

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

***Effetto della tecnica di preparazione sulle oscillazioni
isoterme della decomposizione dell'ossido nitroso su
catalizzatori Cu-ZSM-5.***



Relatori

Prof. Samir Bensaid

Prof. Raffaele Pirone

Prof. Marco Piumetti

Prof. Marco Armandi

Candidato

Lorenzo Re

Marzo 2019

Sommario

1	INTRODUZIONE.....	1
1.1	IL PROBLEMA AMBIENTALE.....	1
1.2	METODI ABBATTIMENTO NO _x	5
1.2.1	Stazionari.....	5
1.2.2	Non stazionari.....	10
1.2.3	Decomposizione.....	12
1.3	PROGETTO DI TESI MAGISTRALE.....	14
2	CU-ZSM-5: STATO DELL'ARTE.....	17
2.1	DIFFERENTI METODI DI SINTESI DI CU-ZSM-5.....	17
2.2	L'INFLUENZA DEL PH DURANTE LA SINTESI WIE.....	18
2.3	TIPDI COMPOSTI RAMEICI SUPERFICIALI.....	21
2.4	ATTIVITÀ CATALITICA CU-ZSM-5.....	23
2.4.1	Il comportamento oscillatorio.....	23
2.4.2	Influenza di NO e O ₂	26
2.5	MECCANISMI DI REAZIONE.....	27
3	ATTIVITÀ SPERIMENTALE.....	29
3.1	APPARATO TEST CATALITICI.....	29
3.2	SINTESI CAMPIONI.....	30
3.2.1	Scambio ionico.....	30
3.2.2	Sublimazione.....	30
3.2.3	Impregnazione.....	32
3.2.4	Calcinazione.....	32
3.3	CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA.....	33
3.3.1	Fisisorbimento con N ₂ a -196 °C.....	33
3.3.2	EDX.....	39
3.3.3	H ₂ -TPR.....	42
3.4	TEST CATALITICI.....	57
3.4.1	Cu-ZSM-5 scambio ionico.....	57
3.4.2	Cu-ZSM-5 sublimazione.....	63
3.4.3	Cu-ZSM-5 impregnazione.....	67
3.4.4	Panoramica test catalitici.....	74
4	CONCLUSIONI.....	76
4.1	MECCANISMI DI REAZIONE PROPOSTI.....	79
5	BIBLIOGRAFIA.....	84

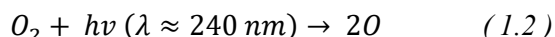
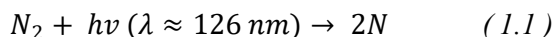
1 Introduzione.

1.1 *Il problema ambientale.*

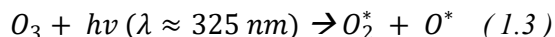
Siamo immersi in un ambiente che sta cambiando rapidamente e radicalmente, come non aveva mai fatto da decine di migliaia di anni. Gli anni dell'era industriale hanno portato con sé un aumento esponenziale della popolazione, grazie alla miglitoria delle condizioni di vita e di apporto di cibo (dal 1800 la popolazione mondiale è cresciuta sette volte, sorpassando i 7,6 miliardi (WWF (2018)), e sono stati il motore dello sviluppo economico-sociale mondiale e di un netto declino ambientale. Le conseguenze di questo cambiamento iniziano ad essere tangibili come fenomeni di siccità e desertificazione, alluvioni e inondazioni, perdita di biodiversità e disastri naturali, inquinamento e surriscaldamento (si comincia anche a ragionare in termini di perdita economica (WWF (2018)), a carico di oceani, atmosfera e terraferma. Le emissioni odierne di gas serra (GHGs) sono le più alte in assoluto ed hanno portato ad essere il periodo tra il 1983 e il 2012 il più caldo degli ultimi 1400 anni nell'emisfero settentrionale; questo ha portato a un riscaldamento progressivo anche degli oceani, che hanno immagazzinato circa il 90% dell'energia accumulata tra il 1971 e il 2010 (IPCC (2015)). Il panorama marino è stato alterato profondamente, come dimostra l'aumento di salinità delle regioni più calde e l'acidificazione progressiva causata dall'assorbimento della CO₂ presente nell'atmosfera, che si attesta maggiore del 26% dall'inizio dell'era industriale (decremento pH di 0,1) (IPCC (2015)). I ghiacciai continuano a ritirarsi in tutto il mondo e le nevicate primaverili dell'emisero settentrionale continuano a diminuire: l'estensione media annuale del ghiaccio del mare Artico è scesa dal 1979 al 2012 con una velocità di 3,5-4,1% per decade e il livello globale dei mari è salito di 0,19 m dal 1901 al 2010, detenendo il primato di velocità di salita rispetto ai precedenti due millenni (IPCC (2015)), (WWF (2018)). In tutto ciò, crescente attenzione è stata data agli ossidi d'azoto, scoperti d'essere sempre più componenti cardine di questi cambiamenti.

Gli ossidi di azoto sono una famiglia di composti indicati globalmente con la dicitura NO_x, primariamente sotto osservazione dagli anni '50, quando il loro ruolo come intermediari primari nel meccanismo della formazione di smog fotochimico fu scoperto (Skalska et al. 2010): sotto questa denominazione si indicano generalmente N₂O, NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, NO₃ e N₂O₅. Si dividono principalmente in primari (se emessi direttamente) e secondari (se prodotti tramite reazioni chimiche) e si chiamano 'fresh' quelli che raggiungono l'atmosfera. Sono considerati i primi inquinanti atmosferici, in quanto responsabili di diversi effetti sull'ambiente. La loro interazione con l'atmosfera risulta complessa, in quanto differente a seconda dello strato atmosferico considerato: essa è funzione delle specie chimiche presenti e della loro concentrazione, così come dalla quantità e spettro di radiazione solare che assorbono. Quindi risulta fondamentale per la comprensione di queste interazioni la conoscenza dei meccanismi chimici basilari e le tipologie di specie che caratterizzano i vari strati atmosferici: perciò la chimica atmosferica è oggetto ancora tutt'oggi di studi (Skalska et al. 2010). Le loro caratteristiche fisiche e i problemi ambientali ad essi collegati sono riassunte in Tabella 1.1, mentre in Figura 1.1 sono rappresentati gli strati atmosferici.

All'interno di termosfera e mesosfera le concentrazioni di gas sono minori e ne risulta una chimica meno complessa; nel primo strato impatta l'intero spettro della luce solare e con le sue frequenze più energetiche dissocia le molecole di ossigeno e azoto (Skalska et al. 2010):



Nel secondo, basse concentrazioni di ozono assorbono la radiazione solare, formando due specie eccitate altamente reattive:



La stratosfera è caratterizzata da alte concentrazioni di ozono, che si forma tramite reazione di ossigeno monoatomico (generato da fotolisi) e ossigeno molecolare, grandi quantità di N_2O e da basse concentrazioni di NO e NO_2 , derivanti soprattutto dal traffico aereo in questa fascia e prodotti da reazioni da altre specie (Skalska et al. 2010).

L' N_2O è invece stabile nella troposfera e dunque riesce a raggiungere la stratosfera in grandi quantità, dove partecipa a reazioni chimiche e fotochimiche (Skalska et al. 2010):



Queste reazioni e l'inquinamento da traffico aereo rendono disponibile il radicale NO in questo strato (tutte le specie chimiche qui citate sono radicali, si omette l'asterisco per semplicità), che contribuisce all'aumento del consumo dell'ozono (Skalska et al. 2010):



Reazione totale di consumo di ozono:



Figura 1.1: Tipologie di strati atmosferici.

Può inoltre formare altri composti a partire dalla (1.8):



La troposfera è lo strato più importante nell'ottica di inquinamento perché è dove tutti gli inquinanti vengono emessi: i maggiori effetti sono lo smog fotochimico, la formazione di ozono troposferico e le piogge acide. Lo smog fotochimico è il fenomeno atmosferico caratterizzato da molteplici reazioni catalizzate dalla luce solare, che coinvolgono gli ossidi d'azoto e i VOC (volatile organic compound); queste portano a formazione di ozono O₃, perossiacetilnitrati (PAN) e perossibenzoil nitrati (PBN). Questi composti, oltre a generare smog visibile di colore giallo-marroncino (visibile in giornate con forte insolazione e stabilità meteorologica, soprattutto nei grandi centri urbani), sono tossici e fortemente ossidanti. La principale reazione fotochimica precursore della formazione di ozono troposferico, composto tossico, è la seguente (Skalska et al. 2010):



L'ossigeno atomico, reagendo con l'ossigeno molecolare, porta alla formazione di ozono. L'NO non è un precursore di questo effetto in quanto non assorbe radiazioni al di sopra dei 230 nm di lunghezza d'onda (Skalska et al. 2010).

Assieme agli ossidi di zolfo, gli NO_x che raggiungono l'atmosfera possono reagire con l'acqua, formando i corrispettivi acido solforico H₂SO₄ e nitrico HNO₃, dando origine al fenomeno delle piogge acide. Una volta precipitati in forma acquosa contribuiscono a fenomeni come la deforestazione, acidificazione di acqua e suolo, corrosione di edifici e monumenti, danni alle coltivazioni. Le reazioni coinvolte sono la (1.11) e (1.12) e la seguente (Skalska et al. 2010):



Gli NO_x inoltre contribuiscono al surriscaldamento del pianeta e a danni alla salute. Il primo è collegato alla presenza del gas serra N₂O e consiste nel suo assorbimento della luce infrarossa (14000-40000 cm⁻¹) con intensità di circa 300 volte maggiore rispetto alla CO₂. Esso ha una permanenza in atmosfera che varia dai 100 ai 150 anni e per questo riesce a raggiungere gli strati superiori dell'atmosfera, generando interazioni descritte precedentemente (diversamente da NO e NO₂ che hanno un tempo di vita di circa 4 giorni, la cui presenza genera problemi nei pressi della sorgente di emissione). Gli ossidi di azoto inoltre, entrando nel corpo tramite l'inalazione, l'ingestione e il contatto con la pelle primariamente e tramite il cibo e l'acqua in modo secondario (assorbimento nel terreno), possono portare sia effetti acuti che cronici: infatti, l'NO può causare irritazione di occhi e gola, mentre l'NO₂ può causare danni acuti ai polmoni, con polmoniti ed edema polmonare fulminante anche in piccole dosi; alti livelli di NO₂ sono stati collegati a malattie polmonari, malattie cardiovascolari e mortalità (Skalska et al. (2010), EEA (2018)).

Di seguito è fornita una tabella riassuntiva di alcune caratteristiche fisico-chimiche di questi composti e le problematiche connesse.

Tabella 1.1: Caratteristiche NO_x (Slaska et al. (2010)).

	N ₂ O	NO	NO ₂	N ₂ O ₃	N ₂ O ₄	N ₂ O ₅
Colore	Incolore	Incolore	Nero	Rosso-marrone	Trasparente	Bianco
Solubilità in acqua (g/dm ³)	0,111	0,032	500	213	213	500
Stato	Gas	Gas	Liquido	Gas	Liquido	Solido
Densità (g/dm ³)	1,8	1,3402 (293 K)	1447 (275 K)	3,4	1492,7 (273 K)	2050 (288K)
IR picco di assorbimento (cm ⁻¹)	1276,5 2200-2300	1876 1908	-	749,7 1322,5 1600-1596 1617,75 1632-1629 2891 2917	808 1262 1379,6 1712 1748	722 743 824 1050 1247 1400 1413 2375
Problema ambientale	Riscaldamento globale, riduzione strato di ozono stratosferico	Smog fotochimico, irritante	Smog fotochimico, tossico			Accumulatore di NO _x , precursore piogge acide

La principale fonte di NO_x è la combustione di combustibili fossili presente nelle centrali di produzione di energia, inceneritori, processi industriali (es. acciaierie) e nei motori degli autoveicoli, tramite l'ossidazione ad alta temperatura dell'azoto atmosferico presente nell'aria utilizzata come comburente. Ma anche altre sorgenti non devono essere trascurate, come l'industria chimica, con gli impianti per la produzione di acido adipico (per la produzione di Nylon 6.6) e acido nitrico (prodotto o utilizzato nell'industria manifatturiera); le sorgenti naturali, quali l'ossidazione dell'ammoniaca NH₃, i fulmini e le attività vulcaniche; l'agricoltura, principalmente tramite una non corretta fertilizzazione di campi coltivati.

Sorgenti ossidi d'azoto

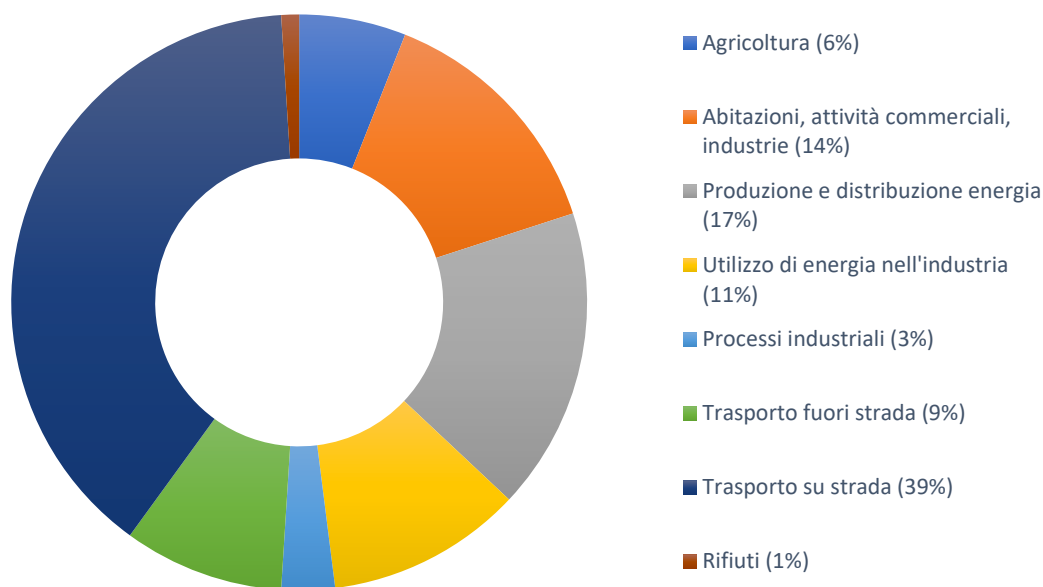


Figura 1.2: Ripartizione percentuale fonti antropiche emissive europee NO_x (EEA (2018)).

1.2 Metodi abbattimento NO_x.

Proprio in virtù di questa eterogeneità emissiva, i modi per poter ridurre le emissioni di NO_x sono molteplici: generalmente variano a seconda del campo di applicazione, ma ci sono esempi che trovano applicazione in modo trasversale. Di seguito sono riportate le tecnologie aggiornate per impianti stazionari e non stazionari; un capitolo più approfondito a parte è dedicato alla decomposizione catalitica dell'ossido nitroso N₂O, essendo l'oggetto di studio sperimentale di questa tesi.

1.2.1 Stazionari.

1.2.1.1 Impianti di produzione energetica.

Per le applicazioni in campo di impianti di produzione di energia le principali tecnologie si possono dividere a seconda della fase in cui intervengono rispetto alla combustione: metodi pre-combustione, metodi che mirano alla modifica delle condizioni fisico-chimiche di combustione e metodi post-combustione. I principali fattori che influenzano la formazione di ossidi di azoto in camera di combustione sono (Skalska et al. 2010):

- Temperatura
- Tipo di combustibile

- Rapporto aria/combustibile
- Gradi di miscelazione aria-combustibile
- Distribuzione (combustibile, comburente, prodotti di combustione)

I metodi che si focalizzano sulla fase precedente alla combustione riguardano tutte quelle scelte che portano a modificare il combustibile o il comburente utilizzato. A seconda di questo il contenuto di azoto legato varia fortemente, portando a formazioni variabili di NO_x : metanolo, etanolo, gas naturale, propano, butano, olio combustibile a basso tenore di azoto, olio combustibile e carbone sono esempi a contenuto di azoto crescente. Riguardo al comburente, invece, si può iniettare in camera di combustione solo l'ossigeno, al posto dell'aria, e quindi depurato della sua parte di azoto, così da eliminare completamente la formazione di ossidi di azoto prompt e termici. Entrambe questi metodi hanno il grosso sconveniente del costo, perciò vengono adottati singolarmente solo in casi particolari.

Le metodiche che intervengono sulle condizioni di combustione permettono un abbattimento variabile dal 30% al 70% e volgono la loro attenzione sulla temperatura (spesso distribuendo la combustione stessa in più stadi, per diminuire sensibilmente gli NO_x : è risaputo infatti che una minore temperatura è connessa a una loro minore formazione), sul tempo di residenza in camera di combustione o generano una deficienza di ossigeno disponibile rispetto allo stechiometrico. Sono di questo tipo il LEA (low excess air), che riduce il quantitativo di aria al 2% v/v ed è applicato solo in caso di gas o olio combustibile; l'OFA (over fire air), che inietta il 10-15% dell'aria sopra la zona di combustione, generando una zona ricca di combustibile e una povera; e gli LNBs (low NO_x burners), che ripartiscono la combustione in più stadi (staged combustion), riducendo sostanzialmente la temperatura di fiamma e quindi la formazione degli ossidi d'azoto termici: essi dividono il processo di incenerimento in combustione primaria, zona di fuel reburning e zona finale di combustione e permettono una riduzione netta del 30-50% allo scarico, rendendola una pratica molto adottata (Skalska et al. 2010).

Un altro tipo di suddivisione di questo genere è l'utilizzo dei cosiddetti BOOS (burners out of service), che permettono un abbattimento del 30%: qui l'iniezione di combustibile è fornita solo ad alcuni bruciatori, così da dividere la combustione e diminuire la temperatura; i BOOS sono dunque quei bruciatori dove non avviene l'iniezione di combustibile, rendendoli di fatto solo a flusso d'aria. Tutti questi metodi hanno l'inconveniente di aumentare il quantitativo di carbone nelle ceneri e il quantitativo di CO allo scarico, a causa della formazione di zone in deficienza di ossigeno (combustione parziale). Un altro metodo molto utilizzato è quello di iniettare diluenti in camera di combustione, nei pressi della fiamma, come acqua, vapore e gas di scarico; l'obiettivo è diminuire la temperatura di fiamma e diluire l'ossigeno presente, così da prevenire parte degli NO_x termici. Nel caso di gas di scarico si parla di FGR (flue gas recirculation) che permette di abbattere circa il 30% di NO_x con il 20% di ricircolazione nel caso del carbone, ma fino al 65-80% nel caso di gas o oli combustibili; la ricircolazione è comunque limitata a quantitativi minori del 30% del gas di scarico, in quanto può destabilizzare la fiamma del bruciatore (Skalska et al. 2010). Il FR (fuel reburning) è una tecnica che permette la riduzione diretta con idrocarburi degli NO_x , formati precedentemente nella combustione, nella zona cosiddetta di combustione secondaria; questo è spesso associato all'OFA così da consumare completamente gli idrocarburi, evitando la loro perdita con i gas di scarico, ed ha dimostrato un abbattimento del 50% negli impianti a carbone (Skalska et al. 2010).

I metodi di post-combustione mirano invece alla depurazione dei gas di scarico tramite tecniche di separazione o eliminazione degli NO_x tramite la loro conversione a composti non dannosi. La più popolare tecnica di questo tipo è chiamata SCR (selective catalytic reduction) che permette un abbattimento fino all'85% ma presenta gli inconvenienti tipici dell'uso di un catalizzatore (avvelenamento, disattivazione, tempo di vita, erosione da ceneri, ecc...); allo scopo si utilizza una molecola riducente (NH_3 , HC, ecc...) e la reazione che si vuole promuovere a basse temperature è la seguente:

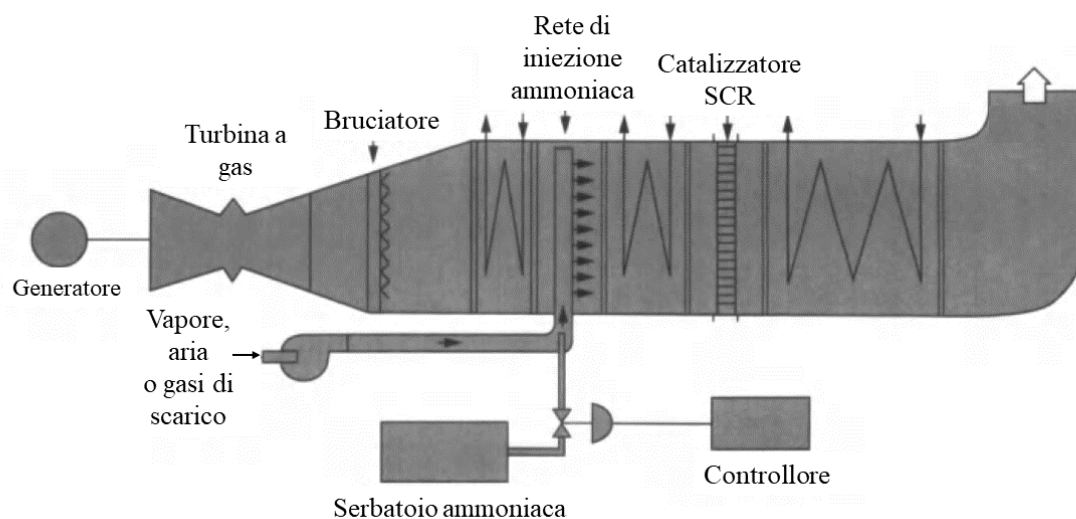
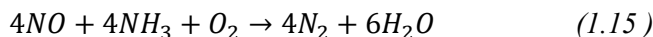


Figura 1.3: Tipica configurazione SCR per applicazioni di cogenerazione (adattato da: Heck, Farrauto, Gulati, (2009)).

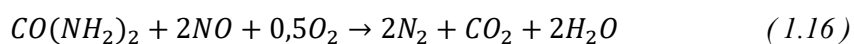
A questo scopo si utilizzano diversi catalizzatori, che permettono la conversione nel range di temperatura 300-800 K:

- Metalli nobili supportati su Al_2O_3 (es. Pt/ Al_2O_3)
- Catalizzatori a base di ossidi metallici (es. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$)
- Zeoliti sintetizzate con scambio ionico (es. Cu-ZSM-5, Fe-ZSM-5)

La reazione è funzione di diversi parametri, come il grado di miscelazione dell' NH_3 , rapporto NH_3/NO_x , posizionamento del catalizzatore, tipo di catalizzatore, ecc... ed è fondamentale monitorare il rilascio di NH_3 nell'ambiente, composto irritante e tossico la cui emissione è strettamente regolamentata, soprattutto tramite il controllo del grado di miscelazione e il rapporto NH_3/NO_x . Inoltre è fortemente influenzata dalla presenza di NO_2 , che usualmente occupa una piccola percentuale dell'emissione per gli impianti stazionari (circa il 5%). Proprio sulla base dell'ultima osservazione è fondato il meccanismo del fast SCR, che promuove l'ossidazione del 50% dell' NO a NO_2 tramite l'uso di diversi catalizzatori (a base Pt, ossidi non supportati come MnO_x e CuO_x , catalizzatori commerciali come $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ con promotori come

WO₃ e/o MoO₃) o tramite l'iniezione diretta di ozono nei gas di scarico. A causa di problemi di miscelazione e stoccaggio dell'ammoniaca, si è iniziato ad utilizzare idrocarburi per la riduzione degli ossidi di azoto: ne sono stati testati diversi, come metano, propano, etano ed etilene; in uno studio del 2006, Niu et al. hanno effettuato una HC-SCR con metano, etano ed etene, ottenendo la migliore performance con l'ultimo composto, arrivando ad una conversione del 95% a 573 K con l'iniezione di 500 ppm di C₂H₂ su Co-HZSM-5 (Skalska et al. 2010).

Un altro metodo di abbattimento è l'SNCR (selective noncatalytic reduction) che non richiede l'utilizzo di un catalizzatore e quindi semplifica ed abbate i costi operativi dell'impianto; tuttavia richiede temperature molto maggiori (1150-1423 K) ed ha delle efficienze limitate, che variano dal 30% al 75%, e per questo viene accoppiato a tecniche di modifica della combustione o altre tecniche post-combustione; inoltre può generare N₂O e CO, principalmente dovuti all'utilizzo di urea. I riducenti utilizzati sono ammoniaca, soluzione acquosa di urea e acido cianurico e la reazione che si vuole far avvenire è la seguente:



Un'altra metodica è l'NTP (non-thermal plasma), dove l'utilizzo di plasma è utilizzato per promuovere le reazioni di riduzione a N₂ o ossidazione dell'NO a NO₂, catturandolo poi con trappole ad assorbimento (con acqua, perossido di idrogeno e fluidi alcalini). Questa tecnica non ha attirato molte attenzioni in quanto non promuove la riduzione in presenza di ossigeno, catalizza l'ossidazione in modo analogo ai catalizzatori a base platino e non permette di raggiungere alte efficienze di abbattimento (Skalska et al. 2010).

Una promettente tecnologia è invece il trattamento dei gas di scarico con fascio di elettroni (electron beam treatment), sviluppata nei primi anni '80 in Giappone, che permette un abbattimento multicomponente di NO_x e SO₂. Consiste nell'irradiazione dei gas di scarico con un fascio di elettroni eccitati (300-800 keV) che generano radicali che vanno a interagire con i gas inquinanti, formando i corrispettivi acidi nitrico HNO₃ e solforico H₂SO₄. Tramite la reazione con ammoniaca, poi, formano solfato d'ammonio (NH₄)₂SO₄ e solfato-nitrato d'ammonio (NH₄)₂SO₄-2NH₄NO₃, che vengono infine filtrati e possono essere utilizzati come fertilizzanti in agricoltura (Skalska et al. 2010).

Una tecnica relativamente nuova è la biofiltrazione che utilizza i microrganismi denitrificanti presenti naturalmente nel terreno per purificare correnti gassose (NO_x, VOC, composti odorosi); si sono ottenuti degli ottimi risultati in laboratorio, con efficienze di abbattimento che arrivano a percentuali superiori al 95%. Si è osservato però che il processo è inibito in presenza di ossigeno, che maggiori concentrazioni di NO_x portano a conversioni superiori e che l'aggiunta di glucosio può portare ad un notevole incremento di efficienza. Anche se è una tecnica a basso costo, la biofiltrazione ha l'inconveniente di una distribuzione non omogenea di fase attiva e componenti, così come problematico è il controllo della formazione di biomassa in eccesso (Skalska et al. 2010). Ci sono poi tutti quei metodi pensati per l'abbattimento del solo NO₂ tramite l'assorbimento con reazione chimica in uno scrubber, con l'utilizzo di soluzioni alcaline o solfuri; dato che solo una bassa percentuale dei gas di scarico è formata dall'NO₂, devono essere accoppiati sistemi che ossidino la corrente gassosa: l'NTP, iniezione di ozono, PCO (photocatalytic oxidation), ecc ... Il PCO è una ossidazione degli ossidi di azoto tramite l'utilizzo di catalizzatori fotoattivati, semiconduttori come SrTiO₃, TiO₂, ZnO, ZnS e CdS. L'inconveniente maggiore di questi sistemi è

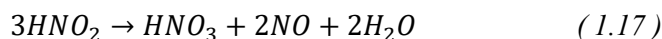
il limitato spettro di assorbimento che possiedono; infatti molti sforzi si sono fatti per renderlo più ampio, con l'utilizzo di vernici e co-catalizzatori.

Tutti questi metodi sono oggi utilizzati soprattutto in combinazione, in quanto permettono di soddisfare i sempre più stringenti limiti di emissione EU, senza avere costi complessivi maggiori rispetto ai corrispettivi metodi singoli e permettendo un abbattimento multicomponente.

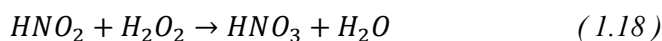
1.2.1.2 Industria chimica.

Le emissioni proprie dell'industria chimica derivano principalmente da tutti quei processi industriali dove è prodotto o utilizzato l'acido nitrico, per reazioni di ossidazione o nitrificazione dei composti organici, e dalla produzione di acido adipico. A differenza del caso precedente, la composizione dei gas reflui dell'industria chimica può variare grandemente a seconda del processo preso in considerazione: maggiore è la concentrazione di acido nitrico utilizzato, maggiore è l'aliquota destinata agli NO_2 e generalmente si hanno volumi di gas reflui ridotti altamente concentrati. Le metodologie di abbattimento consistono principalmente in unità di assorbimento con reazione chimica con soluzioni alcaline e riduzioni tramite iniezioni di riducenti (idrogeno, metano, ammoniaca).

Uno dei principali svantaggi delle tecniche di assorbimento consta nell'impossibilità di abbattere completamente tutti gli ossidi d'azoto a causa della seguente reazione:



Che porta l'acido nitroso a formare nuovamente ossido nitrico NO. Vengono utilizzati perciò degli ossidanti in soluzione, come permanganato di potassio, clorito di sodio, ipoclorito di sodio, perossido di idrogeno, biossido di cloro e ozono, per aumentare lo stato di ossidazione dell'azoto in soluzione. Si riporta la reazione che coinvolge il perossido di idrogeno:



Che permette di ottenere più acido nitrico senza formare altri sottoprodotti. Anche l'ossidazione omogenea di NO a NO_2 , seguita da trattamenti a valle (SCR, scrubbing, ecc...) e l'ossidazione ulteriore a N_2O_5 con l'utilizzo di ozono sono state oggetto di studio.

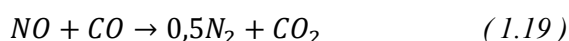
1.2.2 Non stazionari.

Si riporta l'evoluzione dei limiti di emissione EU per gli autoveicoli nel tempo:

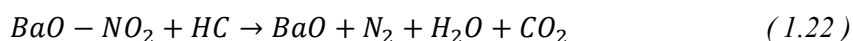
Tabella 1.2: limiti di emissione inquinanti autoveicoli diesel

	PM (g/km)	CO (g/km)	NO _x (g/km)	HC+NO _x (g/km)	Anno
EURO 1	0,14	2,72	-	0,97	1992
EURO 2	0,08	1	-	0,7	1996
EURO 3	0,05	0,64	0,5	0,56	2000
EURO 4	0,025	0,5	0,25	0,3	2005
EURO 5	0,005	0,5	0,18	0,23	2009
EURO 6	0,005	0,5	0,08	0,17	2014

Lo stato dell'arte dell'abbattimento di inquinanti degli impianti non stazionari è rappresentato dal cosiddetto TWC (three way catalyst), che combina un'azione riducente (efficace per l'abbattimento di NO_x) ad una ossidante (per i prodotti della combustione incompleta, CO e H_xC_y). Questa tecnologia però risulta inefficace con i motori diesel e benzina a combustione magra (lean-burn gasoline engines), che hanno guadagnato interesse in virtù della diminuzione di inquinanti emessa (CO, CO₂, HC) e dei consumi che comportano (30% di utilizzo di carburante in meno rispetto alla combustione in condizioni stechiometriche). Questi conducono la combustione in eccesso di ossigeno e a causa di ciò la principale reazione del TWC viene impedita dall'atmosfera ossidante:



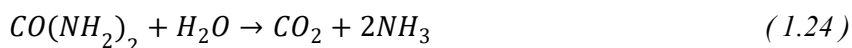
Per questi motivi dagli anni '90 è stata condotta un'intensa attività di ricerca volta a trovare catalizzatori per cui si potesse utilizzare il TWC anche in queste condizioni, senza grossi successi. Le tecniche trovate per abbattere le emissioni di NO_x sono sostanzialmente due, l'SNR (selective NO_x recirculation) e l'NSR (NO_x storage reduction). La prima consiste nel ricircolare i gas di scarico ricchi di NO_x in camera di combustione, così che possano essere decomposti termicamente. La seconda consiste in uno step di adsorbimento ossidativo (atmosfera fuel-lean), dove gli NO vengono ossidati a NO₂ su catalizzatori di metalli nobili, alcalini e alcalino-terrosi supportati, e si combinano come nitrati con composti dediti al loro immagazzinamento (storage compounds). Il secondo step consiste invece nella riduzione (atmosfera fuel-rich o stechiometrica) dei nitrati ad opera da composti riducenti come idrocarburi, idrogeno e monossido di carbonio. Si riporta a titolo di esempio il caso con ossido di bario:



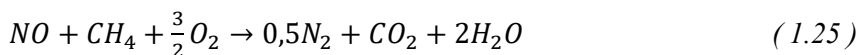
La trappola viene però progressivamente avvelenata dagli SO_x , che formano solfati con i metalli alcalini più stabili dei nitrati:



Per questo motivo si è arrivati ad adottare complesse strategie di gestione del motore, ad utilizzare catalizzatori con rodio supportati con allumina o aggiungere TiO_2 e LiO_2 al supporto alluminico. Tuttavia il problema di avvelenamento da ossidi di zolfo non è ancora del tutto superato. In aggiunta a questi due metodi si è pensato di operare l'SCR anche sugli autoveicoli, con l'utilizzo di ammoniaca, urea o idrocarburi. Nel caso con l'ammoniaca, primariamente si sono utilizzati monoliti di TiO_2 nella sua forma cristallina di anatasio, supportati su V_2O_5 o WO_3 , portando con sé l'inconveniente della tossicità del vanadio e della formazione di ossido nitroso N_2O ad alte temperature (> 673 K); un altro tipo di catalizzatore apprezzato per la sua alta attività e durabilità è la zeolite scambia con ferro Fe-ZSM-5, che presenta però i problemi tipici delle zeoliti, quali bassa stabilità idrotermica e avvelenamento da ossidi di zolfo. Tuttavia l'ammoniaca comporta tutta una serie di problemi, già visti nella sezione 1.2.1.1, che in questo caso comportano anche lo stoccaggio e i problemi di corrosione. Utilizzando l'urea, composto non tossico, la reazione che si promuove è la seguente:



Questo sistema è utilizzato soprattutto con i mezzi pesanti, conosciuto come BluTec Technology, e comporta un complesso sistema di gestione per evitare fuoriuscite di ammoniaca. Per i motori a benzina si utilizza invece l'HC-SCR e si sono studiati sistemi con diversi idrocarburi, come metano, etano e propano; nel caso del metano si ha la seguente reazione:



Vari catalizzatori sono stati proposti per queste reazioni, ma generalmente le zeoliti (come Cu-ZSM-5 o Co-ZSM-5) sono preferite rispetto ai catalizzatori a base di ossidi. Infine, diversi studi sono stati rivolti ad abbattimenti con plasma, già presentati sommariamente nella sezione 1.2.1.1: il loro principale inconveniente su autoveicoli rimane l'ingente consumo energetico.

