

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Ossidazione catalitica di composti organici volatili (COV) e particolato carbonioso con catalizzatori a base di ossidi di manganese



Relatori

prof. Marco Piumetti
prof. Samir Bensaid
prof. Nunzio Russo

Candidato

Clarissa Cocuzza

Marzo 2021

Sommario

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Prefazione..... | 1 |
| 1. Introduzione | 2 |
| 1.1 Contesto applicativo..... | 2 |
| 1.2 Stato dell'arte..... | 3 |
| 1.2.1 Composti organici volatili | 3 |
| 1.2.2 Particolato carbonioso..... | 4 |
| 1.1.3 La catalisi | 5 |
| 1.2.4 Catalizzatori a base di ossidi di manganese..... | 6 |
| 2. Sintesi dei catalizzatori | 8 |
| 2.1 Sintesi per combustione da soluzione (SCS)..... | 8 |
| 2.2 Sintesi sol-gel..... | 10 |
| 3. Caratterizzazione | 12 |
| 3.1 Fisisorbimento di azoto a -196 °C..... | 12 |
| 3.1.1 Risultati sperimentali..... | 14 |
| 3.2 Diffrazione dei raggi X..... | 17 |
| 3.2.1 Risultati sperimentali..... | 18 |
| 3.3 Soot-TPR | 20 |
| 3.3.1 Risultati sperimentali..... | 20 |
| 3.4 H ₂ -TPR..... | 22 |
| 3.4.1 Risultati sperimentali..... | 22 |
| 3.5 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)..... | 24 |
| 3.5.1 Risultati sperimentali..... | 25 |
| 4. Prove attività catalitica | 29 |
| 4.1 Ossidazione del particolato carbonioso a temperatura programmata..... | 29 |
| 4.1.1 Risultati sperimentali, configurazione <i>Tight contact</i> | 30 |
| 4.1.2 Risultati ossidazione particolato, configurazione <i>Loose contact</i> | 32 |
| 4.2 Ossidazione di composti organici volatili | 35 |
| 4.2.1 Risultati sperimentali (ossidazione propilene) | 36 |
| 4.2.1.1 In presenza di 10% O ₂ in N ₂ | 36 |
| 4.2.1.2 In presenza di 1% O ₂ in N ₂ | 38 |
| 4.2.1.3 In presenza di 1000 ppm O ₂ in N ₂ | 39 |
| 4.2.1.4 Considerazioni generali | 41 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2.2 Risultati sperimentali (ossidazione etilene)..... | 43 |
| 4.2.2.1 Riproducibilità ossidazione etilene..... | 45 |
| 4.3 Ossidazione combinata di particolato carbonioso e COV | 46 |
| 4.3.1 Risultati sperimentali..... | 47 |
| 4.4 Ossidazione di particolato carbonioso e COV in presenza di umidità..... | 52 |
| 4.4.1 Risultati sperimentali..... | 52 |
| 5. Conclusioni | 55 |
| <i>Riferimenti bibliografici</i> | i |
| <i>Ringraziamenti</i> | iv |

Prefazione

Le industrie della società odierna si trovano a dover affrontare una grande sfida: mantenere un livello produttivo sufficiente a soddisfare le necessità della popolazione riducendo il più possibile le emissioni di sostanze inquinanti. In particolare, in questo studio, sono analizzate due tipologie di inquinanti: i composti organici volatili (COV) e il particolato carbonioso.

I COV vengono prodotti da diverse attività antropogeniche, dall'utilizzo di prodotti per la pulizia e la manutenzione della casa, alla produzione industriale di varia natura: produzione di carta, trasformazione di prodotti alimentari, raffinerie e produzione di manufatti tessili sono solo alcuni esempi.

Il particolato carbonioso viene solitamente associato al settore automobilistico poiché è uno dei principali inquinanti emessi dai motori degli autoveicoli, in particolare dai motori diesel; tuttavia esso non viene prodotto solo dai mezzi di trasporto ma anche da sistemi di riscaldamento e dalla produzione industriale. Il particolato carbonioso inoltre, si può formare per la deposizione progressiva dei composti organici volatili.

