agente riducente:



La reazione principale del processo di riduzione per SCR è l'equazione (2.7), le successive reazioni sono secondarie e contribuiscono all'abbattimento, senza l'intervento diretto dell'ossigeno, degli ossidi d'azoto. La seconda reazione è quella più lenta, mentre l'ultima è quella più veloce e viene definita come *Reazione di fast SCR* [3].

Lo schema del processo SCR è esposto in Figura 2.4.

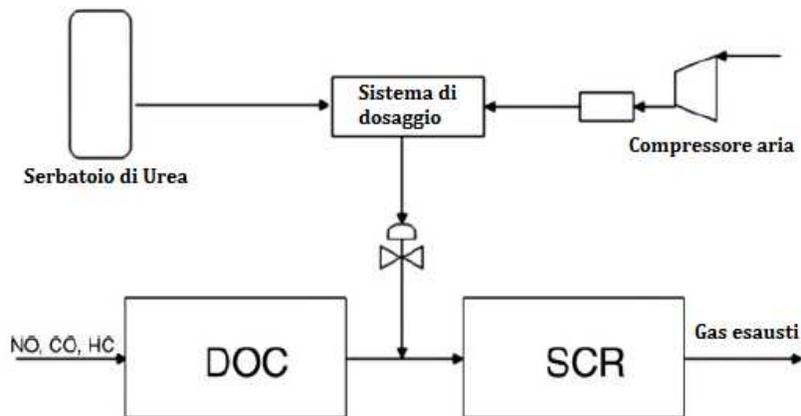


Figura ;Error! No hay texto con el estilo especificado en el documento..4: Schema di un impianto SCR

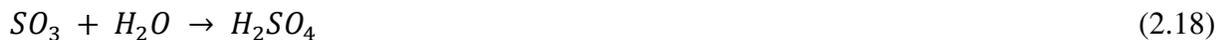
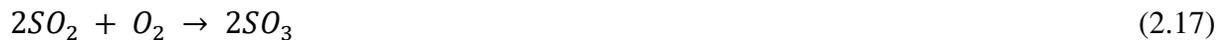
Il compito del catalizzatore è favorire la seguente serie di reazioni e, a sua volta, sfavorire quelle indesiderate:





Le reazioni precedenti sono causa dell'ossidazione dell' NH_3 e provocano una diminuzione dell'agente riducente, oltre a portare alla formazione di protossido d'azoto (N_2O) il quale è un composto molto pericoloso e molto difficile da abbattere. Interessante notare come recenti studi hanno dimostrato che la formazione del N_2O è data principalmente dalla reazione diretta tra NO ed NH_3 (reazione 2.14) attraverso il meccanismo di Eley-Rideal¹ e solo parzialmente dalla reazione di disproporzione del NO (reazione 2.16) [4].

Molto spesso i combustibili possono contenere dello zolfo, il quale va a ossidarsi formando SO_2 e SO_3 che reagisce con l' NH_3 oppure disattiva il catalizzatore depositandosi sulla sua superficie:



La *reazione 2.17* deve essere minimizzata per evitare la formazione di H_2SO_4 e di solfati d'ammonio i quali si depositerebbero sul catalizzatore. Il nitrato d'ammonio (NH_4NO_3) è un altro composto che si potrebbe verificare a temperature di 200 °C, il quale è ben conosciuto come un composto altamente esplosivo.

La maggior parte delle tecnologie SCR usa catalizzatori a base di anidride vanadica (V_2O_5) supportati dagli ossidi di titanio (TiO_2):

- TiO_2 (80% wt) supporto con elevata area superficiale
- V_2O_5 (1-2% wt) principio attivo

¹ Prevede la reazione tra una molecola adsorbita sul catalizzatore (NH_3) ed una non adsorbita (NO)

- WO_3 (10% wt) o MoO_3 ($\approx 6\%$ wt) aumentano l'acidità superficiale e la stabilità termica (ossido di Molibdeno e Tungsteno rispettivamente)

- Alluminio silicati e fibre di vetro per migliorare le proprietà meccaniche

Il principale vantaggio di questa tecnologia è dato dalla la sua elevata efficienza ed affidabilità così come dalla sua elevata stabilità della reazione chimica. Come inconvenienti si possono ricordare gli elevati costi e la necessità di avere determinate temperature, quindi un'accurata selezione della zona in cui posizionare il sistema catalitico.

In Figura 2.5 si evidenziano le 3 soluzioni impiantistiche adottate:

- High dust: il catalizzatore viene messo a valle della caldaia in presenza per operare in presenza di polvere

- Low dust: viene messo un depolveratore ad alta temperatura a monte del catalizzatore

- Tail end: il catalizzatore viene messo a valle del filtro e della desolforazione, i fumi vengono riscaldati per il funzionamento del catalizzatore.

Come detto in precedenza, la maggior parte dei processi SCR utilizza catalizzatori a base di anidride vanadica supportata su ossidi di Titanio, i quali vengono messi a monte del desolforatore e dal precipitatore elettrostatico sfruttando così le temperature dove si ha una maggior attività catalitica (300-400 °C). Queste temperature favoriscono la formazione di solfati d'ammonio che si depositano, insieme alle polveri, sulla superficie del catalizzatore otturando e disattivando i pori [5]. A questo punto conviene posizionare il sistema catalitico a valle del filtro e della desolforazione per cui nasce il bisogno di sviluppare catalizzatori che possano garantire una elevata attività catalitica a temperature al di sotto dei 250 °C, in modo da evitare i costi di un ulteriore riscaldamento del gas.

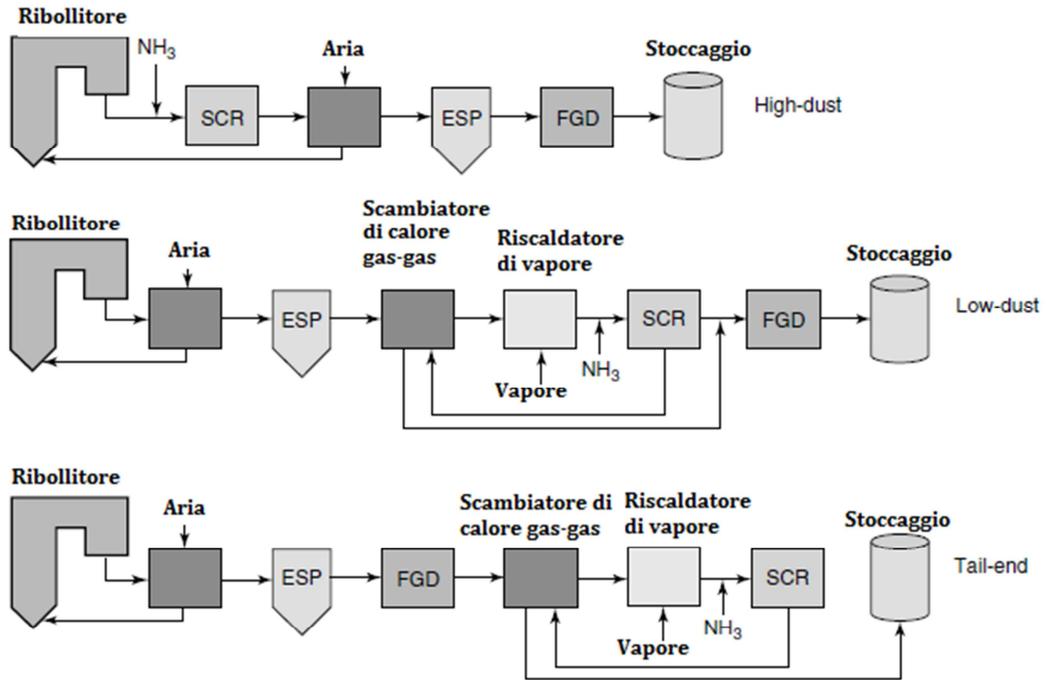


Figura 2.5: Impianti SCR

2.2.2 Impianti non stazionari

L'aumento dell'uso delle automobili nei grandi centri industrializzati durante gli anni '70, ha provocato una veloce e costante diminuzione della qualità dell'aria, portando ad un incremento delle concentrazioni di NO_x , idrocarburi incombusti (HC), CO, SO_x e particolato (DP) che sono contenuti nei gas di scarico [6].

La tipologia del motore genera una variazione nella formazione degli inquinanti, cioè, a seconda della modalità di avviamento della combustione si possono ottenere diversi prodotti:

- Motori Benzina: sono motori ad accensione comandata e emettono CO, HC e NO_x .
- Motori Diesel: sono motori per compressione e emettono NO_x , SO_x , HC e particolato.

Altra tipologia di motori è quella che dipende dalla durata del ciclo:

- 2 tempi: per descrivere un ciclo intero necessitano solo un giro dell'albero motore; emettono elevate percentuali di HC e CO ma pochi NO_x .

- 4 tempi: per descrivere un ciclo intero necessitano di due giri dell'albero motore; questi invece emettono una percentuale più elevata di NO_x in comparazione con i motori a 2 tempi.

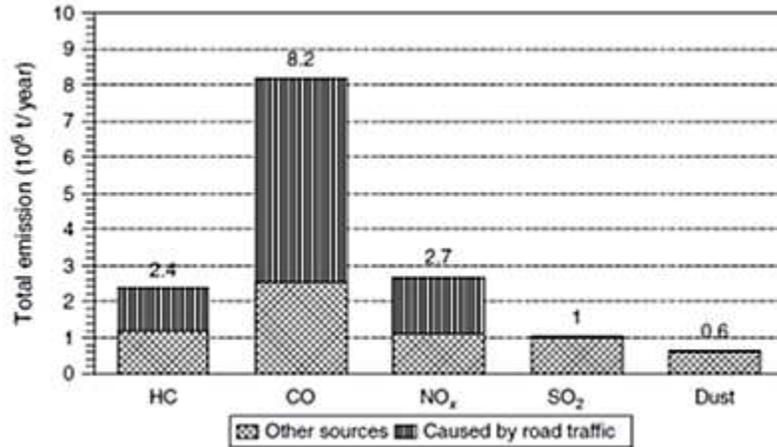


Figura 2.6: Emissione di HC, CO, NO_x , solfuri e polveri in Germania nel 1989

Con l'introduzione dei catalizzatori a base platino, iridio e rutenio, le emissioni degli inquinanti vennero controllate grazie all'ottima efficienza rispetto all'ossidazione di questi.

Gli ossidi degli ultimi due metalli sopra citati, sono molto volatili e difficilmente riescono a depositarsi su un supporto senza causare perdite, questo ha fatto sì che il platino sia uno dei principali componenti per catalizzatori [6].

Ad oggi, i sistemi per il trattamento dei gas combusti nel settore automobilistico è diviso in diverse parti data la varietà di inquinanti da abbattere. Un caso di esempio è quello del sistema "IVECO HI-SCR" [32] dove si distinguono le seguenti parti:

- DOC → Diesel Oxidation Catalyst, ossidazione degli HC, CO e PM (particolato).
- DPF → Diesel Particulate Filter, ossidazione del PM con NO_2 .
- Iniezione dell'agente riducente Urea + acqua
- SCR → Riduzione di NO e NO_2 a N_2 e H_2O grazie all' NH_3 .
- CUC → Clean-Up Catalyst, ossidazione dell' NH_3 residua.

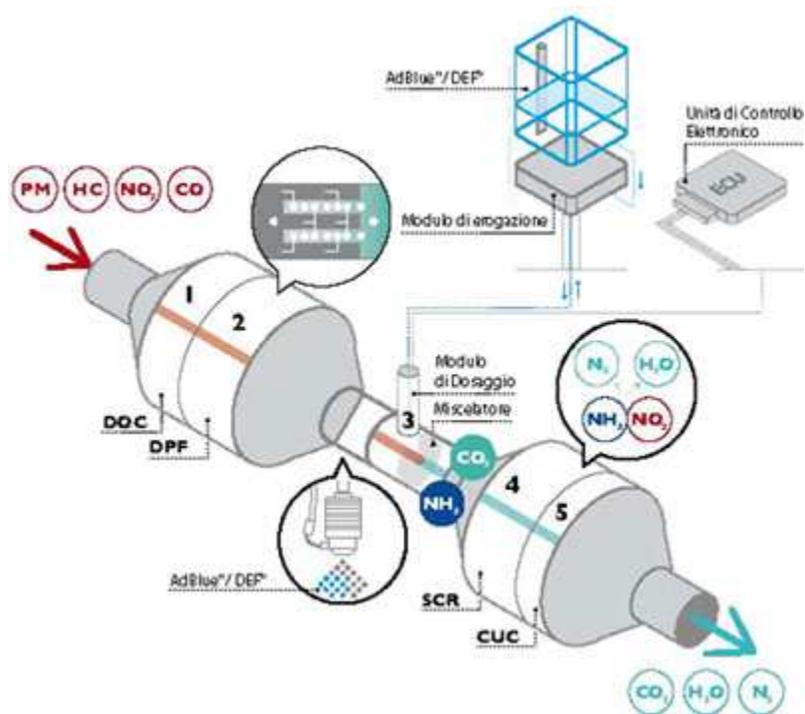


Figura 2.7: IVECO HI-SCR, <http://www.svra.it/tecnologia-iveco-hi-scr/>

In un caso generico di motore Diesel, il percorso dei gas prevede prima il DOC dove si ossidano il CO, NO e gli incombusti a CO₂ e NO₂, successivamente il particolato viene trattenuto dal DPF e ossidato a sua volta con il NO₂ uscente da DOC. Quando il DPF presenta delle elevate perdite di carico si effettua la sua rigenerazione usando piccole iniezioni del combustibile in modo tale di dare luogo alla combustione del particolato trattenuto.