1.2.2.1 Dieselgate.

I limiti di gas inquinanti emessi continuano a scendere, dettati da sempre più stringenti politiche ambientali, al passo con la crescente conoscenza e coscienza dei danni economico-ambientali che queste sostanze comportano. Questo, assieme a molti altri fattori (come direzione di investimenti di azienda, pressione da parte di investitori e consumatori, tecnologie disponibili, competizione tra case automobilistiche, management) (Li et al. (2018)), ha portato infine alla manipolazione delle emissioni di motori diesel (ed alcuni motori a benzina Audi) e a politiche fraudolente da parte di una grossa fetta delle maggiori case automobilistiche, il soprannominato 'dieselgate'. La vicenda è iniziata nel 2006 circa, quando la casa automobilistica Volkswagen prendeva le

decisioni riguardo alla tecnologia da adottare per abbattere gli NO_x sui veicoli a motore diesel, essendo il TWC (stato dell'arte delle auto fuel-rich a benzina) inefficiente per queste vetture, a causa dell'ambiente ossidante: le due opzioni possibili erano sviluppare un sistema proprio o acquistare la tecnologia BlueTec della Mercedes. Nel 2009 ci fu il passaggio dalla tecnologia TDI alla tecnologia common rail, che permetteva sostanzialmente una maggiore atomizzazione del carburante, riducendo così le emissioni; assieme a un filtro antiparticolato per diesel e un sistema di trattamento esausti con urea: questo rappresentava il sistema di abbattimento proposto dalla casa automobilistica, che si spinse a descrivere il loro motore come pulito rispetto ai limiti di emissioni della California, mantenendo delle buone performance. Nel 2015 l'EPA (United States Environmental Protection Agency) ha dichiarato che la suddetta casa automobilistica aveva installato un software nella centralina delle autovetture, che permetteva durante i test da banco il passaggio a una modalità meno performante e meno inquinante, mentre durante l'uso reale del veicolo si emetteva 40 volte tanto NO_x rispetto ai limiti vigenti. La vicenda si è poi sviluppata portando alle dimissioni dell'amministratore delegato di Volkswagen, all'arresto del dirigente di Volkswagen Oliver Schmidt, al ritiro di 500.000 vetture e al blocco dell'omologazione dei veicoli incriminati. Da allora un'investigazione è partita per tutte le case automobilistiche, portando alla luce una falsificazione delle emissioni sostanzialmente trasversale: in particolare per Audi è stato individuato un software equivalente a quello della Volkswagen e diverse inefficienze nel sistema di abbattimento di NO_x (serbatoi AdBlue sottodimensionati e sottoutilizzati), che ha portato all'arresto del suo amministratore delegato Rupert Stadler nel giugno 2018.

1.2.3 Decomposizione.

1.2.3.1 N_2O

Ci concentriamo qui sulla decomposizione dell'ossido nitroso N_2O , come ulteriore metodo di abbattimento che non richiede l'utilizzo di sostanze ausiliarie, come nel caso delle tecnologie più utilizzate SCR e SNCR. Questo lo rende molto interessante dal punto di vista operativo, potendo essere implementato senza ulteriori sistemi complementari, e lo rende un meccanismo di abbattimento ideale che porta alla scissione della molecola nei suoi componenti benigni N_2 e O_2 :



Per questi motivi, a partire dal secolo scorso, molti sforzi sono stati fatti per trovare un catalizzatore eterogeneo (anche se esiste qualche esempio omogeneo, primi fra tutti gli alogeni) sufficientemente attivo, accessibile, stabile termicamente e chimicamente. I principali catalizzatori studiati sono (Kapteijn *et al.* (1996)):

- Metalli supportati e non;
- Ossidi puri;
- Ossidi misti (dopati, miscele solide, perovskiti, ecc...);
- Zeoliti (ZSM-5, Beta, Ferrierite, MOR, ecc...);
- Idrotalciti;

Di seguito sono fornite le caratteristiche di questi catalizzatori e i principali risultati a cui si è arrivati tramite le ricerche condotte.

I catalizzatori metallici comprendono Pt, Pd, Ag, Au e Ge, tra cui il più studiato è stato il platino. La loro attività di decomposizione comincia generalmente a temperature vicine a 650 K, viene inibita sia dall'ossigeno che dall'azoto (anche se con minore intensità), fino ad una pressione parziale oltre cui il sistema ne è indipendente; la loro velocità di reazione è proporzionale alla pressione parziale di N_2O : in particolare, studi sull'Au hanno mostrato una proporzionalità del primo ordine. Per gli ossidi puri, in cui si è osservato come lo stato di ossidazione del metallo nell'ossido sia fondamentale, i composti più attivi per unità di superficie si sono dimostrati essere gli ossidi dei metalli di transizione dell'VIII gruppo (Rh, Ir, Co, Fe, Ni), CuO, qualche ossido di terre rare (La), CaO, SrO, V_2O_3 e HfO_2 ; di attività moderata, invece, sono gli elementi di gruppo II, III, IV (Mg, Zn, Cd, Mn, Ce, Th, Sn, Cr). La velocità di reazione è proporzionale alla pressione parziale di N_2O o leggermente minore, a causa dell'inibizione da O_2 , che nei casi in cui è più forte mostra un ordine di -0,5, mentre ci sono casi in cui l'ossigeno non influenza la reazione (Kapteijn *et al.* (1996)).

Molte ricerche sono state condotte anche sugli ossidi misti, come soluzioni solide, spinelli, perovskiti e ossidi dopati. Si è rivelato come un metallo (studi condotti su metalli di transizione in matrici inerti) abbia la maggiore attività nel caso più diluito, come il suo stato di ossidazione sia determinante e che l'energia di attivazione scenda all'aumentare della sua concentrazione (dovuto probabilmente alla minore forza di legame con l'ossigeno adsorbito). Nello studio si è anche dimostrato come una maggiore diluizione porti ad un minore effetto inibitorio dell'ossigeno, a causa della sua difficoltà ad adsorbirsi in centri attivi isolati, ma necessiti di due siti vicinali per un adsorbimento bimolecolare, seguito da una frammentazione (Kapteijn *et al.* (1996)). Sulle perovskiti sono state condotte numerose ricerche, a causa della loro versatilità (facile controllo di composizione, stato di ossidazione dei metalli, difetti di ossigeno) e per la loro stabilità strutturale e termica. Nonostante presentino generalmente superfici molto basse ($<10 \text{ m}^2/\text{g}$), mostrano una reattività relativamente alta e una cinetica del primo ordine rispetto all' N_2O ; sono inibite debolmente dall'ossigeno ma fortemente dalla presenza di acqua. Gli ossidi supportati, invece, nascono con l'intento di aumentare la superficie attiva e rendere più dispersa la fase attiva, ma a seconda dal processo di sintesi (temperatura, carico, tipologia) la differenza di attività e caratteristiche con gli ossidi puri o misti può venire meno; i supporti che sono stati più studiati sono allumina, silice e zirconia (con importanti proprietà idrofobiche) (Kapteijn *et al.* (1996)).

Molti sforzi sono stati fatti anche con le zeoliti scambiate, principalmente con metalli di transizione (Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Ce, Ru, Rh, Pd), la cui attività è determinata da diversi parametri (accoppiamento metallo-ione, rapporto Si/Al, numero di ossidazione del metallo, tipologia di sintesi, ecc...) e può variare sostanzialmente dai corrispettivi ossidi. Generalmente un aumento di attività è osservato con l'aumento del contenuto del metallo e generalmente si arriva a un ordine di reazione unitario rispetto all' N_2O . Alcune mostrano un'inibizione da ossigeno, altre no, in altre ancora può avere un effetto positivo sull'attività (Fe-ZSM-5, Fe-MOR): più avanti è riportato il caso della discrepanza di risultati nel caso del Cu-ZSM-5 (Kapteijn *et al.* (1996)). Quest'ultimo si è mostrato attivo in fotocatalisi, già attivo a temperatura ambiente se irradiato con raggi UV; va sottolineato però che la molecola di N_2O si decompone autonomamente con UV ($\lambda < 200 \text{ nm}$). Esso inoltre mostra una decomposizione oscillatoria di natura cinetica sotto determinati range operativi

(ancora non propriamente delimitati), che è oggetto di studio di questo lavoro di tesi; questo particolare comportamento era già stato osservato e spiegato per ossidazioni catalitiche bimolecolari, ma non ancora in reazioni monomolecolari, come la decomposizione: per questo, assieme alle peculiari proprietà deNO_x ancora non del tutto comprese, le zeoliti scambiate rappresentano tutt'oggi molta attrattiva.

1.2.3.2 NO

Anche la decomposizione dell'NO è stata largamente studiata come situazione ideale di conversione e abbattimento dell'inquinante, in quanto favorita termodinamicamente ($\Delta G < 0$) ma cineticamente stabile:



Molti catalizzatori si sono studiati, divisibili nelle medesime categorie di cui sopra per l'N₂O.

Tra i metalli nobili, il più studiato è stato il platino nella prima metà del secolo scorso, ma non ha mostrato sufficiente attività e attrattiva per questa applicazione (attività sopra 1073 K). Anche gli ossidi non hanno destato particolare interesse, in quanto necessitano di temperature molto alte per mostrare un'attività apprezzabile (maggiori di circa 1273 K); tra di essi, i più apprezzabili sono gli ossidi dei metalli di transizione. Le perovskiti hanno prodotto risultati migliori, secondo attività e stabilità idrotermica, mostrando una certa facilità a desorbire l'ossigeno (step fondamentale nel meccanismo complesso di reazione): la loro finestra comprende da 773 a 1123 K; il loro maggiore svantaggio è che vengono inibite fortemente dall'ossigeno e dall'anidride carbonica.

Ma sono le zeoliti i catalizzatori migliori per questo tipo di applicazione, mostrando un'attività di diversi ordini di grandezza superiore rispetto agli altri catalizzatori, seppur mantenendo tutti gli inconvenienti tipici (bassa stabilità idrotermale, disattivazione da SO₂, inibizione da ossigeno). Mostrano la migliore attività nella finestra 673-773 K e svolgono un ruolo fondamentale la tipologia di zeolite, il metallo scambiato, il grado di scambio (zeoliti sovrascambiate manifestano l'attività, maggiore), la tipologia di sintesi (che permette sostanzialmente una speciazione dei composti superficiali), il rapporto Si/Al. Tra queste, il catalizzatore più interessante si è rivelato essere il Cu-ZSM-5, mostrando proprietà uniche, come mostrato da Iwamoto e Wamata nel 1991 (Tortorelli M. (2014)). Da qui in poi è stato il più studiato per questa applicazione: generalmente è stata individuata una cinetica del primo ordine (o maggiore) rispetto all'NO e un ordine rispetto all'ossigeno di -0,5.

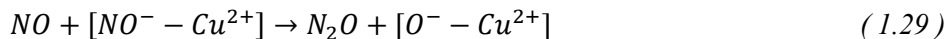
1.3 Progetto di tesi magistrale.

Nel 2001 Pirone et al. hanno proposto un meccanismo di reazione complesso per la riduzione dell'NO (vedi sopra), che riusciva a interpretare i dati fino allora raccolti (Tortorelli M. (2014)):

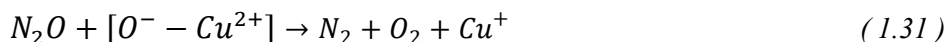
Adsorbimento dell'NO sulla superficie



Formazione N₂O



Decomposizione N₂O



In questo meccanismo gioca un ruolo fondamentale la formazione di N₂O sulla superficie del catalizzatore. E' qui che questo lavoro di tesi magistrale si inserisce, con lo studio dell'attività del Cu-ZSM-5 nella riduzione dell'ossido nitroso e la sua relazione con le specie chimiche presenti sulla superficie, per indagare ulteriormente le sue peculiari abilità De-NO_x.

In questo lavoro si analizza l'attività catalitica e il fenomeno oscillatorio utilizzando il catalizzatore Cu-ZSM-5 sintetizzato con diverse metodologie (scambio ionico, sublimazione, impregnazione), per meglio apprezzare la formazione delle specie chimiche attive e l'effetto che queste hanno sul meccanismo reattivo. Si sono condotte perciò delle analisi chimico fisiche: fisisorbimento di N₂, H₂-TPR, FESEM, EDX, IR (di cui vengono omessi i risultati): attraverso queste si va a caratterizzare i diversi campioni, identificando la qualità e la distribuzione relativa delle varie specie chimiche presenti sulla superficie del catalizzatore. Di seguito sono stati condotti test catalitici in isoterma e a gradini di temperatura, per valutare l'attività dei campioni e la loro sensibilità alla temperatura: durante questi, si è inoltre osservato il fenomeno oscillatorio e ne sono state analizzate le caratteristiche. Si è così arrivati a diversi risultati: delle conclusioni generali, utilizzabili nella scelta del metodo di sintesi per questi tipi di catalizzatori; delle considerazioni sulla riproducibilità dei risultati e la sensibilità che questi catalizzatori hanno nei confronti del parametro W/F; un nuovo meccanismo di reazione, proposto con l'obiettivo di spiegare i risultati ottenuti.

2 Cu-ZSM-5: stato dell'arte.

2.1 *Differenti metodi di sintesi di Cu-ZSM-5.*

I principali metodi di sintesi per la Cu-ZSM-5 presenti in letteratura sono lo scambio ionico (WIE, wet ion Exchange), l'impregnazione (WI, wet impregnation) e la sublimazione (SSIE, solid state ion exchange). Questi comportano differenze sostanziali nelle procedure e dunque nelle specie che formano sulla superficie zeolitica. Di seguito sono riportate sommariamente le loro caratteristiche.

Lo scambio ionico è un processo di inter-scambio tra la zeolite e un catione metallico, apportato generalmente tramite la dissoluzione di un sale in soluzione: l'obiettivo è sostanzialmente quello di scambiare il catione metallico con il protone acido di Brønsted Si-OH-Al (zeolite base nella forma protonica H-ZSM-5); la soluzione viene generalmente mantenuta a temperatura costante, in alcuni casi ne viene misurato e modificato il pH (che può variare autonomamente a causa dei protoni scambiati che arrivano alla soluzione e in funzione dell'anione del sale) e viene mantenuta in agitazione per un tempo prefissato. Spesso il processo è ripetuto più volte, per ottenere il maggiore scambio possibile, così da massimizzare l'attività e ottenere una zeolite sovrascambiata (rispetto alla stechiometria $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+$): in questi casi si generano specie chimiche anche differenti dai cationi, come ossidi o gruppi silanici. La chimica che si forma in soluzione è complessa e ancora oggetto di studio: talvolta possono influenzare lo scambio anche gli anioni più elettronegativi (come ad esempio lo ione Cl^-), che possono legarsi al posto dei gruppi idrossile presenti in superficie e sostanzialmente respingere i cationi tramite cariche elettrostatiche (Yashnik e Ismagilov (2016)). Sono diversi i parametri che regolano lo scambio in soluzione: temperatura, concentrazione, tempo di scambio, forma zeolitica, pH, sale in soluzione.

Per l'impregnazione si parte sostanzialmente da una soluzione analoga al caso dello scambio ionico, disciogliendo un sale precursore in una soluzione, ma in questo caso la sintesi viene portata avanti fino a completa evaporazione del solvente. Questo permette la deposizione ideale di tutta la specie cationica: si ottengono infatti le zeoliti con percentuali di sovrascambio superiori, specie depositate più eterogenee e forte presenza di ossidi, sia in superficie che dentro i pori zeolitici.

La sublimazione è un metodo volto precisamente per ottenere uno scambio ionico con il catione rameico monovalente Cu^+ ed è proposto per la prima volta da Spoto *et al.* (Spoto et al. (1992), Spoto et al. (1994)) e ampiamente utilizzato come metodo di sintesi anche in questo lavoro. Infatti, l'utilizzo del precursore CuCl (I) in soluzione non permette questo tipo di scambio, in quanto lo ione Cu^+ si ossida molto velocemente in soluzione grazie all'ossigeno disciolto, generando ioni Cu^{2+} . Per questi motivi la sintesi viene condotta in vuoto, con un processo particolare, descritto in dettaglio più avanti nel capitolo dedicato all'attività sperimentale.

2.2 L'influenza del pH durante la sintesi WIE.

Durante la sintesi WIE per la creazione di zeoliti scambiate con metalli, molte sono le variabili influenti e diverse sono le specie che vengono a depositarsi sulla superficie. In letteratura ancora non c'è uno studio sistematico, che prenda i vari fattori singolarmente, definendone l'entità e la proporzione con cui influenzano la sintesi, anche a causa del gran numero di variabili in gioco. Inoltre ancora non sono state raggiunte informazioni certe delle specie chimiche che si vengono a formare, dunque anche la definizione di un meccanismo di reazione diventa difficoltoso. Tuttavia si possono trovare informazioni sparse o singoli parametri studiati in precisi range. In questa sezione viene sottolineato il contributo del pH sulla sintesi come elemento cardine nello studio della sintesi e dell'attività di Cu-ZSM-5 nel caso di WIE.

Tra i fattori più influenti sulla sintesi troviamo la concentrazione e la tipologia di precursore salino, il rapporto Si/Al zeolitico, la temperatura, il tempo di scambio, il pH. Yashnik *et al.* (Yashnik *et al.* (2005), Yashnik e Ysmagilov (2015)) hanno studiato soprattutto le prime due e l'influenza del pH, giungendo a risultati considerevoli, soprattutto nell'ottica di un controllo delle variabili per una determinata speciazione del rame superficiale. Riguardo le prime due hanno constatato che il contenuto rameico aumenta con l'aumentare della concentrazione di sale in soluzione e all'aumentare del rapporto Si/Al. Viene anche data una spiegazione dell'influenza della temperatura sulla sintesi: questa aumenterebbe la reazione di idrolisi in soluzione, favorendola, permettendo uno scambio maggiore e più veloce di rame. Questo effetto si fa poco sentire con l'acetato di rame perché esso ha già una alta costante di reazione rispetto all'idrolisi.

Più complessa è invece l'influenza del pH, che rimane un fattore determinante per un maggiore controllo delle varie specie che si formano (Zhang *et al.* (2018)) e quindi, in ultima analisi, dell'attività catalitica. Per questo riporto qui un riassunto della conoscenza che si ha su ciò che succede nella soluzione e durante la sintesi, le specie chimiche formatesi e come queste precipitano sulla superficie, creando una visione d'insieme che permette di orientarsi nella comprensione della chimica complessa che sta dietro a questa tipologia specifica di sintesi, essendo la più largamente utilizzata ancora oggi per la sua efficacia e semplicità. Dapprima si riassumono nuovamente le specie individuate in letteratura, poi si passa in rassegna il ruolo del pH sulla sintesi, infine analizzando chimicamente nel dettaglio tre casi (pH acido, neutro e basico).

Le specie che in letteratura sono state ipotizzate e in parte confermate da analisi chimico-fisiche si possono principalmente dividere in due categorie:

- 1) i cationi scambiati con la zeolite e le sue forme con ELO (Cu^{2+} , Cu^+ , $[\text{Cu-O-Cu}]^{2+}$, $[\text{Cu-O}_2\text{-Cu}]^{2+}$), sia all'interno dei pori che all'esterno, che possono essere in siti acidi di Brønsted (Si-OH-Al) o legati al silicio (Si-OH) superficiale (si noti che il rame Cu^{2+} per adsorbirsi necessita di due siti acidi vicinali).

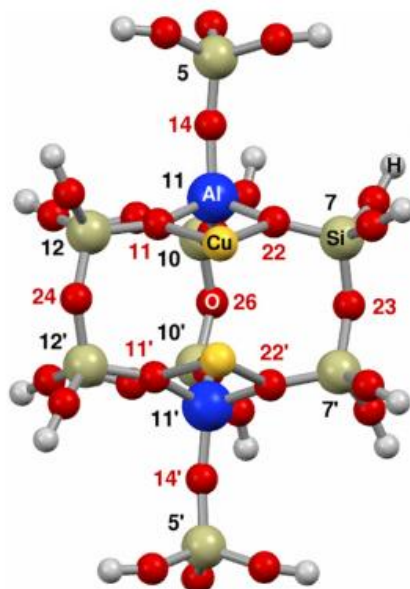


Figura 2.1: Riproduzione di due siti zeolitici Cu^{2+} isolati in ZSM-5 (Morpurgo (2018)).

2) Le forme non legate alla struttura zeolitica, ma depositate su di essa, tipicamente ossidi, CuO e Cu_2O , nella forma di nano particelle/cluster dispersi, cluster superficiali a pianta piana-quadrata, nella forma a catena $[\text{Cu}^{2+} \dots \text{O}^{2-} \dots \text{Cu}^{2+} \dots \text{O}^{2-} \dots]$ (Yashnik *et al.* (2005), Yashnik e Ysmagilov (2015)), e cluster metallici.

Tra queste due c'è una categoria trasversale, che è occupata dalle cosiddette 'copper extra-lattice oxygen structure', che sono tutte quelle specie chimiche, zeolitiche e non, che contengono dell'ossigeno che non fa parte naturalmente del reticolo della ZSM-5. Queste comprendono le forme zeolitiche dimeriche mono- $\mu(\text{oxo})$ dicopper $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ e bis- $\mu(\text{oxo})$ dicopper $[\text{Cu}-\text{O}_2-\text{Cu}]^{2+}$, che sono state spesso citate come fasi attive grazie alla loro facile riducibilità, e tutte le varie specie di ossidi elencati precedentemente.

Il pH è la misura di concentrazione delle specie H^+ in soluzione: queste influenzano in modo significativo il comportamento delle specie chimiche entro la fase liquida attraverso diversi effetti. Il primo è il grado di dissociazione che le specie in soluzione hanno, sia del supporto silico-alluminato sia del soluto. Prendendo il caso della forma protonica di zeolite H-ZSM-5, questa può avere un grado di dissociazione differente proprio in virtù del fatto che ci siano già protoni in soluzione, spostando l'equilibrio, così da scambiare in quantità differenti il metallo del sale disciolto in soluzione (stesso discorso si può fare con la forma ammoniacale NH_4 -ZSM-5). Per quanto riguarda il sale questo è valido, andando a modificare la sua solubilità e la quantità di specie in forma acquosa.

L'altro effetto importante è quello del grado di idrolizzazione, che definisce la natura chimica (idratata o variamente idrolizzata) delle forme solute, così come la loro dimensione: questo permette di variare sostanzialmente l'entità, la locazione (intraporoso, superficiale, ecc...) e la stechiometria dello scambio ionico (si formano infatti specie con diverse cariche elettriche, come si vedrà in seguito), permettendo una sostanziale speciazione chimica del rame in soluzione. Questo, assieme

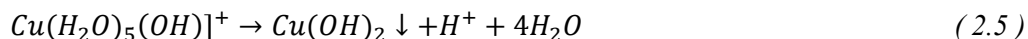
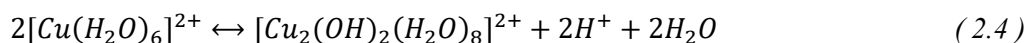
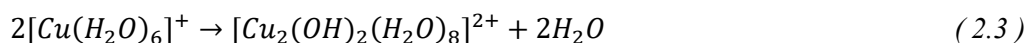
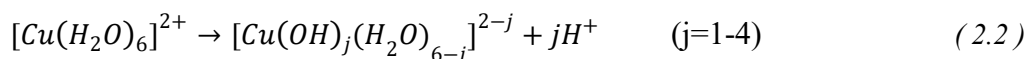
ai pretrattamenti termici seguenti che il catalizzatore subisce (calcinazione ossidativa o riduttiva, pretrattamenti di test e TPR), definisce maggiormente la forma con cui il rame si deposita. Di seguito si vedrà in dettaglio come questo avviene, secondo le conoscenze fin qui accumulate dalla ricerca scientifica; si vedranno tre casi: specie a pH acido, neutro e basico.

A pH acido lo scambio ionico rallenta e avviene in maniera molto più ordinata. Questa condizione si può realizzare sia acidificando con acido cloridrico, solforico, nitrico, anidride acetica, oppure utilizzando sali precursori corrispondenti (es. nitrato di Cu (II)), mostrando come la scelta di un sale piuttosto che un altro possa modificare lo scambio tramite questo effetto; queste soluzioni generalmente fanno scendere il pH a valori intorno a 4 (nel range di concentrazione 0,4-8 mgCu/ml, nel nostro caso circa 1,3 mgCu/ml nel caso della soluzione 20 mM). Il grado di dissociazione zeolitico è minore, essendo inibito dalla presenza protonica iniziale, e per questo motivo spesso la sintesi viene condotta più volte per ottenere un sufficiente grado di scambio: tuttavia le percentuali di scambio sono sempre molto minori del 100% (che corrisponde ad uno scambio Cu/Al=0,5).



A pH <5 e in alte concentrazioni (maggiori di 10^{-3} M) l'idrolisi è praticamente assente, la specie esaidrata $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ è predominante e questo porta ad una definita e regolare stechiometrica di scambio, che genera per la quasi totalità specie bivalenti Cu^{2+} e previene la formazione degli ossidi (che si generano tramite la precipitazione dell'idrossido); questo, però, fa sì che lo scambio necessiti di due siti zeolitici SI-O⁻-Al vicinali e, assieme al grado di dissociazione zeolitico minore, diminuisce l'entità dello scambio.

A pH neutro, caso che accade generalmente con l'utilizzo dell'acetato di Cu (II), incomincia ad essere presente l'idrolisi, che genera idrossocomplessi mono e binucleari, così come la formazione dell'idrossido, che dopo calcinazione, genera le specie ossido superficiali (Yashnik e Ismagilov (2015)):



La formazione di $[Cu_2(OH)_2(H_2O)_8]^{2+}$ può portare alla formazione di idrossocomplessi polinucleari $[Cu_n(OH)_{2n-2}(H_2O)_{4n+2}]^{2+}$ tramite reazioni di condensazione: queste diversificano la composizione acquosa e la stechiometria di scambio; in particolare, in soluzioni di acetato di rame (II) concentrate è prevalente (20-50%) la presenza di $[Cu_2(OH)_2(H_2O)_8]^{2+}$, che porterebbe il noto aumento di scambio (2-3 volte maggiore rispetto ad altri sali), mentre è assente lo ione $[Cu(H_2O)_5(OH)]^+$, che quindi non partecipa allo scambio (Yashnik e Ismagilov (2015)).

A pH basico si formano composti condensati e idrolizzati a diverso grado di nuclearità e stato di ossidazione, assieme a composti amminici o amminoderivati (i gruppi coordinati al Cu idro- e idrossi- vengono gradualmente sostituiti da gruppi amminici, formando $[Cu(NH_3)_n(H_2O)^{6-n}]^{2+}$), che si vanno a depositare maggiormente sulla superficie esterna della zeolite: questo naturalmente fa deviare dal rapporto $Cu^{2+}/2H^+$, arrivando a ottenere zeolite sovrascambiate, con livello di scambio

anche molto alto (400-450%); nei casi di $\text{pH} > 11$ si arriva anche alla desilicazione, ragion per cui bisogna evitare questi gradi di basificazione. Maggiore è il pH maggiori sono anche le dimensioni dei complessi idrolizzati/amminizzati, generando nei casi più estremi dei veri e propri oligomeri che non riescono più ad entrare all'interno del reticolo poroso zeolitico. Nel range fino a $\text{NH}_4/\text{Cu}^{2+}=3$ sembra avvenire una maggiore precipitazione di nanoparticelle CuO, a causa di una maggiore formazione dell'idrossido che precipita; quello intorno a $\text{NH}_4/\text{Cu}^{2+}=30$ sono prevalenti cluster di ossidi CuO e Cu^{2+} isolati.

Questo tipo di sintesi a pH basico porta ad una grande eterogeneità della superficie catalitica e massimizza la formazione di 'copper extra-lattice oxygen structure': dimeri, catene di ossidi, mono e bis- $\mu(\text{oxo})$ dicopper e cluster di ossidi (square plane cluster oxides) (Yashnik e Ismagilov (2016)). Un effetto della massimizzazione di queste specie (individuate come attive nella decomposizione di N_2O) sull'attività catalitica è riportato di seguito, dove è stato utilizzato il precursore salino cloruro:

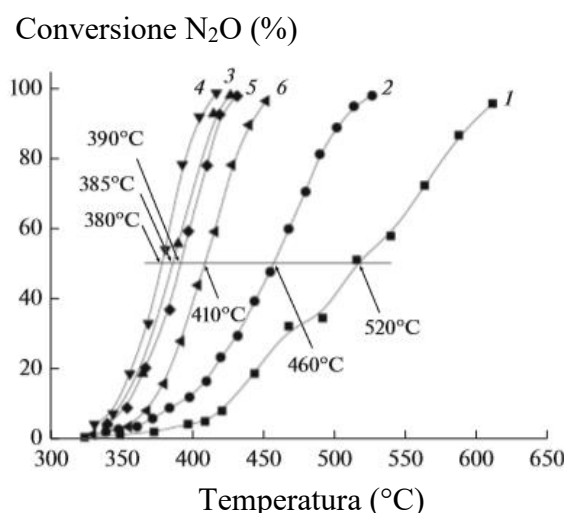


Figura 2.2: Conversione di N_2O nell'attività catalitica di Cu-ZSM-5 sintetizzate a diversi pH: 1) soluzione acquosa; 2) $\text{NH}_4/\text{Cu}^{2+}=3$; 3) $\text{NH}_4/\text{Cu}^{2+}=6$; 4) $\text{NH}_4/\text{Cu}^{2+}=10$; 5) $\text{NH}_4/\text{Cu}^{2+}=15$; 6) $\text{NH}_4/\text{Cu}^{2+}=30$ (adattato da: Yashnik e Ismagilov (2016)).

2.3 Tipi di composti rameici superficiali.

Le principali tipologie di possibili specie superficiali che si formano durante la sintesi di zeoliti scambiate con rame che sono state individuate possono essere:

1. Le forme adsorbite del rame, ossidata e ridotta, Cu^+ (supposta essere specie più reattiva), e Cu^{2+} (quest'ultima legata a due siti relativamente vicinali nel reticolo zeolitico e poco attiva nella decomposizione dell' N_2O), legati alla struttura zeolitica tramite i siti anionici AlO_4^- , sono supposti essere i responsabili del colore blu del campione (Beutel *et al.* (1996)).

2. Le forme ossocationiche dimeriche con ponte ossigeno (ELO, extra lattice oxygen) $[\text{Cu-O-Cu}]^{2+}$ e $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ (a cui corrisponde uno stato di ossidazione III o leggermente minore), più volte individuate come siti attivi nella decomposizione di NO e N_2O (Ciambelli *et al.* (1998), Groothaert *et al.* (2003)), sono dei composti facilmente riducibili (si riducono a rame monovalente a 400 °C in He) che si formano dopo il trattamento in ossigeno dei campioni di Cu-ZSM-5 sovrascambiati e sono supposti essere i responsabili del colore verde del campione (Beutel *et al.* (1996)). Nascono dalla presenza di coppie di rame monovalente $\text{Cu}^+ \dots \text{Cu}^+$ che viene variamente ossidato durante la reazione di decomposizione e assicura il rilascio continuo di ossigeno.