Una delle tecniche utilizzate per l'eliminazione di questi inquinanti atmosferici è la loro ossidazione catalitica a molecole non pericolose: anidride carbonica ed acqua.

L'obiettivo di questa tesi è stato quello di determinare se gli ossidi di manganese, utilizzati come catalizzatori, siano in grado di ossidare completamente i COV e al contempo possano migliorare l'ossidazione del particolato carbonioso (soot), così da rallentarne la deposizione durante i processi industriali. A tal scopo i campioni sono stati quindi sottoposti a prove di caratterizzazione e test catalitici.

Lo studio di caratterizzazione è stato condotto al fine di definire le proprietà fisiche e chimiche degli ossidi di manganese esaminati. I campioni sono stati quindi sottoposti alle seguenti tecniche di caratterizzazione: fisisorbimento di N_2 a 77 K, analisi di diffrazione ai raggi X, riduzione a temperatura programmata adottando come reagenti sia il particolato carbonioso che H_2 , la spettroscopia fotoelettronica di raggi X.

Lo studio dell'attività catalitica è stato invece svolto grazie a test che sfruttano reagenti rappresentativi di COV e particolato:

- ♦ Propilene ed etilene come molecole sonda per i COV, in quanto esse sono rappresentative di un ampio numero di molecole organiche volatili
- ♦ Degussa Printex-U per il particolato carbonioso

Le prove catalitiche hanno l'obiettivo di valutare come gli ossidi di manganese influenzino l'ossidazione di COV e particolato carbonioso per determinare se essi siano effettivamente efficaci.

1. Introduzione

1.1 Contesto applicativo

Le problematiche relative all'inquinamento negli ultimi anni sono diventate sempre più oggetto dell'attenzione pubblica. Le criticità relative agli inquinanti ambientali risalgono in realtà a tempi molto antichi, ma è a seguito della Rivoluzione industriale che l'inquinamento atmosferico assume caratteristiche analoghe a quelle attuali. Infatti, l'insorgere di grandi e numerose fabbriche ha causato, oltre ad un incremento dell'utilizzo di combustibili fossili, anche un enorme volume di prodotti chimici che venivano rilasciati nell'ambiente. Città come Cincinnati e Chicago furono tra le prime ad emanare leggi a favore di un'aria più pulita nel 1881 [1]. Nel 1956 venne emanato in Inghilterra il *Clean Air Act*, a seguito del Grande Smog che avvolse la città nel 1952 causando numerose vittime [2].

Sebbene, in Europa, le emissioni di molti inquinanti atmosferici siano notevolmente diminuite negli ultimi decenni, i problemi legati alla qualità dell'aria persistono a causa delle concentrazioni ancora troppo elevate. In particolare, in prossimità delle città, dove si concentrano le principali attività antropomorfe, vengono spesso superati i limiti fissati dalle norme riguardanti la qualità dell'aria [3].

I COV (Composti Organici Volatili) e il particolato carbonioso, sono sicuramente tra gli inquinanti atmosferici più dannosi. Vengono presi in considerazione principalmente due tipi di particolato:

- ♦ PM10: materiale particolato con un diametro aerodinamico di 10 μm , che penetra attraverso un ingresso dimensionale selettivo, che sia conforme al metodo di campionamento e misurazione del PM10 secondo norma EN 12341; con un'efficienza del 50%
- ♦ PM2,5: materiale particolato con un diametro aerodinamico di 2,5 μm , che penetra attraverso un ingresso dimensionale selettivo, che sia conforme al metodo di campionamento e misurazione del PM2,5 secondo norma EN 149071; con un'efficienza del 50%. A differenza del PM10, per il PM2,5 non è stata individuata una concentrazione al di sotto della quale non sia pericoloso per la salute umana; inoltre, il PM2,5 si comporta in modo diverso nell'atmosfera perché rimane sospeso più a lungo, ciò gli consente di essere trasportato per lunghe distanze.