A seguire del DPF viene posizionata la sezione SCR, che come detto nei paragrafi precedenti, fa uso dell'agente riducente (NH₃) per ridurre gli NO_x a N₂, motivo per il quale viene messa come ultimo impianto per poter garantire il completo abbattimento degli NO_x.

2.2.2.1 Categorie Euro

Le categorie Euro sono classi ambientali regolate dalla comunità europea dalla sua prima entrata in vigore nel 1991, con diverse direttive per il regolamento delle emissioni di inquinanti da parte di veicoli.

Al momento esistono 6 categorie euro:

- Pre-Euro (Euro 0): indica i veicoli non catalizzati a benzina.
- Euro 1: dal 1993 obbliga l'uso della marmitta catalitica e l'alimentazione a iniezione.
- Euro 2: dal 1996 obbliga ad una maggiore riduzione delle emissioni di inquinanti anche per i motori diesel.
- Euro 3: dal 2001 obbliga l'installazione del sistema Eobd² per ridurre le emissioni.
- Euro 4: dal 2006 obbliga la riduzione delle emissioni di inquinanti nello specifico degli NO_x e prima diffusione del filtro antiparticolato.
- Euro 5: dal 2009 obbliga l'utilizzo del filtro antiparticolato e la riduzione dei livelli di emissioni rispetto alla precedente normativa.
- Euro 6: dal 2014 introduce i sistemi SCR e la valvola EGR³ sulle vetture. In questa categoria rientrano anche i motori ibridi oppure completamente elettrici.

Prima dell'introduzione dell'Euro 3, le emissioni venivano trattate come incombusti facendo sì che la casa costruttrice avesse scelta propria su come e quali inquinanti abbattere.

La tabella 2.2 riassume i limiti di emissioni per ciascun componente delle categorie euro.

² Il sistema Eobd oppure OBD-II fornisce informazione su tutti i parametri e gli errori che riguardano le emissioni di inquinanti

³ EGR: Exhaust Gas Recirculation, ricircola una parte dei gas di scarico.

Tabella 2.2: Limiti delle emissioni delle classe ambientali autoveicoli

CATEGORIA	Tipo di motore	CO [g/km]	HC [g/km]	NO_x [g/km]	PM [g/km]
Euro 1	Benzina	2,72	0,97		0,14
	Diesel		HC + NO _x		
Euro 2	Benzina	2,2	0,5		0,08
	Diesel	1	HC +NO _x 0,7		
Euro 3	Benzina	2,3	0,2	0,15	0,05
	Diesel	0,64	0,56	0,5	
Euro 4	Benzina	1	0,1	0,08	0,025
	Diesel	0,5	0,3	0,25	
Euro 5	Benzina	1	0,075	0,06	0,005
	Diesel	0,5	0,23	0,18	0,005
Euro 6	Benzina	1	0,1	0,06	0,045
	Diesel	0,5	0,17	0,08	0,045

3 OSSIDI DI MANGANESE

Col passare degli anni, la NH₃-SCR ha avuto dei miglioramenti dovuti ai nuovi sviluppi di catalizzatori che possano reagire a bassa temperatura, ad esempio il Cu/Zeolite [7][8], il quale a temperature tra i 300-400 °C porta a conversioni degli NO_x dell'80%. Nella ricerca di catalizzatori per basse temperature, si è scoperto che l'utilizzo di ossidi di metalli di transizione come il manganese, permette di ottenere alte percentuali di conversione a temperature intorno a 230 °C [9][10].

L'attività catalitica varia come sotto riportato:

Mn > Cu > Cr > Co > Fe > V > Ni [11].

Tra questi, l'ossido di manganese (MnO_x) è quello che meglio si presta per applicazioni catalitiche grazie alla sua elevata attività, basso costo, versatilità e scarso inquinamento. È importante ricordare che il Mn può essere utilizzato sia per reazioni di ossidazione ed anche per reazioni di riduzione dato il suo elevato numero di stati di ossidazione (+2, +3, +4, +6, +7) e le sue differenti strutture.

Molte ricerche si sono concentrate sullo studio dell'attività e della selettività degli ossidi di manganese e su come queste siano influenzate dai diversi stati di ossidazione. In particolare Xingfu Tang *et al.* [4], così come Yamashita e Vannice [12], hanno preso in considerazione quattro ossidi di manganese, dimostrando che Mn₂O₃ e Mn₃O₄ presentano una attività catalitica stabile essendo l'Mn₂O₃ la specie più attiva. Ciò è probabilmente dovuto alla presenza di diversi ossigeni molto labili che completano il ciclo catalitico [13]. Inoltre, Kapteljnj *et al.* [14] hanno studiato i differenti stati di ossidazione, la cristallinità e l'area specifica degli MnO_x nell' NH₃-SCR, riscontrando che l'MnO₂ esibisce, per unità di area superficiale, la più alta attività seguito da Mn₅O₈, Mn₂O₃, Mn₃O₄ e MnO.

Il triossido di dimanganese (Mn₂O₃) risulta essere la specie con la migliore stabilità termica garantita da una temperatura di degradazione compresa tra i 600 – 800 °C. Questa è sicuramente superiore a quella dell'Mn₃O₄ prossima ai 400 °C. La specie che però, presenta la peggiore stabilità termica è il diossido di manganese (MnO₂). Questo presenta svariate forme cristalline originate dalle differenti temperature di sintesi. A 200 °C si ha una perdita di peso del 2% ed una

riduzione dell'area superficiale dovuta al passaggio dalla fase $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ a quella $\text{MnO}_2\text{-}\beta$, riscaldando a 450 °C la perdita aumenta all'11% (fase γ), fino ad arrivare ad un calo complessivo del 15% a 600 °C, ottenendo la fase ϵ .

Da questi studi si può dunque concludere che nella SCR l'attività catalitica e la selettività verso l'azoto molecolare degli ossidi di manganese non supportati dipendono fortemente dallo stato di ossidazione del Mn, dalla cristallinità e dall'area superficiale.

L'obiettivo imposto è quello di investigare le proprietà degli ossidi di manganese, in modo tale da comprendere meglio la natura dei siti attivi del catalizzatore, che risulta tuttora poco chiara nonostante i numerosi studi.

3.1 PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI

Esistono diversi metodi di sintesi per gli MnO_x : la decomposizione termica del KMnO_4 [15], il metodo Sol-Gel [10], la co-precipitazione [16], la Solution Combustion Synthesis (SCS) [17] e l'impregnazione [18].

a) Co-precipitazione: prevede il mescolamento dei precursori reagenti formando una soluzione con dei sali, successivamente si procede con l'essiccamento e la calcinazione.

b) Sol-Gel: prevede una precipitazione degli idrossidi di metallo sotto forma di gel dopo previa miscelazione.

c) Solution combustion synthesis (SCS): si basa su una reazione esotermica in cui i reagenti dissolti in acqua formano una soluzione che viene posta in forno. Il calore generato provoca una rapida evaporazione dell'acqua e la decomposizione dei reagenti, dando origine ad una reazione di ossido riduzione e alla formazione del catalizzatore desiderato.

d) Impregnazione: si ha un miglior controllo della quantità di fase attiva depositata sul carrier e una più uniforme distribuzione della stessa sulla superficie.

Il metodo utilizzato per la sintesi dei campioni di questo elaborato è stato quello dell'impregnazione in soluzione acquosa contenente il precursore:

- I precursori utilizzati sono stati l'acetato di manganese ($C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O^4$) e il nitrato di manganese ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O^5$) derivanti dall'acido acetico e dall'acido nitrico rispettivamente.
- Il supporto utilizzato è stato il biossido di titanio (TiO_2) in tre diverse tipologie: nano, rutilo, anatasio.

L'acetato di manganese e il nitrato di manganese sono due sali cristallini tetraidrati, i quali vengono sciolti nell'acqua per creare la soluzione che verrà poi messa a contatto con il supporto utilizzato. In dettaglio:

- Il precursore viene sciolto in 10 ml di acqua con agitazione continua per 30 min.
- Il supporto viene messo a riscaldare all'interno di una capsula a temperatura di 80-90 °C.
- La soluzione viene inserita dentro la capsula tramite gocciolamento e mescolamento manuale (figura 3.1).
- Una volta inserita tutta la soluzione si fa essiccare completamente il solido sempre con l'aiuto del mescolamento manuale.
- Successivamente viene calcinato il solido a 600 °C per 2 ore per eliminare i residui della sintesi. È importante calcinare ad una temperatura al di sopra di quella di lavoro per evitare che, una volta in opera, si originino fenomeni di sinterizzazione con relativa perdita di efficacia. La calcinazione ha lo scopo di preparare la fase attiva trasformando il sale depositato sul supporto in particelle di ossido. [33]

La fase nanostrutturata dell'ossido di titanio utilizzato come supporto per alcuni dei campioni di studio, è stata sintetizzata nei laboratori del Politecnico in precedenza tramite tecnica di Gel Combustion, mentre le fasi anatasio e rutilo sono fasi commerciali della TiO_2 .

⁴ Manganese (II) acetate tetrahydrate

⁵ Manganese (II) nitrate tetrahydrate

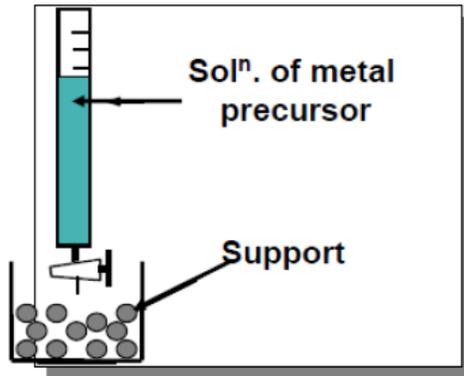


Figura 3.1: Sintesi per impregnazione



Figura 3.2: Preparazione del catalizzatore con il metodo dell'impregnazione

In tabella 3.1 si elencano i diversi campioni di questo studio, nominati in base al loro precursore e al supporto utilizzato in fase di sintesi.

Tabella 3.1: Preparazione dei diversi campioni di studio

NOME	REAGENTI	QUANTITA [g] (in 10 ml di H ₂ O)	SINTESI
MnAcetate10/nano	TiO ₂ nano	2	Impregnazione e calcinazione a 600 °C per 2 h
	C ₄ H ₆ MnO ₄ .4H ₂ O	1	
MnAcetate15/nano	TiO ₂ nano	2	Impregnazione e calcinazione a 600 °C per 2 h
	C ₄ H ₆ MnO ₄ .4H ₂ O	1,5	
MnAcetate10/anatasio	TiO ₂ anatasio	2	Impregnazione e calcinazione a 600 °C per 2 h
	C ₄ H ₆ MnO ₄ .4H ₂ O	1	
MnAcetate15/anatasio	TiO ₂ anatasio	2	Impregnazione e calcinazione a 600 °C per 2 h
	C ₄ H ₆ MnO ₄ .4H ₂ O	1,5	
MnAcetate10/rutilo	TiO ₂ rutilo	2	Impregnazione e calcinazione a 600 °C per 2 h
	C ₄ H ₆ MnO ₄ .4H ₂ O	1	
MnAcetate15/rutilo	TiO ₂ rutilo	2	Impregnazione e calcinazione a 600 °C per 2 h
	C ₄ H ₆ MnO ₄ .4H ₂ O	1,5	
MnNitrate10/nano	TiO ₂ nano	2	Impregnazione e calcinazione a 600 °C per 2 h
	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	1	
MnNitrate15/nano	TiO ₂ nano	2	Impregnazione e calcinazione a 600 °C per 2 h
	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	1,5	
MnNitrate10/anatasio	TiO ₂ anatasio	2	Impregnazione e calcinazione a 600 °C per 2 h
	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	1	
MnNitrate15/anatasio	TiO ₂ anatasio	2	Impregnazione e calcinazione a 600 °C per 2 h
	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	1,5	
MnNitrate10/rutilo	TiO ₂ rutilo	2	Impregnazione e calcinazione a 600 °C per 2 h
	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	1	
MnNitrate15/rutilo	TiO ₂ rutilo	2	Impregnazione e calcinazione a 600 °C per 2 h
	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	1,5	

4 TECNOLOGIE PER LA CARATTERIZZAZIONE

4.1 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA

Tutti i catalizzatori presentano delle caratteristiche chimico-fisiche e morfologiche diverse dovute alle differenti metodologie di preparazione ed anche ai reagenti usati. Per valutare tali caratteristiche occorre effettuare diverse analisi. Inizialmente si procede con una prova di attività catalitica, seguita da test che determinano l'area superficiale, la natura dei siti attivi, la capacità di adsorbimento ed i componenti presenti.

4.1.1 L'adsorbimento

I fenomeni di adsorbimento fisico e/o chimico vengono sfruttati dalla maggior parte delle caratterizzazioni, valutando dati come l'area superficiale, dispersione del principio attivo o la distribuzione dei pori.

Prima di parlare di adsorbimento, dobbiamo definire le due specie che interagiscono nel processo:

- Adsorbato: componente adsorbito sulla superficie del solido.
- Adsorbente: solido in cui le molecole si adsorbono.