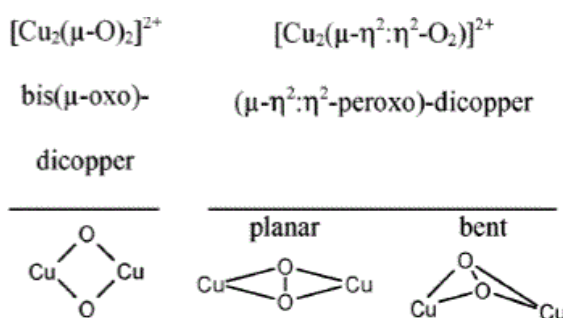
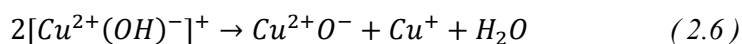


Figura 2.3: Forme ossocationiche dimeriche con ponti ossigeno (Groothaert *et al.* (2003)).

Un'altra forma zeolitica ossidata è quella che si forma dopo disidratazione delle forme di rame adsorbite idrossilate $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ e i suoi oligomeri $[\text{Cu}_x\text{O}_2(\text{OH})_{2x-5}]^+$ (Ciambelli *et al.* (1998)), $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ (Yashnik e Ismagilov (2016)):



Queste sono necessarie soprattutto per spiegare il sovrascambio nelle zeoliti sintetizzate, $\text{Cu}/\text{Al} > 0,5$): dopo calcinazione e in temperatura di reazione si decompongono in altre specie anche non attaccate al reticolo zeolitico, tipicamente vari tipi di ossidi, disidratandosi.

3. Rame sotto forma di ossido di bulk CuO (Cu^{2+}), Cu_2O (Cu^+) (possibilmente presente solo per i campioni preparati con sublimazione (Spoto *et al.* (1992), Spoto *et al.* (1994)), organizzato in piccoli clusters, supposti responsabili per il colore più scuro dei campioni (grigio-marrone), con bassissima attività nei confronti della reazione (Turek T. (1998)); questi possono essere principalmente in 3 forme: CuO nanoparticelle; CuO catene, nella forma $\dots\text{-Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\dots$, inserite nei canali della zeolite: queste sono facilmente ossidabili e riducibili e vengono anche supposte responsabili dell'attività catalitica del Cu-ZSM-5 (Yashnik *et al.* (2005)); CuO cluster planari-quadrati, presenti soprattutto sulla superficie esterna della zeolite, si formano a causa della decomposizione di poliossoamminocomplessi presenti durante la sintesi basica (Yashnik *et al.* (2005)).

2.4 Attività catalitica Cu-ZSM-5.

2.4.1 Il comportamento oscillatorio.

Indipendentemente, Ciambelli et al. (1995) e Lintz e Turek (1995) hanno osservato per la prima volta che la decomposizione dell' N_2O su Cu-ZSM-5 presentava oscillazioni isoterme cinetiche fino ad allora osservate solo a causa di instabilità termiche del reattore.

Il primo gruppo ha portato avanti la prova nel range di temperatura di 593-673 K (Si/Al=80, 300 ppm N_2O in He, W/F=0,038 g·s·Ncm⁻³), pretrattando il campione o in He (per 2 ore a 550°C), in modo da provocare l'autoriduzione dei siti attivi rameici scambiati (è noto infatti che sopra i 400°C il rame Cu^{2+} si autoriduce spontaneamente a Cu^+ in He), o in O_2 (45 minuti a temperatura ambiente) per stabilizzare la forma ossidata degli stessi. Hanno osservato così oscillazioni in tutto il range di temperatura (a 400°C queste scomparivano), come mostrato in Figura 2.4:

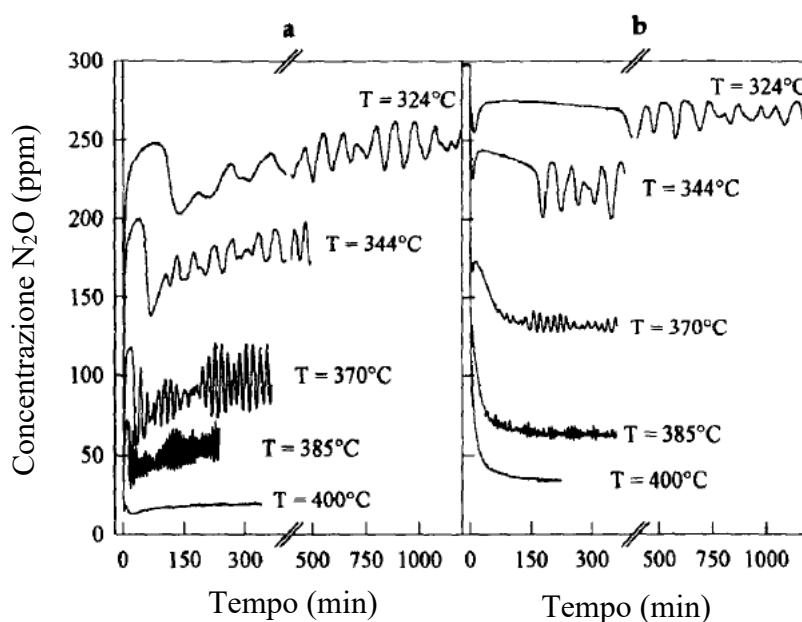
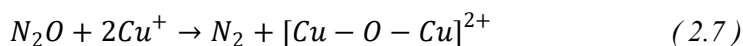


Figura 2.4: Oscillazioni cinetiche osservate nella reazione di decomposizione a diverse temperature. Campioni a) pretrattati in He, campioni b) pretrattati in O_2 (adattato da: Ciambelli et al. (1995)).

Si può osservare come il fenomeno oscillatorio sia funzione della temperatura e del pretrattamento: presenta inoltre un andamento irregolare, sia nella sua fase transitoria che in quella stazionaria. Più avanti nello studio è presentata la dipendenza del periodo di oscillazione con la temperatura. In uno studio successivo (Ciambelli et al (1998)) hanno indagato ulteriormente l'effetto del pretrattamento sulla fase transitoria, pretrattando in He, 4% O_2 in He e in O_2 . Hanno così mostrato come un maggiore grado di riduzione del rame in superficie sia correlato al maggiore consumo di N_2O (rispetto alla produzione stechiometrica 1:2 con l'ossigeno, monitorato in uscita) nella fase transitoria, che ossida i siti zeolitici:



Con l'obiettivo di escludere la dipendenza da fenomeni di trasporto di materia, hanno inoltre condotto test con pellettizzazione e W/F variabili, concludendo un'influenza apprezzabile del trasporto di materia intraporoso solo a pellettizzazioni maggiori di 400 μm a 370°C (a 344°C nessuna pellettizzazione ha mostrato effetto sulla conversione). Variando il tempo di contatto hanno suggerito invece una interazione tra trasporto di reagenti esterno e reazione non-lineare in superficie. Escludono tuttavia una resistenza di trasporto esterno e suggeriscono una relazione tra tempo di contatto e fase transitoria (essendo assente il picco di concentrazione di N_2O a bassi carichi di catalizzatore). Concludono infine, tramite analisi di Fourier, che alti valori di W/F aumentano la regolarità delle oscillazioni, mentre la loro frequenza viene influenzata fortemente dalla variabilità della portata in ingresso e dalla sua concentrazione.

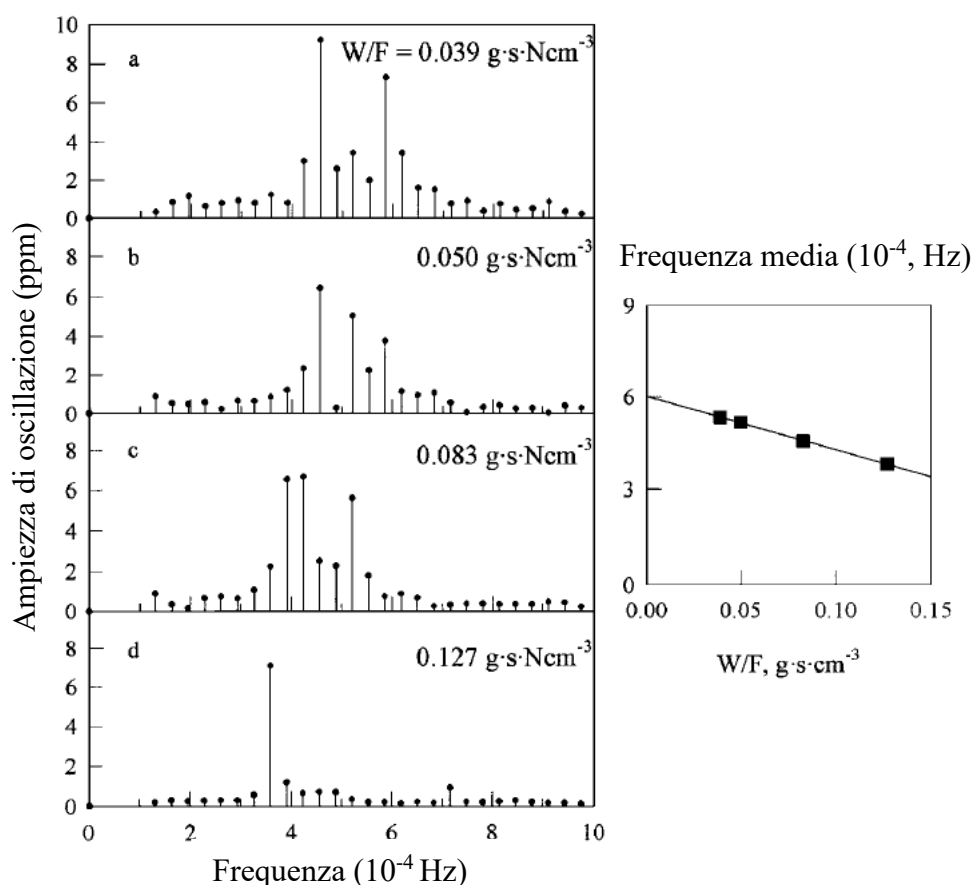


Figura 2.5: Dipendenza della frequenza con la portata: analisi di spettro di Fourier delle oscillazioni di concentrazione di N_2O (300 ppm, 344°C, $W=0,44$ g); a) 41; b) 31,9; c) 19,1; d) 12,5; N L/h (adattato da: Ciambelli et al. (1998)).

Variando la concentrazione iniziale in ingresso, sono arrivati a concludere che la velocità di reazione dipenda da essa meno che linearmente e che frequenza e ampiezza di oscillazione aumentino con essa (l'ampiezza più che linearmente).

Il secondo gruppo ha sperimentato lo stesso fenomeno di oscillazione ma con una concentrazione iniziale di 1000 ppm di N_2O in N_2 , con $F=500 \text{ cm}^3/\text{min}$ STP, $Cu/Al=0,8$ (160% di scambio), $Si/Al=37$. Vengono apprezzate oscillazioni di tutte le specie chimiche presenti (N_2O , NO , O_2), con formazione di piccole quantità di NO ($\bar{y}_{NO}<8 \text{ ppm}$) in fase con la produzione di O_2 (che risulta stechiometrica con la conversione di N_2O); Hanno mostrato inoltre come la frequenza aumenti e l'ampiezza diminuisca all'aumentare della temperatura.

In un successivo studio (Turek (1996)) mostrano come il catalizzatore passi attraverso due stati di attività (maggiore e minore conversione) e che abbia la capacità di accumulare e rilasciare ossigeno, essendo presenti degli overshoot in corrispondenza della fase di transizione tra bassa e alta attività catalitica (e corrispondenti picchi negativi per la fase transitoria complementare); sottolineano poi come la presenza di NO sia collegata alla presenza delle oscillazioni e che a 375°C scompaia, non andando a inficiare la selettività della reazione (vedi Figura 2.6).

Variando la concentrazione in entrata, invece, mostrano come il range di esistenza delle oscillazioni si sposti a valori minori di concentrazione con il diminuire della temperatura e che la dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione di N_2O è del primo ordine.

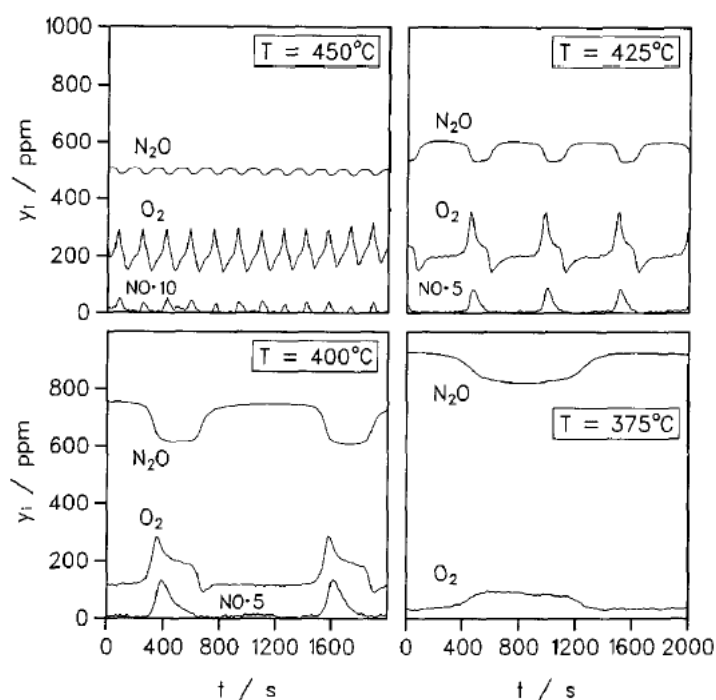


Figura 2.6: Concentrazione di N_2O , NO , O_2 a diverse temperature in funzione del tempo (1000 ppm N_2O in N_2 , $m_{cat}=0,227 \text{ g}$, $F=500 \text{ cm}^3/\text{min}$, NTP) (Turek (1996))

Successivamente suggerisce, tramite studi di transitorio, come ci sia un alto numero di specie adsorbite sotto le condizioni operative e come queste rispecchino lo sviluppo di specie gassose (Turek (1998)); ulteriormente, prove di TPD mostrano come ci sia formazione di NO_2 adsorbito e

che O₂ e NO vengano rilasciati in quantità equimolari: questo porta a suggerire la presenza di nitrati adsorbiti nelle temperature di test, la cui formazione può essere fondamentale per l'insorgere del fenomeno oscillatorio. Suggerisce inoltre che prodotto della reazione sia anche l'NO e che questo, reagendo con l'ossigeno adsorbito, porti proprio alla formazione di nitrati superficiali: questi concorrono nel determinare gli stati di alta e bassa attività catalitica (Turek (2005)).

Generale consenso verte, fin dai primi studi, sulla natura dei siti attivi, Cu⁺, e di come il fenomeno oscillatorio possa essere causato dal suo cambio di stato di ossidazione periodico, ad opera della molecola di N₂O, che si comporta sia da riducente che da ossidante in un meccanismo di reazione complesso, che coinvolgerebbe diverse specie chimiche, tra cui NO, NO₂, N₂, O₂, O_{ads}, NO_{3,ads}.

2.4.2 Influenza di NO e O₂.

Diverse opinioni si sono sviluppate sull'effetto di O₂ e NO sulla conversione e sulle oscillazioni prodotte dalla decomposizione di N₂O, in quanto i dati sperimentali differivano sostanzialmente: questo è stato giustificato dal fatto che le condizioni operative di prova erano diverse (rapporto Si/Al, carico di Cu, concentrazione in ingresso, range di temperatura).

Per alcuni, la presenza di queste due specie chimiche inibisce il fenomeno oscillatorio, così come diminuisce la conversione totale dell'N₂O, in maniera maggiore con l'NO che modifica anche la fase transitoria del test (picco di concentrazione di N₂O assente). Anche ampiezza e frequenza dell'oscillazione vengono influenzate, diminuendo all'aumentare dell'O₂ in ingresso. Questo è stato spiegato dal fatto che queste due specie chimiche stabilizzano la fase ossidata del rame superficiale Cu²⁺ (Ciambelli et al. (1998)).

Per altri, la presenza di O₂ andrebbe sì a diminuire l'ampiezza di oscillazione, ma sarebbe sostanzialmente indipendente dalla velocità di reazione. L'NO invece, aggiunto anche in dosi molto basse (10 ppm) riesce a fare scomparire le oscillazioni, facendo rimanere il catalizzatore in stato di alta attività. Questo viene spiegato con la formazione di NO₂ con la reazione con l'ossigeno adsorbito in superficie:

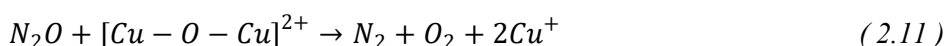
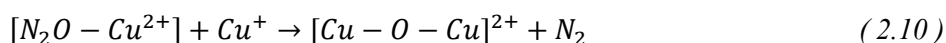


Stabilizzando la forma ridotta di rame Cu⁺ in superficie (supposta a più riprese essere la specie attiva per questo tipo di processo) (Turek (1996)).

2.5 Meccanismi di reazione.

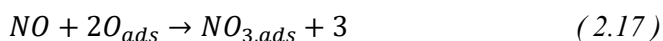
Per comprendere meglio le conclusioni che si sono tratte nel corso delle ricerche su questa reazione, si riportano i principali meccanismi di reazione proposti in letteratura, in cui perno fondamentale è l'ossido-riduzione della specie superficiale attiva del rame. Da queste si può partire per una più profonda analisi dei risultati presenti nella sezione sperimentale.

Ciambelli et al. (Ciambelli et al. (1998)) propongono il seguente meccanismo:



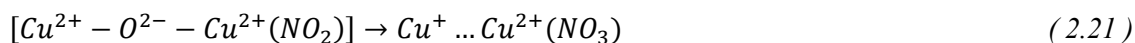
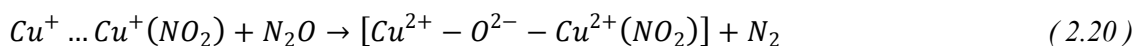
In cui si vede chiaramente come la molecola di N_2O agisca sia da ossidante (2.9) sia da riducente (2.11) e in cui va sottolineato come necessiti di due siti attivi vicinali per poter accadere. L'effetto inibitore dell'ossigeno viene spiegato con la stabilizzazione della forma ossidata del rame, impedendo sostanzialmente l'Eq. 1.35, risultando nella scomparsa delle oscillazioni.

Ochs e Turek (Ochs e Turek (1999)) propongono invece il seguente meccanismo:



In cui $\square$ è il sito attivo generico e dove viene mostrato il meccanismo di produzione di NO e $NO_{3,ads}$.

Riprendendo i due meccanismi descritti, Fanson *et al.* (Fanson *et al.* (2001)) dimostrano la presenza di nitrati sulla superficie durante la reazione di decomposizione di NO, proponendo il seguente meccanismo:



Dove è fondamentale la formazione del gruppo nitrito come precursore. In questo meccanismo la coppia rameica $Cu^+ \dots Cu^+$ non è più disponibile per ricevere l'ossigeno e quindi verrebbe inibita la reazione di decomposizione di N_2O . Il consumo protratto dell'ossigeno superficiale renderebbe

nuovamente disponibili i siti Cu^+ , che infine catalizzerebbero la decomposizione dei nitrati in NO e O_2 .

3 Attività sperimentale.

3.1 Apparato test catalitici.

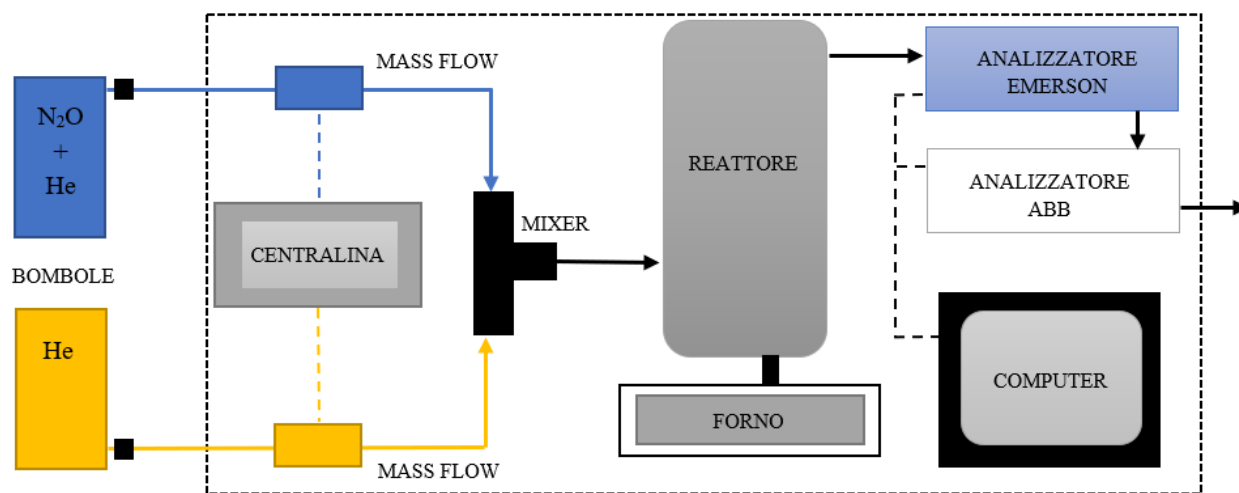


Figura 3.1: In alto: schema dell'apparato strumentale utilizzato per la conduzione dei test catalitici; in basso: fotografia dell'impianto.

L'Apparato utilizzato è composto da due bombole (He puro ed una miscela N₂O in He al 10% v/v) collegate al mixer; esso è regolato da due mass flow Brooks, controllati da valvole manuali e da una centralina Brooks Instrument: si va poi al reattore, composto da un tubo di quarzo a U con un setto poroso (D.I. 4 mm) che serve da sostegno per la polvere testata. Esso è circondato da una camera termostata, collegata ad un forno regolabile Lenthon Thermal Design.

In uscita dal reattore troviamo un analizzatore EMERSON XSTREAM, con cui si monitora le concentrazioni di O₂, N₂O, NO, NO₂, e un analizzatore ABB con cui si monitora solo N₂O, entrambe dopo un accurata calibrazione. La miscela di 1000 ppm N₂O in He utilizzata in questo lavoro è ottenuta miscelando le due correnti, fino a diluire dal 1% allo 0,1% la miscela di N₂O. Questi due analizzatori sono collegati ad un computer per l'analisi dei dati, mentre la corrente in uscita finisce allo scarico.

3.2 Sintesi campioni

3.2.1 Scambio ionico.

Dopo aver preparato una soluzione (10 mM per CZ-EX/A, 20 mM per CZ-EX/B, 40 mM per CZ-EX/C) di acetato di rame (II) in acqua distillata (0,1 g in 50 mL), si è miscelato questa con 1 g di H-ZSM-5 (Si/Al=25). Si è portato così la nuova soluzione ottenuta a 50 °C e si è lasciato il tutto a quella temperatura per 2 ore. Si è centrifugato la miscela a 3000 RPM per 5 minuti, per separare il solido dal liquido. A seguire sono stati effettuati due lavaggi con acqua distillata intervallati ogni volta da centrifugazione.

La polvere così ottenuta è stata inserita in stufa, dove è avvenuta una essiccazione a 80 °C per tutta la notte, per rimuovere le ultime tracce di soluzione dal catalizzatore. Si è poi pesata la polvere ed effettuata la calcinazione (vedi sezione 3.2.4), finita la quale si è pellettizzata (pressatura, rottura e setacciatura) la polvere in particelle fino a 250 µm.

3.2.2 Sublimazione.

Sono stati inseriti nel reattore bicamera (mostrato in Figura 3.2) 0,5 g di H-ZSM-5 e 0,033 g di CuCl (I): in questa sintesi si vuole evitare la fusione del sale, per depositare sul catalizzatore solo Cu⁺ (I) tramite la sua sublimazione a 300°C a vuoto (10⁻³ mbar).



Figura 3.2: Reattore a due bulbi utilizzato per la sintesi del campione sublimato.

Dopo aver passato la notte in stufa a 80 °C per eliminare eventuali impurezze si è proceduto con la sintesi vera e propria, descritta dai passi consecutivi seguenti:

1. Degassaggio a vuoto a temperatura ambiente per 5 minuti;
2. Degassaggio a vuoto della H-ZSM-5 a 150°C per circa 3 ore;
3. Degassaggio a vuoto della H-ZSM-5 a 250°C per circa 3 ore;
4. Degassaggio a vuoto della H-ZSM-5 a 400°C per circa 2 ore;
5. Degassaggio a vuoto di CuCl a 100°C per 2 ore;
6. Dopo aver posto in contatto le due polveri, sublimazione a 300°C della CuCl (I) con conseguente diffusione nei pori di H-ZSM-5 per 30 minuti;
7. Degassaggio a vuoto per eliminare eventuale CuCl (I) condensato residuo nei pori a 500°C per circa 1 ora e 30 minuti, inserendo entrambe le parti del reattore in forni separati.

Il passaggio 7 è stato effettuato solo sul campione CZ-SU/A. I tempi riportati sono determinati dalla prova di pressione statica effettuata sul campione per verificare che non ci fossero più vapori all'interno del reattore (necessari cioè a riportare a fondoscala la misura del sensore di vuoto Pirani). Si sono scaldati i composti individualmente nel forno con particolare accortezza, con lana di vetro e raffreddamento ad aria subito fuori la zona riscaldata, per evitare la formazione di vapori indesiderati durante il degassaggio (CuCl, lubrificante). Una volta conclusa la procedura si è preso il campione di Cu-ZSM-5/SU (4%wt nominale) e lo si è pesato e calcinato (vedi sezione 3.2.4) con la procedura descritta di seguito; si è infine pellettizzata (pressatura, rottura e setacciatura) la polvere in particelle fino a 250 µm.

3.2.3 Impregnazione.

Dopo aver preparato una soluzione (20 mM per CZ-IM/A, 40 mM per CZ-IM/B) di acetato di rame (II) in acqua distillata (0,2 g in 50 mL), si è miscelato questa con 1 g di H-ZSM-5 (Si/Al=25). Successivamente si è portata la nuova soluzione ottenuta a 80 °C e abbiamo lasciato il tutto a quella temperatura fino a completa evaporazione del solvente.

La polvere così ottenuta è stata inserita in stufa, dove è avvenuta una essiccazione a 60 °C per tutta la notte, per rimuovere le ultime tracce di soluzione dal catalizzatore. Si è poi pesata la polvere ed effettuata la calcinazione (vedi sezione 3.2.4), finita la quale si è pellettizzata (pressatura, rottura e setacciatura) la polvere in particelle fino a 250 µm.

3.2.4 Calcinazione.

La procedura di calcinazione avviene in un reattore tubolare di quarzo con diametro 4 mm (vedi Figura 3.3), con un setto poroso che sostiene il catalizzatore; è comune a tutti i catalizzatori e si può riassumere nei seguenti passaggi:

1. Pretrattamento riducente: si flussa 333 ml/min di He, con una rampa di 10°C/min fino alla temperatura di 550°C e si mantengono queste condizioni per 2 ore (Ciambelli et al. (1995));
2. Raffreddamento fino a temperatura ambiente flussando He;
3. Pretrattamento ossidante: si flussa 333 ml/min una miscela all' 1% di O₂ in He, con una rampa di 10°C/min fino alla temperatura di 550°C e si mantengono queste condizioni per 2 ore;
4. Raffreddamento flussando la miscela all'1% per mezz'ora e poi senza flussare alcuna miscela fino a temperatura ambiente;

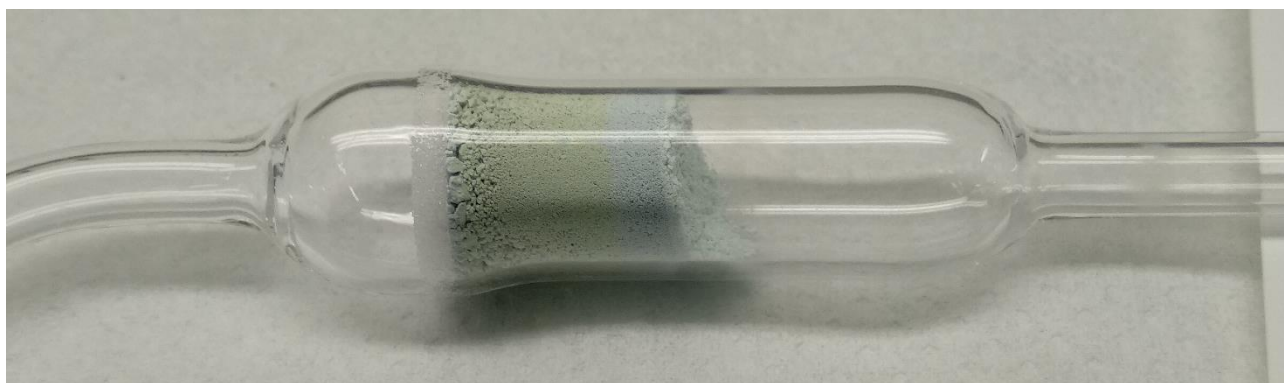


Figura 3.3: Campione CZ-EX/B nel reattore dopo calcinazione.

3.3 Caratterizzazione chimico-fisica.

3.3.1 Fisisorbimento con N₂ a -196 °C.

Il fisisorbimento è un fenomeno superficiale che avviene quando un gas (adsorbato) viene posto a contatto con una superficie solida (adsorbente). A differenza del chemisorbimento che coinvolge specifiche zone di contatto (i siti attivi) e la formazione di nuovi legami chimici, esso è non-specifico e avviene cioè uniformemente sulla superficie, anche su più strati. Coinvolge legami secondari intermolecolari (forze di Van der Waals), generalmente le forze di dispersione di London a lungo raggio e le forze di repulsione a corto raggio. La quantità di gas fisisorbito è funzione della pressione parziale del gas, la temperatura e la natura del sistema solido gas, e si può generalmente esprimere con la seguente formula:

$$n = f(T, p, \text{system}) \quad (3.1)$$

Dove, se il sistema si trova al di sotto della temperatura critica del gas in esame (come è il nostro caso di N₂ a 77 K) la formula diventa:

$$n = f\left(\frac{p}{p_0}\right)_T \quad (3.2)$$

p : pressione parziale gas

p^0 : pressione di saturazione gas

T : temperatura di analisi

L'isoterma di assorbimento è quindi la relazione tra la quantità di gas fisisorbito sulla superficie di un solido in funzione della sua pressione parziale su di esso, ad una data temperatura costante. Tramite il calcolo del volume di gas fisisorbito, si ottengono informazioni sull'estensione di area superficiale intraporosa del campione (m² g⁻¹), il volume dei pori (cm³ g⁻¹) e il diametro dei pori (Å).



Figura 3.4: Micromeritics Tristar II, apparecchiatura utilizzata per le analisi BET.

Durante il lavoro di analisi si è utilizzato il seguente procedimento:

1. Vuoto in buretta e riempimento di He.
2. Pesatura della buretta più il rod, dopo copertura con parafilm.
3. Inserimento catalizzatore nella buretta e pesatura campione.
4. Degassaggio a 150 °C per 1 ora e 30 minuti.
5. Degassaggio a 300 °C per 3 ore.
6. Fisisorbimento di azoto.

Le isoterme ottenute nelle figure seguenti sono tutte di tipo I, caratteristiche di materiali con un network di pori complesso, sia mesoporose che microporose, con una buona interazione gas-solido tale da portare alla formazione di un monolayer iniziale (ginocchio); il fatto che non ci sia un plateau costante significa che è possibile una formazione di multilayer, tuttavia molto limitata, a causa delle piccole dimensioni dei pori (materiale prevalentemente microporoso). Si nota inoltre che all'aumentare del contenuto di rame sulla superficie del catalizzatore diminuisce l'area superficiale: questo effetto è più marcato per i campioni ottenuti per sublimazione e impregnazione, in cui è potenzialmente presente un'occlusione dei pori più piccoli (maggior formazione di ossidi di rame). Si sono ottenuti i seguenti risultati (si noti la differente scala utilizzata in ordinata, per una migliore esposizione dei grafici):

Tabella 3.1: Caratteristiche fisico chimiche dei campioni sintetizzati.

	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_P (cm ³ g ⁻¹)
CZ-EX/A	465	0,29
CZ-EX/B	415	0,24
CZ-EX/C	401	0,22
CZ-SU/A	380	0,21
CZ-SU/B	384	0,21
CZ-IM/A	388	0,21
CZ-IM/B	230	0,16

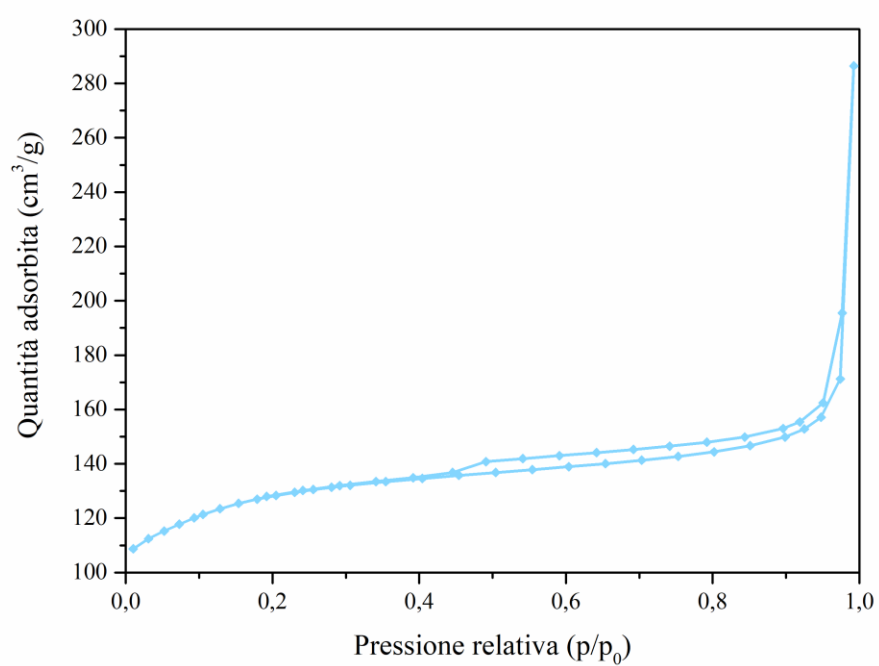


Figura 3.5: Isotherma di assorbimento di CZ-EX/A.