La Direttiva europea 2008/50/EC [4] impone i seguenti valori limite:

- ♦ PM10: il valore limite è di 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in un anno civile.
- ♦ PM2,5: il valore limite di 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in un anno civile da raggiungere entro il 1° gennaio 2020
- ♦ I COV sono misurati in quanto precursori dell'ozono, quest'ultimo ha un valore limite di 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, valore da non superare più di 25 volte su anno civile come media su 3 anni.

Secondo quanto riportato dall'Agenzia Europea per l'ambiente, come si può vedere in *Figura 1.1* [5], la maggior parte dei COV non metanici sono emessi dalle industrie e in generale dai processi

industriali (44,39%). Per quanto riguarda il PM2,5 il quantitativo maggiore di emissioni si ha a causa del riscaldamento di case, luoghi istituzionali e per il commercio, le industrie sono le seconde per emissione (11,98%).

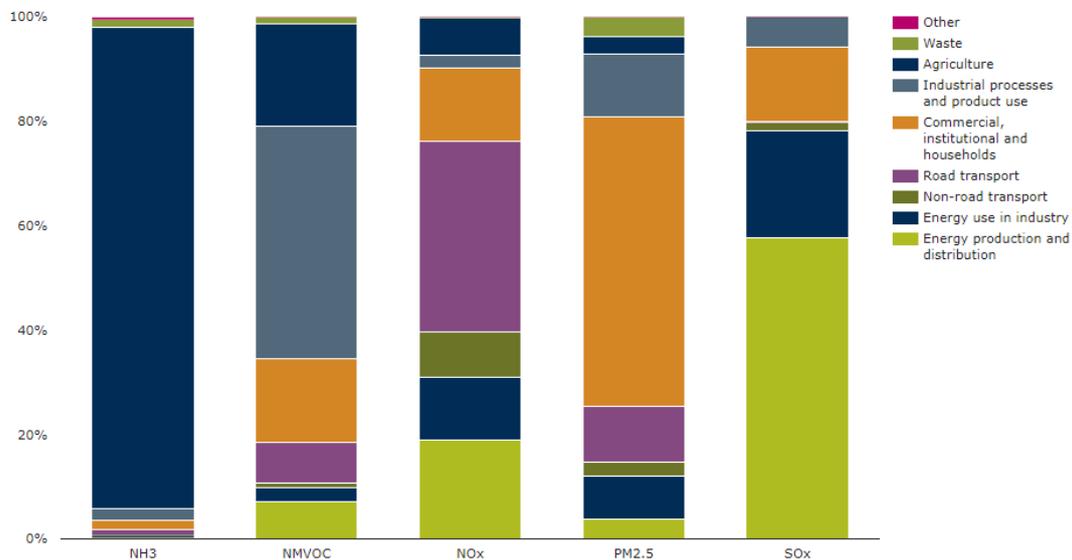


Figura 1. 1 Emissioni dei principali inquinanti atmosferici di origine antropogenica divisi per settore

1.2 Stato dell'arte

1.2.1 Composti organici volatili

I COV sono composti chimici che evaporano facilmente a temperatura ambiente, questi hanno una tensione di vapore di Reid superiore a 10.3 Pa in condizioni standard di temperatura e pressione [6].

La tipologia di COV prodotti dipende dalla fonte di emissione, alcuni dei principali composti che fanno parte della categoria dei COV sono i composti alogenati, i composti aromatici, le aldeidi, gli alcoli, i chetoni e le olefine.

I principali metodi di rimozione dei COV da un flusso di gas sono assorbimento e l'incinerazione [7].

Per quanto riguarda l'assorbimento questo può essere fisico o chimico. Nel caso dell'assorbimento fisico le molecole di COV vengono trattenute da una superficie adsorbente tramite deboli forze di interazione, il processo continua fino alla completa saturazione della superficie di adsorbimento, dopodiché questa dovrà essere sostituita e rigenerata. L'adsorbimento chimico è un processo che viene principalmente sfruttato in contesti industriali piuttosto che per il controllo

dell'inquinamento atmosferico: questa strategia di rimozione dal flusso di gas converte i COV a molecole differenti.