La differenza tra adsorbimento fisico (fisisorbimento) ed adsorbimento chimico (chemisorbimento) viene esposta in tabella 4.1

Tabella 4.1: Differenze tra adsorbimento chimico e fisico.

ADSORBIMENTO CHIMICO	ADSORBIMENTO FISICO
Formazione di legami chimici	Forze di tipo Van der Waals
Avviene ad elevate temperature	Avviene a basse temperature
Calore di adsorbimento paragonabile a quello di una reazione chimica	Calori di adsorbimento bassi
Esotermico	Esotermico
Formazione di un unico layer	Formazione di più di un layer
Può essere o meno reversibile	Reversibile
Attivato	Generalmente non attivato
Specifico	Non specifico

L'interazione tra molecola e superficie del solido avviene prima per fisisorbimento, quando la molecola si avvicina alla superficie, in seguito con il chemisorbimento si supera l'energia di attivazione. Queste molecole vengono sottoposte a volte a determinate pressioni parziali dove vengono forzate ad entrare prima in contatto con la superficie dell'adsorbente e successivamente penetrano all'interno della porosità del solido.

La legge di Langmuir in equazione 4.1 descrive questo fenomeno, che correla il volume del gas depositato con la pressione parziale applicata essendo queste direttamente proporzionali, cioè maggiore è la pressione, maggiore sarà il volume di gas depositato.

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + (K \cdot p)} \quad (4.1)$$

Dove:

θ = Grado di ricoprimento del catalizzatore (0 non ricoperto, 1 ricoprimento totale della superficie)

K = Rapporto tra le costanti di adsorbimento e desorbimento K_{ads}/K_{des}

p = Pressione parziale

Detta equazione si basa su tre ipotesi:

- Superficie adsorbente omogenea (energia d'adsorbimento identica su tutti i siti)
- Adsorbimento su un unico layer
- Non ci sono interazioni tra le molecole adsorbite

L'equazione rappresentata descrive la formazione di un monolayer di adsorbato sulla superficie di (un) adsorbente, caratterizzata da microporosità, e fornisce un andamento dell'isoterma di Langmuir di tipo I. A seconda dell'interazione tra adsorbato ed adsorbente e dalla dimensione dei pori, si possono ottenere cinque curve (isoterme) diverse che vengono evidenziate in Figura 4.1 dove V_a è il volume di gas adsorbito e P/P_0 è la pressione relativa di equilibrio con P come pressione applicata e P_0 la pressione di saturazione di un adsorbente puro alla temperatura di misurazione.

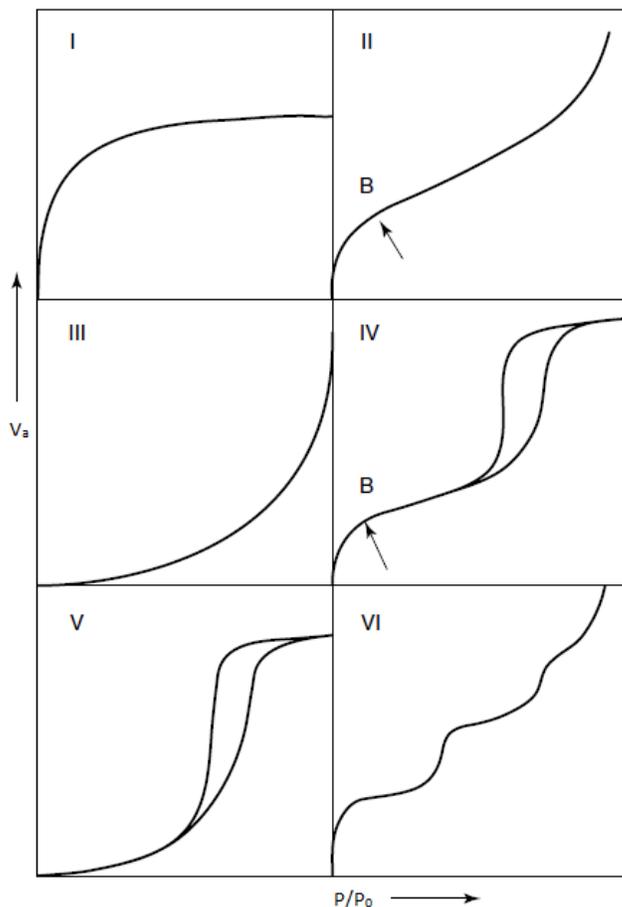


Figura 4.1: Isoterme di Langmuir

In dettaglio:

- Isoterma I tipica dei materiali microporosi; la liquefazione del gas adsorbito crea l'andamento della curva;
- Isoterma II tipica dei materiali macroporosi; la formazione di più strati con inizio punto B da l'andamento;
- Isoterma III è convessa data l'assenza di interazione tra adsorbente e adsorbato;
- Isoterma IV tipica dei materiali mesoporosi, assomiglia alla II solo che questa presenta un'isteresi, cioè l'adsorbimento e il desorbimento predono due strade diverse;
- Isoterma Va differenza della III questa presenta resistenza all'adsorbimento ma con isteresi;
- Isoterma VI si presenta un gradino per ogni strato di riempimento.

4.1.2 BET

Brunauer – Emmett – Teller (BET) [19], hanno proposto un altro modello che descrive il processo di adsorbimento modificando l'equazione di Langmuir arrivando a la seguente relazione:

$$V = V_m \frac{c\left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)\right] \left[1 + (c-1)\left(\frac{p}{p_0}\right)\right]} \quad (4.2)$$

Dove:

V = quantità adsorbita

V_m = quantità adsorbita in un monolayer

P = pressisone applicata

P_0 = tensione di vapore

C = costante relativa al calore di adsorbimento

Questo modello quantifica il numero e la dimensione delle molecole adsorbite in un monolayer con le seguenti 3 assunzioni:

1. Nei layer possono fisorbirsi infinite molecole
2. Non ci sono interazioni tra i diversi layer
3. La teoria di Langmuir può essere applicata ad ogni layer

Con questi parametri si risale all'area superficiale del campione analizzato, determinando anche la dimensione e quantità dei pori attraverso l'equazione di Kelvin:

$$\ln \frac{p^0}{p} = \frac{2\gamma V}{rRT} \quad (4.3)$$

La prova si effettua facendo prima un pretrattamento termico (200 °C per 2 ore) dei campioni da analizzare per rimuovere gli eventuali inquinanti. In seguito, i campioni si immergono in azoto liquido (77 K) dove avviene l'adsorbimento data la piccola dimensione delle molecole di N₂ (16,2 Å²). Questo tipo di prova permette anche l'analisi della microporosità operando in un intervallo tra i 0,2 nm e i 50 nm. Lo strumento di analisi dell'area superficiale e della distribuzione dei pori è l'analizzatore Micrometrics tristar 3020.

Le apparecchiature per il pretrattamento e per l'analisi dei campioni vengono espone in Figura 4.2 e Figura 4.3

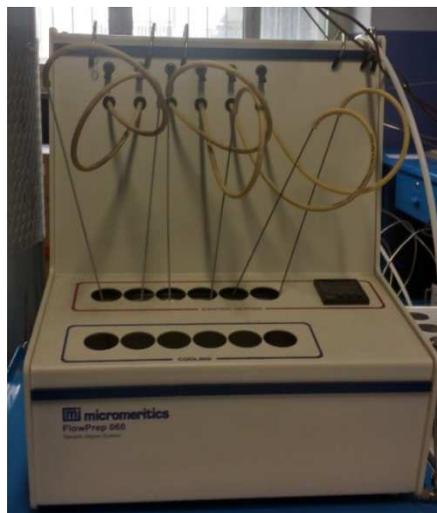


Figura 4.2: Apparecchiatura per pretrattamento rimozione inquinanti



Figura 4.3: Analizzatore Micromeritics Tristar 3020

4.1.3 TPR/TPD/TPO

Le Temperature – Programmed Techniques sono tecniche che determinano la reattività di un solido, in funzione della temperatura in determinate condizioni. Le temperature alle quali le diverse specie reagiscono sulla superficie danno informazioni sulla loro forza di legame.

Esistono diverse tipologie di tecniche utilizzabili:

- TPR (T-P Reduction)
- TPD (T-P Desorption)
- TPO (T-P Oxidation)

Queste prove vengono realizzate con lo strumento TPD/R/O ThermoQuest (Figura 4.4), il quale è caratterizzato da un TCD (Termal Conductivity Detector) che analizza i gas in uscita tramite una variazione di tensione in un ponte di Wheatstone. Questo ponte è generalmente

composto da 4 resistenze che variano in funzione della temperatura. In un tratto si fa passare la miscela in ingresso al retore ed in un altro quella in uscita. La scelta del carrier deve essere effettuata molto accuratamente, in modo tale che esso presenti una conducibilità differente dal gas che si interessa analizzare, per non causare interferenze durante la lettura del TCD. Bisogna ricordarsi che H₂ ed He sono i due gas a più elevata conducibilità (le altre sono molto inferiori), non devono mai essere messi insieme. Quando la composizione tra ingresso ed uscita è differente il ponte si sbilancia e fornisce un segnale, ma non riesce a fornire la composizione dei gas che hanno causato la variazione di conducibilità.



Figura 4.4: TPD/R/O ThermoQuest

La TPR analizza la capacità del catalizzatore di ossidare un agente riducente. Questa tecnica a sua volta come la BET, ha bisogno di un pretrattamento per rimuovere gli inquinanti eventualmente presenti, il quale viene effettuato con gas inerte. La prova viene realizzata con una rampa termica di 10 °C/min dentro il forno, flusso di una miscela di H₂ ed inerte (generalmente N₂) all'interno del reattore di quarzo e l'analisi dei gas in uscita da questo. I diversi picchi ottenuti rispecchieranno i diversi steps di riduzione compiuti dal campione. La calibrazione dell'apparecchiatura viene fatta con un campione de CuO come riferimento standard per determinare il consumo di H₂.

La TPD prevede anche l'inserimento di un gas inerte per il suo pretrattamento del campione. Si inizia ad aumentare la temperatura in questo caso con una rampa di 5 °C/min sempre sotto flusso di inerte e, si osserva in uscita dal reattore il desorbimento delle diverse specie contenute nel campione in analisi.

La TPO evidenzia le proprietà riducenti del solido analizzato. Il flusso questa volta è composto da O₂ e carrier, ed i picchi che si ottengono sono i diversi steps di ossidazione del campione.

4.2 SPETTROSCOPIA E MICROSCOPIA

Queste caratterizzazioni forniscono diverse informazioni riguardo la superficie del solido e la sua composizione. Il campione in analisi viene sottoposto ad una iniezione di fotoni, elettroni, e ioni.

4.2.1 X-Ray Diffraction (XRD)

La diffrazione dei raggi X è utilizzata per identificare la fase cristallina e la dimensione dei cristalli. Si basa sull'interazione di un fascio di raggi X monocromatici con la superficie del campione di analisi; tale interazione è espressa dalla legge di Bragg (equazione 4.4), ed illustrata in Figura 4.5:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.4)$$

Dove:

$$n = 1, 2, \dots$$

λ = lunghezza d'onda

d = distanza tra i diversi piani atomici della fase cristallina

θ = angolo di diffrazione

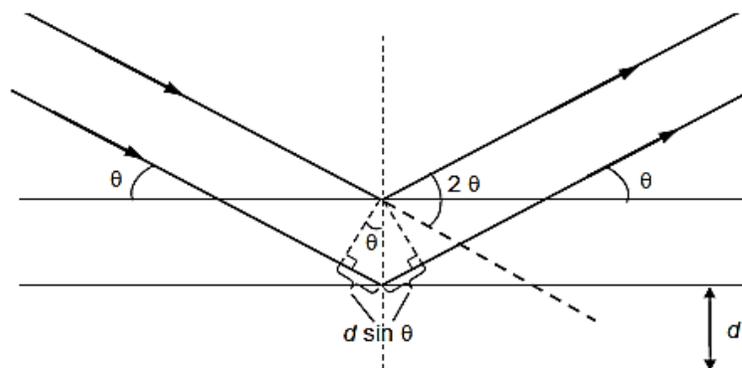


Figura 4.5: Schema rappresentante la diffrazione dei raggi X incidenti.

La sorgente dei raggi X ha generalmente lunghezze d'onda intrinseche, cioè, dipendono dall'anticatodo della sorgente. L'anticatodo più diffuso è il rame.

Il procedimento inizia con lo scaldamento di un filamento, il quale, una volta eccitato, emette elettroni che collidono con l'anticatodo di rame eccitandolo a sua volta. Gli elettroni compiono così un salto energetico. Il rilassamento di questi causa l'emissione di raggi X. Le radiazioni emesse hanno lunghezza d'onda differente a seconda del salto energetico compiuto dell'elettrone. Non avendo un'emissione continua occorre utilizzare un monocromatore per selezionare la radiazione da utilizzare che generalmente è la più intensa.

I raggi X diffratti vengono raccolti da un analizzatore (fototubo), che trasforma la sorgente in un segnale elettrico che viene più volte moltiplicato. Il risultato è un grafico che riporta l'intensità della radiazione raccolta in funzione dell'angolo di diffrazione. La struttura cristallina di un campione sconosciuto può essere identificata confrontando i risultati dell'XRD con il diffrattogramma di campioni noti. Questo elenco viene dato dall'International Centre for Diffraction Data (ICDD) che ha un data base di circa 100.000 campioni.