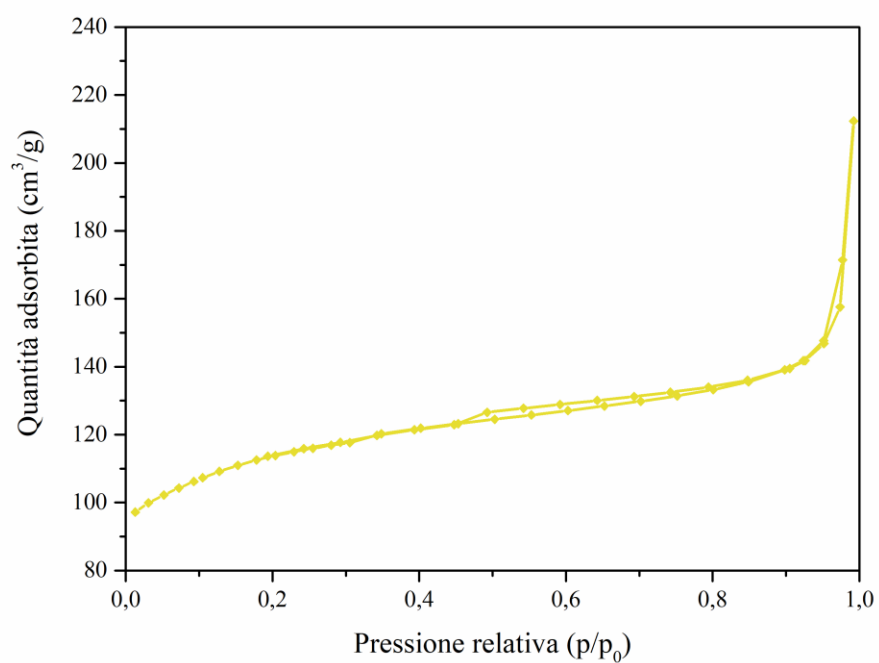


Figura 3.6: Isotherma di assorbimento di CZ-EX/B.

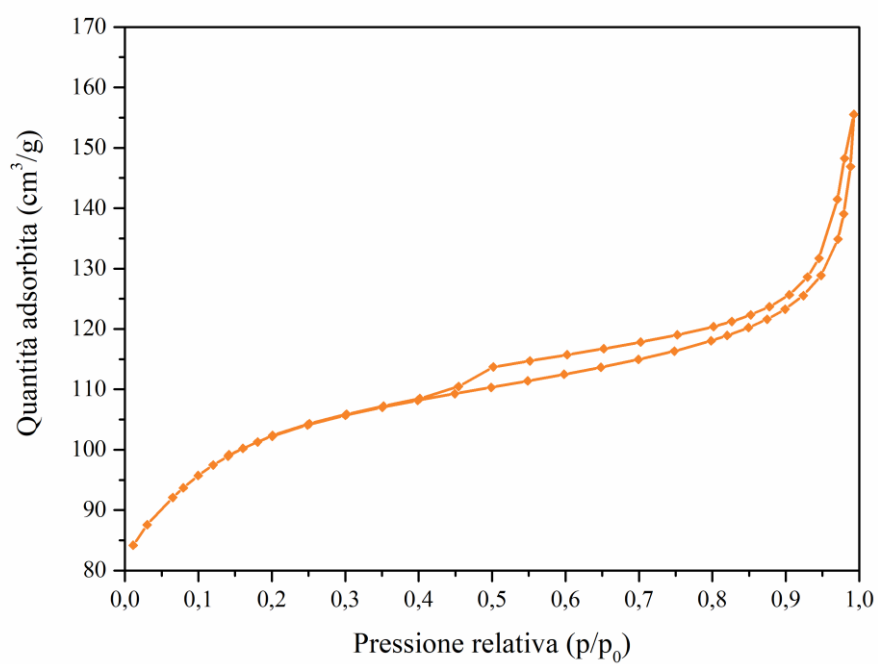


Figura 3.7: Isoterma di assorbimento di CZ-EX/C.

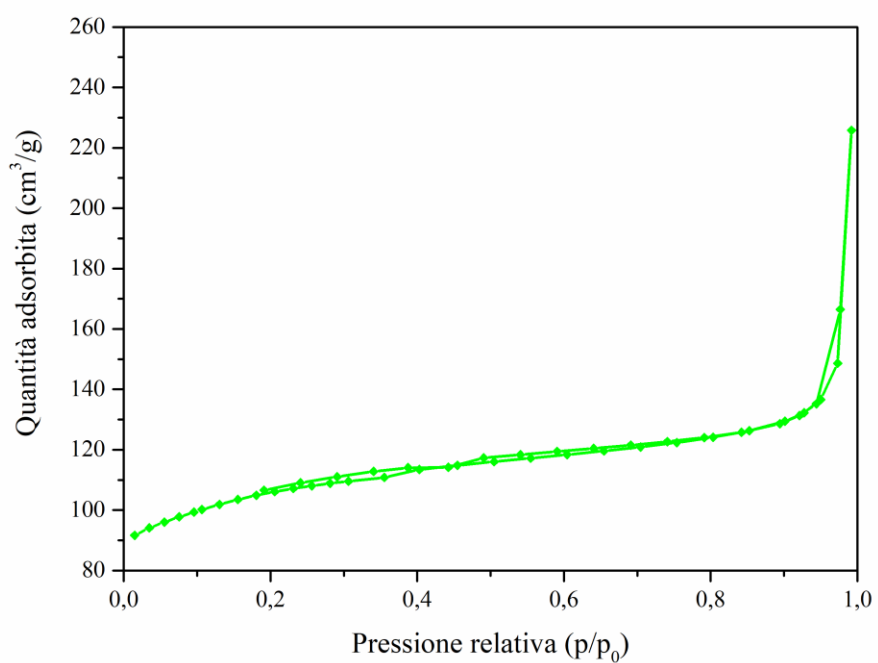


Figura 3.8: Isoterma di assorbimento di CZ-SU/A.

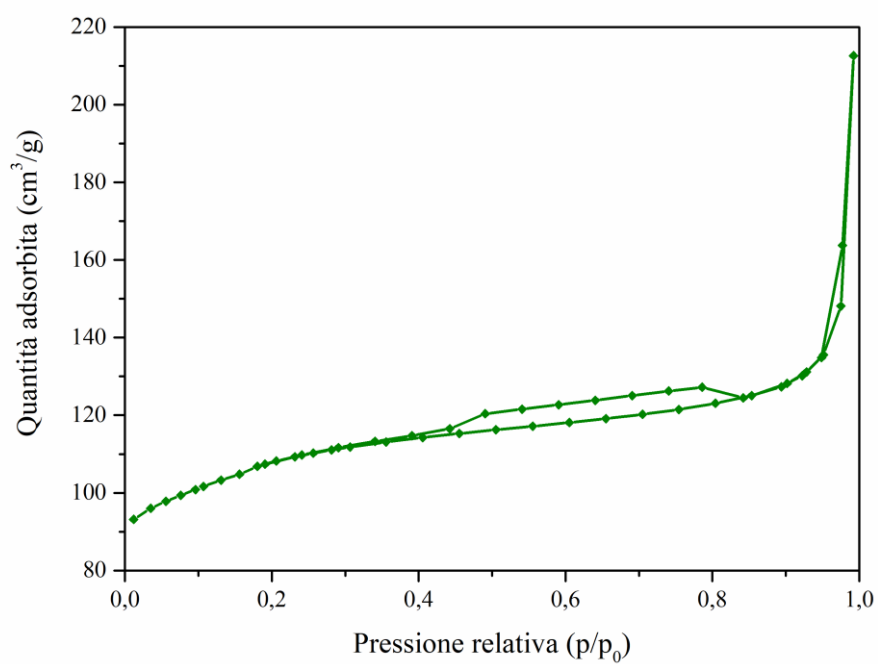


Figura 3.9: Isotherma di assorbimento di CZ-SU/B.

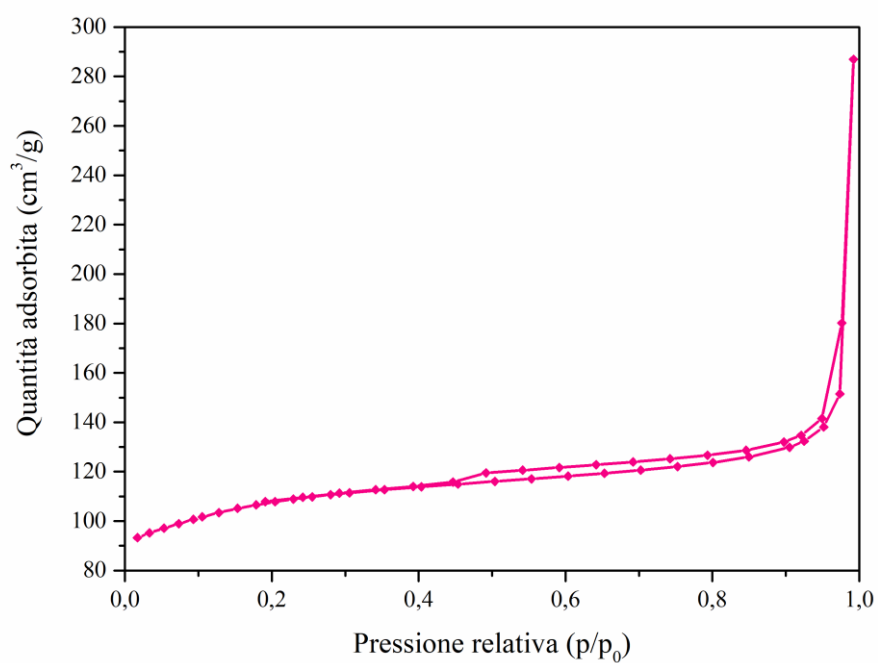


Figura 3.10: Isotherma di assorbimento di CZ-IM/A.

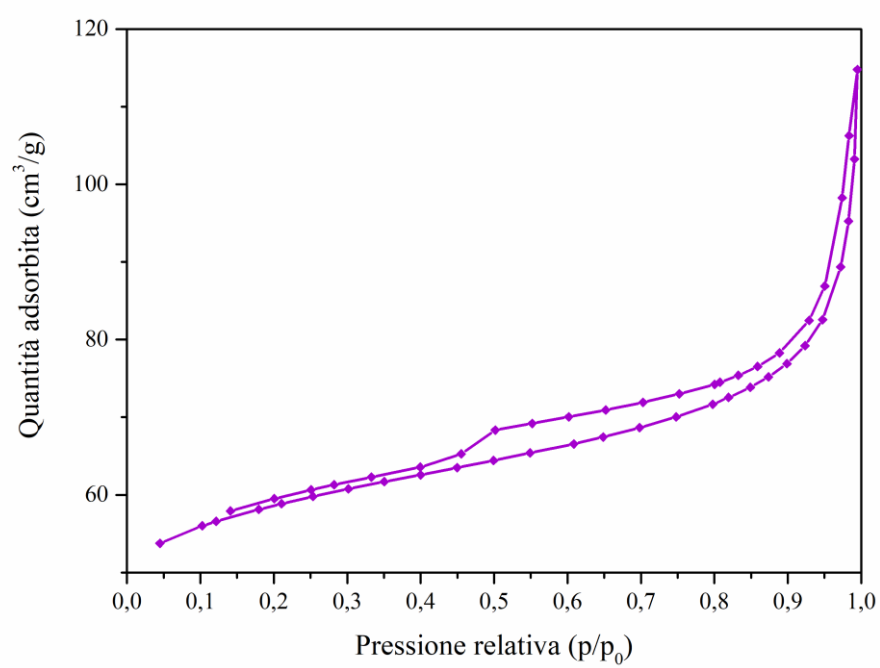


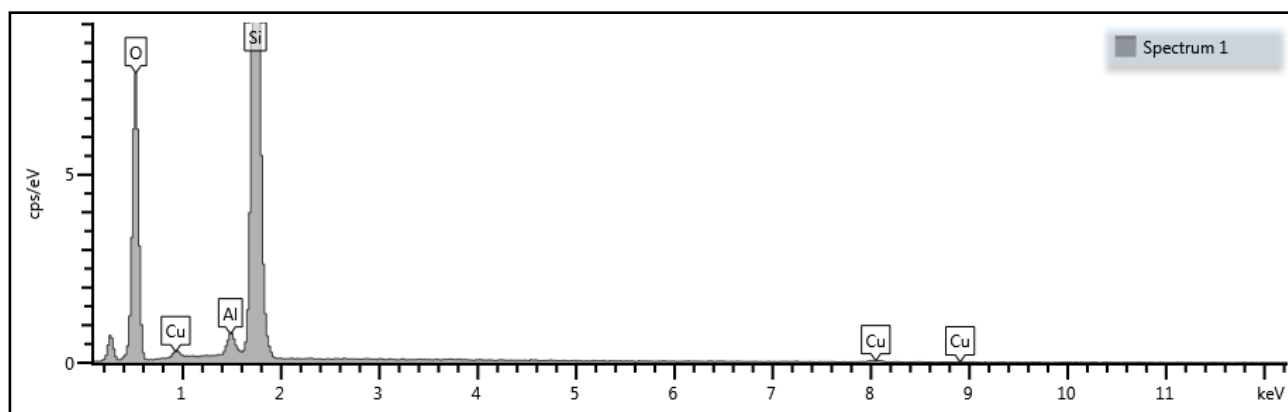
Figura 3.11: Isotherma di assorbimento di CZ-IM/B.

3.3.2 EDX.

Sono state effettuate analisi EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) di tutti i campioni per la valutazione del contenuto rameico (wt%) e il rapporto atomico Cu/Al (spesso utilizzato nella letteratura come parametro di confronto). Per ogni campione sono state ripetute più volte (tre per ogni campione): qui di seguito se ne riportano solo alcune come esempio, per non appesantire l'esposizione; i risultati numerici mediati sono riportati in tabella.

Tabella 3.2: Risultati numerici EDX di tutti i campioni.

Campione	Contenuto di Cu (wt%)	Rapporto atomico Cu/Al
CZ-EX/A	1,9	0,53
CZ-EX/B	2,4	0,82
CZ-EX/C	3,8	0,85
CZ-SU/A	5	1,42
CZ-SU/B	4,5	1,39
CZ-IM/A	3,8	1,39
CZ-IM/B	7,9	2,64



Element	Atomic %	Wt%	Wt% Sigma
O	66.23	52.27	0.33
Al	1.07	1.42	0.09
Si	32.12	44.50	0.32
Cu	0.58	1.81	0.23
Total:	100.00	100.00	

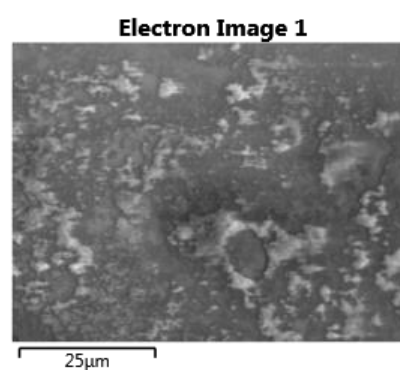
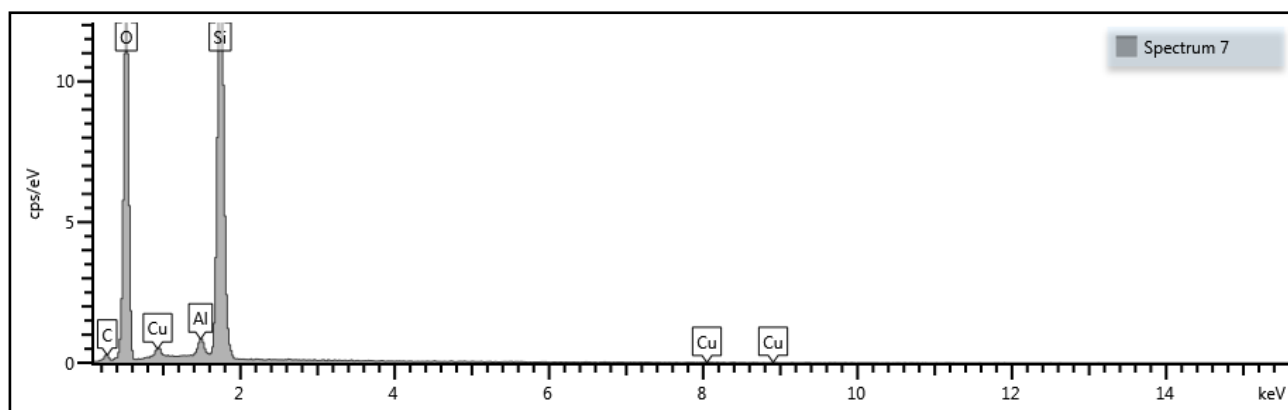


Figura 3.12: Analisi EDX con immagine FESEM di CZ-EX/A.



Element	Atomic %	Wt%	Wt% Sigma
C	6.88	4.43	0.52
O	70.91	60.83	0.46
Al	0.82	1.18	0.08
Si	20.69	31.15	0.31
Cu	0.71	2.40	0.28
Total:	100.00	100.00	

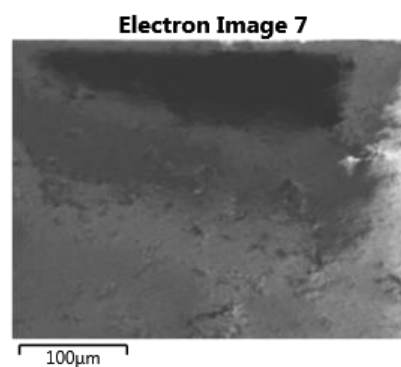
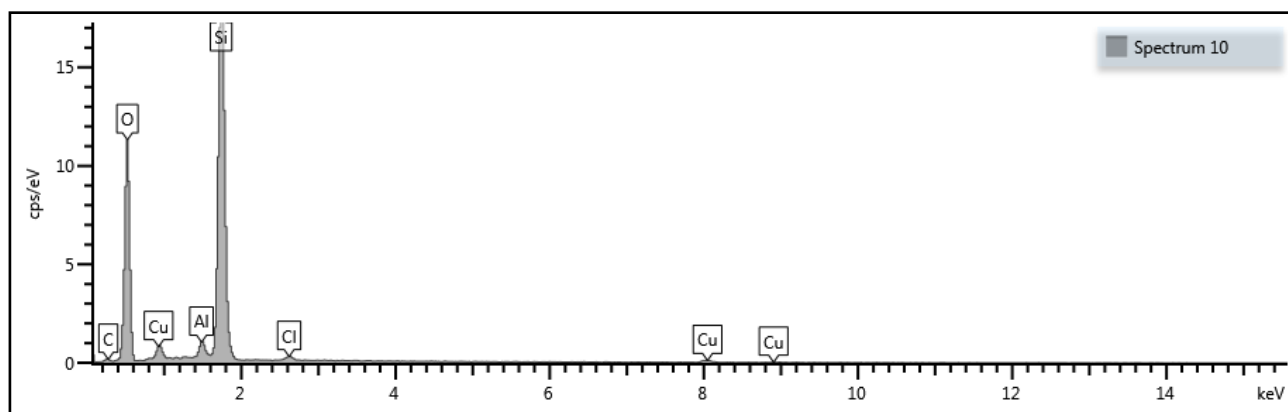


Figura 3.13: Analisi EDX con immagine FESEM di CZ-EX/B.



Element	Atomic %	Wt%	Wt% Sigma
C	5.02	3.02	0.61
O	65.26	52.38	0.48
Al	1.08	1.46	0.09
Si	26.84	37.82	0.38
Cl	0.32	0.57	0.07
Cu	1.49	4.74	0.29
Total:	100.00	100.00	

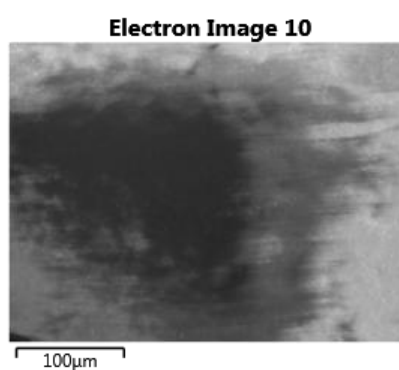


Figura 3.14: Analisi EDX con immagine FESEM di CZ-SU/A.

3.3.3 H₂-TPR.

Tutte le prove sono state effettuate con un pretrattamento riducente: si è effettuato uno spurgo di 20 ml/min di azoto e un pretrattamento di 40 ml/min di He a 550 °C per 1 ora, con rampa di 10 °C/min. In seguito è stata effettuata l'analisi sulle polveri, circa 50 mg ciascuna non pellettizzate, con un miscela 5% di H₂ in Ar (5000 ppm), con una rampa di 10 °C/min fino a 800 °C, temperatura tenuta per un totale di 10 min.

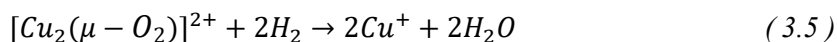
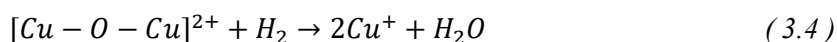
Si noti che grafici di campioni sintetizzati con metodi diversi hanno io ordinata scale differenti: un confronto complessivo è presentato in sezione 3.3.3.4.

3.3.3.1 Campioni sintetizzati con WIE.

Il campione CZ-EX/A, primo di quelli sintetizzati tramite scambio ionico, è stato preparato con una quantità esigua di sale, in una soluzione 10 mM; si è così ottenuto un livello di scambio del 100% (1,9 wt%) circa ed un rapporto atomico Cu/Al=0,53 (dati EDX); si può notare come l'intensità di segnale sia bassa rispetto agli altri ottenuti con lo stesso metodo. Tramite la deconvoluzione si sono individuati 4 picchi principali e il consumo di H₂ è stato di 13,717 μmoli g_{cat}⁻¹. Il rapporto atomico H₂/Cu=0,92 sottolinea l'abbondanza relativa della specie Cu²⁺, portando a una quota di 84% sulla totalità delle specie di rame scambiate tramite la (3.3):

$$\%Cu^{2+} = 200 \frac{H_2}{Cu} - 100 \quad (3.3)$$

Dei 4 picchi individuati, il primo occorre a 74 °C ed è stato assegnato alle specie dimeriche con ELO (nella loro forma mono- [Cu-O-Cu]²⁺, o bis- [Cu₂(μ-O)₂]²⁺) come da letteratura (Sarkany *et al.* (1992), Beutel *et al.* (1996)). Le specie dimeriche, infatti, sono altamente riducibili, oltre che supposte attive nella decomposizione dell'N₂O (Groothaert *et al.* (2003)), Ciambelli *et al.* (1997)); si riducono secondo le seguenti reazioni:



Questa assunzione è ulteriormente confermata dal test H₂-TPR condotto sulla zeolite H-ZSM-5 non scambiata, di cui di seguito si riporta il risultato. Si può notare un debole picco in quel range di temperatura: non uguaglia tuttavia l'intensità di segnale mostrata dalle H₂-TPR condotte su campioni scambiati.

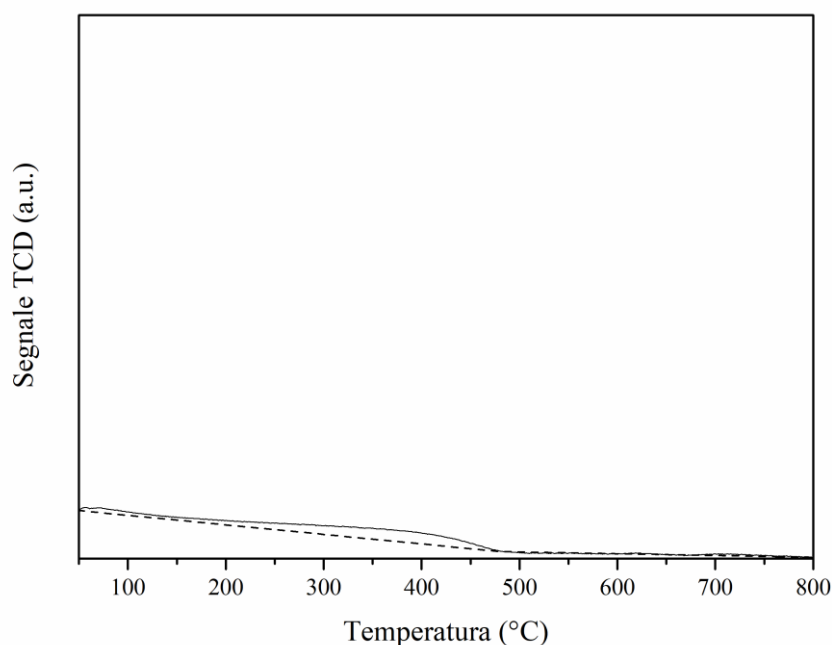
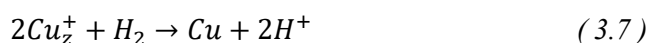
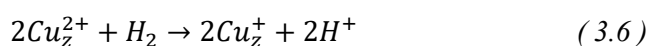


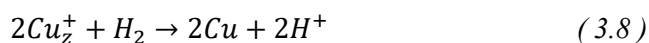
Figura 3.15: H₂-TPR della zeolite H-ZSM-5 non scambiata.

Dei tre picchi successivi, il primo e l'ultimo sono assegnati alle specie zeolitiche, Cu_z^{2+} e Cu_z^{+} ; si può notare come quello ad alta temperatura sia asimmetrico, perciò si suppone che sia presente un picco corrispondente alla specie silanolica di rame, rilevata tramite spettro FTIR. Si riducono a rame metallico secondo le reazioni:

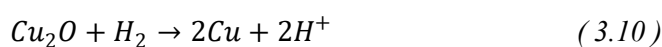
Riduzione a due step di Cu_z^{2+} :



Riduzione di Cu^{+} :



Il debole e largo picco centrale a 382 °C è assegnato agli ossidi CuO e Cu₂O segregati, che si possono depositare a causa della formazione di idrossido di rame Cu(OH)₂ e si riducono direttamente a rame metallico secondo le seguenti reazioni:



In Figura 3.16 è mostrato il grafico di deconvoluzione, mentre in Tabella 3.3 è mostrata l'assegnazione delle specie e il loro consumo specifico.

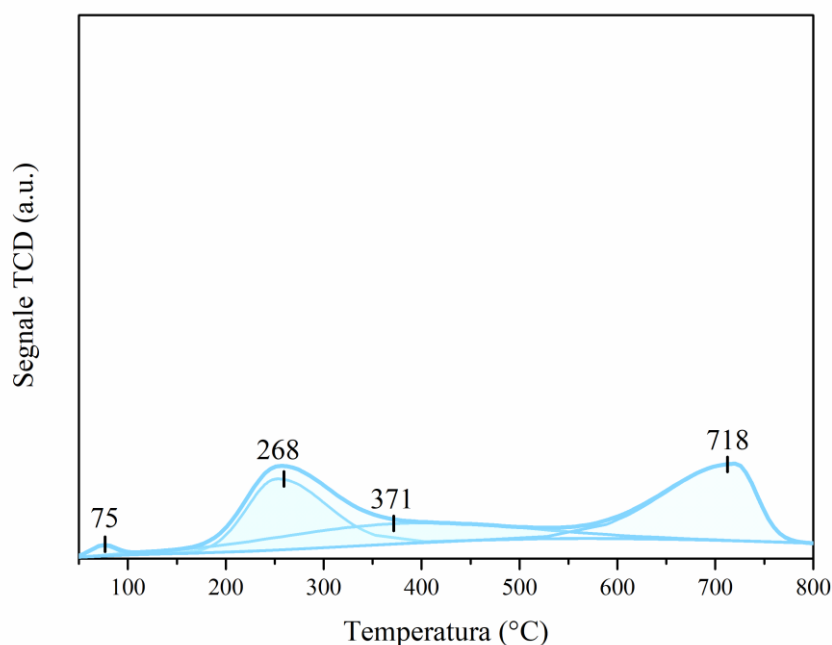


Figura 3.16: Deconvoluzione dello spettro H_2 -TPR di CZ-EX/A.

Tabella 3.3: Assegnazione picchi di riduzione CZ-EX/A.

Range di temperatura (°C)	60 – 90	200 - 300	300 - 600	550 - 750
Specie ridotta (assorbimento di H_2 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$)	$[Cu-O-Cu]^{2+}$ $[Cu_2(\mu-O)_2]^{2+}$ (0,189)	Cu_z^{2+} (4,384)	CuO , Cu_2O <i>segregati</i> (3,713)	Cu_z^+ , silanoli (5,431)

Il campione CZ-EX/B, secondo di quelli sintetizzati tramite scambio ionico, è stato sintetizzato con una quantità di sale intermedia, in una soluzione 20 mM; si è così ottenuta una zeolite sovrascambiata con un livello di 126,3% (2,4 wt%) ed un rapporto atomico Cu/Al=0,82 (dati EDX); si può notare come l'intensità di segnale sia di mezzo tra le altre. Tramite la deconvoluzione si sono individuati 4 picchi principali e il consumo di H_2 è stato di 16,766 μmol . Il rapporto atomico H_2/Cu =0,89 sottolinea l'abbondanza relativa della specie Cu^{2+} , portando a una quota del 78% sulla totalità delle specie di rame depositate, un po' inferiore alla precedente.

Sono state fatte le stesse assegnazioni della precedente: si può notare come ci sia una traslazione verso sinistra di tutti i picchi, causata da un maggior quantitativo di rame, che rende le specie più riducibili; in particolare, il picco ad alta temperatura mostra il maggiore spostamento, di oltre 200

°C. Il picco relativo agli ossidi aumenta, a causa di una maggiore concentrazione di sale e una relativa generazione di idrossido Cu(OH)₂ (vedi il capitolo 5). Sembra aumentato il picco relativo agli ossocationi (bassa temperatura), mentre l'ultimo picco non mostra una particolare asimmetria, dato che suggerisce una minore presenza di silanoli nel campione.

In Figura 3.17 è mostrato il grafico di deconvoluzione, mentre in Tabella 3.4 è mostrata l'assegnazione delle specie e il loro consumo specifico.

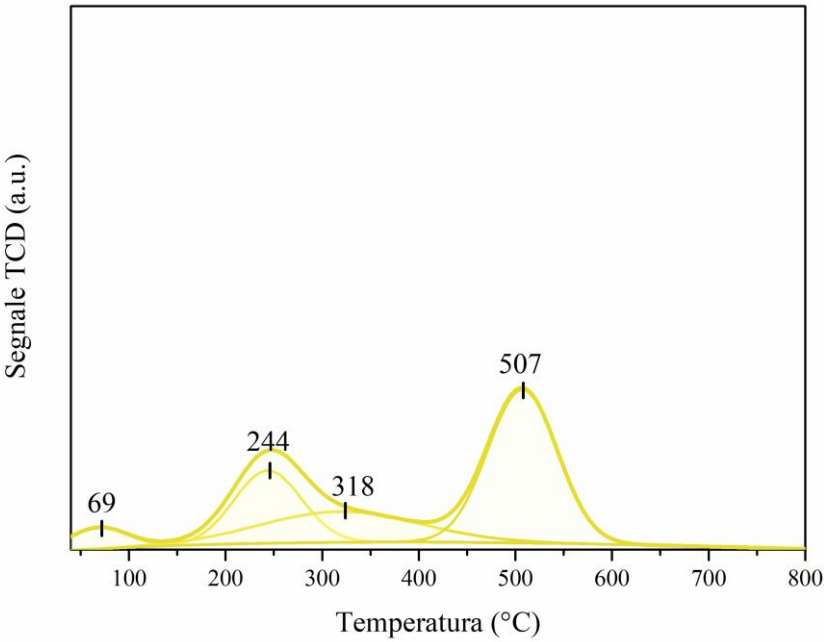


Figura 3.17: Deconvoluzione dello spettro H₂-TPR di CZ-EX/B.

Tabella 3.4:Assegnazione picchi di riduzione CZ-EX/B.