L'incinerazione è la strategia grazie alla quale le molecole di COV possono effettivamente essere eliminate attraverso la reazione di ossidazione:



L'ossidazione può avvenire per via termica, andando ad introdurre un opportuno contenuto di combustibile nel flusso di aria inquinata così da mantenere la temperatura necessaria alla reazione, o tramite l'utilizzo di catalizzatori che consentono di ridurre la temperatura necessaria all'ossidazione dei COV. Il metodo catalitico è diventato sempre più popolare perché in molti casi è più versatile ed economico.

La difficoltà di ossidazione di un COV è correlata alla lunghezza della catena e in generale, alla stabilità della molecola: catene più lunghe sono più facilmente ossidabili rispetto a molecole più corte della stessa natura, più alogeni sono presenti nella catena più la rendono stabile e di conseguenza difficilmente ossidabile.

Alcune delle principali criticità dell'ossidazione dei COV, in particolare sfruttando i catalizzatori, sono la formazione di sottoprodotti, in alcuni casi più dannosi della molecola di partenza (è il caso dei composti alogenati), la possibile de-attivazione dei catalizzatori utilizzati per promuovere la reazione di ossidazione e il fatto che i COV abbiano un ampio intervallo di temperatura nel quale si ha la loro ossidazione completa. In aggiunta, i COV si presentano spesso come miscele multicomponente la cui reazione non può essere prevista dagli studi sui singoli componenti.

1.2.2 Particolato carbonioso

Il termine particolato carbonioso è dato al particolato che si forma durante la combustione di combustibili organici in condizioni riducenti, cioè in condizioni sub-stechiometriche.

Il particolato carbonioso ha caratteristiche e composizioni simili seppur proveniente da combustibili diversi e differenti fonti di combustione, nella maggior parte dei casi appare nella forma di agglomerati di forma sferica con un diametro di 10 – 50 nm. Il cuore di queste sferule è formato da una frazione carboniosa mentre sulla superficie aderisce materiale idrocarburico insolubile, SOF (frazione organica solubile) e materiale inorganico, cioè le ceneri [8]. Una rappresentazione del particolato carbonioso è rappresentata in *Figura 1.2*.

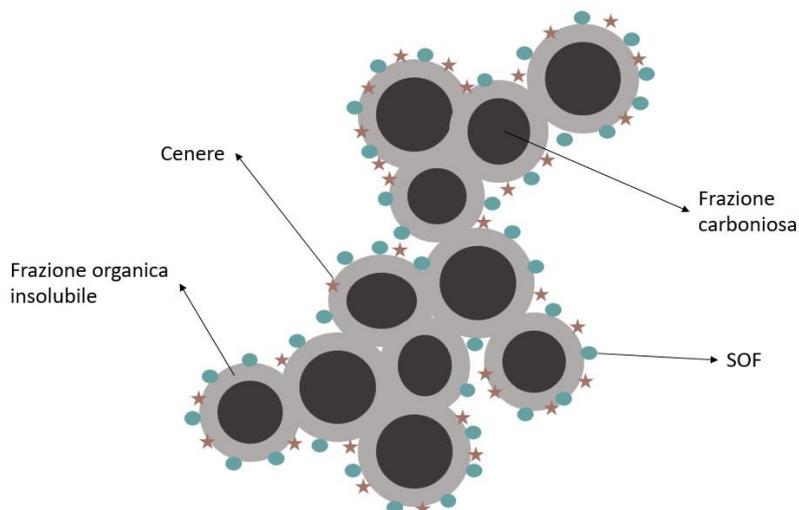


Figura 1. 2 Rappresentazione illustrativa del particolato carbonioso

Il particolato carbonioso è dannoso per l'ambiente, poiché contribuisce all'effetto serra, ma rappresenta anche una sostanza pericolosa per la salute dell'uomo quando respirata poiché presenta adsorbiti sulla sua superficie idrocarburi policiclici aromatici.