La dimensione dei cristalli si ottiene dalla larghezza dei picchi ottenuti dalla relazione:

$$D = \frac{K \lambda}{b \cos \theta} \quad (4.5)$$

Dove:

D= Diametro del cristallo

K= costante, generalmente pari a 1

λ = lunghezza d'onda della radiazione

b= larghezza del picco

Questa relazione ci dimostra che la dimensione dei cristalli è inversamente proporzionale alla larghezza dei picchi.

Questo tipo di caratterizzazione viene effettuato sotto controllo termico a camera calda, cioè, il campione viene sottoposto ad un flusso gassoso continuo e ad una rampa di riscaldamento garantendo l'osservazione di tutti i cambiamenti cristallografici del campione a diverse temperature.

4.2.2 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Le informazioni che questo strumento ci fornisce provengono da un numero ridotto di layer (5/10) quelli più interessanti dal punto di vista della catalisi, e provengono dallo studio dell'energia di legame.

I raggi X monocromatici vengono messi in contatto con il materiale d'analisi provocando la sua eccitazione e l'emissione di elettroni, i quali vengono raccolti e analizzati. La energia di legame degli elettroni (E_b) viene calcolata come la differenza tra l'energia dei raggi X ($h\nu$) e l'energia cinetica dell'elettrone emesso (E_k).

$$E_b = h\nu - E_k \quad (4.6)$$

Per raggiungere i layer più interni la XPS emette degli atomi di argon che scavano nella superficie del solido.

4.2.3 Microscopio a scansione elettronica FESEM

Il FESEM (Field Emission SEM) permette di acquisire immagini ad altissimo ingrandimento, con risoluzione intorno al nanometro e la caratterizzazione morfologica di superfici piane e strutturate [20].

Rispetto al microscopio ottico che utilizza la luce (400-700 nm), la microscopia elettronica utilizza fasci di elettroni (10-30 nm) permettendo ingrandimenti 1000 volte superiori. Si

differenza dalla normale scansione elettronica SEM per la differente fonte utilizzata che permette di ottenere una risoluzione migliore e il superamento di alcune problematiche. Il tipo di emettitore infatti (emettitore di campo e non termoionico) è la principale differenza tra i due microscopi elettronici: gli emettitori termoionici utilizzano corrente elettrica per riscaldare un filamento in tungsteno mentre quelli ad emissione vengono generati elettroni senza scaldare il filamento (anche detto a freddo).

L'apparecchiatura (Zeiss MERLIN Gemini II Column, Figura 4.6) sfrutta la generazione di un fascio elettronico ad alta energia (0,5-30 keV) nel vuoto. Le immagini vengono prodotte utilizzando un fascio elettronico (primario) esaminato sulla superficie del campione. Gli elettroni primari che interagiscono con la superficie generano molti elettroni secondari, a basso consumo energetico. L'intensità di questi elettroni è condizionata dalla morfologia superficiale del campione. Un'immagine della superficie può quindi essere ricostruita misurando l'intensità sia degli elettroni secondari in funzione della posizione del fascio primario, che degli elettroni retrodiffusi provenienti da uno strato più interno.



Figura 4.6: Apparecchiatura Zeiss MERLIN per FESEM.

4.3 ATTIVITA CATALITICA

A seguito delle caratterizzazioni dei catalizzatori, possiamo dire che la prova finale è il test di attività catalitica, il quale è stato effettuato presso il laboratorio del Politecnico di Torino in un impianto pilota che simula la tecnica SCR. La misura dell'attività catalitica o meglio della capacità di abbattimento degli NO_x è stata effettuata usando circa 200 mg dei catalizzatori sintetizzati, un reattore in quarzo, dotato di setto poroso in materiale ceramico per l'alloggiamento del catalizzatore, e un flusso continuo di 400-500 ml/min di una miscela gassosa composta dai seguenti reagenti:

- 800 ppm NO
- 800 ppm NH_3
- 3% O_2
- He restante per bilanciamento

L'impianto pilota è alimentato da 4 flussi continui di NO_x , NH_3 , O_2 e He, i quali vengono regolati dai massflow controller (MFC) per garantire le condizioni costanti durante l'analisi. Prima del reattore è posta una valvola deviatrice per il bypass in modo tale di far arrivare il flusso agli analizzatori senza che questo venga messo a contatto con il catalizzatore e si possa fare una adeguata calibrazione con la composizione della miscela gassosa (figura 4.10).

La miscela di gas e il catalizzatore si riscaldano in un forno verticale, il quale con l'impostazione di una rampa di 5-10 °C/min porta il tutto dalla temperatura ambiente a 400-500 °C.

Per l'analisi dei catalizzatori sintetizzati sono stati utilizzati gli analizzatori di gas UV Lima/Uras nd-IR, analizzatori multicomponenti basati sulla spettroscopia infrarossa/UV per la misura contemporanea di più gas (Figura 4.7).



Figura 4.7: Analizzatore a gas UV Limas (superiore) ed analizzatore a gas Uras (inferiore)

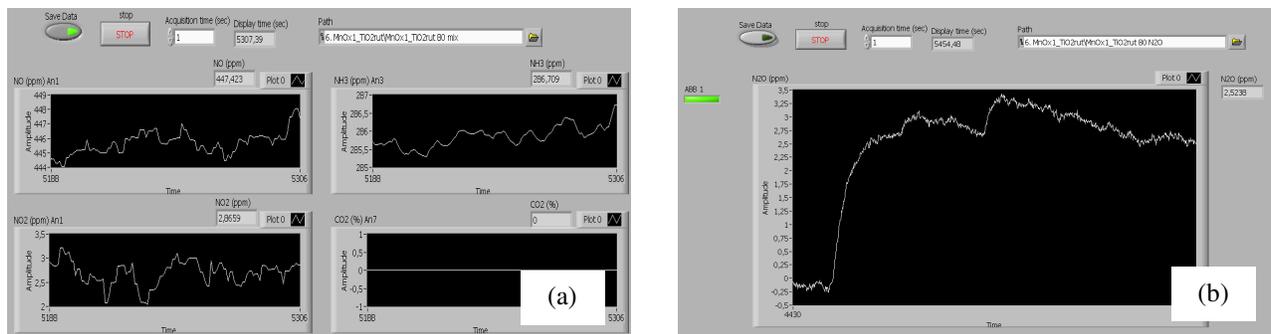


Figura 4.8: Esempio di lettura degli analizzatori ABB. (a) NO, NO₂, NH₃; (b) N₂O

I catalizzatori sono stati valutati in base alla conversione di NO_x raggiungibile, alla selettività rispetto all’N₂ e alla conversione dell’NH₃. Questi valori vengono calcolati con le seguenti equazioni:

$$X_{NOx} = \frac{(C_{NOin} + C_{NO_2in}) - (C_{NOout} + C_{NO_2out})}{C_{NOin} + C_{NO_2in}} * 100 \quad (4.7)$$

$$X_{NH3} = \frac{C_{NH3in} - C_{NH3out}}{C_{NH3in}} * 100 \quad (4.8)$$

Per il calcolo della selettività dell’ammoniaca verso l’azoto (S_{N_2}) gassoso sono state prese in considerazione le concentrazioni in ingresso e uscita di NO, NO₂, NH₃ e N₂O, valori registrati dagli analizzatori ABB usati nell’impianto pilota.

$$S_{N2} = \frac{C_{N2prod}}{C_{N2prod} + C_{N2Osub}} * 100 \quad (4.9)$$

Dove:

$$C_{N2Osub} = C_{N2Oin} - C_{N2Oout} \quad (4.10)$$

$$C_{N2prod} = \frac{(C_{NOin} + C_{NO2in} + C_{NH3in}) - (C_{NOout} + C_{NO2out} + C_{NH3out} + 2 * C_{N2Osub})}{2} \quad (4.11)$$



Figura 4.9: Forno impianto pilota

Le prove di attività catalitica sono state sviluppate in due step:

- Primo step: Analisi della conversione degli NO_x con i diversi campioni sintetizzati utilizzando come media 0,25 g di catalizzatore, corrispondenti ad una velocità spaziale (GHSV) di 100.000 h^{-1} .
- Secondo step: Analisi della conversione degli NO_x con alcuni dei campioni sintetizzati con una velocità spaziale dimezzata a 50.000 h^{-1} .

Per il calcolo delle velocità spaziali delle diverse prove sono state prese in considerazione le dimensioni del setto del reattore in quarzo su cui è stato posizionato il catalizzatore:

- D_{ext} : Diametro esterno sul setto = 14 mm
- S_t : Spessore parete del tubo di quarzo = 1,1 mm
- D_{int} : Diametro interno sul setto = 11,8 mm

Il diametro interno sul setto è stato calcolato come

$$D_{int} = D_{ext} - (2 * S_t) \quad (4.12)$$

Calcolando l'area del setto come

$$A = \left(\frac{D_{int}}{2}\right)^2 * \pi \quad (4.13)$$

L'altezza del letto (h_s) è stata misurata per ciascuno dei catalizzatori con valore medio di 2,7 mm, la quale insieme alla portata dei gas in ingresso (W) fornisce il valore della GHSV

$$GHSV [h^{-1}] = \frac{W}{A * h_s} * 60 \quad (4.14)$$

Dalla equazione (5.3) si calcola l'altezza del letto dei catalizzatore desiderata per dimezzare la GHSV ad un valore di 50.000 h^{-1} .

$$h_s = \frac{W}{GHSV * A} * 60 \quad (4.15)$$

In base all'altezza desiderata, si è ottenuto un peso approssimato di 0,7 g di catalizzatore equivalente ad un'altezza di 5,4 mm circa.

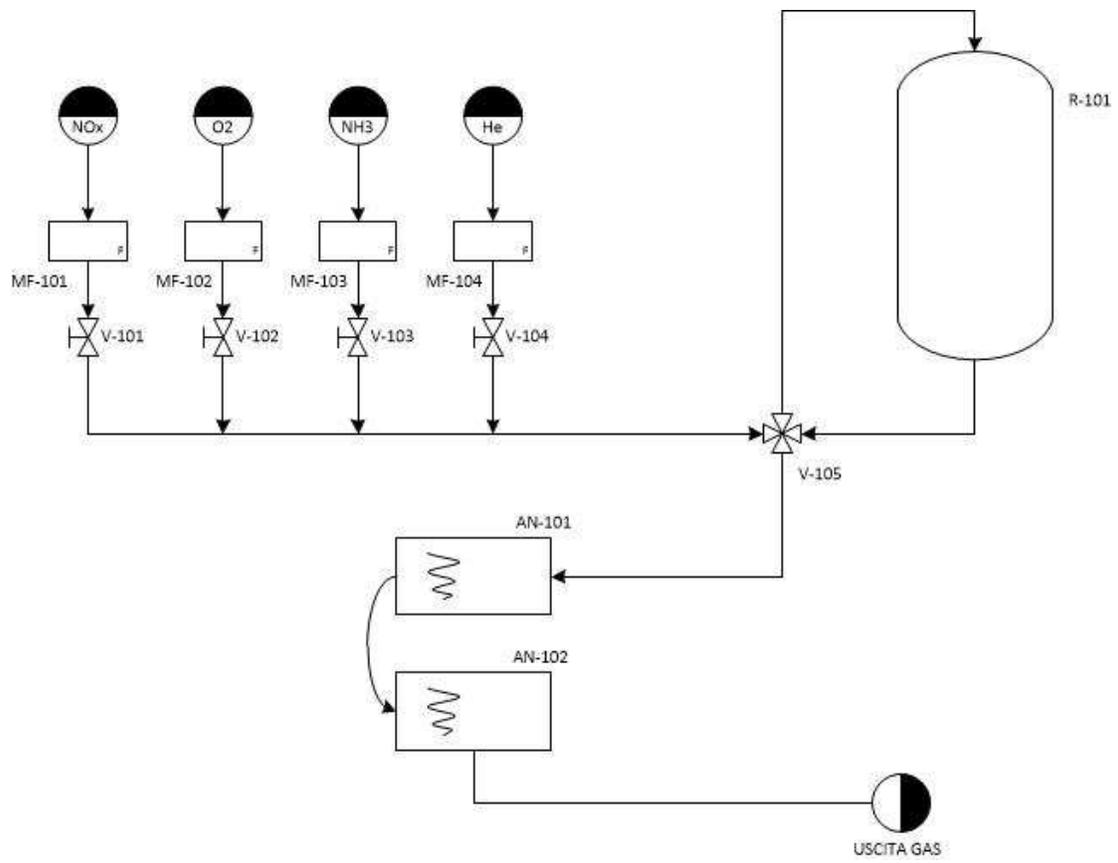


Figura 4.10: schema dell'impianto di laboratorio.

5 ANALISI E DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Dopo una accurata scelta ed analisi dei catalizzatori sintetizzati in laboratorio, sono stati scelti quelli che a seconda delle loro proprietà hanno dato risultati ottimali in termini di conversione degli NO_x ed una maggior selettività in N₂.

5.1 BET

In Tabella 5.1 sono riportate le aree superficiali calcolate mediante la tecnica di caratterizzazione BET vista precedentemente.