Range di temperatura (°C)	60 – 120	200 - 300	250 - 500	400 - 600
Specie ridotta (assorbimento di H ₂ μmol g _{cat} ⁻¹)	$[Cu-O-Cu]^{2+}$ $[Cu_2(\mu-O)_2]^{2+}$ (0,808)	Cu_z^{2+} (3,835)	CuO, Cu_2O <i>segregati</i> (3,780)	$Cu_z^+, silanoli$ (8,327)

Il campione CZ-EX/C è stato preparato in una soluzione 40 mM, arrivando ad una quota di rame del 3,8 wt%, corrispondente ad un livello di scambio del 200% ed un rapporto atomico Cu/Al=1,12 (dati EDX). Si sono individuati 5 picchi e il consumo totale di H₂ è di 25,268 µmoli. Si può notare come l'intensità di segnale sia maggiore e che sia ancora più schiacciata a temperature inferiori: il campione si riduce completamente prima dei 450°C. Il rapporto atomico H₂/Cu=0,85 sottolinea ancora l'abbondanza relativa della specie Cu²⁺, portando a una quota dell'69% sulla totalità delle specie di rame depositate, un po' inferiore alla precedente.

Si può notare come l'ultimo picco, aumentando la sua quota parte sul totale, occorra a temperature ancora inferiori rispetto al precedente. Il picco centrale si divide in due picchi stretti, assegnati alle specie di ossidi segregati intraporosi (alta temperatura) e extraporosi (bassa temperatura); la loro maggiore quantità sul totale (in termini di consumo di H₂) e la maggiore eterogeneità delle specie è probabilmente dovuta alla maggiore concentrazione di sale precursore in soluzione durante la sintesi.

In Figura 3.18 è mostrato il grafico di deconvoluzione, mentre in Tabella 3.5 è mostrata l'assegnazione delle specie e il loro consumo specifico.

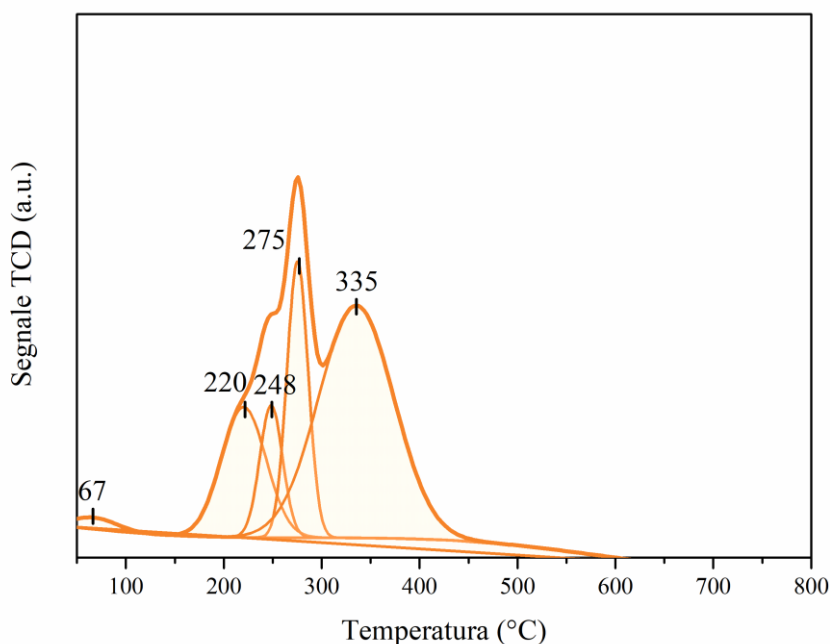


Figura 3.18: Deconvoluzione dello spettro H₂-TPR di CZ-EX/C.

Tabella 3.5: Assegnazione picchi di riduzione CZ-EX/C.

Range di temperatura (°C)	60 – 100	150 - 250	230 - 310	250 - 450
Specie ridotta (assorbimento di H ₂ μmol g _{cat} ⁻¹)	$[Cu-O-Cu]^{2+}$ $[Cu_2(\mu-O)_2]^{2+}$ (0,371)	Cu_z^{2+} (4,509)	CuO , Cu_2O segregati extraporosi/ intraporosi (6,871)	Cu_z^+ , silanoli (13,516)

Dal confronto dei vari campioni sintetizzati con WIE si può osservare come un maggior quantitativo di precursore salino porti ad una maggiore deposizione di rame (vedi Figura 3.19): l'adsorbimento può essere sufficientemente approssimato con un isoterma di Langmuir, come suggerito da letteratura (Yashmik e Ismagilov (2015)). Ad un maggiore quantitativo di rame corrisponde uno spettro schiacciato verso temperature inferiori, con particolare riferimento del picco ad alta temperatura delle specie zeolitiche monovalenti, ed è collegato un decremento percentuale delle specie Cu_z^{2+} ed un incremento di Cu_z^+ ; il quantitativo di ossidi invece rimane pressochè costante. Il campione CZ-EX/B sembra essere più ricco di specie ossocationiche (vedi Tabella 3.6).

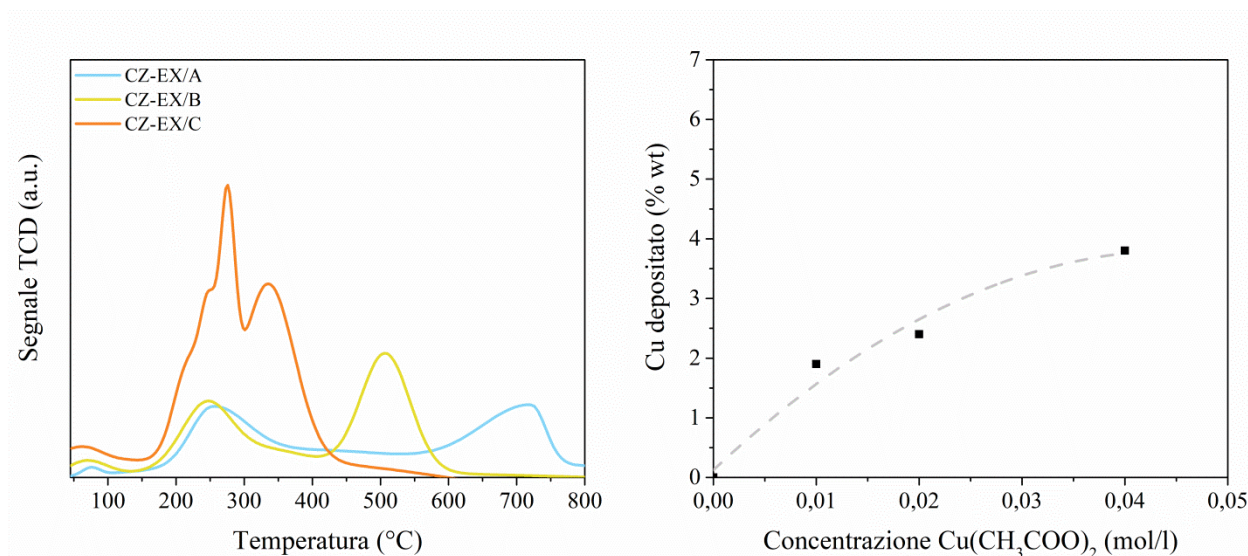


Figura 3.19: Confronto tra i picchi cumulativi dei vari campioni sintetizzati con WIE (sinistra). Correlazione tra rapporto percentuale in peso di rame depositato e molarità della soluzione di sintesi (destra).

Si noti che le percentuali relative sono state calcolate tenendo conto della riduzione in due step del Cu_z^{2+} (secondo le (3.6) e (3.7)), così come per le specie ossocationiche, che si riducono a Cu^+ prima di diventare rame metallico (secondo (3.4) e (3.5)). Le quote parti degli ossidi sono omnicomprendenti delle specie intraporose ed extraporose.

$$\%Oxo = \frac{Area\ picco\ Ossocationi + 2Area\ Ossocationi}{Area\ tot} \quad (3.11)$$

$$\%Cu_z^{2+} = \frac{2Area\ picco\ Cu_z^{2+}}{Area\ tot} \quad (3.12)$$

$$\%Cu_z^+ = \frac{Area\ picco\ Cu^+ - Area\ picco\ Cu_z^{2+} - 2Area\ picco\ Ossocationi}{Area\ tot} \quad (3.13)$$

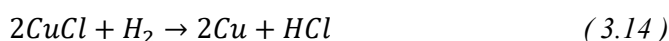
Tabella 3.6: Ripartizione percentuale delle specie di rame nei vari campioni sintetizzati con WIE.

	H ₂ /Cu	% ossocationi	% Cu _z ²⁺	% ossidi	% Cu _z ⁺
CZ-EX/A	0,92	4	64	27	5
CZ-EX/B	0,89	14	46	23	17
CZ-EX/C	0,85	4	36	27	33

3.3.3.2 Campioni sintetizzati con SSIE.

Il campione CZ-SU/A, primo di quelli sintetizzati tramite SSIE, ha ottenuto un livello di scambio del 263% (5 wt%) ed un rapporto atomico Cu/Al=1,42 (dati EDX); si può notare come l'intensità di segnale sia più alta rispetto al secondo, nonostante l'utilizzo della stessa quantità di precursore salino: l'operazione di deposizione del sale nel reattore a due bulbi, così come l'operazione di degassaggio, può aver fatto variare la quantità depositata. Tramite la deconvoluzione si sono individuati 5 picchi principali e il consumo di H₂ è stato di 28,571 μmol g_{cat}⁻¹. Il rapporto atomico H₂/Cu=0,73 sottolinea una debole prevalenza della specie Cu⁺, portando a una quota del 55% sulla totalità di specie di rame scambiate.

Il primo picco è assegnato sempre alle specie ossocationiche altamente riducibili. Il picco a 187 °C e il picco ad alta temperatura, 353 °C, sono assegnati alla riduzione delle specie zeolitiche Cu_z²⁺ e Cu_z⁺: è evidente la preponderanza di specie monovalente causata dall'utilizzo del sale CuCl (I) nella sintesi. Il picco centrale a 273 °C è stato assegnato alle specie ossidate segregate CuO e Cu₂O (supposto essere prevalente quest'ultimo, sempre a causa dell'utilizzo del precursore rameico monovalente), mentre il picco a 300 °C è stato assegnato alle specie non evacuate di CuCl e suoi derivati (confermata dalle analisi EDX): dalla letteratura si conosce la minore riducibilità di quest'ultima specie rispetto agli ossidi (Zhang *et al.* (2006)). Si riducono secondo la (3.10):



In Figura 3.20 è mostrato il grafico di deconvoluzione, mentre in Tabella 3.7 è mostrata l'assegnazione delle specie e il loro consumo specifico.

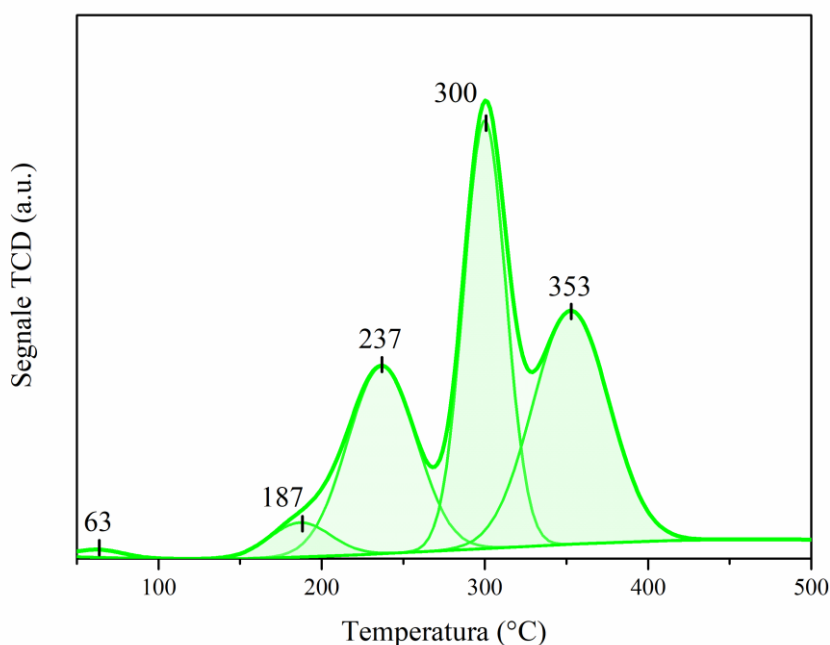


Figura 3.20: Deconvoluzione dello spettro H₂-TPR di CZ-SU/A.

Tabella 3.7: Assegnazione picchi di riduzione CZ-SU/A.

Range di temperatura (°C)	60 – 100	150 - 220	190 - 290	260 - 340	300 - 450
Specie ridotta (assorbimento di H ₂ μmol g _{cat} ⁻¹)	$[Cu-O-Cu]^{2+}$ $[Cu_2(\mu-O)_2]^{2+}$ (0,199)	Cu_z^{2+} (1,175)	CuO , Cu_2O segregati, (7,184)	$CuCl$ e derivati (10,117)	Cu_z^+ (9,896)

Il campione CZ-SU/B, secondo di quelli sintetizzati tramite SSIE, ha ottenuto un livello di scambio del 237% (4,5 wt%) ed un rapporto atomico Cu/Al=1,39 (dati EDX); si può notare come l'intensità di segnale sia più bassa, nonostante l'utilizzo della stessa quantità di precursore salino: l'operazione di deposizione del sale nel reattore a due bulbi, così come l'operazione di degrassaggio (assente per questo campione), può aver fatto variare la quantità depositata. Tramite la deconvoluzione si sono individuati 4 picchi principali e il consumo di H₂ è stato di 22,126 μmol g_{cat}⁻¹. Il rapporto atomico H₂/Cu=0,62 sottolinea una forte prevalenza della specie Cu⁺, portando a una quota del 75% sulla totalità di specie di rame scambiate.

L'assegnazione dei picchi è stata la medesima della precedente: si può notare una netta somiglianza tra i profili in Figura 3.22; in questo campione è assente il picco relativo agli ossocazioni.

In Figura 3.21 è mostrato il grafico di deconvoluzione, mentre in Tabella 3.8 è mostrata l'assegnazione delle specie e il loro consumo specifico.

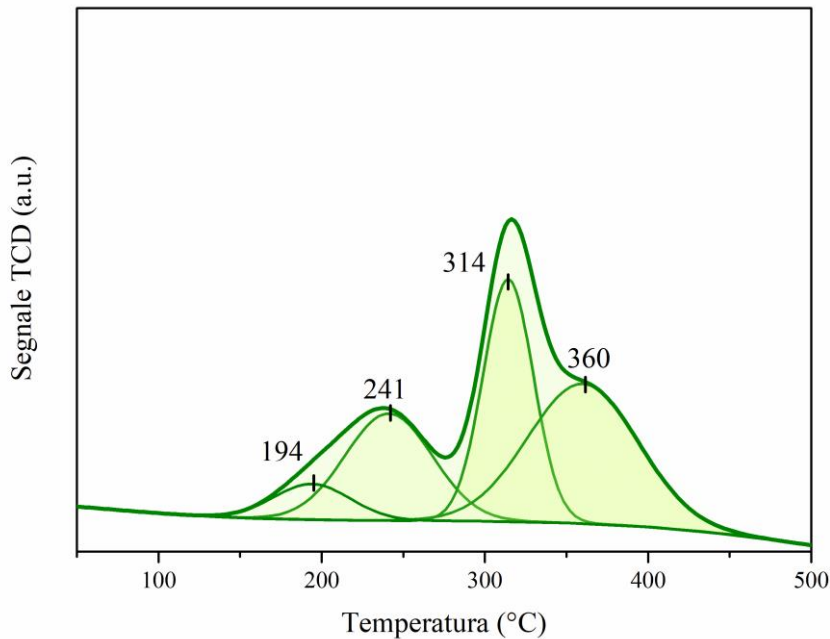


Figura 3.21: Deconvoluzione dello spettro H2-TPR di CZ-SU/B.

Tabella 3.8: Assegnazione picchi di riduzione CZ-SU/B.

Range di temperatura (°C)	150 - 220	190 - 290	260 - 340	300 - 450
Specie ridotta (assorbimento di H ₂ μmol g _{cat} ⁻¹)	Cu _z ²⁺ (1,520)	CuO, Cu ₂ O segregati, (5,210)	CuCl e derivati (6,809)	Cu _z ⁺ (8,586)

Dal confronto dei vari campioni sintetizzati con SSIE si può osservare che non sono presenti differenze sostanziali, come si può vedere in Figura 3.22 e Tabella 3.9, se non una leggera traslazione verso temperature maggiori degli ultimi due picchi (ad alta temperatura) e l'assenza degli ossocazioni per il campione CA-SU/B. E' evidente che il degassaggio condotto a 500 °C per eliminare il CuCl depositato sul catalizzatore non abbia avuto alcun effetto, ma che sia stato pressoché ininfluente (la variazione di rame depositato è infine causata dalla perdita di reagente

nelle varie fase di caricamento del reattore a due bulbi). L'utilizzo del precursore CuCl (I) ha definito una preponderanza di specie Cu_z^+ , la cui quantità è paragonabile nei due campioni (vedi Tabella 3.7e Tabella 3.8).

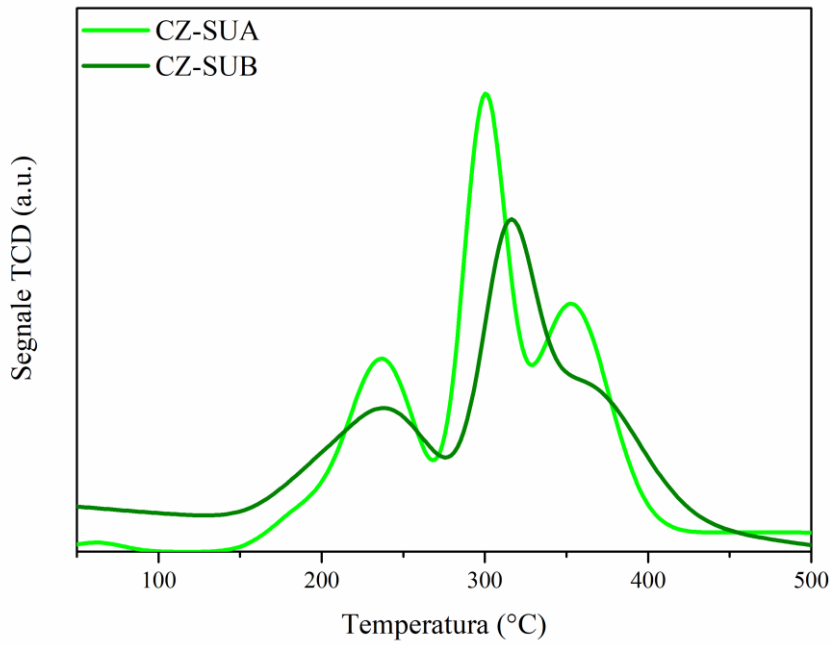


Figura 3.22: Confronto tra i picchi cumulativi dei vari campioni sintetizzati con SSIE.

Tabella 3.9: Ripartizione percentuale delle specie di rame nei vari campioni sintetizzati con SSIE.

	H ₂ /Cu	% ossocazioni	% Cu _z ²⁺	% ossidi	CuCl e derivati	% Cu _z ⁺
CZ-SU/A	0,73	2	9	25	35	29
CZ-SU/B	0,62	-	14	23	31	32

3.3.3.3 Campioni sintetizzati con impregnazione.

Il campione CZ-IM/A, primo di quelli sintetizzati tramite impregnazione, è stato preparato in una soluzione 20 mM. Si è così ottenuto un livello di scambio del 200% (3,8 wt%) ed un rapporto atomico Cu/Al=1,39 (dati EDX); si può notare come l'intensità di segnale sia bassa rispetto all'altro campione ottenuto con lo stesso metodo ma in una soluzione a doppia molarità. Tramite la deconvoluzione si sono individuati 5 picchi principali e il consumo di H₂ è stato di 22,996 μmoli

$\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Il rapporto atomico $\text{H}_2/\text{Cu}=0,77$ sottolinea una debole prevalenza della specie Cu^{2+} , portando a una quota del 54% sulla totalità delle specie di rame scambiate.

Il primo picco è assegnato alla riduzione delle specie ossocationiche (dimeriche con ELO); il secondo ed il quinto picco sono stati assegnati rispettivamente alle specie zeolitiche Cu_z^{2+} e Cu_z^{+} , che si riducono secondo le già citate (3.3), (3.4). I due picchi centrali, a 249 °C e 263 °C, sono stati assegnati alla riduzione delle specie ossido CuO e Cu_2O , nella forma segregata e cluster ben dispersi: infatti, la deposizione forzata del rame a seguito dell’evaporazione del solvente si ipotizza crei più facilmente piccoli aggregati di rame (cluster) più riducibili.

In Figura 3.23 è mostrato il grafico di deconvoluzione, mentre in Tabella 3.10 è mostrata l’assegnazione delle specie e il loro consumo specifico.

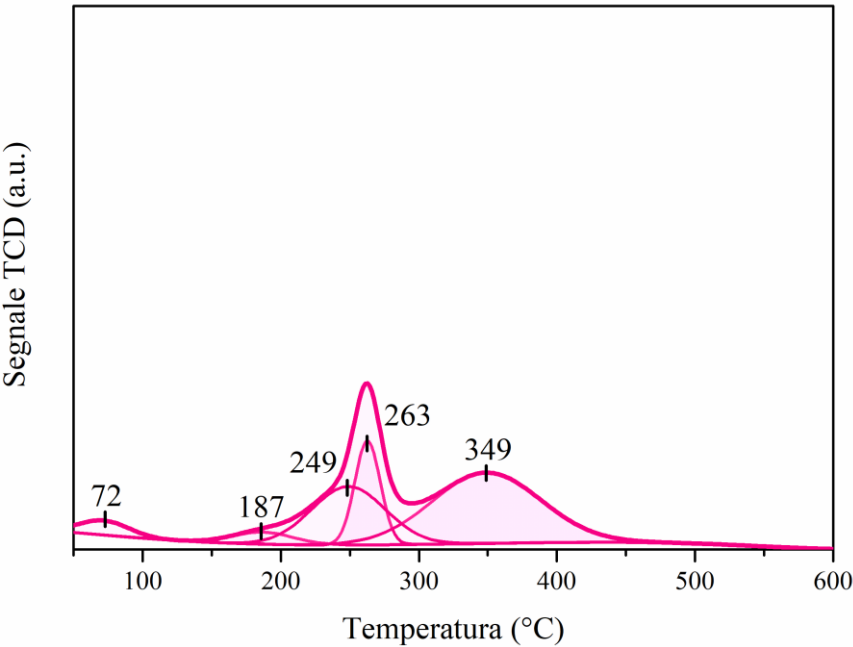


Figura 3.23: Deconvoluzione dello spettro H2-TPR di CZ-IM/A.

Tabella 3.10: Assegnazione picchi di riduzione CZ-IM/A.

Range di temperatura (°C)	60 – 100	150 - 230	180 - 300	250 - 450
Specie ridotta (assorbimento di $\text{H}_2 \text{ }\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$)	$[\text{Cu-O-Cu}]^{2+}$ $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ (1,038)	Cu_z^{2+} (1,053)	CuO , Cu_2O segregati, cluster (9,945)	Cu_z^{+} (10,961)

Il campione CZ-IM/B, secondo di quelli sintetizzati tramite impregnazione, è stato preparato in una soluzione 40 mM; si è così ottenuto un livello di scambio del 416% (7,9 wt%) ed un rapporto atomico Cu/Al=2,64 (dati EDX); si può notare come l'intensità di segnale sia molto più alta rispetto all'altro campione. Tramite la deconvoluzione si sono individuati 6 picchi principali e il consumo di H₂ è stato di 53,141 μmoli g_{cat}⁻¹. Il rapporto atomico H₂/Cu=0,85 sottolinea una prevalenza della specie Cu²⁺, portando a una quota del 71% sulla totalità delle specie di rame scambiate.

I picchi assegnati agli ossidi in questo caso sono tre: il primo a 224 °C è assegnato a cluster finemente dispersi, il secondo a 257 °C e il terzo a 280 °C sono assegnati alle specie di ossidi segregati intraporosi (alta temperatura) e extraporosi (bassa temperatura). La loro maggiore quantità sul totale (in termini di consumo specifico di H₂) e la maggiore eterogeneità delle specie è probabilmente dovuta alla maggiore concentrazione di sale precursore in soluzione durante la sintesi. Il picco a bassa temperatura è stato assegnato alle specie ossocationiche, mentre i picchi a 180 °C e 336 °C sono stati assegnati alla riduzione delle specie zeolitiche Cu_z²⁺ e Cu_z⁺.

In Figura 3.24 è mostrato il grafico di deconvoluzione, mentre in Tabella 3.11 è mostrata l'assegnazione delle specie e il loro consumo specifico.

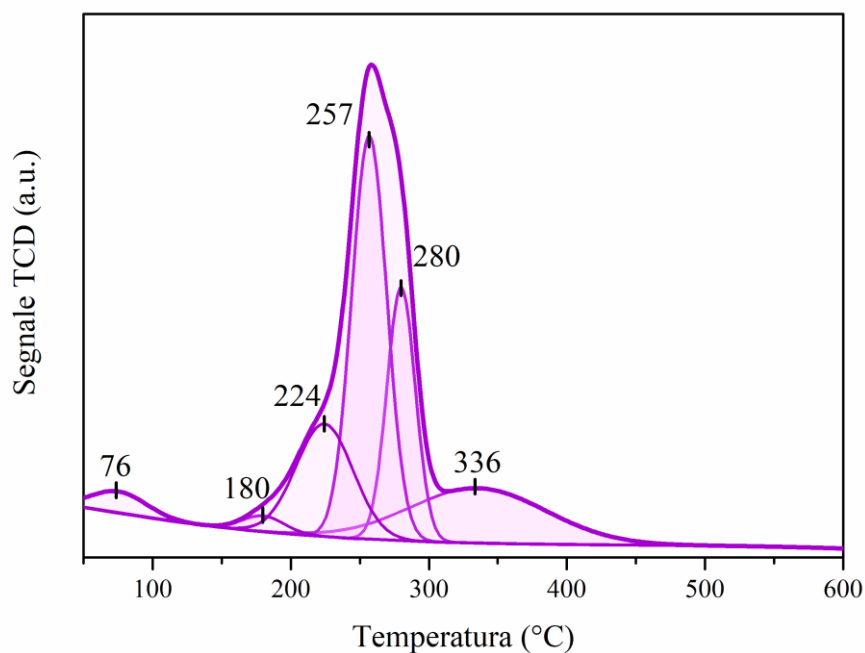


Figura 3.24: Deconvoluzione dello spettro H₂-TPR di CZ-IM/B.

Tabella 3.11: Assegnazione picchi di riduzione CZ-IM/B.

Range di temperatura (°C)	50 – 100	100 - 200	180 - 310	250 - 450
Specie ridotta (assorbimento di H ₂ μmol g _{cat} ⁻¹)	$[Cu-O-Cu]^{2+}$ $[Cu_2(\mu-O)_2]^{2+}$ (1,667)	Cu_z^{2+} (0,949)	CuO , Cu_2O segregati intraporosi/ extraporosi, cluster (39,77)	Cu_z^+ (10,755)

Dal confronto dei vari campioni sintetizzati con impregnazione si può osservare come un maggior quantitativo di precursore salino porti ad una maggiore deposizione di rame (vedi Figura 3.25) e che esso si depositi maggiormente sotto forma di ossidi nel campione CZ-IM/B: le specie zeolitiche Cu_z^{2+} e Cu_z^+ infatti hanno un consumo specifico di H₂ molto simile nei due campioni (vedi Tabella 3.10 e Tabella 3.11). Non si è rilevata la presenza di silanoli dalle analisi FTIR: durante la sintesi infatti la soluzione si concentra di ioni H⁺ evaporando; questo fa diminuire il pH che ostacola la dissociazione del protone silanico.

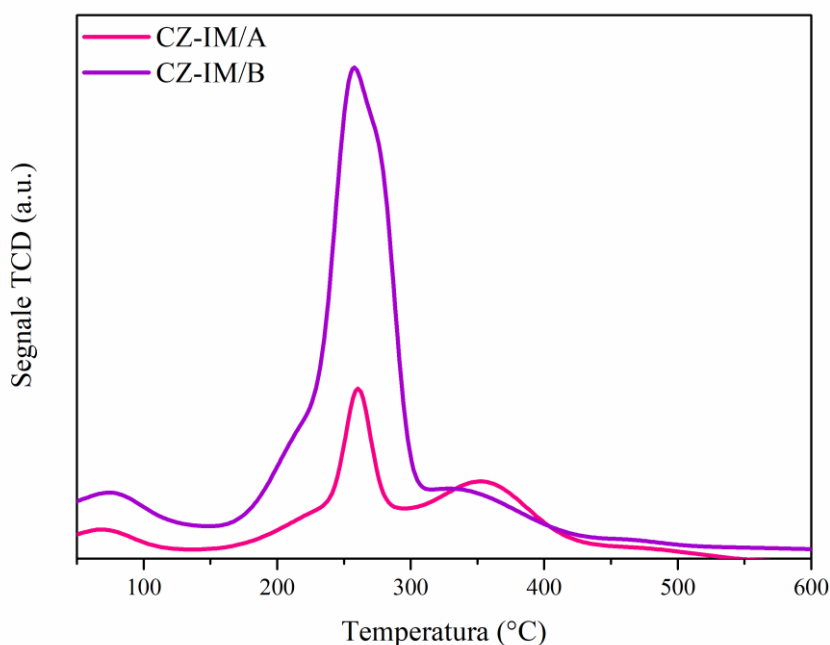


Figura 3.25: Confronto tra i picchi cumulativi dei vari campioni sintetizzati con impregnazione.

Tabella 3.12: Ripartizione percentuale delle specie di rame nei vari campioni sintetizzati con WI.

	H ₂ /Cu	% ossocazioni	% Cu _z ²⁺	% ossidi	% Cu _z ⁺
CZ-IM/A	0,79	14	9	43	34
CZ-IM/B	0,84	9	4	75	12

3.3.3.4 Panoramica H₂-TPR.

Sotto sono presentati una panoramica sulle H₂-TPR e una tabella riassuntiva delle caratteristiche chimico-fisiche e l'assegnazione picchi di tutti i campioni del gruppo di ricerca.

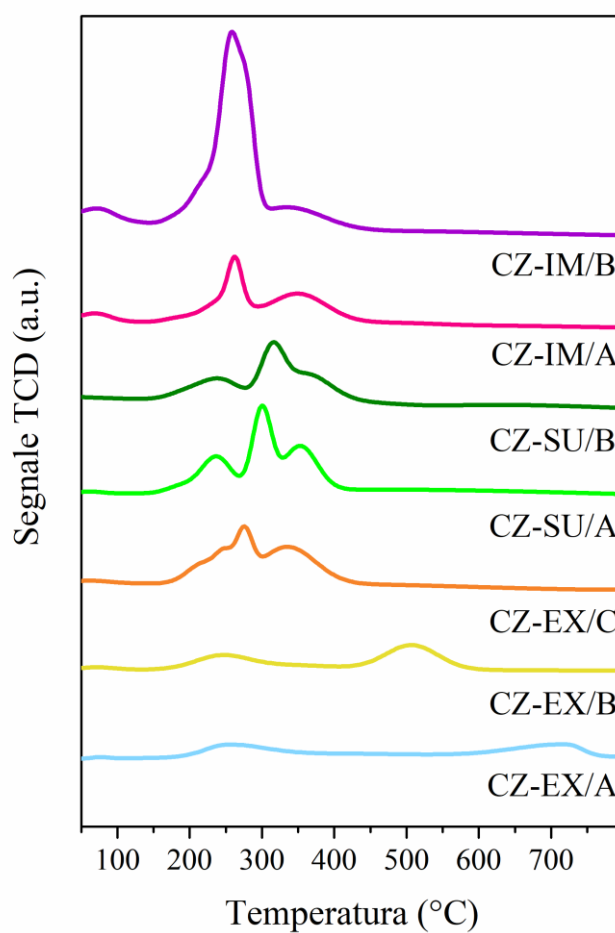


Figura 3.26: Panoramica delle H₂-TPR di tutti i campioni.

Tabella 3.13: Panoramica delle caratteristiche chimiche e le assegnazioni picchi con consumo specifico dei vari campioni del gruppo di ricerca.