Il particolato può essere rimosso dai gas di emissione grazie a:

- ♦ Collettori meccanici, sono principalmente adottati per rimuovere le particelle più grossolane, nel caso in cui siano sufficienti efficienze di rimozione del 90%; essi si basano principalmente sulle diverse proprietà fisiche delle particelle, come forma e diametro.
- ♦ Separatori a ciclone, questi effettuano una filtrazione rimuovendo le particelle più fini, il principio di funzionamento di questi dispositivi si basa sul fatto che particelle con diverse dimensioni abbiano diversi comportamenti cinetici sottoposti al flusso di un ciclone.
- ♦ Precipitatori elettrostatici, sono i meccanismi di filtrazione più efficaci con un'efficienza del 99,9%; l'energia viene qui impiegata direttamente sulle particelle per ionizzarle così da raccogliercle su una superficie di carica opposta.

I sistemi di rimozione descritti servono esclusivamente a depurare i flussi di gas di emissione ma non eliminano in modo definitivo il particolato. Come per i COV, la strategia di eliminazione sfrutta la reazione di ossidazione del particolato carbonioso a CO₂ e acqua; in questo caso le temperature richieste per avere l'ossidazione completa sono però notevolmente superiori a quelle sufficienti ai COV.

1.1.3 La catalisi

Secondo la definizione del chimico Wilhelm Ostwald *“il catalizzatore è una sostanza che incrementa la velocità con cui una reazione chimica raggiunge il suo equilibrio senza essere consumata in modo apprezzabile”*.

Un catalizzatore infatti non partecipa alla reazione come reagente ma ha la funzione di incrementarne la velocità. Il catalizzatore modifica la cinetica ma non ha mai alcun effetto sulla termodinamica di una reazione.

Un catalizzatore può essere nella stessa fase dei reagenti (catalisi omogenea) o in fase diversa (catalisi eterogenea). La catalisi eterogenea è più complessa di quella omogenea poiché bisogna favorire il contatto tra i reagenti e i siti attivi del catalizzatore, dove effettivamente avviene la reazione. Questa problematica è meno importante per la catalisi omogenea poiché è più facile stabilire il contatto.

Un catalizzatore può essere scelto in funzione della sua attività o per la sua selettività verso determinati prodotti. Altri fattori discriminanti per la scelta di un determinato catalizzatore sono il suo costo, la stabilità e l'inclinazione alla disattivazione per un determinato processo.

1.2.4 Catalizzatori a base di ossidi di manganese

Alcuni dei catalizzatori più utilizzati per promuovere l'ossidazione di COV e particolato carbonioso, affinché essa avvenga a temperature più basse, sono gli ossidi di metalli di transizione. Sebbene questi catalizzatori siano meno attivi dei metalli nobili, hanno i vantaggi di essere meno costosi e resistere meglio alla disattivazione.

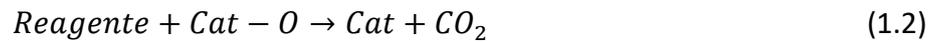
A differenza dei metalli nobili, dove le specie adsorbite (come le specie ossigeno), diffondono rapidamente sulla superficie, sugli ossidi dei metalli di transizione la mobilità dell'ossigeno è molto più lenta e può essere la *rate determining step* della reazione.

L'attività dei singoli ossidi per l'ossidazione totale di inquinanti quali COV e particolato carbonioso, è correlata alla presenza di coppie ioniche $M^{n+}/M^{(n+1)+}$ e delle vacanze di ossigeno, ciò è essenziale per l'adsorbimento e la scissione eterolitica della molecola inquinante e per l'attivazione di O_2 che la ossida [9].