Tabella 5.1: Area superficiale dei diversi campioni di analisi

CAMPIONE	AREA SUPERFICIALE [m ² /g]
MnAcetate10/nano	25
MnAcetate15/nano	26
MnAcetate10/anatasio	9,7
MnAcetate15/anatasio	9
MnAcetate10/rutilo	4
MnAcetate15/rutilo	7
MnNitrate10/nano	16,1
MnNitrate15/nano	16,3
MnNitrate10/anatasio	11
MnNitrate15/anatasio	8
MnNitrate10/rutilo	2
MnNitrate15/rutilo	0,6
TiO ₂ nano	119
TiO ₂ rutilo	2
TiO ₂ anatasio	8

Dalla tabella possiamo notare come i campioni supportati su TiO₂ nano presentano una maggior area superficiale rispetto a quelli supportati su TiO₂ rutilo/anatasio grazie alla tecnica di sintesi del supporto realizzato in laboratorio rispetto ai supporti commerciali.

La differenza di area tra i diversi catalizzatori può essere dovuta al loro grado di cristallinità, ovvero una struttura più ordinata e compatta è meno soggetta ad una degradazione termica rispetto ad una superficie amorfa. Caso contrario per una struttura meno ordinata che grazie ai suoi difetti presenta un'area superficiale maggiore.

5.2 FESEM

Di seguito vengono riportate le diverse immagini microscopiche di alcuni dei campioni analizzati mediante la tecnica di caratterizzazione FESEM descritta nei paragrafi precedenti.

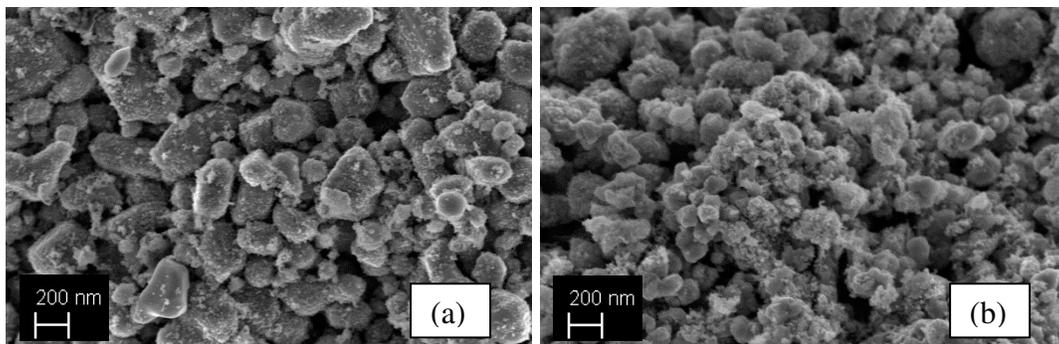


Figura 5.1: FESEM campioni (a) MnAcetate10/rutile, (b) MnAcetate15/rutile

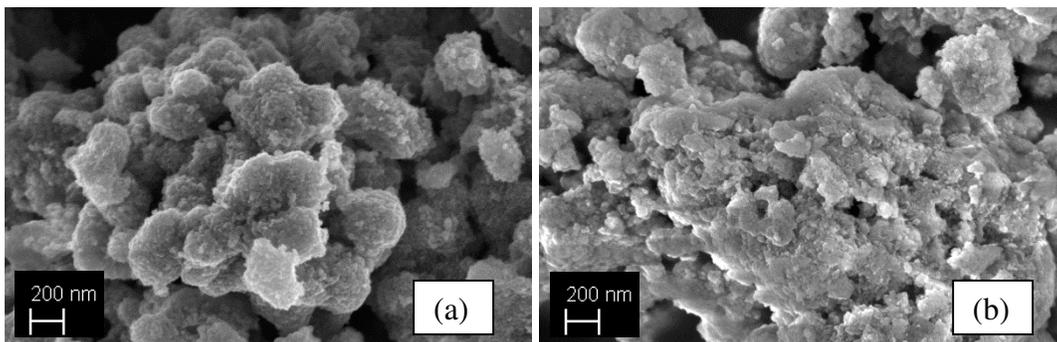


Figura 5.2: FESEM campioni (a) MnNitrate10/nano, (b) MnNitrate15/nano

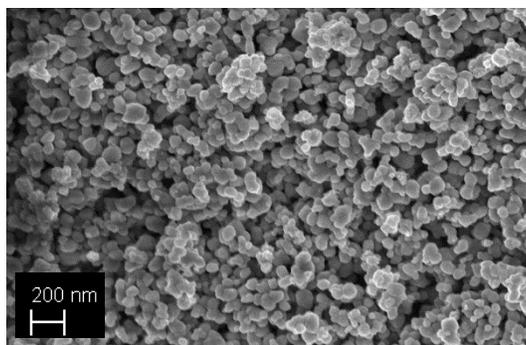


Figura 5.3: FESEM campione MnNitrate10/anasio

Dalle immagini FESEM possiamo vedere i piccoli aggregati di ossido di manganese che si disperdono finemente sui diversi supporti utilizzati. Si nota anche che la variazione nella quantità di precursore non comporta cambiamenti nella morfologia del catalizzatore. I campioni con supporto TiO_2 nano presentano una struttura più spugnosa caratteristica della sintesi per combustione.

5.3 TPR

In Figura 5.4 vengono riportati i risultati della tecnica di caratterizzazione TPR- H_2 ottenuti in laboratorio per alcuni dei campioni preparati.

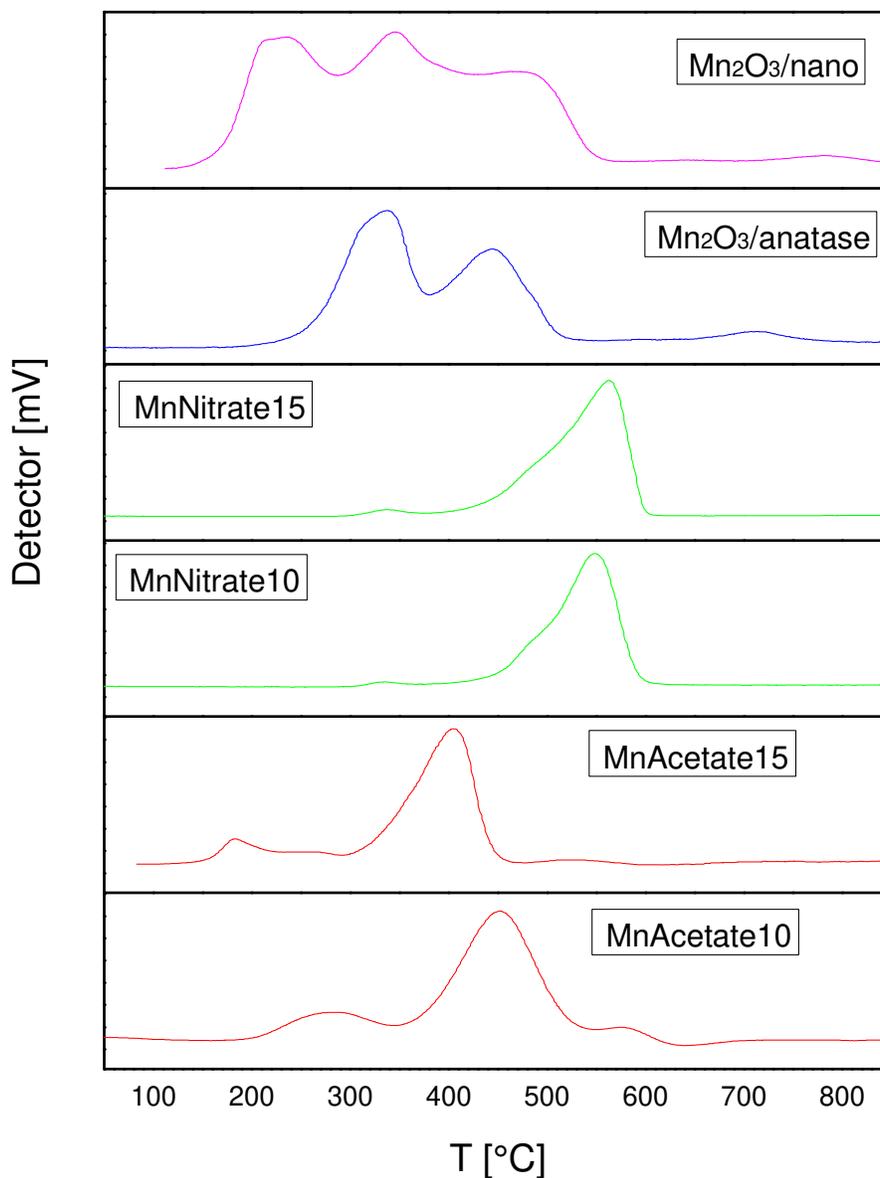


Figura 5.4: Risultati TPR

L'area sottesa alla curva indica il consumo di H_2 per ciascuno dei campioni per arrivare alla riduzione dell'ossido. Le diverse fasi dell'ossido di manganese presentano uno o due picchi di riduzione: MnO_2 si riduce a Mn_2O_3 a 800 K, Mn_2O_3 si riduce a Mn_3O_4 a 1000-1200 K e Mn_3O_4 si riduce a MnO a 1800 K [29]. Dalle curve si può notare che i campioni sintetizzati per le prove di attività catalitica MnAcetate e MnNitrate indifferentemente dal supporto o dal rapporto molare Mn/Ti, presentano il picco della fase dell'ossido Mn_3O_4 , il quale si riduce a MnO a temperature tra 450 e 550 $^{\circ}\text{C}$. Le prime due curve della Figura 5.4 rappresentano due campioni differenti

rispetto a quelli riportati in tabella 3.1, i quali sono stati preparati nel seguente modo: con il metodo SCS è stato sintetizzato l'ossido di manganese(III) Mn_2O_3 e tramite il metodo dell'impregnazione è stato depositato direttamente sul supporto. In questo modo è stato possibile confrontare tra i diversi ossidi presenti e verificare la presenza dei due picchi teorici di riduzione riferiti alla riduzione del Mn_2O_3 a Mn_3O_4 e successivamente del Mn_3O_4 in MnO [21].

5.4 Attività Catalitica

Di seguito sono riportate le diverse prove di attività catalitica svolte in laboratorio, le quali sono state descritte nel capitolo 4.3.

Le Figure 5.5 e 5.6 mostrano l'andamento della conversione degli NO_x per i diversi campioni in base al primo step delle prove, cioè, con un peso all'incirca di 0,25 g di catalizzatore e GHSV di $100.000\ h^{-1}$.