Metodo di sintesi	campione	Contenuto di Cu (wt%)	Livello di scambio (%)	Consumo totale di H ₂ (μmol _{g^{cat}} ⁻¹)	H ₂ /Cu (rapporto molare)	Assegnazione picchi (°C (μmol _{g^{cat}} ⁻¹))				
						Ossocazioni	Cu ₂ ²⁺	Ossidi segregati (intra/extra porosi), cluster	CuCl _e derivati	Cu ₂ ⁺
Scambio ionico (WIE)	CZ-EX/A	1,9	100	13,717	0,92	75 (0,189)	268 (4,384)	371 (3,713)	-	718 (5,431)
	CZ-EX/B	2,4	126	16,76	0,89	69 (0,808)	244 (3,835)	318 (3,780)	-	507 (8,327)
	CZ-EX/C	3,8	200	25,268	0,85	67 (0,371)	220 (4,509)	248/275 (6,871)	-	335 (13,516)
Sublimazione (SSIE)	CZ-SU/A	5	263	28,571	0,73	63 (0,199)	187 (1,175)	237 (7,184)	300 (10,117)	353 (9,896)
	CZ-SU/B	4,5	237	22,126	0,62	-	194 (1,520)	241 (5,210)	314 (6,809)	360 (8,586)
Impregnazione (WI)	CZ-IM/A	3,8	200	22,996	0,77	72 (1,038)	253 (1,053)	263, 249 (9,945)	-	354 (10,961)
	CA-IM/B	7,9	416	53,141	0,85	76 (1,667)	227 (0,949)	280/257, 224 (39,770)	-	330 (10,775)

3.4 Test catalitici.

In questa sezione vengono presentati i test condotti sui campioni del gruppo di ricerca, principalmente test in isoterma a 400 °C (temperatura a cui avviene l'autoriduzione dei siti Cu_z^{2+} , quindi propizia per il verificarsi del comportamento oscillatorio) e test a gradini, con variazioni di 25 o 50 °C, per sondare ulteriormente il comportamento catalitico a diverse temperature. Laddove si presenta un'oscillazione, essa viene analizzata e ingrandita, per poterne apprezzare le peculiarità. Per alcuni campioni si mostrano inoltre i test in cui viene monitorato anche l' O_2 , l' NO e l' NO_2 . Infine, viene mostrata una tabella riassuntiva del comportamento catalitico di tutti i campioni. Si lasciano al capitolo 4 eventuali elaborazioni e comparazioni su quanto esposto.

Tutti i test sono stati condotti con 100 mg di catalizzatore e 200 ml/min di miscela di 1000 ppm di N_2O in He ($W/F=0,03 \text{ g cm}^{-3} \text{ s}$), se non diversamente specificato, dopo un pretrattamento in He a 550 °C per due ore con una rampa di 10 °C/min.

3.4.1 Cu-ZSM-5 scambio ionico.

Il primo campione sintetizzato per scambio ionico non presenta un alto quantitativo di rame (livello di scambio del 100%, 1,9 wt%), così non possiede un'alta attività catalitica a 400 °C: la conversione in N_2O infatti è del 4% (vedi Figura 3.27). Ulteriori prove a gradini sono state condotte per ricercare il comportamento oscillatorio, fino a 450 °C, senza risultato. Si può osservare un leggero overshoot di transitorio nell'isoterma e una massima conversione a 450 °C dell'8% circa.

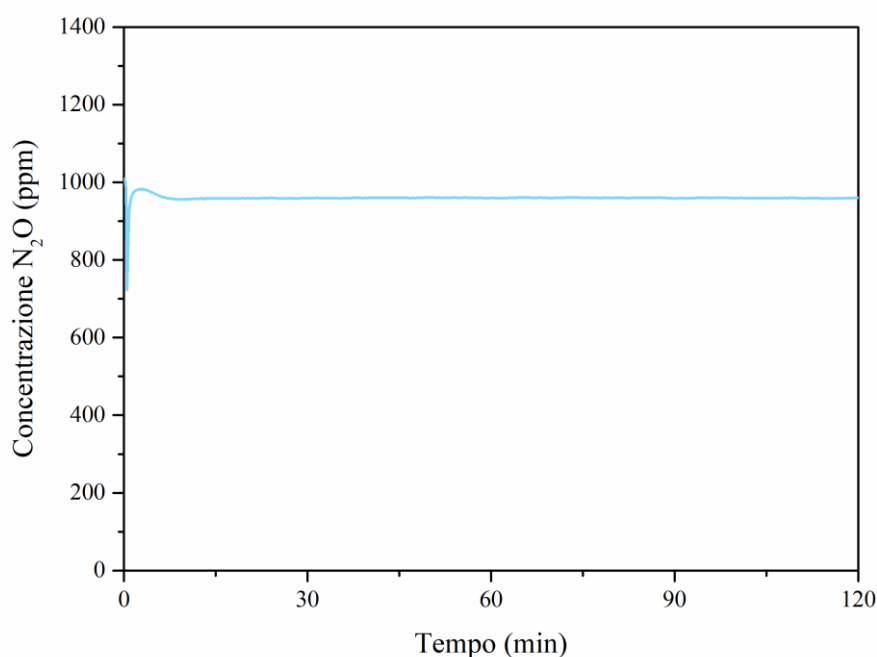


Figura 3.27: Test catalitico in isoterma a 400 °C di CZ-EX/A.

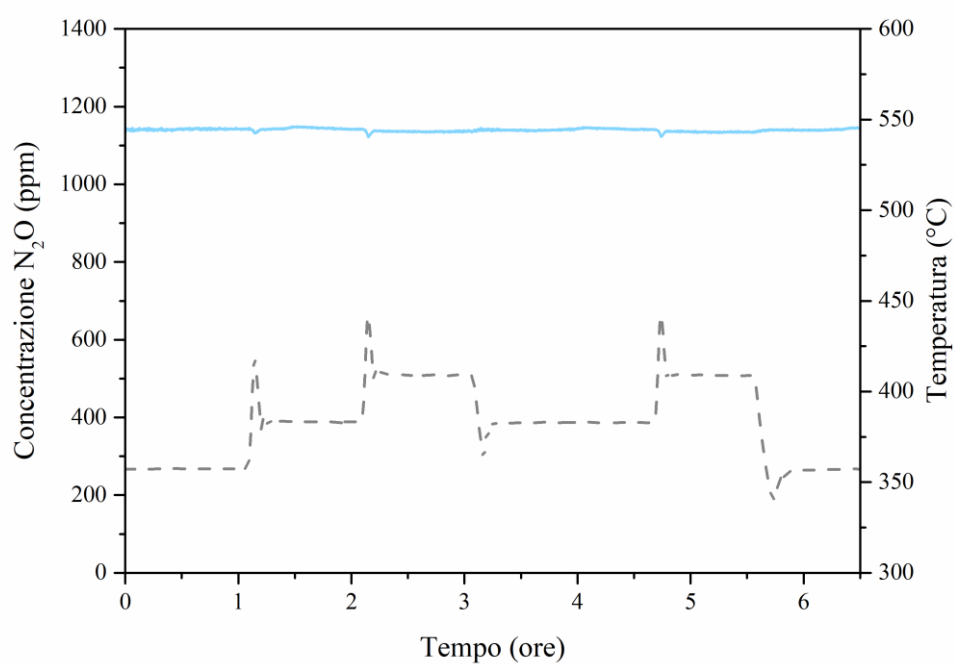


Figura 3.28: Test a gradini di 25 °C (350-375-400-375-400-350) di CZ-EX/A.

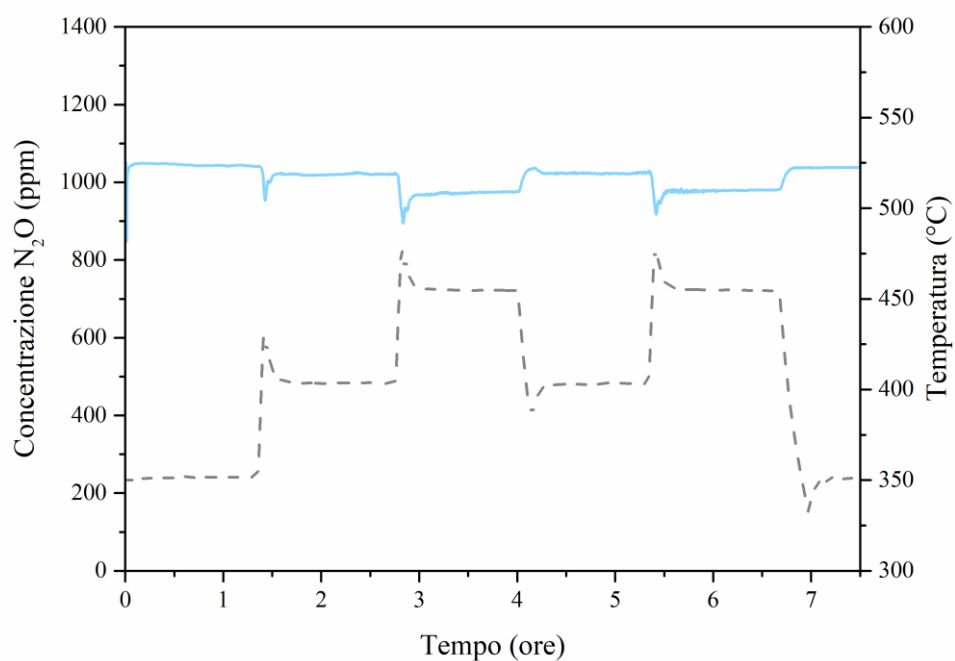


Figura 3.29: Test a gradini di 50 °C (350-400-450-400-450-350) di CZ-EX/A.

Il secondo campione sintetizzato con scambio ionico presenta una attività catalitica maggiore (la conversione di N_2O a $400\text{ }^\circ\text{C}$ si assesta al 17%) e un overshoot del transitorio più pronunciato (Figura 3.30). E' assente tuttavia l'oscillazione, ricercata tramite un test a gradini di $50\text{ }^\circ\text{C}$ senza successo: arriva ad una conversione di N_2O del 42% a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Presenta tuttavia un segnale leggermente rumoroso, potenzialmente indice di un incipiente fenomeno oscillatorio (Figura 3.31).

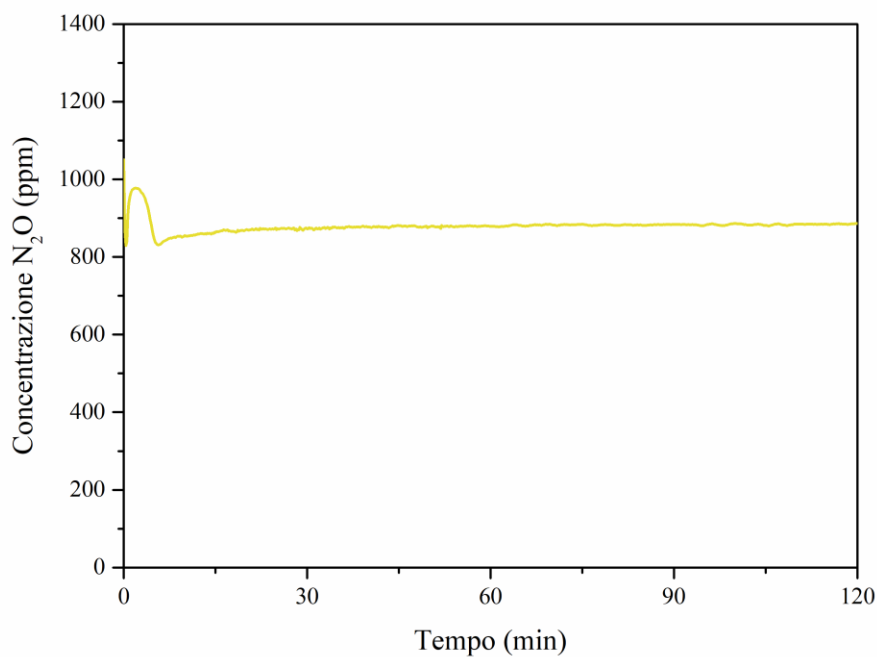


Figura 3.30: Test catalitico in isoterma a $400\text{ }^\circ\text{C}$ di CZ-EX/B.

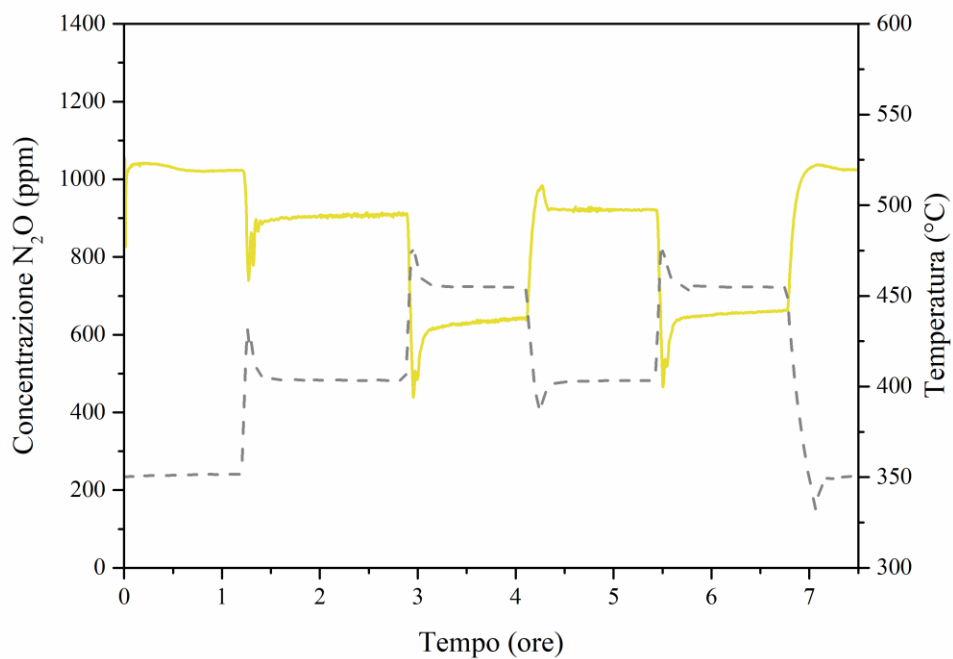


Figura 3.31: Test a gradini di 50 °C (350-400-450-400-450-350) di CZ-EX/B.

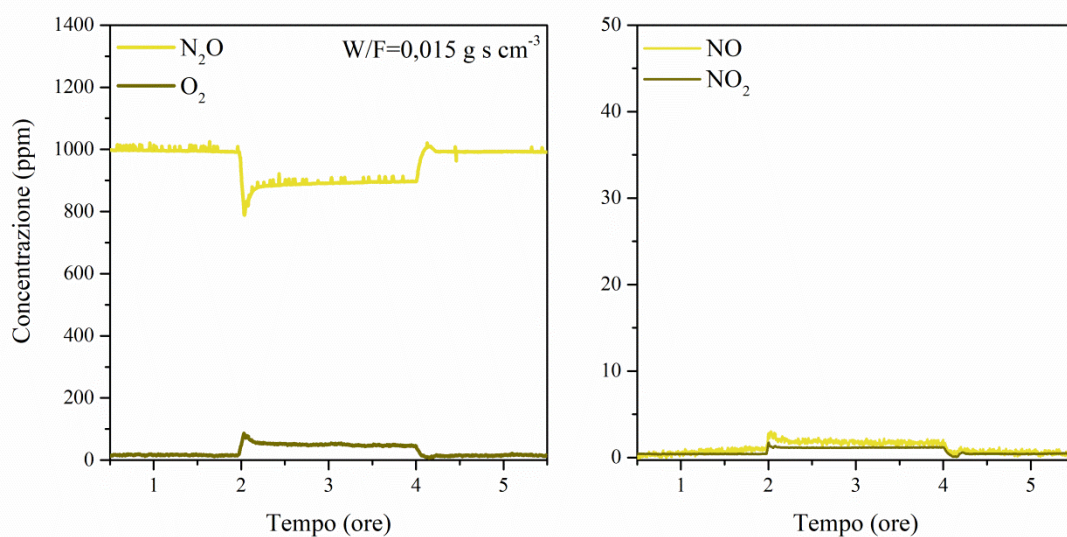


Figura 3.32: Test a gradini (400-450-400) di CZ-EX/B, con monitoraggio O_2 , NO, NO_2 .

Il terzo campione sintetizzato con scambio ionico, presenta invece un'oscillazione già in isoterma a 400 °C, che inizia con un transitorio di circa 45 minuti, in cui si nota un lungo overshoot, leggermente irregolare. Dopo questo primo periodo, si instaura il fenomeno oscillatorio, che, sviluppando ampiezze via via crescenti, si stabilizza dopo circa due ore ad un valore di ampiezza 200 ppm circa (vedi Figura 3.33). Ulteriori informazioni si osservano nel test a gradini successivo, dove le oscillazioni sono presenti in tutto il range di temperature esplorato: si noti come la fase di transizione a 375 °C vari dalla prima alla seconda oscillazione.

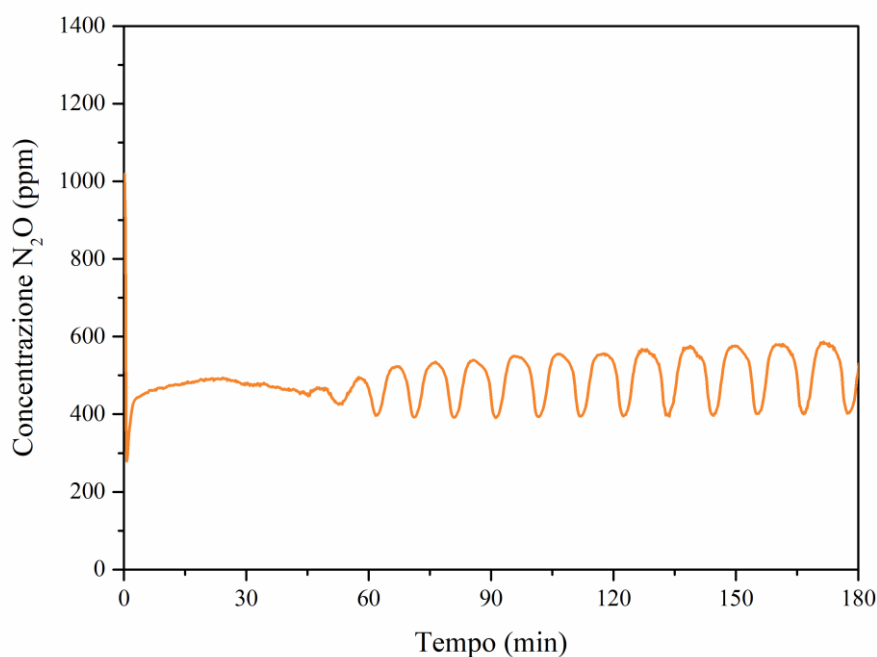


Figura 3.33: Test catalitico in isoterma a 400 °C di CZ-EX/C.

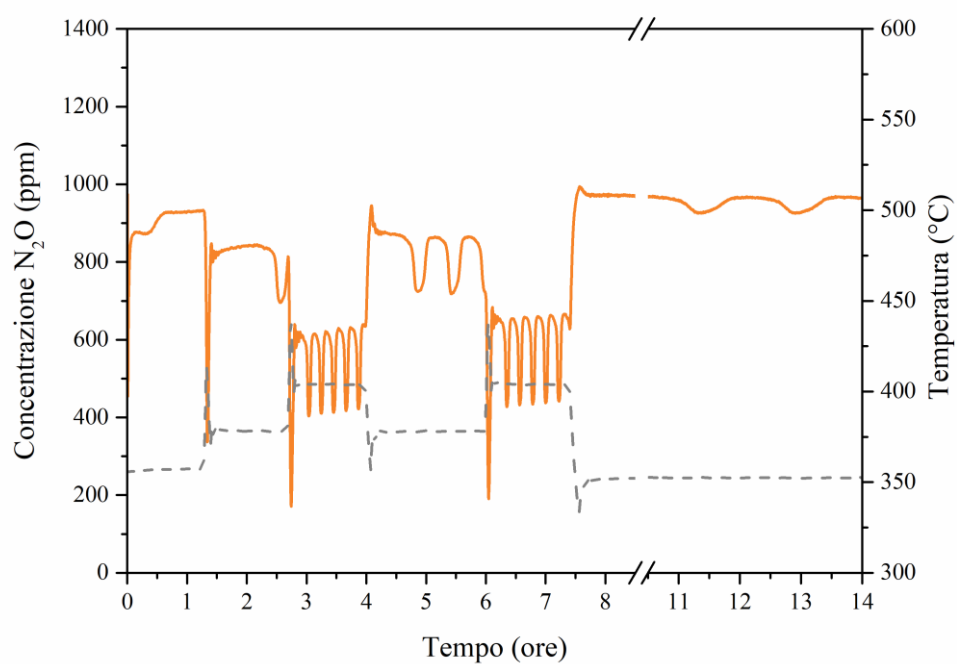


Figura 3.34: Test a gradini di 25 °C (350-375-400-375-400-350) di CZ-EX/C.

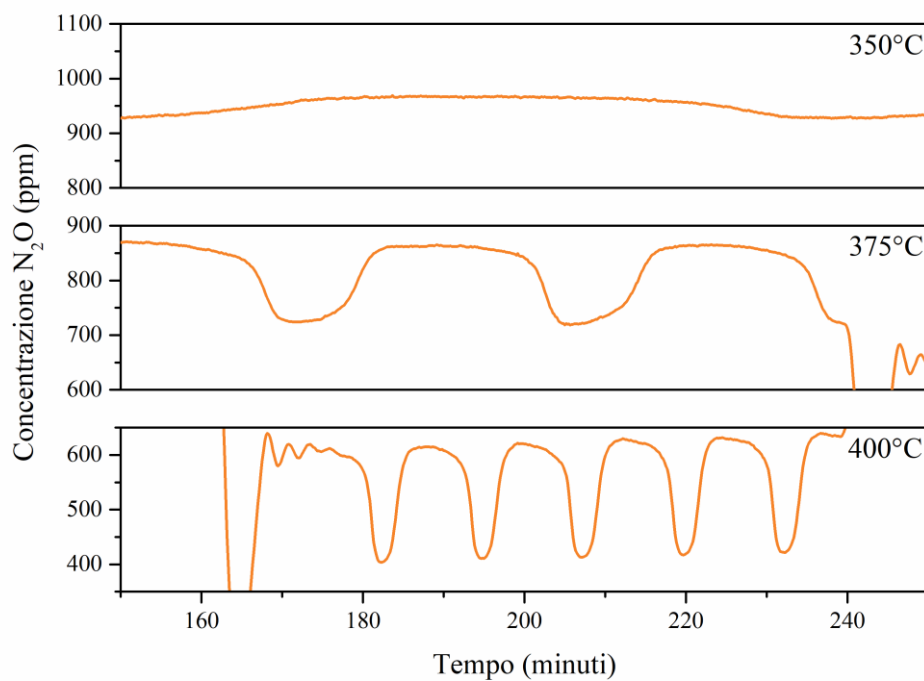


Figura 3.35: Ingrandimenti delle oscillazioni di CZ-EX/C a diverse temperature.

Tabella 3.14: Caratteristiche di oscillazione a diverse temperature di CZ-EX/C.

Temperatura (°C)	Tempo di transitorio (min)	Periodo (min)	Frequenza (mHz)	Ampiezza (ppm)
350	200	90	0,2	37
375	55 (1° oscillazione)	34	0,5	147
	40 (2° oscillazione)			
400	10	13	1,3	212

3.4.2 Cu-ZSM-5 sublimazione.

Nel primo campione sintetizzato per sublimazione si osserva un transitorio piatto molto veloce, che porta ad una conversione del 45% (vedi Figura 3.36). Tramite test a gradini di 25 e 50 °C non si è osservata alcuna oscillazione, arrivando ad un picco di 76% di conversione a 450 °C.

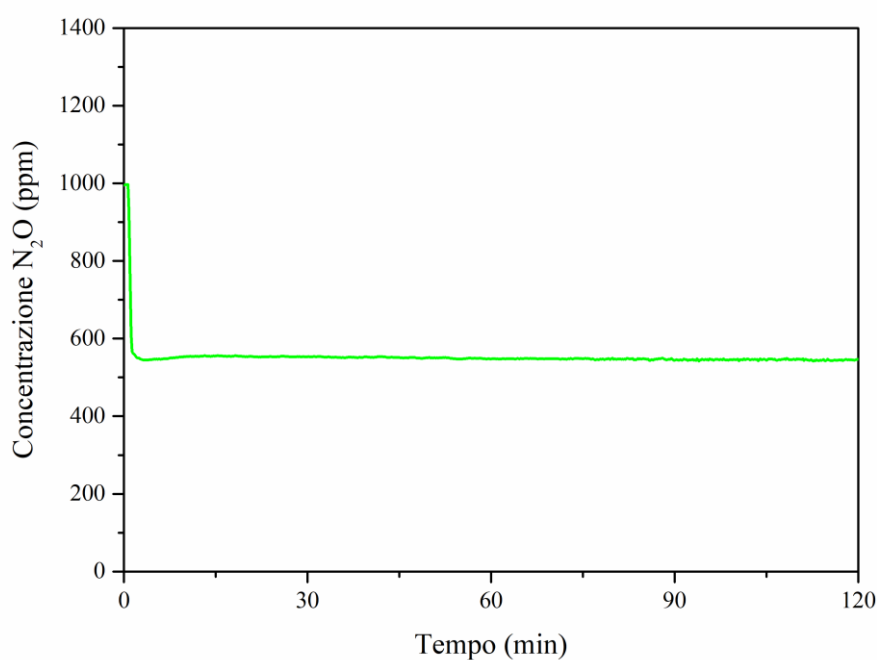


Figura 3.36: Test catalitico in isoterma a 400 °C di CZ-SU/A.

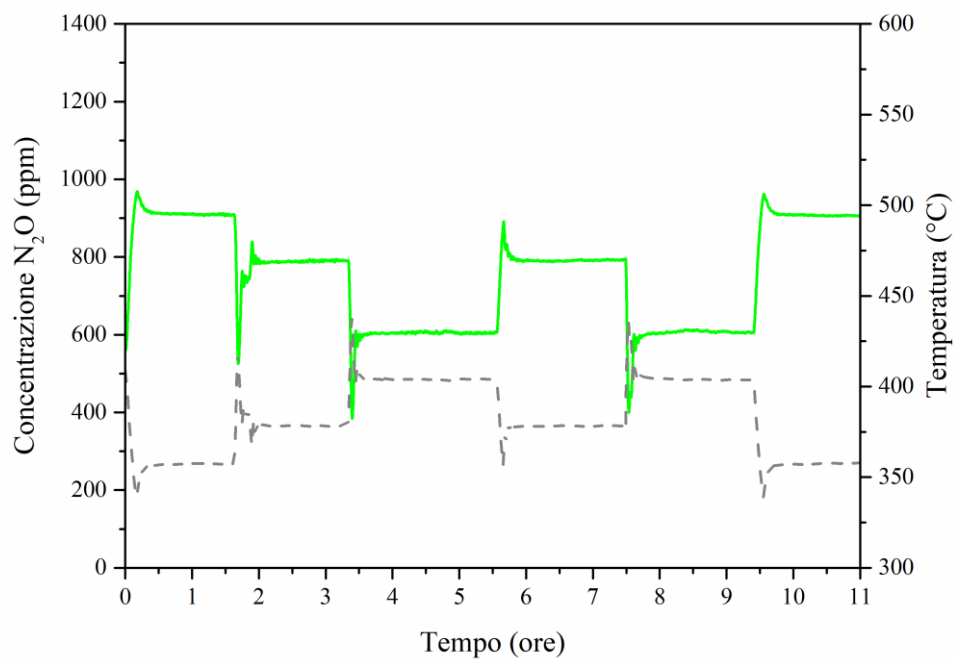


Figura 3.37: Test a gradini di 25 °C (350-375-400-375-400-350) di CZ-SU/A.

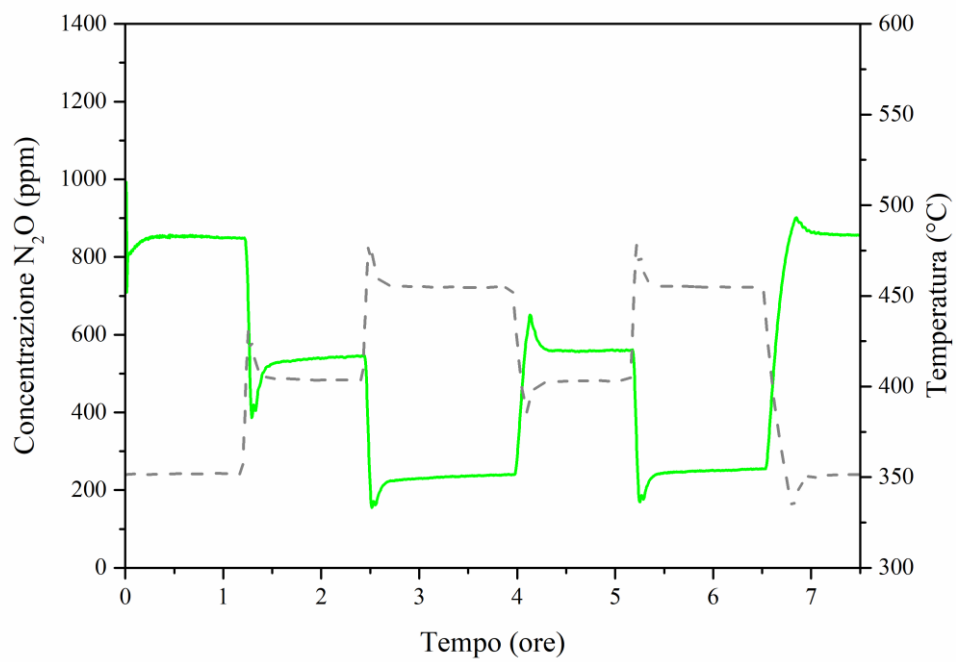


Figura 3.38: Test a gradini di 50 °C (350-400-450-400-450-350) di CZ-SU/A.

Il secondo campione sintetizzato per sublimazione mostra le stesse caratteristiche del precedente e un'attività leggermente maggiore: la conversione è rispettivamente del 47% e del 78% a 400 e 450 °C.

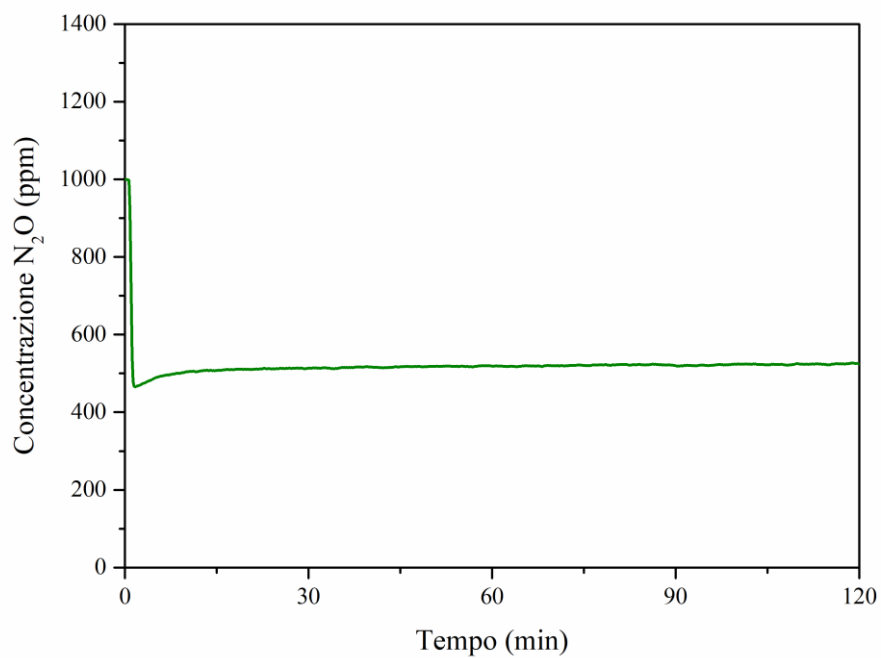


Figura 3.39: Test catalitico in isoterma a 400 °C di CZ-SU/B.

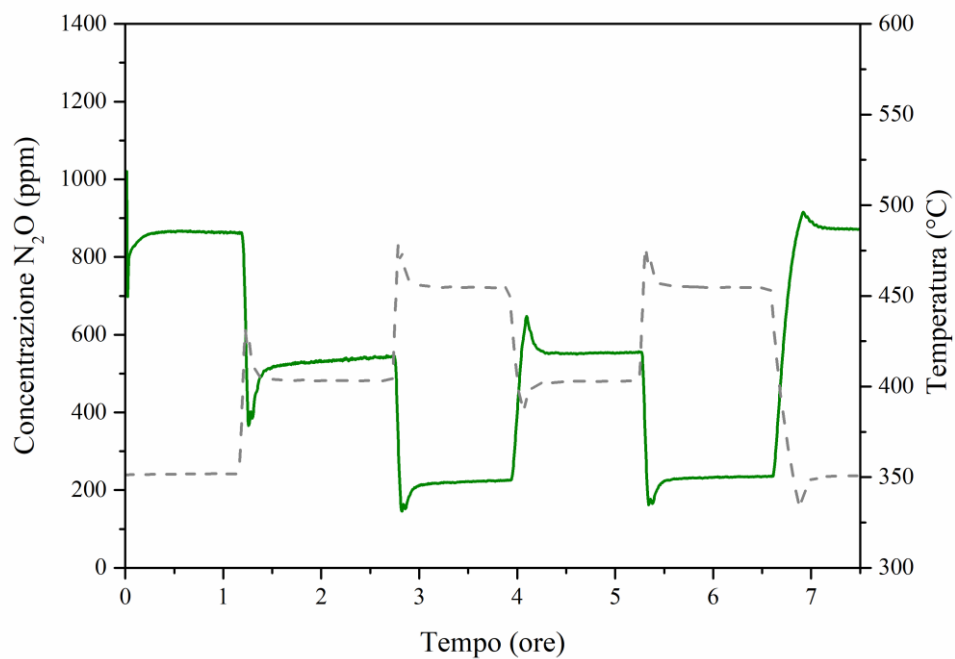


Figura 3.40: Test a gradini di 50 °C (350-400-450-400-450-350) di CZ-SU/B.