Il manganese è un elemento che presenta numerosi stati di ossidazione e di conseguenza diverse forme ossidate, MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 , che possono anche essere miscelate tra loro. I diversi stati di ossidazione favoriscono la presenza delle coppie ioniche rendendo l'ossido di manganese un promettente catalizzatore. Per incrementare le coppie ioniche o le vacanze di ossigeno, gli ossidi di manganese possono essere dopati con metalli di transizione che abbiano stati di ossidazione pari a +3 o +2, come il rame e il ferro.

In accordo con quanto riportato in letteratura, gli ossidi di manganese più attivi come catalizzatori sono quelli che presentano specie ossigeno attive con elevata reattività e mobilità [10]: la via di ossidazione di COV e particolato carbonioso più accreditata è tramite meccanismo di Mars-Van-Krevelen (MvK). Secondo il modello MvK l'ossidazione dei COV e del particolato carbonioso avviene attraverso due step: nella prima fase gli atomi di ossigeno presenti nel reticolo del

catalizzatore ossidano la specie inquinante, come schematizzato, dove $Cat-O$ è il sito del catalizzatore ossidato e Cat il sito in forma ridotta.



Nella seconda fase le vacanze di ossigeno lasciate nel reticolo vengono saturate dall'ossigeno atmosferico presente e il catalizzatore viene quindi riossidato, come riportato [11].



In *Figura 1.3* è riportato uno schema di questo meccanismo di ossidazione, R rappresenta la molecola che, interagendo con la superficie del catalizzatore, viene ossidata a RO [12].

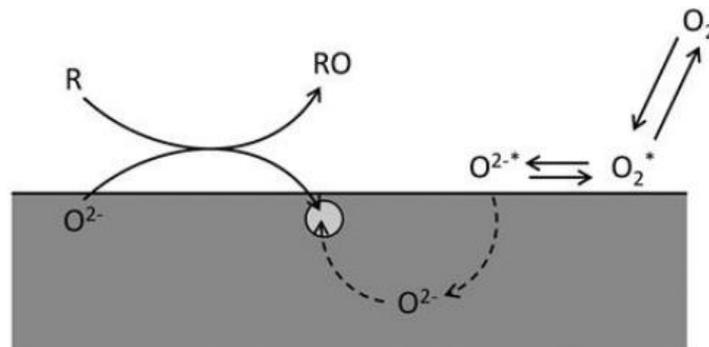


Figura 1. 3 Schema meccanismo di ossidazione Mars van Krevelen da Ref. [11]

2. Sintesi dei catalizzatori

I campioni testati sono ossidi di manganese puri e dopati che si differenziano per la metodologia di sintesi, SCS (*Solution Combustion Synthesis*) o Sol-gel e per la composizione.

I reagenti utilizzati sono stati forniti da Sigma-Aldrich:

- ♦ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \bullet 4 \text{H}_2\text{O}$
- ♦ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \bullet 9\text{H}_2\text{O}$
- ♦ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \bullet 3\text{H}_2\text{O}$
- ♦ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \bullet \text{H}_2\text{O}$

I campioni ottenuti sono dunque:

Ossidi di manganese

- ♦ Mn_2O_3 , sintetizzato con metodologia SCS
- ♦ Mn_2O_3 , sintetizzato con metodologia Sol-gel
- ♦ Mn_2O_3 , Mn_3O_4 sintetizzato con metodologia SCS

Ossidi ternari manganese-ferro-rame

- ♦ $\text{Mn}_{85}(\text{Fe,Cu})_{15}\text{O}_x$, sintetizzato con metodologia SCS
- ♦ $\text{Mn}_{70}(\text{Fe,Cu})_{30}\text{O}_x$, sintetizzato con metodologia SCS
- ♦ $\text{Mn}_{85}(\text{Fe,Cu})_{15}\text{O}_x$, sintetizzato con metodologia sol-gel

Il ferro e il rame sono inseriti in quantità del 15 %at. e del 30%at., contenuto ripartito ugualmente tra Fe e Cu. (Il contenuto di elementi dopanti indicato è quello teorico e si riferisce al contenuto relativo rispetto alla quantità totale di atomi metallici presenti).