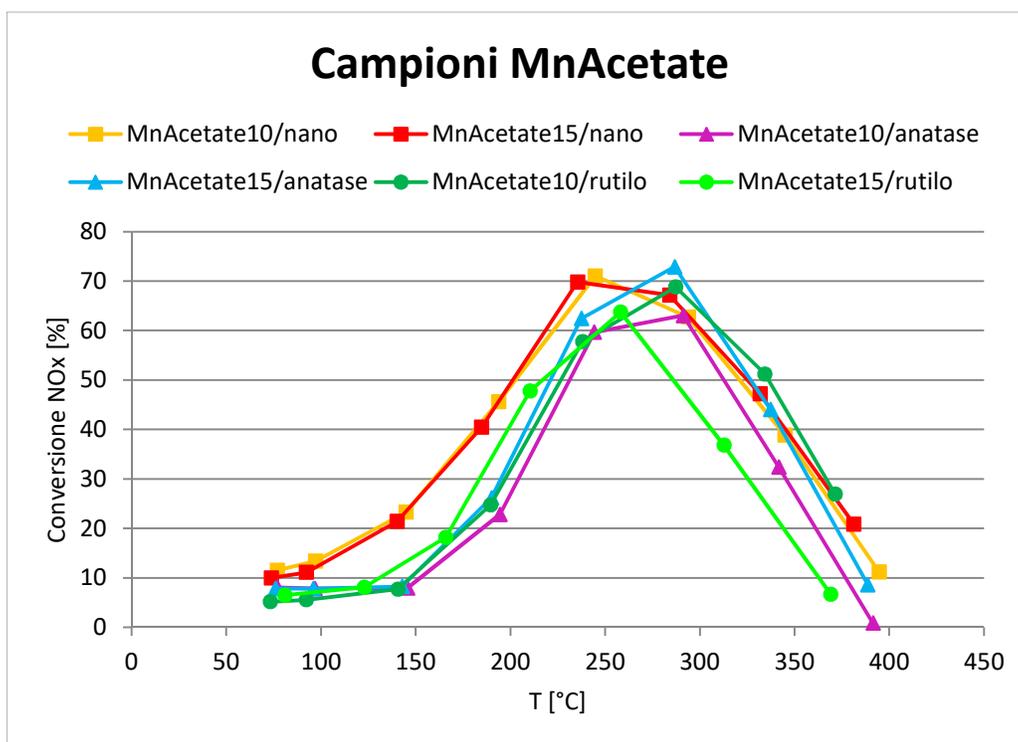


Figura 5.5: Conversione degli NOx dei campioni MnAcetate con diversi supporti

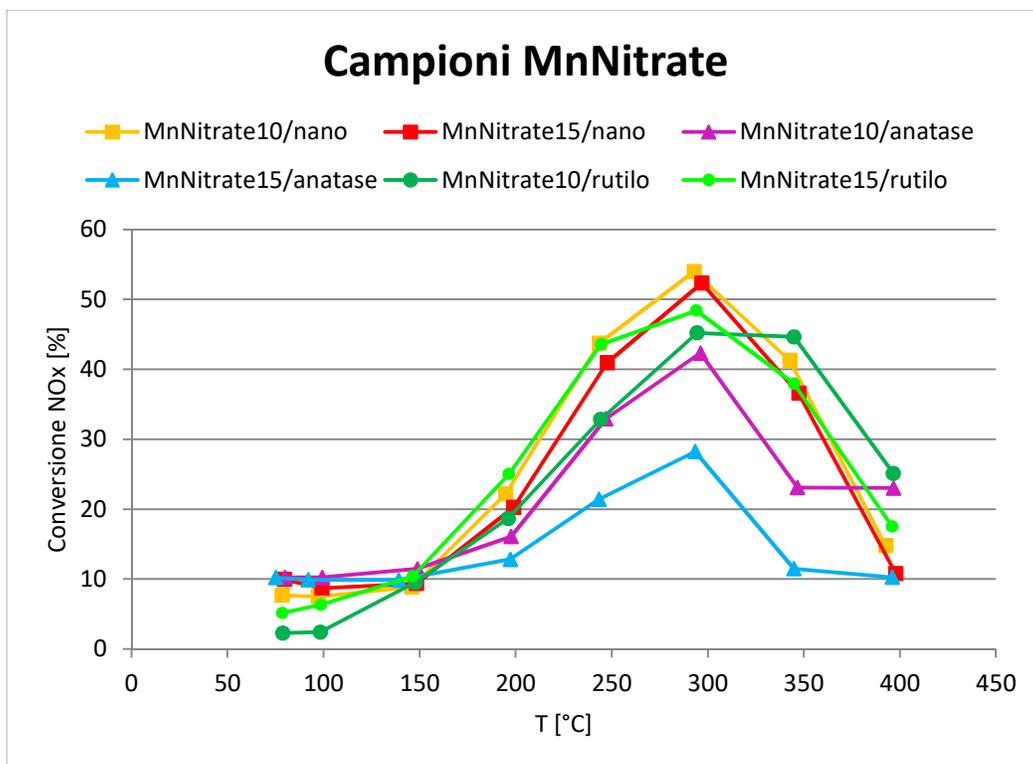


Figura 5.6: Conversione degli NO_x dei campioni MnNitrate con diversi supporti

Osservando l'andamento delle curve di conversione degli NO_x, si può notare come la scelta del supporto e del precursore utilizzato per la deposizione dell'ossido di manganese influisca sull'attività catalitica, in particolare apportando una maggior o minor superficie di contatto per la creazione di siti accessibili al metallo attivo nella riduzione degli NO_x. In effetti, confrontando i risultati ottenuti con la caratterizzazione BET si può notare che i campioni supportati su TiO₂ nano presentano un'area superficiale maggiore rispetto ai campioni sintetizzati con gli altri supporti (rutilo/anatase) favorendo l'attività catalitica.

Dalle figure 5.5 e 5.6 è possibile individuare il range di temperatura tra 120-350 °C per il quale i catalizzatori risultano attivi. In questo range, la reazione di SCR prevede la formazione di N₂ con due reazioni parallele [22] dove l'NH₃ che viene assorbita sulla superficie del catalizzatore reagisce con il NO e con un nitrato monodentato.

Dalle curve di conversione degli NO_x si osserva anche come utilizzando il reagente *Manganese (II) acetate tetrahydrate* si hanno sempre valori di conversione superiori al 60%,

mentre con il reagente *Manganese (II) nitrate tetrahydrate* i valori di conversione degli NO_x sono inferiori al 60%.

La Figura 5.7 riporta lo step due delle prove di attività catalitica, dove sono state dimezzate le velocità spaziali per alcuni dei campioni, i quali sono stati chiamati con il suffisso “/2” per riferirsi alla velocità spaziale dimezzata rispetto al primo step.

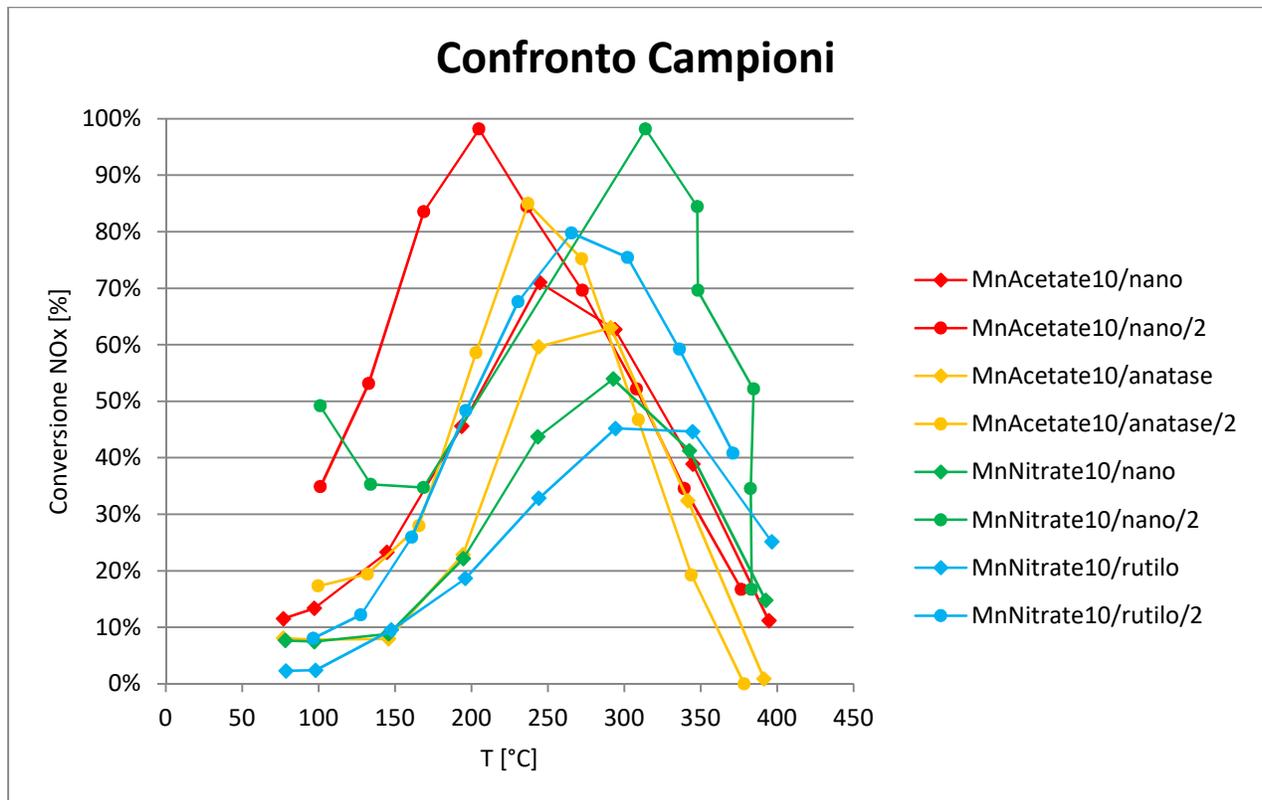


Figura 5.7: Confronto della conversione degli NO_x tra diversi campioni con velocità spaziale 100.000 h⁻¹ e 50.000 h⁻¹.

Si può osservare come le curve di conversione degli NO_x per i campioni in confronto hanno raggiunto una conversione pari al 97% dimezzando la velocità spaziale della prova. Questo comporta un maggior tempo di contatto tra la miscela gassosa di ingresso e la superficie del catalizzatore favorendo il processo di riduzione tramite SCR.

I campioni confrontati nella Figura 5.7 sono stati scelti in base ai risultati ottenuti dalla caratterizzazione BET visto che presentavano elevate aree superficiali.

Per il campione MnNitrate10/rutilo, dimezzando la GHSV il valore della conversione degli NO_x è aumentato di circa il 35%, così come per il campione MnNitrate10/nano il quale è passato da una conversione degli NO_x del 54% al 98%.

Si nota anche che i campioni con supporto TiO_2 nano hanno raggiunto una conversione degli NO_x pari al 97-98% nelle prove del secondo step, questo grazie alla loro area superficiale e al maggior tempo di contatto.

Nelle Figure 5.8 e 5.9 vengono riportate le conversioni dell'ammoniaca dei campioni d'analisi in base al primo step delle prove.

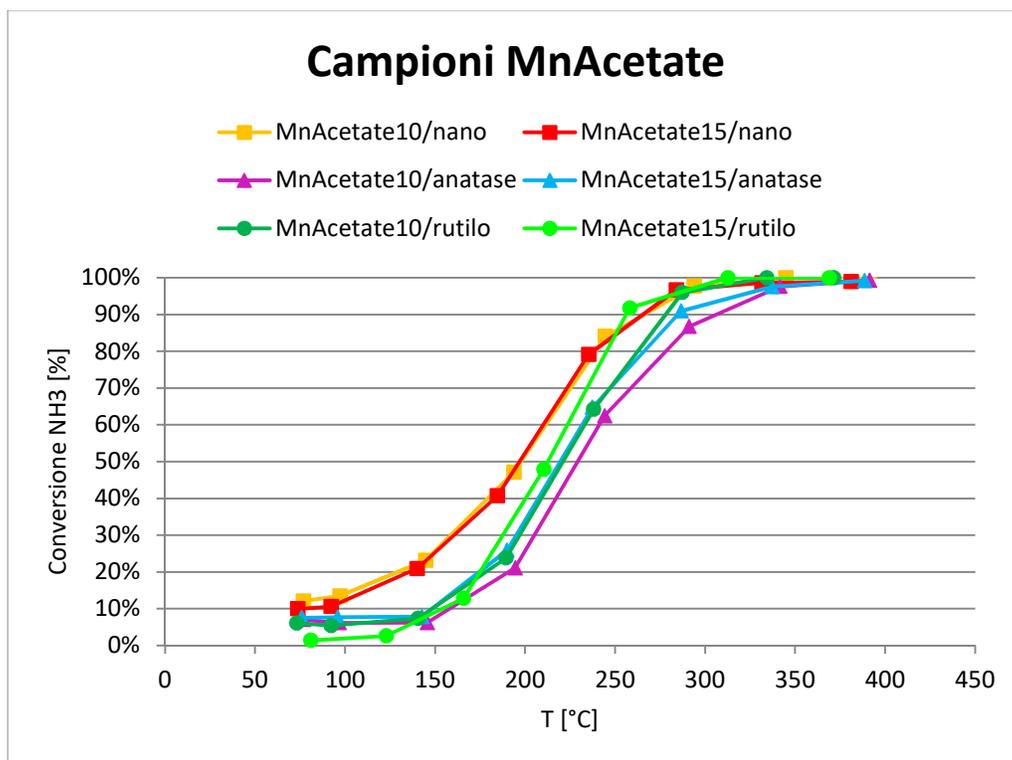


Figura 5.8: Conversione dell'ammoniaca dei campioni MnAcetate con diversi supporti

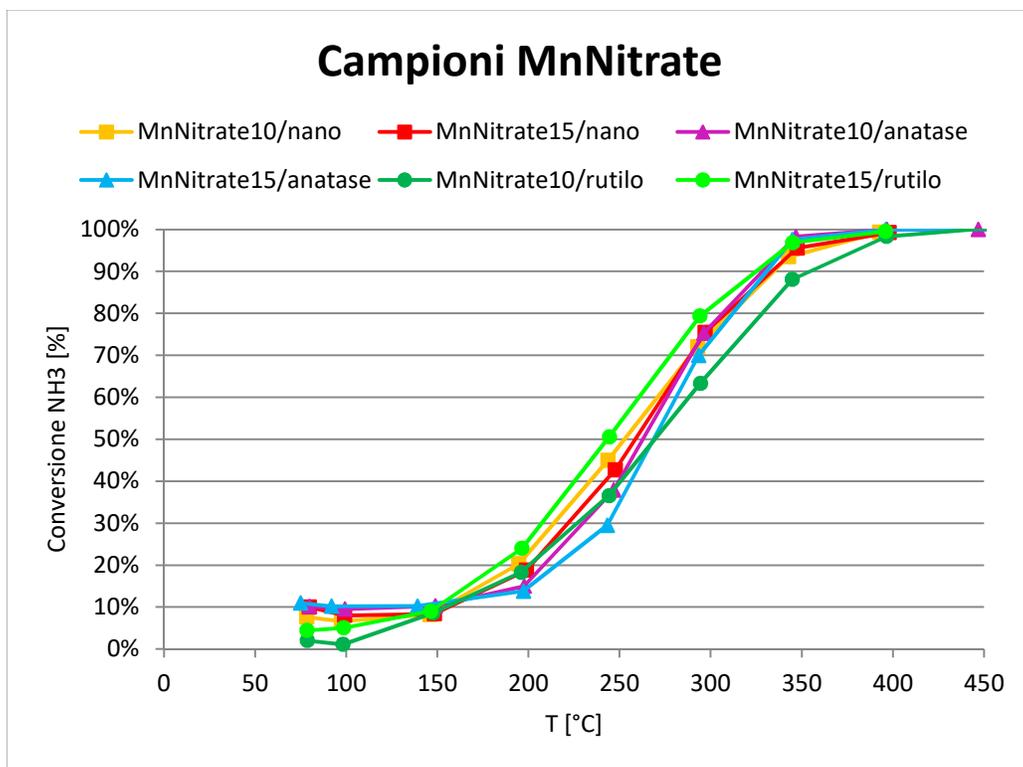


Figura 5.9: Conversione dell'ammoniaca dei campioni MnNitrate con diversi supporti

Con l'aumento della temperatura, l'ossidazione dell'ammoniaca è più competitiva e diventa più veloce, sottraendo un reagente e favorendo l'eventuale produzione di altri ossidi di azoto (reazione 2.11), motivo per cui la conversione degli NO_x scende raggiunta una certa T.