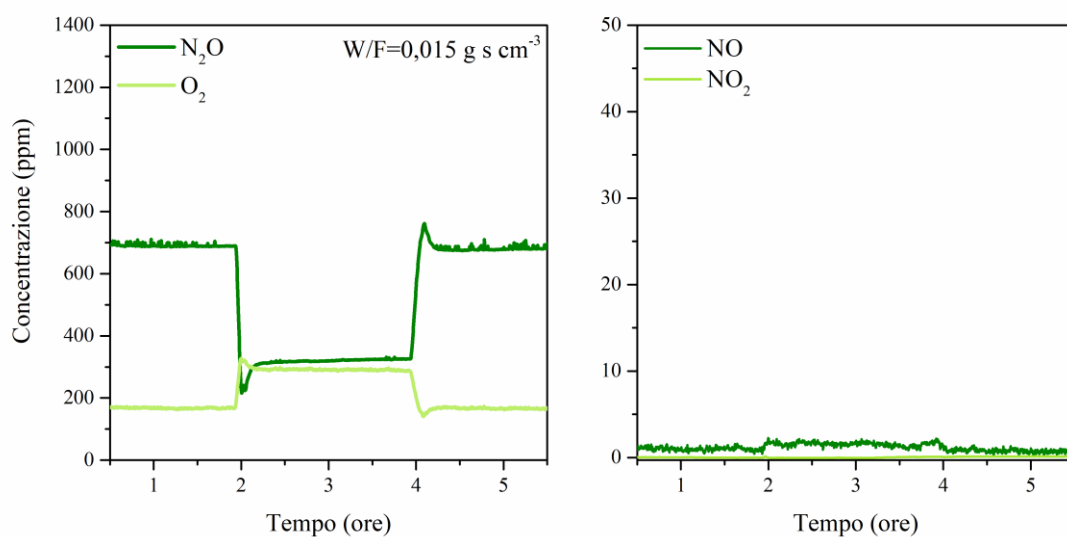


Figura 3.41: Test a gradini (400-450-400) di CZ-SU/B, con monitoraggio O₂, NO, NO₂.

3.4.3 Cu-ZSM-5 impregnazione.

Il primo campione sintetizzato per impregnazione presenta una conversione media del 49% e un'oscillazione di ampiezza di 300 ppm in isoterma a 400 °C, che inizia istantaneamente, non mostrando transitori, se non un'oscillazione più ampia e lunga delle successive (vedi Figura 3.42). Nel test a gradini si osservano le oscillazioni anche a 450 °C, di ampiezza molto diminuita ed una frequenza molto aumentata; in Tabella 3. sono mostrate le caratteristiche numeriche del fenomeno.

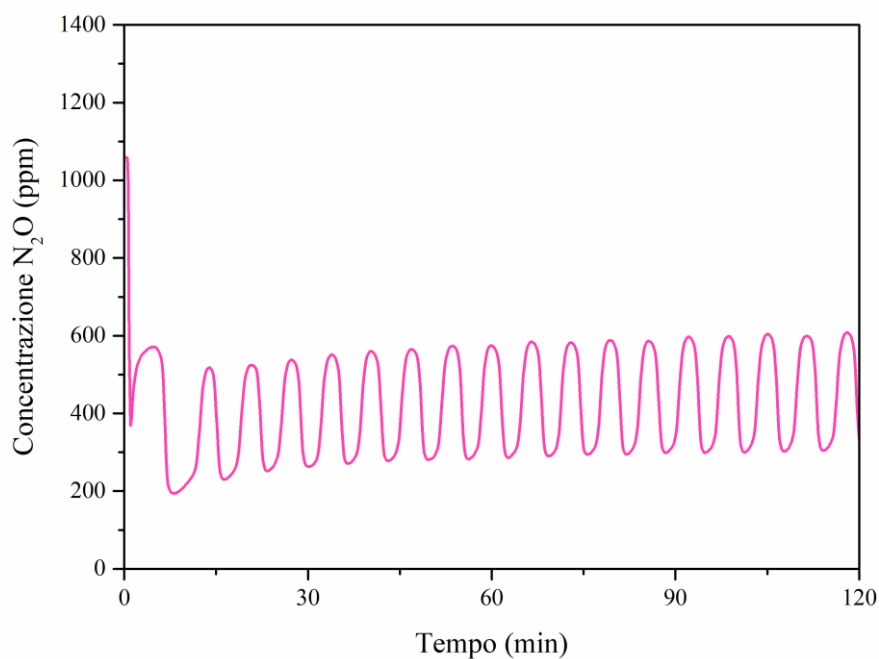


Figura 3.42: Test catalitico in isoterma a 400 °C di CZ-IM/A.

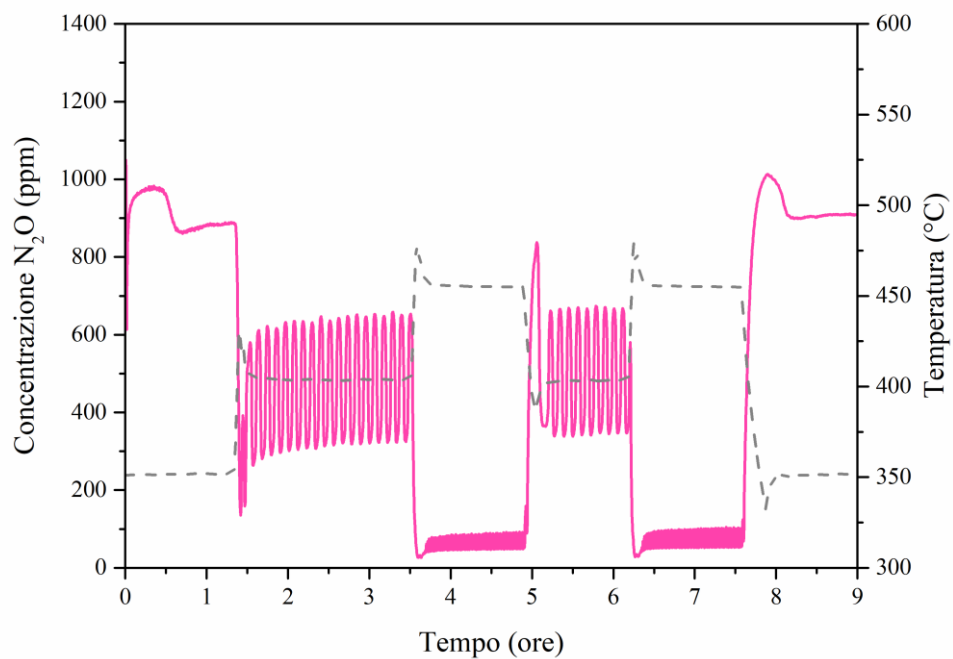


Figura 3.43: Test a gradini di 50 °C (350-400-450-400-450-350) di CZ-IM/A.

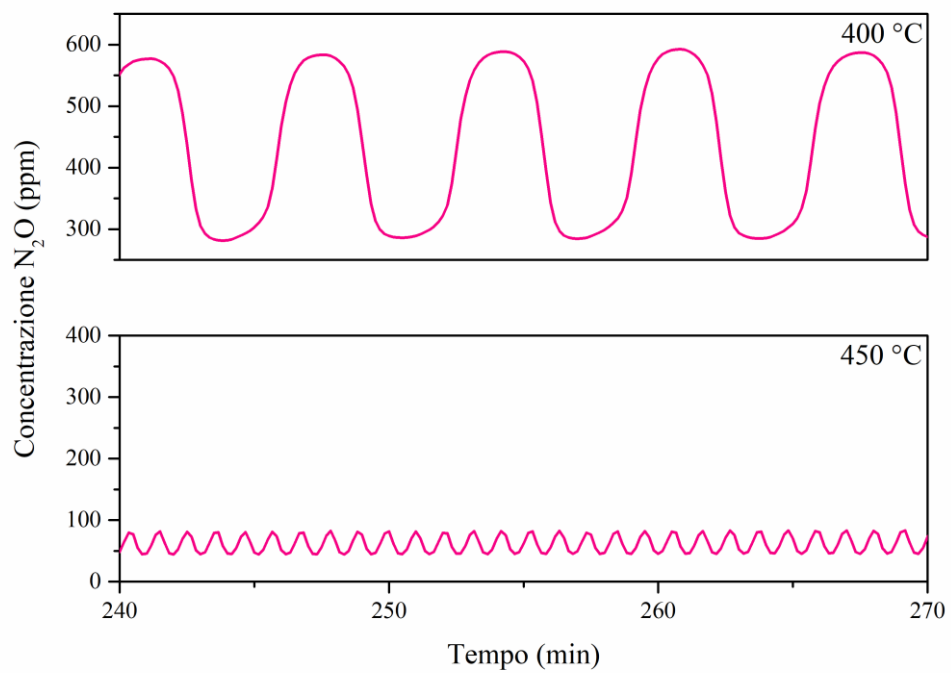


Figura 3.44: Ingrandimenti delle oscillazioni di CZ-IM/A a diverse temperature.

Tabella 3.15: Caratteristiche di oscillazione a diverse temperature di CZ-IM/A.

Temperatura (°C)	Periodo (min)	Frequenza (mHz)	Ampiezza (ppm)
400	7	2,4	300
450	1	17	38

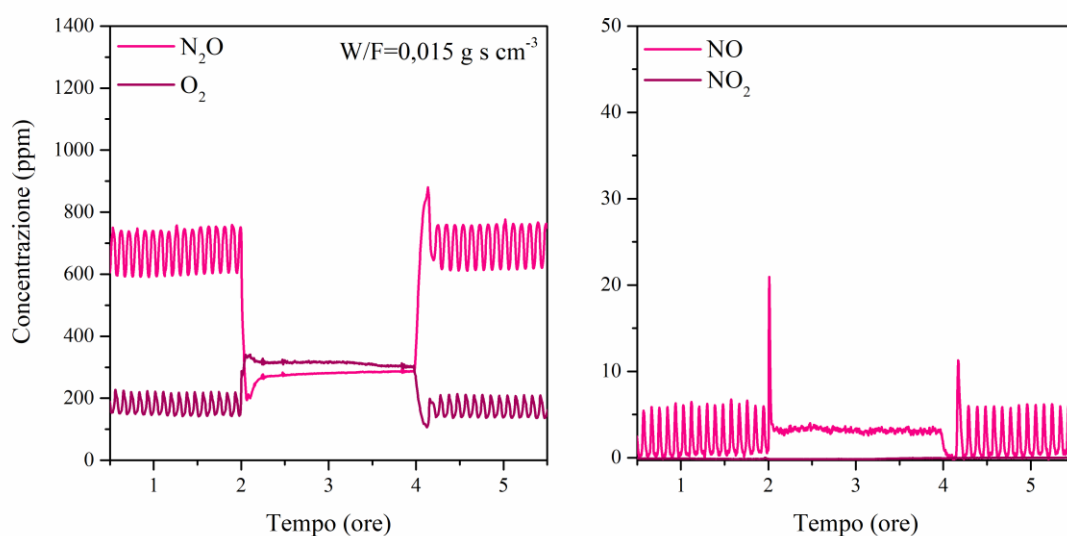


Figura 3.45: Test a gradini (400-450-400) di CZ-IM/A, con monitoraggio O_2 , NO , NO_2 .

Anche il secondo campione sintetizzato per impregnazione presenta una oscillazione a 400 °C, più irregolare delle precedenti, con un'ampiezza di 63 ppm e una conversione media del 71%. Il test a gradini successivo mostra che si presentano oscillazioni per questo campione anche a 375 °C: in Tabella 3. sono mostrate le caratteristiche numeriche del fenomeno.

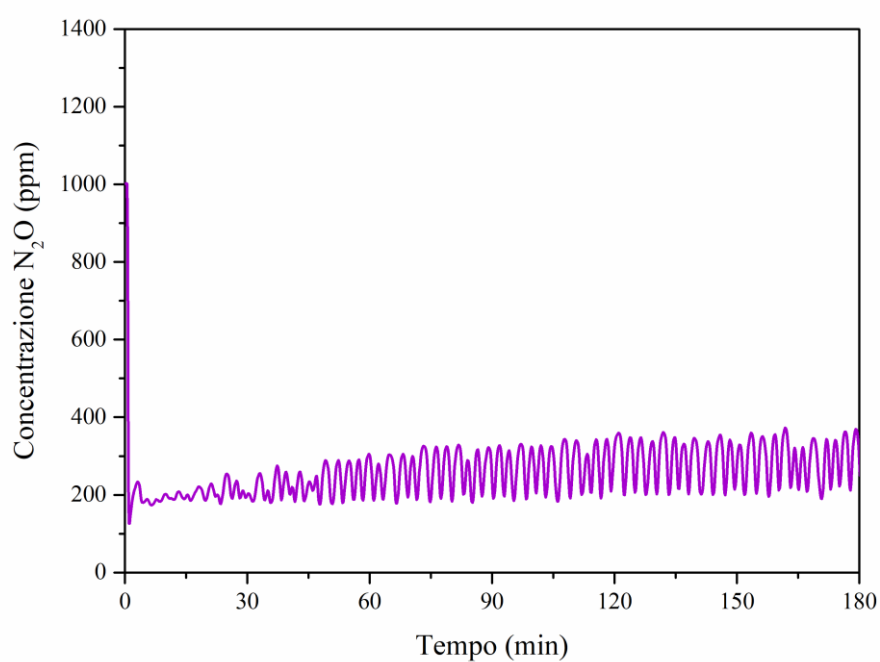


Figura 3.46: Test catalitico in isoterma a 400 °C di CZ-IM/B.

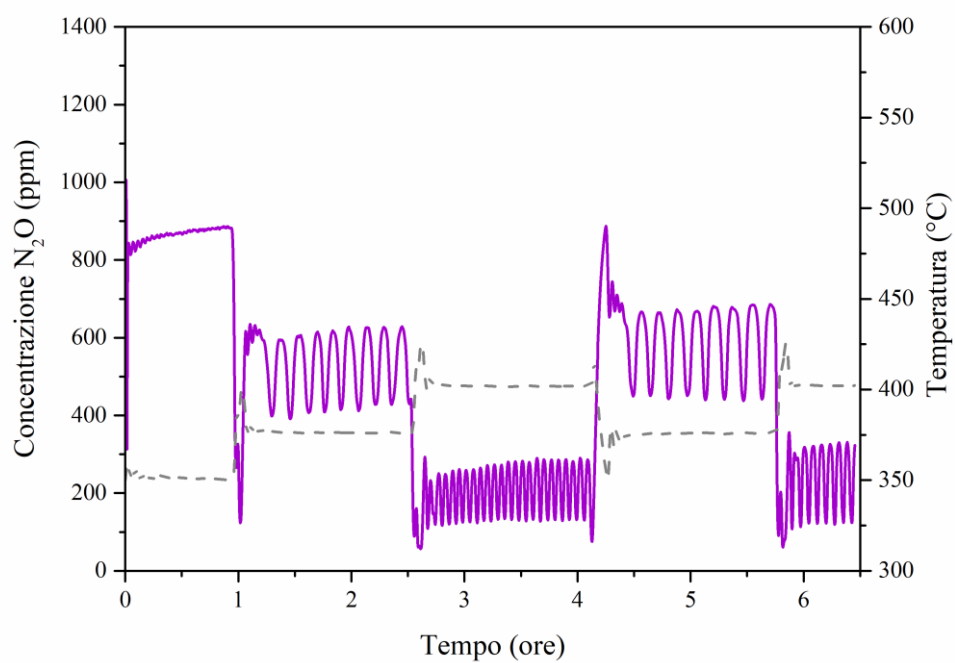


Figura 3.47: Test a gradini di 25 °C (350-375-400-375-400-350) di CZ-IM/B.

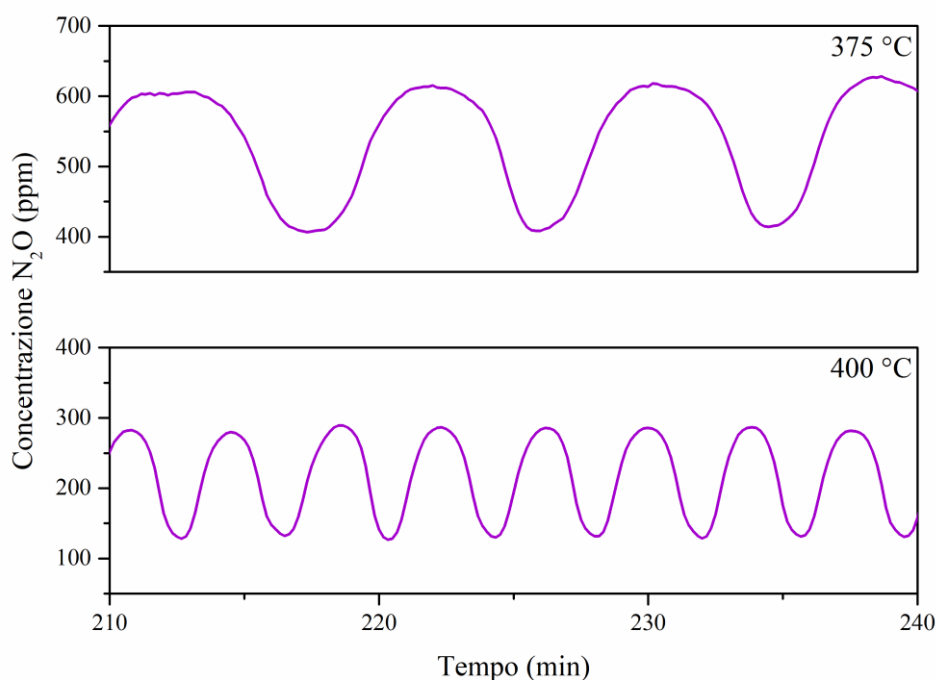


Figura 3.48: Ingrandimenti delle oscillazioni di CZ-IM/B a diverse temperature.

Tabella 3.16: Caratteristiche di oscillazione a diverse temperature di CZ-IM/B.

Temperatura (°C)	Periodo (min)	Frequenza (mHz)	Ampiezza (ppm)
375	9	1,9	200
400	3	5,6	168

3.4.3.1 Test di ripetibilità.

Sono stati condotti sul campione di impregnato ulteriori test catalitici in isoterma a 400°C, volti a verificare la ripetibilità, la stabilità del catalizzatore (invecchiamento) e la sensibilità del sistema reattivo al parametro W/F. Il primo è un test che coinvolge due batch distinti dello stesso campione (vedi Figura 3.49), dove si osservano che le caratteristiche di oscillazione variano (a meno della prima oscillazione di transitorio che rimane sostanzialmente invariata), essendo prova della eterogeneità del campione sintetizzato con questo metodo e quindi della sua leggera variabilità catalitica intrinseca durante le prove. Il secondo comprende invece lo stesso batch di catalizzatore che è stato testato due volte consecutive, ogni volta pretrattato secondo lo stesso procedimento (He per 2 ore a 550 °C, rampa 10 °C/min), dove si mostra una buona stabilità catalitica del campione (vedi Figura 3.50). Il terzo, invece, testa due batch differenti, uno di 50 mg e l'altro di 100 mg, adattandone le portate per conservare lo stesso rapporto W/F: si vede come la risposta cambi

sostanzialmente, nelle caratteristiche di oscillazione e nella conversione media, mostrando come il sistema reattivo sia sensibile a questo fattore (si veda Figura 3.51).

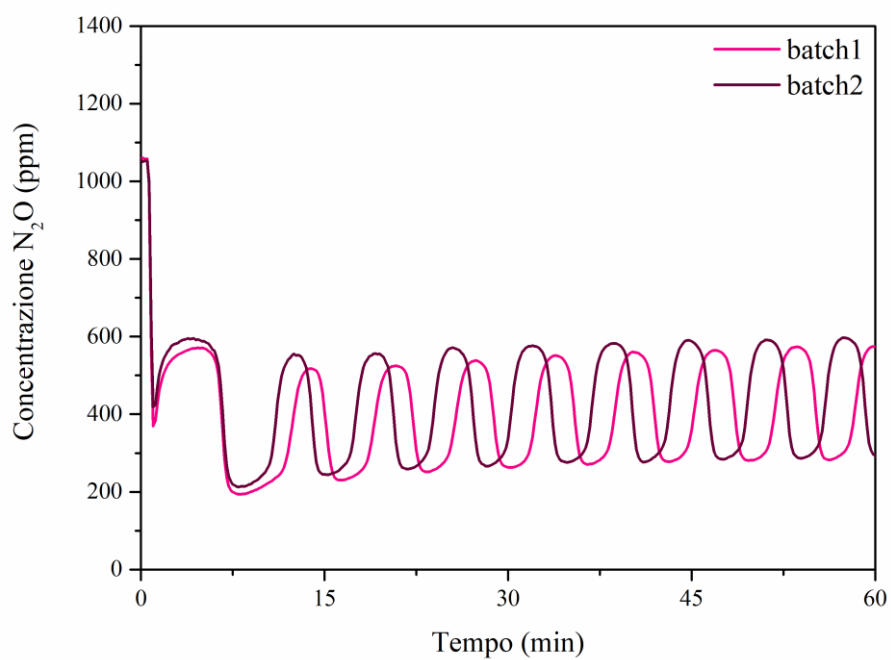


Figura 3.49: Test catalitici su due batch distinti di CZ-IM/A.

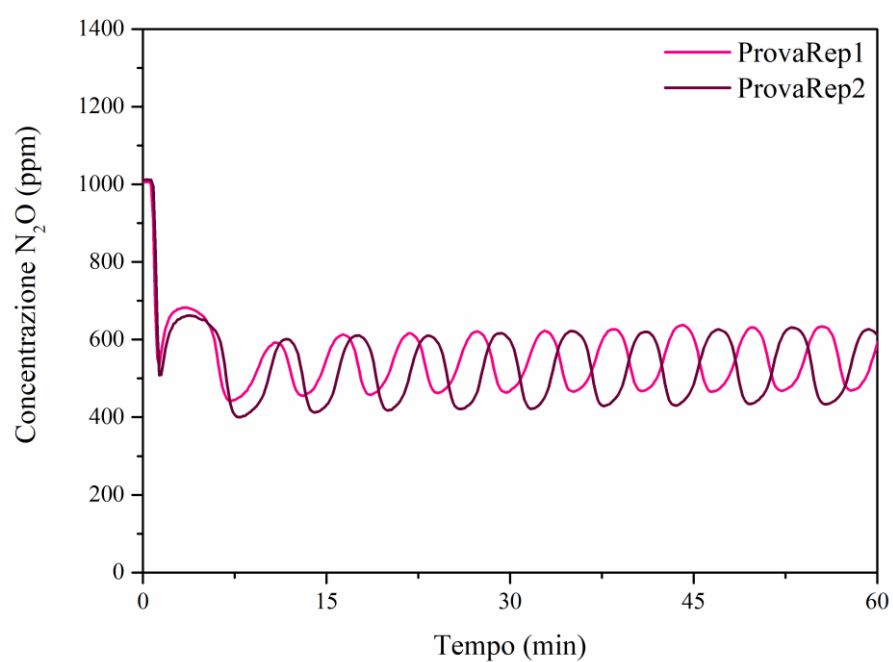


Figura 3.50: Test catalitici successivi dell' stesso batch di CZ-IM/A.

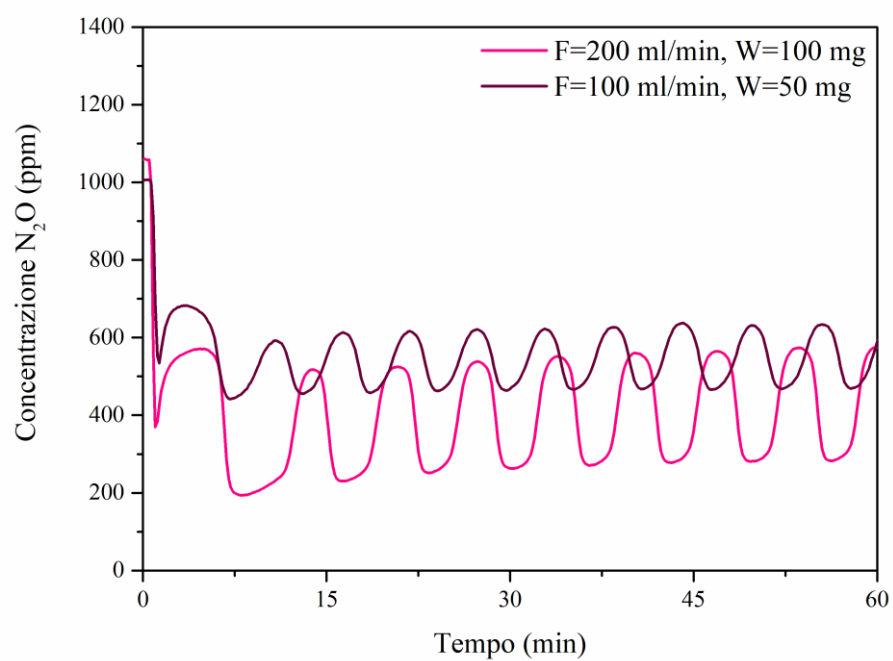


Figura 3.51: Test catalitici di due batch distinti di CZ-IM/A con lo stesso W/F , ma con W ed F differenti.

Tabella 3.17: Conversione media e caratteristiche di oscillazione CZ-IM/A.

N° prova		Conversione media (%)	Ampiezza di oscillazione	Frequenza di oscillazione
1	Batch 1	47	276	1,92
	Batch 2	45	311	2,56
2	Test 1	44	151	3,03
	Test 2	45	200	2,78
3	W= 100 mg	45	276	1,92
	W= 50 mg	59	151	3,03

3.4.4 Panoramica test catalitici.

Si mostra di seguito un grafico dove sono mostrate le isoterme a 400 °C di tutti i campioni testati. Di seguito è presentata una tabella riassuntiva delle conversioni alle varie temperature.

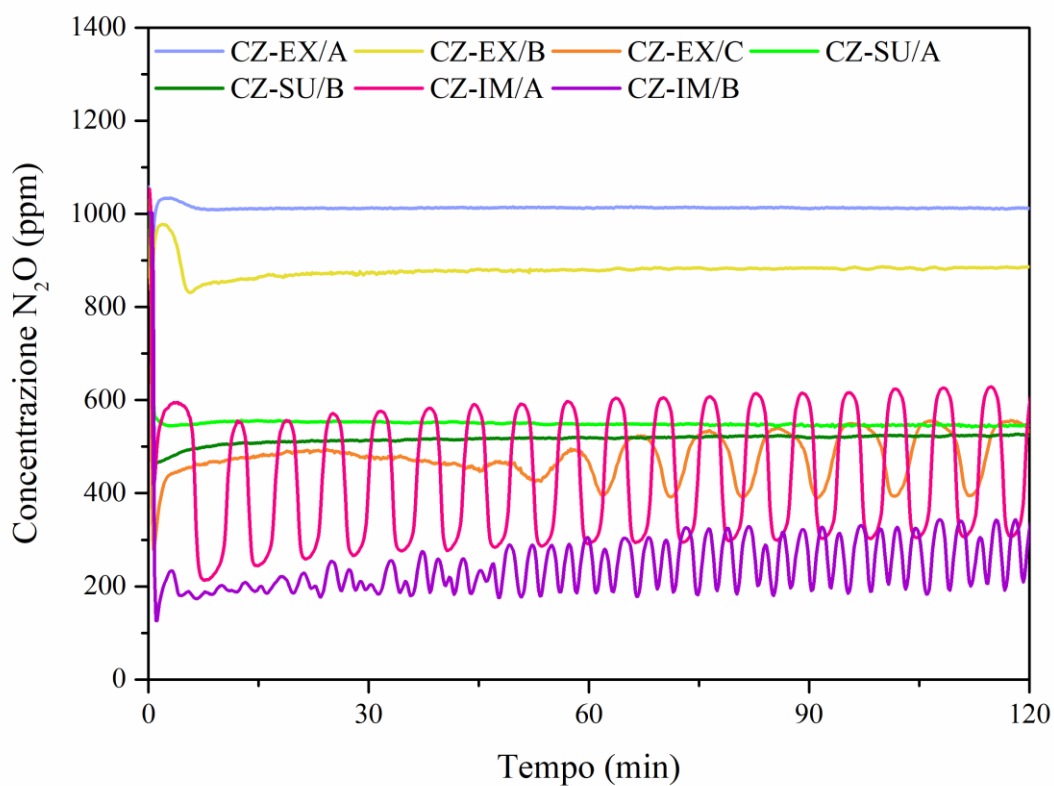


Figura 3.52: Test catalitico in isoterma a 400 °C di tutti i campioni.

Tabella 3.18: Tabella panoramica delle conversioni a diverse temperature dei vari campioni del gruppo di ricerca.

Campione	Contenuto di rame (wt%)	Rapporto atomico Cu/Al	Livello di scambio (%)	Conversione (%)			
				350 °C	375 °C	400 °C	450 °C
CZ-EX/A	1,9	0,53	100	1	2	4	8
CZ-EX/B	2,4	0,82	126	3	-	17	42
CZ-EX/C	3,8	0,85	200	8 (oscillazione)	15 (oscillazione)	53 (oscillazione)	-
CZ-SU/A	5	1,42	263	11	20	45	76
CZ-SU/B	4,5	1,39	237	16	-	47	78
CZ-IM/A	3,8	1,39	200	12	-	55 (oscillazione)	93 (oscillazione)
CZ-IM/B	7,9	2,64	416	13	48 (oscillazione)	71 (oscillazione)	-

4 Conclusioni

Dal lavoro di ricerca svolto con diversi metodi di sintesi risulta primariamente una generale tendenza a vedere l'attività catalitica sulla decomposizione dell' N_2O come funzione crescente al crescere del contenuto di rame totale (wt%) (vedi Figura 4.1). Fanno eccezione i campioni realizzati per sublimazione, che hanno una attività leggermente inferiore rispetto al trend, e CZ-IM/B, per cui si suppone che il netto decremento di area superficiale dovuta alla deposizione di ossidi (vedi sotto) inizi ad avere effetto sull'attività:

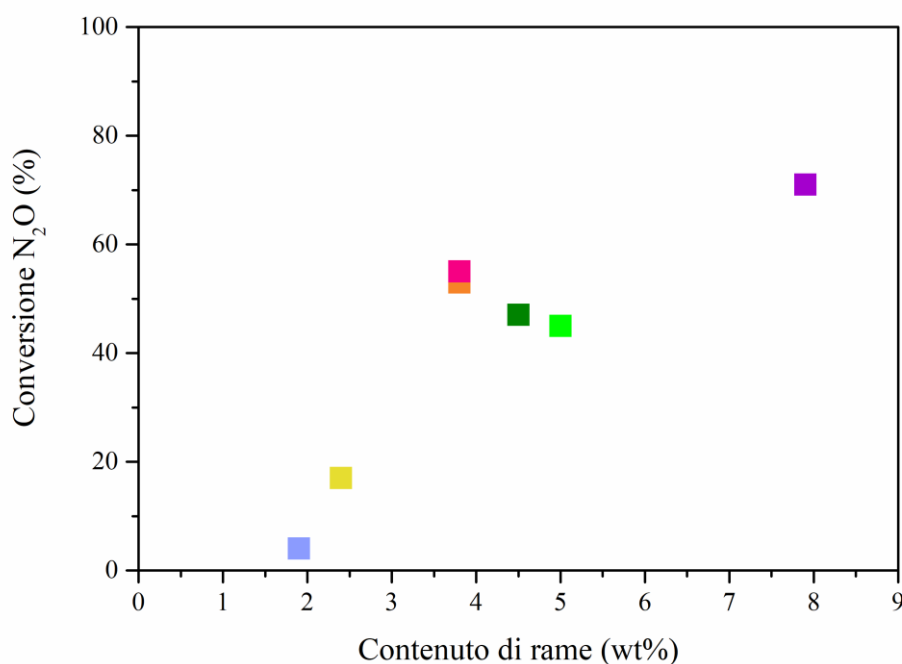


Figura 4.1: Conversione N_2O in funzione del contenuto rameico totale presente sul campione: è mantenuta l'assegnazione cromatica.