Il dopaggio viene effettuato con l'obiettivo di incrementare le proprietà redox degli ossidi di manganese migliorandone le performance per l'ossidazione catalitica di COV e particolato carbonioso. Un dopaggio efficace può incrementare la mobilità delle specie ossigeno e introdurre difetti nel reticolo, aumentando la reattività dell'ossido.

2.1 Sintesi per combustione da soluzione (SCS)

Il metodo SCS è un metodo di sintesi molto sfruttato per ottenere polveri di ossidi. Questo metodo si basa su una ossido-riduzione fortemente esotermica dove i precursori degli ossidi, in forma di nitrati, vengono disciolti in soluzione insieme ad un composto organico utilizzato come combustibile alla reazione; maggiore è la quantità di combustibile presente, maggiore è la temperatura raggiunta dalla soluzione: ciò è dovuto alla decomposizione esotermica del combustibile che rilascia localmente calore e funge da innesco alla reazione.

Secondo quanto riportato in letteratura, gli acidi organici con caratteristiche riducenti (come l'acido citrico) si comportano come una sorta di agenti templanti durante la sintesi degli ossidi di manganese. Impiegando questi combustibili per la preparazione si possono ottenere polveri con

una maggiore area superficiale e maggiore mobilità degli ossigeni rispetto alle stesse fasi ottenute senza l'utilizzo di acidi organici [13].

La soluzione viene poi posta in forno dove si ha l'evaporazione dell'acqua e la decomposizione dei reagenti. In questa fase sviluppa una notevole quantità di gas, in particolare N_2 e CO_2 , che rendono la struttura finale estremamente porosa (*Figura 2.1*), essa può essere ridotta in polvere semplicemente esercitando una leggera pressione.

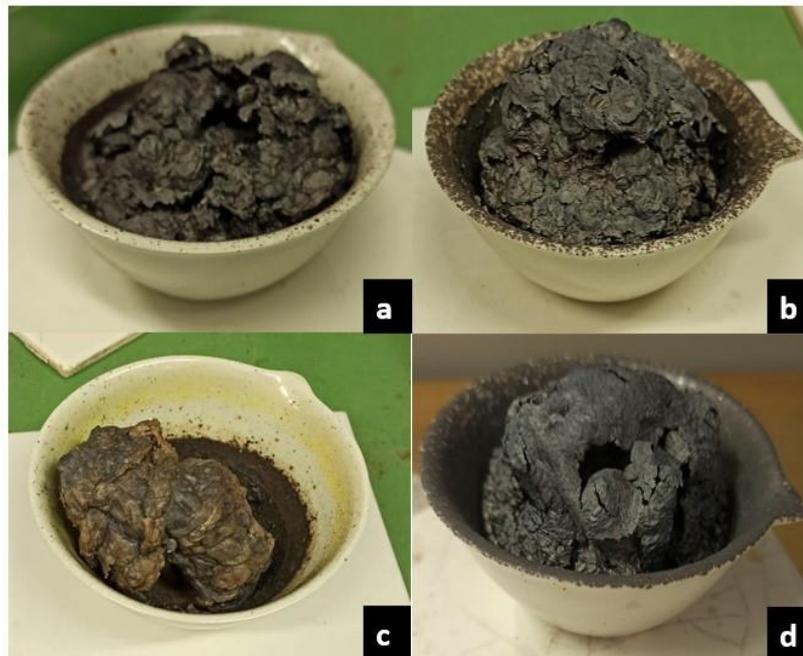


Figura 2. 1 a) Mn_2O_3 b) $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ c) Mn_2O_3, Mn_3O_4 d) $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$

La tecnica SCS permette quindi di ottenere prodotti con la composizione chimica desiderata, poiché i reagenti vengono intimamente miscelati grazie alla soluzione. Inoltre, i prodotti ottenuti hanno elevata purezza e, grazie alle temperature raggiunte durante il processo, sono ben cristallizzati. I prodotti ottenuti sono polveri di dimensione nanometrica con una elevata area superficiale, ciò è dovuto ai tempi di reazione molto brevi e ad un elevato quantitativo di gas sviluppato [14].