L'ossidazione dell'ammoniaca, con i campioni sintetizzati a partire dall'acetato di manganese, avviene a temperature più basse (250-300 °C) rispetto ai campioni sintetizzati con il nitrato di manganese (300-350 °C); questo favorisce la riduzione degli ossidi di azoto e si evidenzia nei grafici delle figure 5.5 e 5.6 descritte in precedenza.

La conversione dell' NH_3 (X_{NH_3}) è una indicazione del carattere ossidativo del catalizzatore, il quale se è molto ossidativo converte a temperature più basse raggiungendo l'esaurimento più rapidamente.

Si può comunque osservare che tutti i campioni raggiungono valori di conversione dell'ammoniaca superiori al 95% indipendentemente dai reagenti di sintesi utilizzati.

Per quanto riguarda il secondo step delle prove, la Figura 5.10 riporta il confronto della conversione di ammoniaca per i campioni con la GHSV dimezzata, i quali, come già riportato in precedenza, sono stati nominati con il suffisso “/2”.

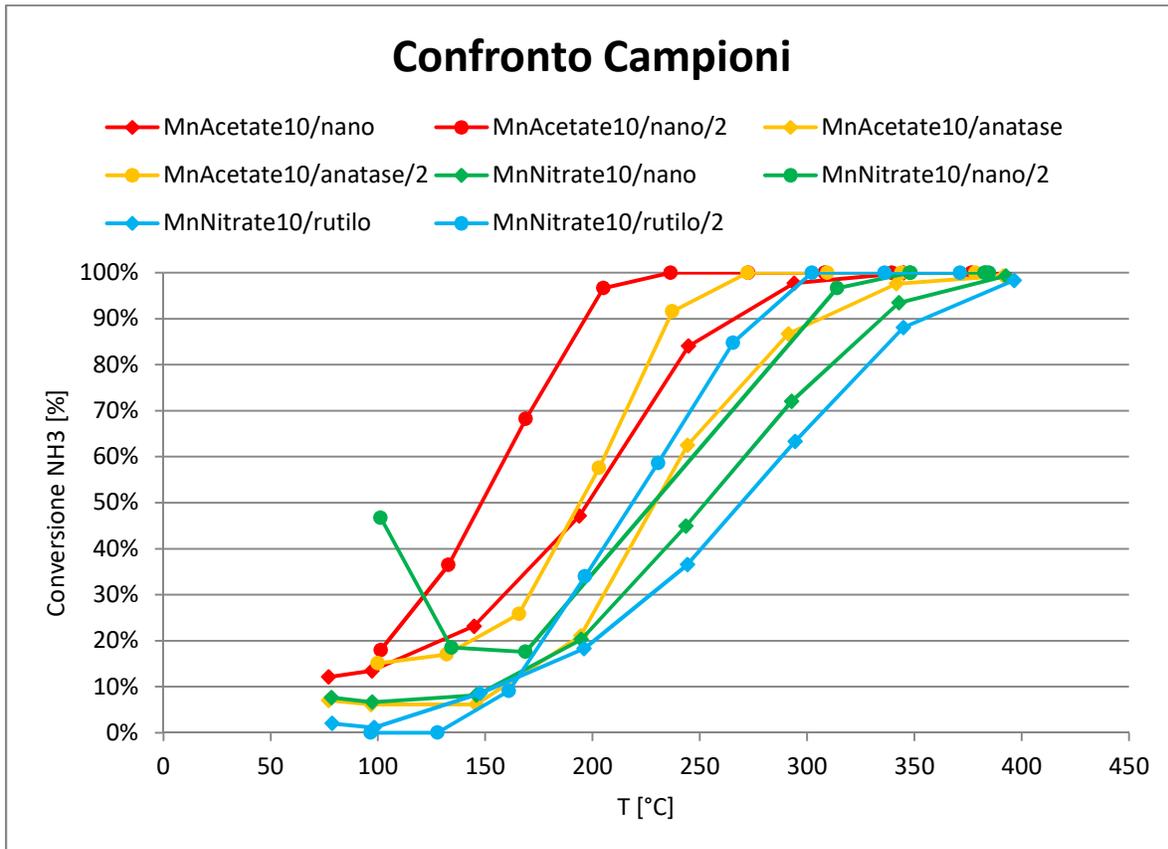


Figura 5.10: Confronto della conversione di ammoniaca tra diversi campioni con velocità spaziale 100.000 h^{-1} e 50.000 h^{-1} .

Dalle curve di confronto della conversione dell'ammoniaca, si può osservare come a valori di temperatura di 200 °C alcuni campioni abbiano già raggiunto la conversione completa a causa del tempo di contatto più elevato rispetto al primo step.

Dimezzando la velocità spaziale si vede uno spostamento del grafico verso sinistra, riducendo le temperature di ossidazione catalitica dell'ammoniaca a seconda del catalizzatore utilizzato.

Un altro parametro di analisi delle prove catalitiche è la selettività dei campioni verso l' N_2 in modo tale da verificare la quantità di ossidi di azoto che si è convertita in N_2 e quella che si è convertita in prodotti indesiderati, in particolare N_2O .

Le figure 5.11 e 5.12 riportano la selettività dei campioni d'analisi verso l' N_2 .

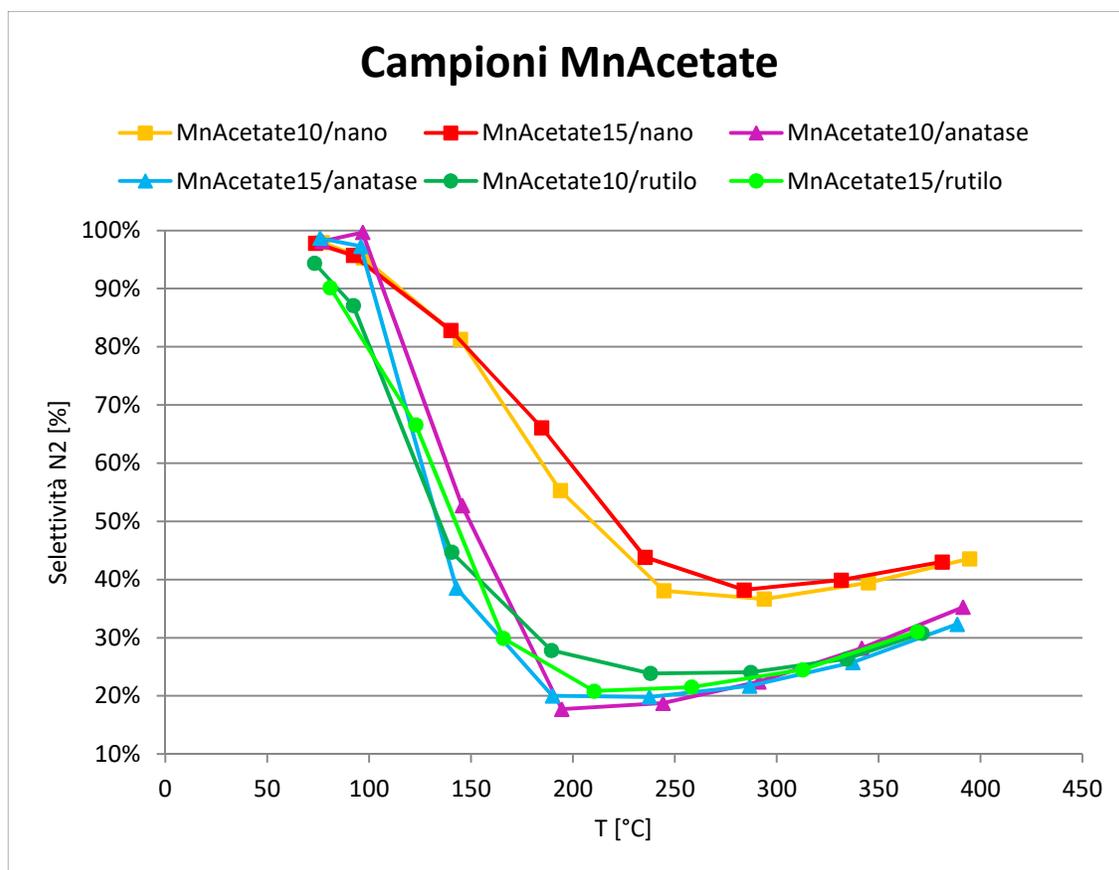


Figura 5.11: Selettività dell'ammoniaca verso l'azoto per i campioni MnAcetate con diversi supporti

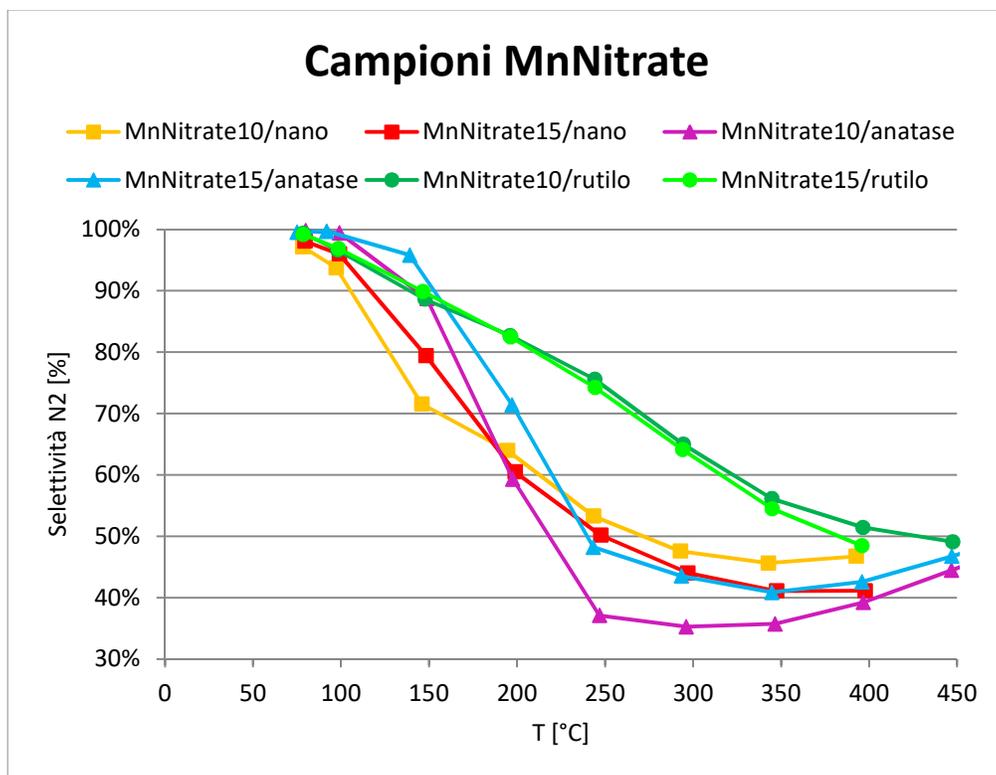


Figura 5.12: Selettività dell'ammoniaca verso l'azoto per i campioni MnNitrate con diversi supporti

All'aumentare della temperatura, la selettività dell'ammoniaca verso l'azoto gassoso diminuisce notevolmente data la formazione del protossido d'azoto (N_2O) [33].

I campioni MnAcetate/nano e MnNitrate/rutilo, con entrambi i rapporti molari, presentano una buona selettività ma solo i primi hanno dato anche ottimi risultati di conversione degli NO_x .

La selettività dell'ammoniaca verso l' N_2 per lo step due delle prove viene riportata in Figura 5.12.