Inoltre i test di ripetibilità hanno mostrato una eterogeneità intrinseca per il campione CZ-IM/A (che si deduce essere caratteristica della tipologia di sintesi), una buona stabilità del catalizzatore e una sensibilità del sistema reattivo al parametro W/F, già osservata da Ciambelli *et al.* (Ciambelli *et al.* (1997)) come dipendenza differente da W e F delle caratteristiche di oscillazione (vedi sezione 3.4.3.1): questo può portare dei problemi in fase di scale-up del processo, in quanto la risposta del sistema è intrinsecamente sensibile a questo fattore.

Dalle analisi di fisisorbimento si può osservare come un maggior quantitativo di rame corrisponda ad un decremento di area superficiale e del volume dei pori (vedi Figura 4.2), questo potrebbe essere da attribuire alla maggiore segregazione del rame sotto forma di ossidi CuO e Cu_2O che va ad occludere i pori più piccoli. Questo effetto è meno marcato con i campioni sintetizzati con scambio ionico, le cui analisi H_2 -TPR rivelano un quantitativo di ossidi depositati quasi costante in percentuale relativa, mentre è più marcato nei campioni ottenuti per impregnazione, dove la

deposizione del rame durante la sintesi è forzata dall'evaporazione della fase acquosa e risulta in contenuto di rame (wt%) più che doppia nel campione CZ-IM/B, depositato prevalentemente sotto forma di ossidi (vedi Tabella 3.6 e

Tabella 3.12).

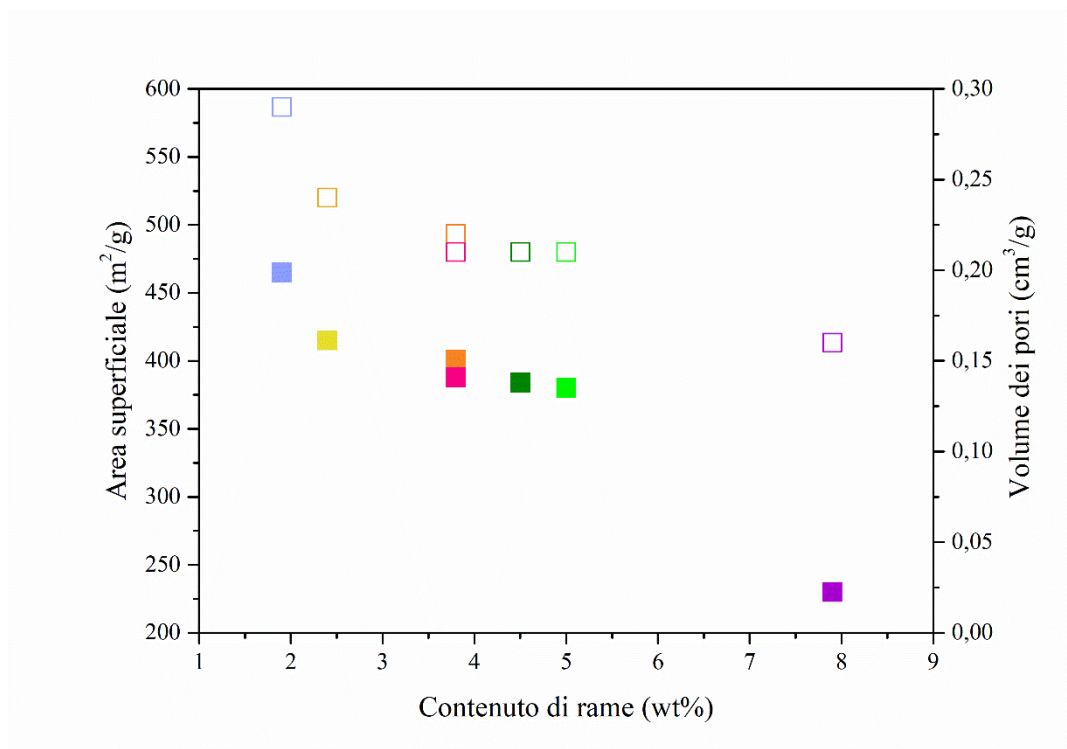


Figura 4.2: Andamento area superficiale (■) e volume dei pori (□) con il contenuto di rame dei vari campioni.

Dalle analisi H₂-TPR si osserva come le specie chimiche che si depositano sulla superficie siano simili per i metodi WIE e WI: nell'impregnazione è presente in più la formazione di cluster ben dispersi sulla superficie, a causa della forzata deposizione conseguente all'evaporazione della fase acquosa; inoltre, per questo tipo di sintesi, un incremento di concentrazione del sale precursore (da soluzione 20 mM a una soluzione 40 mM) risulta in un incremento marcato di specie ossido in percentuale relativa (vedi Tabella 3.12), mentre nel caso dello scambio ionico rimane pressoché costante (vedi Tabella 3.6). Inoltre, si può osservare come utilizzando la sintesi WIE, all'aumentare della concentrazione di sale, ci sia un aumento del picco relativo alle specie Cu_z⁺ a discapito delle specie Cu_z²⁺: questo non significa che il rame si depositi in prevalenza come ione monovalente. In soluzione infatti sono presenti solo ioni Cu²⁺, derivanti dall'acetato di rame (II), e dunque si suppone che la deposizione delle specie zeolitiche avvenga tramite ioni bivalenti su due siti acidi Si-OH-Al vicinali e che la specie risultante Cu_z²⁺ venga ridotta dal pretrattamento riducente utilizzato prima delle analisi H₂-TPR in maniera variabile per i diversi campioni. Si nota così che una maggiore deposizione di rame tramite scambio ionico risulti in una riducibilità più marcata delle sue specie zeolitiche. E' nota infatti la cosiddetta autoriduzione (self-reduction) del rame superficiale riportata in letteratura, che avviene a 400 °C in vuoto, in He e in N₂ (Occhiuzzi *et al.* (2012)).

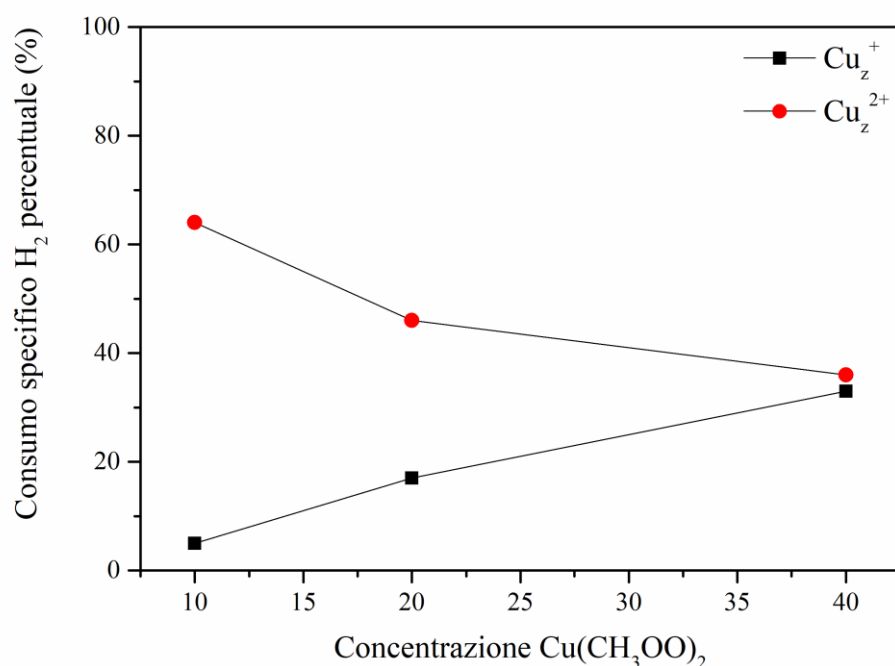


Figura 4.3: Consumo specifico H_2 delle specie zeolitiche da analisi H_2 -TPR dei campioni sintetizzati con WIE.

Questa aumentata riducibilità si suppone essere fondamentale per l'attività e l'instaurarsi del fenomeno oscillatorio, in quanto la maggior parte dei meccanismi di reazione (Ciambelli *et al.* (1996), (1998), Ochs e Turek (1999), Fanson *et al.* (2001)) si basano sulla capacità ossido-riduttiva dell' N_2O rispetto ai siti attivi. Questi meccanismi proposti inoltre si basano su coppie Cu vicinali, che si suppone vengano generate preferenzialmente grazie alla sintesi in soluzione acquosa, dalla deposizione delle specie polinucleari $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ (vedi sezione 2.2). Compaiono infatti le oscillazioni sui campioni di CZ-EX/C, CZ-IM/A e CZ-IM/B, dove il picco relativo ai Cu_z^+ è pronunciato e compare a temperature inferiori a 400 °C (temperatura di reazione) (vedi Tabella 3.13 e Figura 3.52).

Per i campioni sintetizzati tramite sublimazione si nota primariamente che lo step di degassaggio a vuoto a 500 °C per eliminare il CuCl in eccesso (vedi sezione 3.2.2) non ha un effetto apprezzabile; questa specie quindi occupa una quota parte abbondante delle specie depositate (circa un terzo, vedi Tabella 3.9) e si suppone essere inerte nel processo reattivo, in quanto non sono state trovate fonti che le assegnino una qualche attività. In questo caso, inoltre, si suppone che le specie zeolitiche depositate durante la sintesi siano direttamente Cu_z^+ , avendo utilizzato il sale CuCl (I) come precursore: a causa di ciò risulta difficoltosa la formazione di coppie rameiche vicinali; come prova di questa ipotesi, la presenza degli ossocationi (che necessitano per la loro formazione due siti attivi vicinali) risulta ridotta o nulla in questi campioni (vedi Tabella 3.9), mentre è massima per i campioni sintetizzati con WI (vedi Tabella 3.12). La distanza tra atomi di rame è stata infatti individuata come fattore fondamentale per l'alta attività catalitica di Cu-ZSM-5 (Smeets *et al.* (2007), Fanson *et al.* (2001)) e per l'instaurarsi del fenomeno oscillatorio, essendo legata alla capacità ossidoriduttiva del rame zeolitico (specie $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ e $[\text{Cu}_2(\mu-\text{O})_2]^{2+}$). Di conseguenza non si osserva alcuna oscillazione per questi campioni (nonostante essi abbiano un contenuto

rameico simile ai campioni che mostrano oscillazione), così come non si osserva un overshoot di transitorio, essendo questo veloce e piatto (vedi Figura 3.36 e Figura 3.39).

4.1 Meccanismi di reazione proposti.

Alla luce di queste osservazioni si giunge alla conclusione che si possano generare due meccanismi di reazione differenti, a seconda del metodo di sintesi utilizzato (impregnazione e scambio ionico da una parte, sublimazione dall'altra). La capacità catalitica è in ultima analisi assegnata in entrambe i casi alle specie rameiche Cu_z^{2+} e Cu_z^+ legate ionicamente alla struttura zeolitica, che cambiando il loro stato di ossidazione donano particolari proprietà DeNOx a questo tipo di catalizzatori, generando una chimica superficiale complessa. Tuttavia in letteratura sono presenti anche altre opinioni, che assegnano attività catalitica alle specie ossido a catena (chain copper oxide structure, vedi sezione 2.3), che grazie alla loro conformazione a valenza mista possederebbero proprietà ossido-riduttive (Yashnik *et al.* (2012)).

Per i campioni ottenuti per SSIE si propone il seguente meccanismo, dove la decomposizione avviene su un solo sito rameico zeolitico Cu_z^+ :



La specie Cu^{2+}O^- è infatti più volte ipotizzata in letteratura, oltre ad essere supposta essere una via preferenziale per lo scambio di ossigeno da e verso la zeolite, sia per le specie ELO sia per quello cristallino (Smeets *et al.* (2007), Fanson *et al.* (2001)). Si inserisce la (4.3) per spiegare la produzione di NO durante il test con monitoraggio di O_2 , NO, NO_2 (vedi Figura 3.41): tuttavia questa rimarrebbe secondaria nel meccanismo complessivo, essendo il segnale di NO in uscita di trascurabile entità. Si suppone che lo step cineticamente controllante sia il desorbimento di ossigeno, in quanto è necessaria una sua mobilità, che coinvolgerebbe anche la distanza tra i siti attivi (Smeets *et al.* (2007), Kapteijn *et al.* (1996)).

Una più attenta osservazione del test catalitico con monitoraggio di O_2 , NO, NO_2 suggerisce, per i campioni sintetizzati con WI e WIE, la presenza di un meccanismo di reazione complesso, composto di due meccanismi concomitanti:

- 1) un'oscillazione primaria, ampia, regolare, in controfase e stechiometrica (conversione media) di N_2O e O_2 .
- 2) la produzione intermittente e interconnessa di O_2 , NO, NO_2 , che trova il suo massimo quando il catalizzatore passa in modalità di alta conversione (rispetto all' N_2O).

Si mostra un nuovo test a gradini di CZ-IM/A (350-400-450-400-450-350) dove le condizioni di test hanno permesso un più regolare sviluppo di oscillazione in cui si distinguono nettamente le dinamiche individuali delle specie gassose (vedi Figura 4.4).

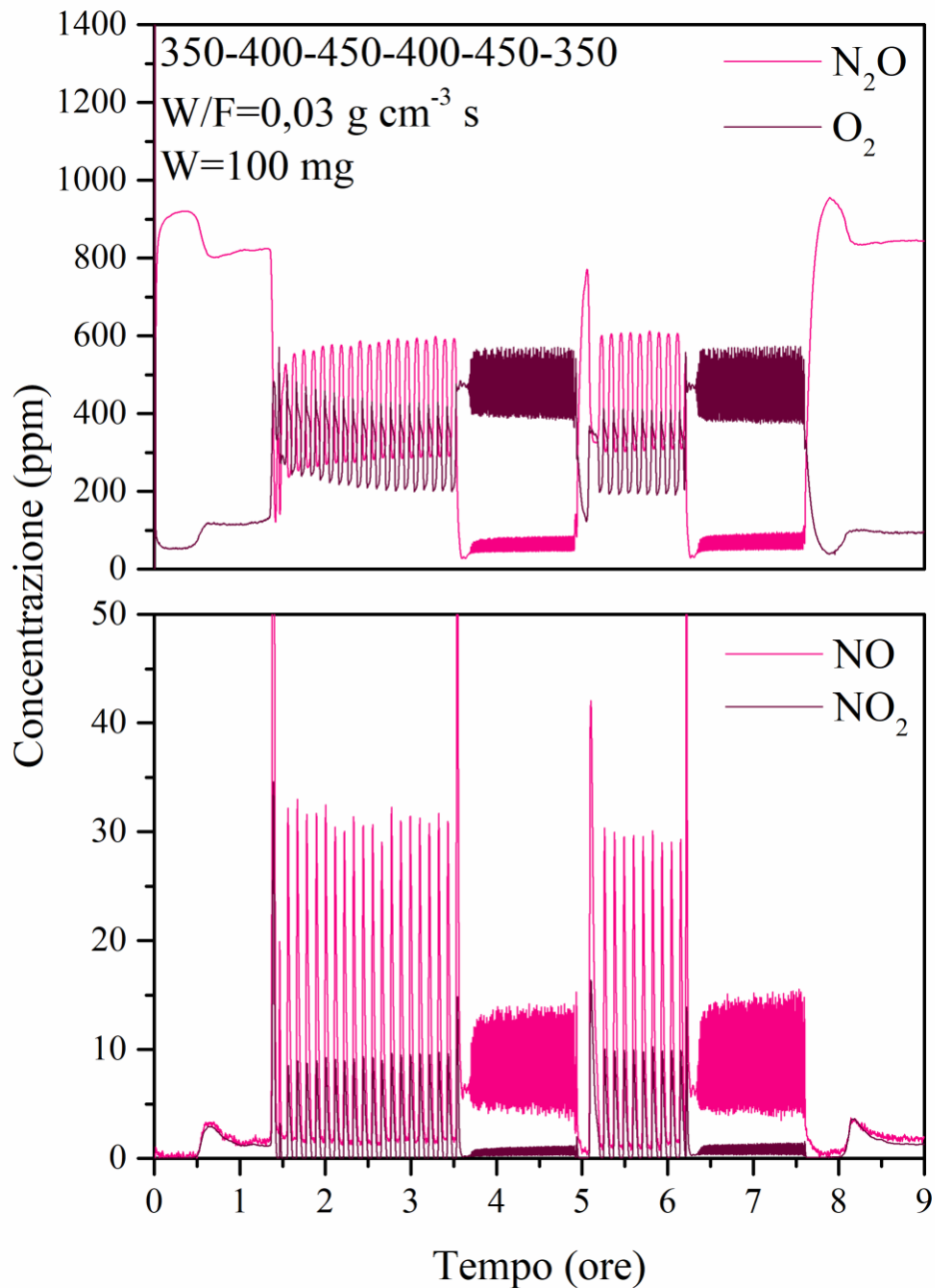


Figura 4.4: Test a gradini ingrandito (350-400-450-400-450-350) di CZ-IM/A, con monitoraggio O_2 , NO , NO_2 .

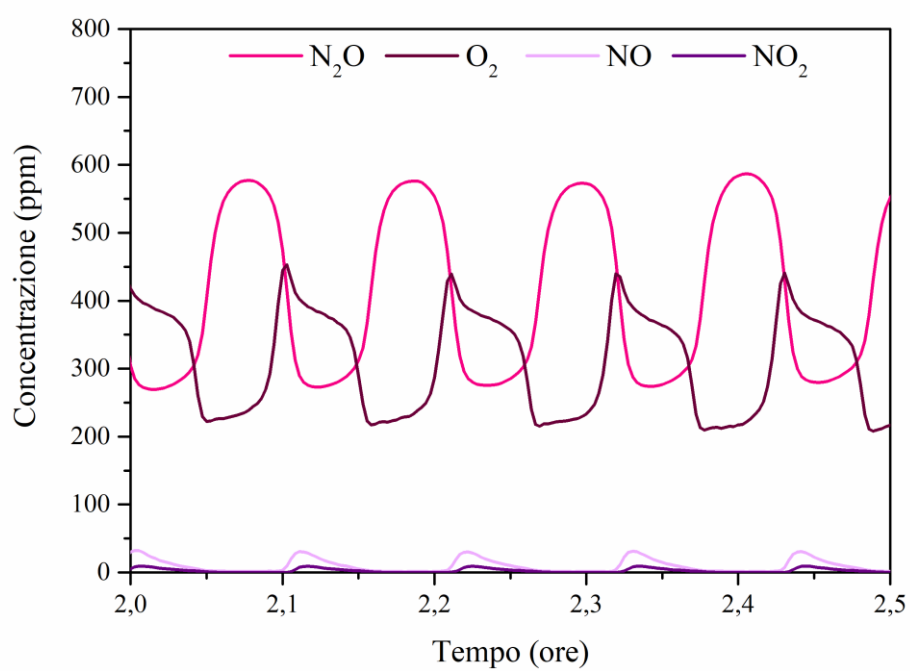


Figura 4.5: Ingrandimento oscillazione CZ-IM/A a 400 °C.

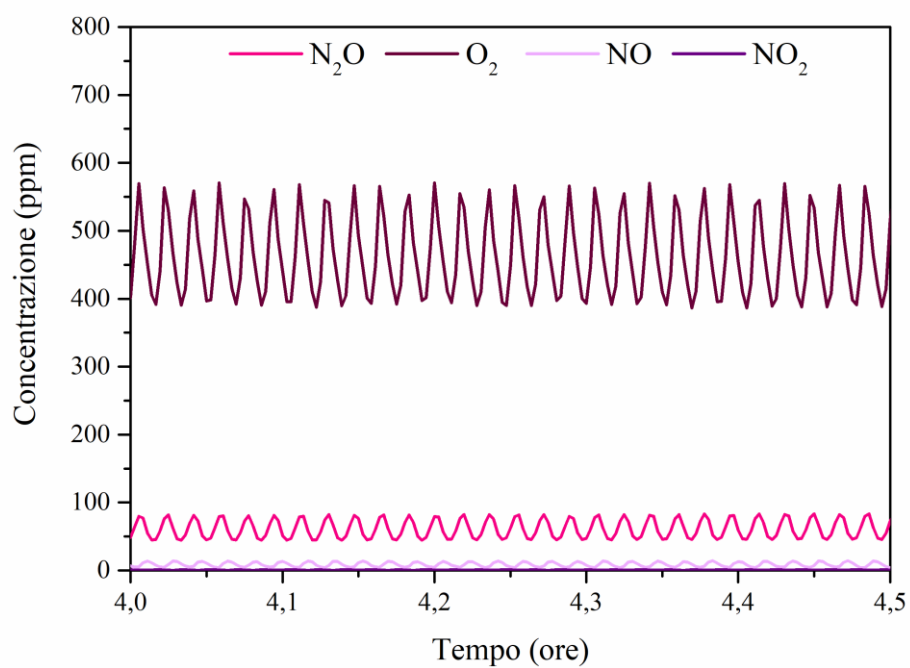
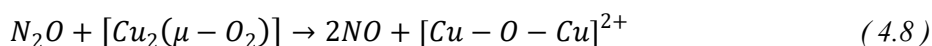
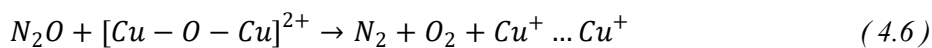
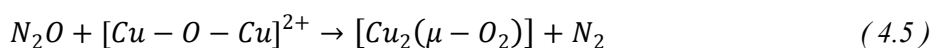
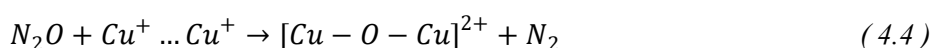


Figura 4.6: Ingrandimento oscillazione CZ-IM/A a 450 °C.

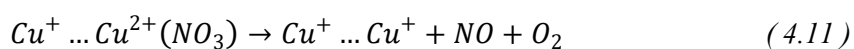
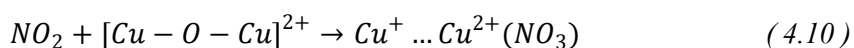
Si propone dunque un meccanismo di reazione ciclico (tramite la rielaborazione dei meccanismi di reazione studiati in letteratura e presenti nel capitolo dello stato dell'arte, vedi sezione 2.5), su siti attivi rappresentati da coppie di atomi: questo aumenterebbe le capacità ossidanti/deossidanti della Cu-ZSM-5, permettendo una sostanziale versatilità dei siti attivi a ricevere, restituire e ricombinare l'ossigeno. Inoltre, la presenza di siti attivi vicinali permette la generazione delle specie dimeriche ossocationiche $[Cu-O-Cu]^{2+}$ e $[Cu_2(\mu-O)_2]^{2+}$ che facilitano la ricombinazione dell'ossigeno (step controllante), risultando in una attività catalitica più alta (Smeets *et al.* (2007)) (confermato dai nostri test, vedi Figura 4.1 e Figura 3.52).

Separando i due contributi di reazione già descritti, si delineano due fenomeni distinti: il primo riguarda l'ossidazione progressiva della superficie catalitica, con la formazione delle specie dimeriche ossocationiche e la loro interazione con le molecole gassose:



Dove il meccanismo di ossidazione della superficie, rappresentato dalle (4.4) e (4.5), si unisce alla produzione di ossigeno con le reazioni (4.6) e (4.7). La presenza della specie bis(μ -oxo) dicopper cores permette poi sostanzialmente la produzione di NO, che è in equilibrio con la specie NO₂ tramite la (4.9).

Il secondo meccanismo, ausiliario, riguarda la formazione di nitrati adsorbiti sulla superficie, generati tramite il precursore NO₂, generato dalla (4.9):



Si osservi che la reazione (4.11) occorre quando l'attività passa da bassa ad alta conversione di N₂O: è stato proposto in letteratura che la velocità di questa reazione di decomposizione di nitrati sia zero finché non si scende al di sotto di un livello di ossidazione minimo di superficie, individuato essere $\theta=0,34$ (Fanson *et al.* (2001), Ochs e Turek (1999)). Questo grado di ossidazione minimo dovrebbe essere lo spartiacque tra due stati catalitici, ad alta e bassa attività, che generano il fenomeno oscillante: infatti, oltre che per la (4.11), questo livello si propone essere la causa della ricombinazione di O₂ del sito bis(μ -oxo)dicopper cores secondo la (4.8), che avverrebbe quando è presente l'NO (supposto catalizzare questa reazione di desorbimento, Ochs e Turek (1999)) e un alto livello di ossidazione superficiale. Quest'ultimo meccanismo è poi responsabile del disaccoppiamento tra decomposizione di N₂O e produzione di ossigeno: si osserva infatti una sostanziale invariabilità dell'ampiezza di oscillazione rispetto alla temperatura (vedi Figura 4.4).

Si noti che il fenomeno oscillatorio è presente anche senza la produzione di nitrati (Turek (1996)): la reazione (4.10), infatti, si suppone che avvenga solamente oltre un certo grado di riducibilità superficiale dei siti attivi (discusso precedentemente in questo capitolo), in quanto la molecola di NO₂ provoca la parziale riduzione del sito catalitico. Se questa riducibilità non è incontrata la molecola di NO₂ esce con il flusso, come capita con il campione di CZ-EX/B (vedi Figura 3.32).

Figura 4.7: meccanismo di reazione proposto per la decomposizione di N_2O su Cu-ZSM

5 Bibliografia

- Beutel, T., Sárkány, J., Lei, G.-D., Yan, J.Y., Sachtler, W.M.H., 1996. Redox Chemistry of Cu/ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry* 100, 845–851. [\[https://doi.org/10.1021/jp952455u\]](https://doi.org/10.1021/jp952455u)
- Ciambelli P., Di Benedetto A., Garufi E., Pirone R., Russo G., 1998. Spontaneous Isothermal Oscillations in N₂O Decomposition over a Cu–ZSM5 Catalyst. *Journal of Catalysis* 175, 161–169. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.1986>
- Ciambelli, P., Garufi, E., Pirone, R., Russo, G., Santagata, F., 1996. Oscillatory behaviour in nitrous oxide decomposition on over-exchanged Cu-ZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental* 8, 333–341. [\[https://doi.org/10.1016/0926-3373\(95\)00065-8\]](https://doi.org/10.1016/0926-3373(95)00065-8)
- EEA, Environmental Europe Agency, 2018 . Air quality in Europe – 2018 Report, EEA report, No 12/2018, Luxembourg. doi: 10.2800/777411
- Fanson, P.T., Stradt, M.W., Delgass, W.N., Lauterbach, J., 2001. Infrared Evidence for the Existence of Nitrate Species on Cu-ZSM5 During Isothermal Rate Oscillations in the Decomposition of N₂O, *Catalyst letter*, vol. 77, No 1-3.
- Groothaert M.H., van Bokhoven J.A., Battiston A.A., Weckhuysen B.M., Schoonheydt R.A., 2003. Bis(μ-oxo)dicopper in Cu-ZSM-5 and Its Role in the Decomposition of NO: A Combined in Situ XAFS, UV–Vis–Near-IR, and Kinetic Study. *Journal of the American Chemical Society* 125, 7629–7640. <https://doi.org/10.1021/ja029684w>
- Heck, R.M., Farrauto, R.J., Gulati, S.T., 2009. Catalytic air pollution control: commercial technology, chapter 2 section 8, chapter 3 section 12, 3rd ed. ed. John Wiley, Hoboken, N.J.
- Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Rodriguez-Mirasol J., 1996. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 9 (1996) 25-64
- Li L., McMurray, A., Xue, J., Liu, Z., Sy, M., 2018. Industry-wide corporate fraud: The truth behind the Volkswagen scandal, *Journal of Cleaner Production* 172, 3167–3175. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.051>
- Lintz, H.-G., Turek, T., 1995. Isothermal oscillations in the catalytic decomposition of nitrous oxide over Cu-ZSM-5. *Catalysis Letters* 30, 313–318. <https://doi.org/10.1007/BF00813698>
- Morpurgo, S., 2018. The mechanism of NO and N₂O decomposition catalyzed by short-distance Cu(I) pairs in Cu-ZSM-5: A DFT study on the possible role of NO and NO₂ in the [Cu O Cu]²⁺ active site reduction, *Journal of Catalysis* 366, 189–201. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.08.006>
- Occhiuzzi, M., Fierro, G., Ferraris, G., Moretti, G., 2012. Unusual Complete Reduction of Cu²⁺ Species in Cu-ZSM-5 Zeolites under Vacuum Treatment at High Temperature. *Chemistry of Materials* 24, 2022–2031. <https://doi.org/10.1021/cm203796u>
- Ochs T., Turek T., 1999. The mechanism of kinetic oscillations in the catalytic N₂O decomposition over Cu-ZSM-5, *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 4513-4520.

- Pachauri, R.K., Mayer, L., Intergovernmental Panel on Climate Change (Eds.), 2015. Climate change 2014: synthesis report, Geneva, Switzerland.
- Sárkány, J., d'Itri, J.L., Sachtler, W.M.H., 1992. Redox chemistry in excessively ion-exchanged Cu/Na-ZSM-5. *Catalysis Letters* 16, 241–249. [<https://doi.org/10.1007/BF00764336>]
- Smeets, P., Groothaert, M., Vanteeffelen, R., Leeman, H., Hensen, E., Schoonheydt, R., 2007. Direct NO and N₂O decomposition and NO-assisted N₂O decomposition over Cu-zeolites: Elucidating the influence of the CuCu distance on oxygen migration. *Journal of Catalysis* 245, 358–368. [<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.10.017>]
- Skalska, K., Miller, J.S., Ledakowicz, S., 2010. Trends in NO_x abatement: A review. *Science of The Total Environment* 408, 3976–3989. [<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.001>]
- Spoto G., Bordiga S., Scarano D., Zecchina A., 1992. Well defined Cu~(NO), Cu~(NO)₂ and CuI(NO) X (X = O⁻ and/or NO₂) complexes in Cu~ZSM5 prepared by interaction of H-ZSM5 with gaseous CuCl.
- Spoto, G., Zecchina, A., Bordiga, S., Ricchiardi, G., Martra, G., Leofanti, G., Petrini, G., 1994. Cu(I)-ZSM-5 zeolites prepared by reaction of H-ZSM-5 with gaseous CuCl: Spectroscopic characterization and reactivity towards carbon monoxide and nitric oxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 3, 151–172. [[https://doi.org/10.1016/0926-3373\(93\)E0032-7](https://doi.org/10.1016/0926-3373(93)E0032-7)]
- Tortorelli M., 2014, Innovative technology for NO_x direct decomposition. Tesi di laurea magistrale, Università degli di studi di Napoli Federico II, Napoli.
- Turek T., 2005. Kinetic oscillations during the catalytic decomposition of nitrous oxide. *Catalysis Today* 105, 275–282. [<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.01.016>]
- Turek T., 1998. A Transient Kinetic Study of the Oscillating N₂O Decomposition over Cu-ZSM-5. *Journal of Catalysis* 174, 98–108. [<https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1941>]
- Turek T., 1996. Kinetics of nitrous oxide decomposition over Cu-ZSM-5, *Applied Catalysis B: Environmental* 9 (1996) 201-210.
- WWF, 2018. *Living Planet Report - 2018: Aiming Higher*. Grooten, M. and Almond, R.E.A.(Eds). WWF, Gland, Switzerland.
- Yashnik, S.A., Ismagilov, Z.R., 2018. Control of the NO–NH₃ SCR Behavior of Cu-ZSM-5 by Variation of the Electronic State of Copper. *Topics in Catalysis*. [<https://doi.org/10.1007/s11244-018-1101-4>]
- Yashnik, S.A., Ismagilov, Z.R., 2016. Zeolite ZSM-5 containing copper ions: The effect of the copper salt anion and NH₄OH/Cu²⁺ ratio on the state of the copper ions and on the reactivity of the zeolite in DeNO_x. *Kinetics and Catalysis* 57, 776–796. [<https://doi.org/10.1134/S0023158416060161>]
- Yashnik, S., Ismagilov, Z., 2015. Cu-substituted ZSM-5 catalyst: Controlling of DeNO_x reactivity via ion-exchange mode with copper–ammonia solution. *Applied Catalysis B: Environmental*

170–171, 241–254. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.021>

Yashnik, S.A., Anufrienko, V.F., Sazonov, V.A., Ismagilov, Z.R., Parmon, V.N., 2012. Low-temperature activation of nitrogen oxide on Cu-ZSM-5 catalysts. *Kinetics and Catalysis* 53, 363–373. <https://doi.org/10.1134/S0023158412030135>

Yashnik, S.A., Ismagilov, Z.R., Anufrienko, V.F., 2005. Catalytic properties and electronic structure of copper ions in Cu-ZSM-5. *Catalysis Today* 110, 310–322. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.09.029>

Zhang, R., Liu, N., Lei, Z., Chen, B., 2016. Selective Transformation of Various Nitrogen-Containing Exhaust Gases toward N₂ over Zeolite Catalysts. *Chemical Reviews* 116, 3658–3721. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00474>

Zhang, Y., Drake, I.J., Bell, A.T., 2006. Characterization of Cu-ZSM-5 Prepared by Solid-State Ion Exchange of H-ZSM-5 with CuCl. *Chemistry of Materials* 18, 2347–2356. <https://doi.org/10.1021/cm052291m>