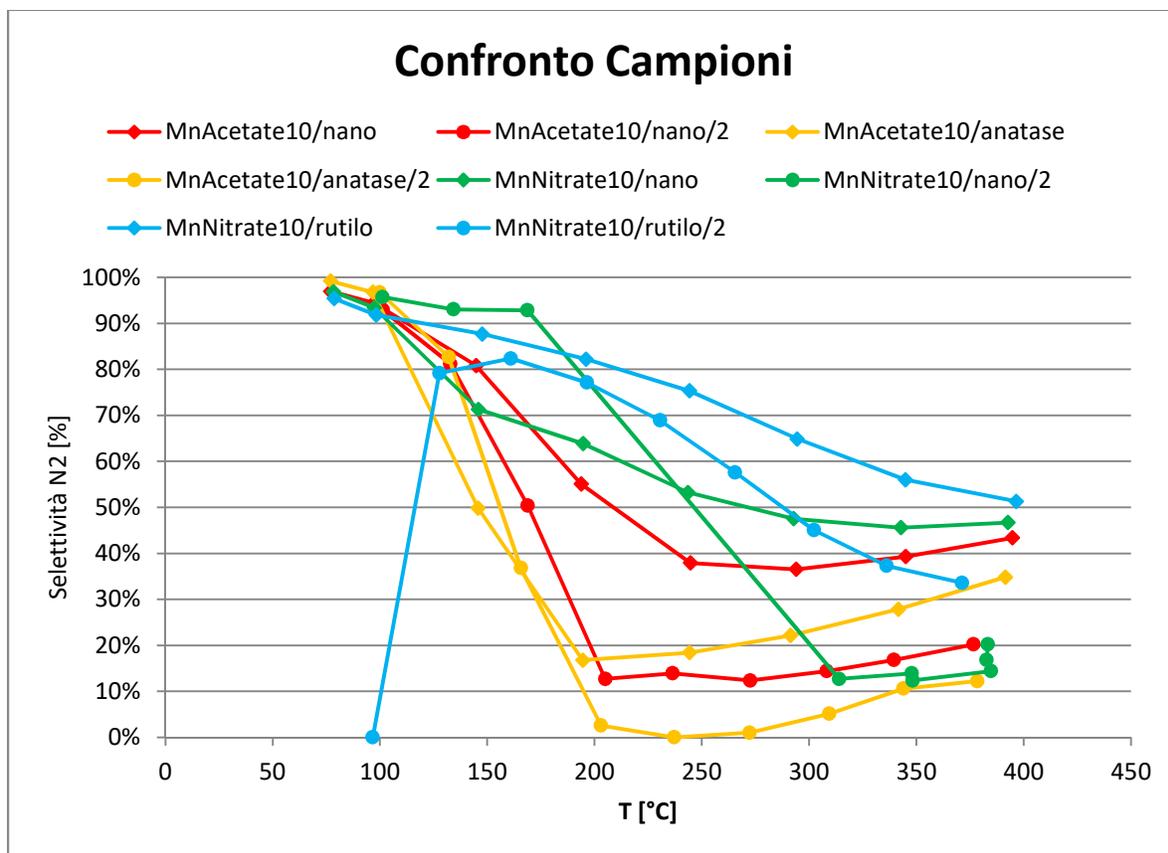


Figura 5.12: Confronto della selettività dell'ammoniaca verso l'azoto tra diversi campioni con velocità spaziale 100.000 h^{-1} e 50.000 h^{-1} .

Dalle curve di confronto si può notare che dimezzando la GHSV, la selettività catalitica ha subito dei crolli significativi rispetto ai campioni analizzati al primo step, favorendo la formazione del N_2O a causa del carattere ossidativo che presentano i catalizzatori oggetto di studio, permettendo la reazione indesiderata dell'ossidazione dell'ammoniaca (reazione 2.13).

6 CONCLUSIONI

In questo studio sono stati analizzati ossidi di manganese supportati su biossido di titanio sintetizzati con la metodologia dell'impregnazione per dimostrare quale sistema apporti i risultati più significativi di attività catalitica per l'abbattimento degli ossidi d'azoto.

I campioni considerati sono stati sintetizzati a partire di due sali di manganese diversi, *Manganese (II) acetate tetrahydrate* e *Manganese (II) nitrate tetrahydrate*, i quali sono stati supportati su ossido di titanio (TiO_2) di 3 diverse tipologie: nanostrutturato ottenuto tramite tecnica di Gel combustion, rutilo e anatasio commerciali. In base ai risultati ottenuti con la TPR, possiamo affermare che la presenza della specie Mn_3O_4 , risulti essenziale per l'ottenimento di alti livelli di attività catalitica, in particolare per la conversione degli NO_x .

Il confronto tra le diverse fasi del supporto TiO_2 ha rilevato che la fase *nano* risulta essere quella con la migliore capacità di adsorbimento dell'ammoniaca per la reazione di riduzione catalitica SCR grazie alla sua elevata area superficiale.

Il primo step delle prove catalitiche ha rilevato come i diversi precursori di manganese (Acetate –Nitrate) fanno sì che i risultati abbiano delle variazioni notevoli e come a seconda del supporto utilizzato si possa rendere meno o più effettivo un catalizzatore.

Dall'analisi del secondo step delle prove di attività catalitica, si evince come la velocità spaziale gioca un ruolo molto importante nella riduzione degli NO_x tramite NH_3 -SCR data l'importanza del tempo di contatto.

7 BIBLIOGRAFIA

7.1 Riferimenti

- [1] G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 5 (1997), 2412, VCM-Wiley
- [2] G. Ertl, H. Knoziger, F. Schuth, J. Weitkam, Handbook of Heterogeneous Catalysis Volume 1, 2412-2424, Whilei-VCH.
- [3] Willi, R., B. Roduit, R. Koepfel, A. Wokaun, A. Baiker, "Selective Reduction of NO by NH₃ over Vanadia-Based Commercial Catalyst: Parametric Sensitivity and Kinetic Modeling", Chemical Engineering Science 51 (1996), 2897-2902
- [4] X. Tang, J. Li, L. Sun, J. Hao, "Origination of N₂O from NO reduction by NH₃ over β -MnO₂ and α -Mn₂O₃", Applied Catalysis B: Environmental 99 (2010), 156-162.
- [5] G. Qi, R. T. Yang, R. Chang, "MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures", Applied Catalysis B: Enviromental 51 (2004), 93-106.
- [6] M. V. Twigg, "Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions", Applied Catalysis B: Environmental 70 (2007), 2-15.
- [7] B. Pereda-Ayola U. , De La Torre, M.J. Illán-Gómezb, A. Bueno-López, J.R. González-Velasco, "Role of the different copper species on the activity of Cu/zeolite catalysts for SCR of NO_x with NH₃", Applied Catalysis B: Environmental 147 (2014), 420-428.
- [8] J.H. Kwak, D. Tran, S.D. Burton, J. Szanyi, J.H. Lee, C.H.F. Peden, "Effects of hydrothermal aging on NH₃-SCR reaction over Cu/zeolites", Journal of Catalysis 287 (2012), 203-209.
- [9] L. Wang, B. Huang, Y. Su, G. Zhou, Wang, H. Luo, D. Ye, "Manganese oxides supported on multi-walled carbon nanotubes for selective catalytic reduction of NO with NH₃: Catalytic activity and characterization", Chemical Engineering Journal 192 (2012), 232-241.
- [10] Z. Wu, B. Jiang, Y. Liu, "Effect of transition metals addition on the catalyst of manganese/titania for low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia", Applied Catalysis B: Environmental 79 (2008), 347-355.

- [11] D.A. Pefia, B.S. Uphade, P.G. Smirniotis, "TiO₂-supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃: I. Evaluation and characterization of first row transition metals", *Journal of Catalysis* 221 (2004), 421.
- [12] T. Yamashita, A. Vannice, "Temperature-programmed desorption of NO adsorbed on Mn₂O₃ and Mn₃O₄", *Applied Catalysis B: Environmental* 13 (1997), 141-155
- [13] M. Kang, E.D. Park, J.M. Kim, J. E. Yie, "Manganese oxide catalysts for NO_x reduction with NH₃ at low temperatures", *Applied Catalysis A: general* 327 (2007), 261-269.
- [14] F. Kapteljn, L. Singoredjo, A. Andreini, J.A. Mouh, "Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of Nitric Oxide with ammonia", *Applied Catalyst B: Environmental* 3 (1994), 173-169.
- [15] M.E. Becerra, N.P. Arias, O.H. Giraldo, F.E.L. Suarez, M.J.I. Gomez, A.B. Lopez, "Soot combustion manganese catalysts prepared by thermal decomposition of KMnO₄", *Applied Catalyst B: Environmental* 102 (2011), 260-266.
- [16] X. Hong, G. Zhang, Y. Zhu, H. Yang, 2002, "Sol-gel synthesis and characterization of mesoporous manganese oxide", *Material Research Bulletin*, Pergamon.
- [17] P. Yu, X. Zhang, Y. Chen, Y. Ma, "Solution-combustion synthesis of ε-MnO₂ for supercapacitors", *Materials Letters* 64 (2010), 61-64.
- [18] H. Pérez, P. Navarro, J.J. Delgado, M. Montes, "Mn-SBA15 catalysts prepared by impregnation: Influence of the manganese precursor", *Applied Catalyst A: General* (2011), 238-248.
- [19] G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 5, 1997, p. 241.
- [20] Nijmegen, Radboud University, «Information on the FESEM (Field-emission Scanning Electron Microscope)».
- [21] E.R. Stobbe, B.A. de Boer, J.W. Geus, "The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides", *Catalysis Today* 47 (1999), 161-167.

- [22] W.S. Kijlstra, D.S. Brands, H.I. Smit, E.K. Poels, A. Bliet, “Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over MnO_x/Al₂O₃”, *Journal of Catalysis* 171 (1997) 219-230.
- [23] L. Wang, B. Huang, Y. Su, G. Zhou, K. Wang, H. Luo, Ye D., “Manganese oxides supported on multi-walled carbon nanotubes for selective catalytic reduction of NO with NH₃: Catalytic activity and characterization”, *Chemical Engineering Journal* 192 (2012), 232-241
- [24] H.W. Nesbitt, D. Banerjee, “Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO₂ precipitation”, *American Mineralogist* 83 (1998), 305-315.
- [25] A.A. Audi, P.M.A. Sherwood, “Valence-band x-ray photoelectron spectroscopic studies of manganese and its oxides interpreted by cluster and band structure calculations”, *Surface and Interface Analysis* 33 (2002) 274-282.
- [26] M. Sun, B. Lan, L. Yu, F. Ye, W. Song, J. He, G. Diao, Y. Zheng, “Manganese oxides with different crystalline structures: Facile hydrothermal synthesis and catalytic activities”, *Materials Letters* 86 (2012), 18-20.
- [27] T. Yamashita, A. Vannic, “Temperature-programmed desorption of NO adsorbed on Mn₂O₃ and Mn₃O₄”, *Applied Catalysis B: Environmental* 13 (1997), 141-155
- [28] G. Busca, M. A. Larrubia, L. Arrighi, G. Ramis, “Catalytic abatement of NO_x: Chemical and mechanistic aspects”, *Catalysis Today* 107-108 (2005), 139-148.
- [29] J. Xie, D. Fang, F. He, J. Chen, Z. Fu, X. Chen, “Performance and mechanism about MnO_x species included in MnO_x/TiO₂ catalysts for SCR at low temperature”, *Catalysis communications* 28 (2012), 77-81.
- [30] P.G. Smirniotis, P.M. Sreekanth, D.A. Peña, R.G Jenkins, “Manganese Oxide Catalysts Supported on TiO₂, Al₂O₃, and SiO₂: A Comparison for Low-Temperature SCR of NO with NH₃”, *Industrial & Engineering Chemical Research* 45 (2006), 6436–6443.
- [31] Autoamica, <http://www.autoamica.net/normative-europee.htm>. [online].
- [32] SVRA IVECO, Iveco magazine “IVECO & YOU”, “<http://www.svra.it/tecnologia-iveco-hi-scr/>”, 2016. [online].

[33] J. Zhou, Q.-H. Xia, S.-C. Shen, S. Kawi, and K. Hidajat, "Catalytic oxidation of pyridine on the supported copper catalysts" *Journal of Catalysis*, 2004.

[34] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Fundamentals in the preparation of heterogeneous*, 2003.

8 RINGRAZIAMENTI

Arrivato a questo punto del mio percorso di studio, tanto atteso e tanto sofferto, vorrei ringraziare il professore Fabio Deorsola per tutto l'appoggio, la collaborazione e la disponibilità che mi ha dato per concludere questo elaborato.

Mia madre che da lontano ha sempre saputo spronarmi e mettermi in riga per poter andare avanti in tutti questi anni fuori da casa, perchè lei è una delle mie più grandi motivazioni.

Mia sorella, quella “fea” che è stata sempre la mia fonte d'ispirazione per tutto ciò che ho fatto e che mi dispiace tanto non possa essere presente fisicamente insieme alla mamma in questo momento di gioia e felicità.

Come non ringraziare anche a tutti quei personaggi che ho conosciuto in questi anni di Politecnico come Marzia, Antonio, Luigi, Raffa, Marco, Susanna, Martina, Oliva, con i quali ho condiviso tante belle esperienze.

A i miei cari amici Juanes, Fabio, Johann, Robert, Rosa; che sono stati sempre presenti nei momenti difficili e nei momenti belli dello studio.

Ringrazio enormemente una persona molto speciale per me e per tutta la mia famiglia, che mi ha aiutato sin dal primo momento che l'ho conosciuta e che sa bene quanti sacrifici ci sono stati dietro questo percorso, Don Martino.

Non posso non ringraziare anche tutta la mia famiglia: nana, Luis, David, yeya, Paula, Paz, Tere, Martha, Marce, Claudia, titi; che in un modo o nell'altro hanno sempre steso una mano per me, mia mamma e mia sorella.

A mia nonna, che dal cielo mi guarda e mi protegge.

Luciano e Renata, grazie della vostra fiducia, dei vostri saggi consigli e grazie infinite per il modo in cui mi avete accolto.

Visto che le cose migliori arrivano sempre per ultime, voglio ringraziare la persona che mi ha trascinato in diversi momenti, che sa come spingermi a dare il meglio di me. La persona grazie alla quale oggi sono qui, il mio “piccolo trattore”, la mia futura moglie e madre dei miei figli, la

donna che in questa fase finale mi è stata sempre vicina supportandomi e sopportandomi; a te Roberta Cerrina, questo è grazie a te.