I campioni esaminati in questo studio sono stati ottenuti a partire da 50 mL di soluzione 0,2 M per i nitrati, e con un contenuto di acido citrico che varia in funzione dei campioni:

- ♦ Per Mn_2O_3 , $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ e $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$ nitrati e acido citrico sono in rapporto 1:1
- ♦ Per Mn_2O_3 , Mn_3O_4 nitrato di manganese e acido citrico sono in rapporto 1:1,25

L'acqua deionizzata e i reagenti vengono miscelati per 10 minuti a temperatura ambiente. In *Figura 2.2* vengono mostrate le soluzioni dei due ossidi dopati con Fe e Cu, con un contenuto del 15%at. degli elementi dopanti a soluzione si presenta di colore giallo, all'aumentare della

concentrazione di Fe e Cu la soluzione inizia ad assumere sfumature verdi (le soluzioni degli ossidi puri sono perfettamente trasparenti).

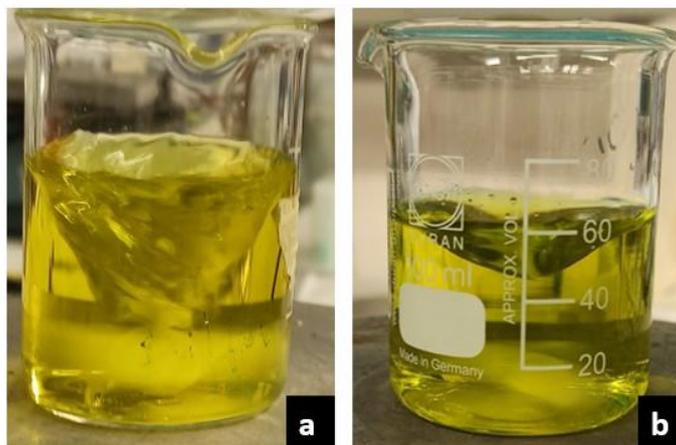


Figura 2. 2 Soluzioni di a) $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ b) $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$

La soluzione viene inserita in un forno dove viene portata alla temperatura di set point (T_s):

- ♦ $T_s=650\text{ }^\circ\text{C}$ per Mn_2O_3 , $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ e $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$, rampa di riscaldamento $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$
- ♦ $T_s=600\text{ }^\circ\text{C}$ per Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , rampa di riscaldamento $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

I campioni vengono mantenuti a T_s per 30 minuti. Una volta estratti dal forno e raffreddati vengono ridotti in polvere esercitando una leggera pressione.

2.2 Sintesi sol-gel

Il metodo di sintesi sol-gel è più complesso rispetto al metodo SCS e richiede tempi più lunghi. Si realizza una soluzione di nitrati e un agente chelante (acido citrico), si corregge il pH così da favorire la formazione del network. Una volta filtrata la sospensione colloidale questa viene filtrata ed essiccata così da rimuovere i residui d'acqua. Il campione essiccato viene poi calcinato per rimuovere la componente organica e l'eventuale acqua residua. Durante la fase di calcinazione si ha la sinterizzazione delle particelle e la conseguente crescita dei cristalliti [15]. A causa della rimozione della componente organica, i campioni sol-gel hanno solitamente una maggiore dimensione dei pori.

I campioni esaminati sono stati ottenuti a partire da 50 mL di soluzione 0,2M: in acqua deionizzata sono stati sciolti i nitrati e l'acido citrico in rapporto 1:1.

Il pH della soluzione è stato portato, da un valore prossimo a 1, a pH5 per aggiunta di NH_3 . La soluzione è stata poi portata a 60°C e mantenuta in agitazione per 2 ore. Al termine delle due ore si ottiene una sospensione colloidale che viene filtrata. Il *cake* viene essiccato in stufa per una

notte a 60 °C. In *Figura 2.3* si riportano le fasi di preparazione per il campione $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$, per questo campione le differenze tra i diversi passaggi sono più evidenti che per il campione Mn_2O_3 .

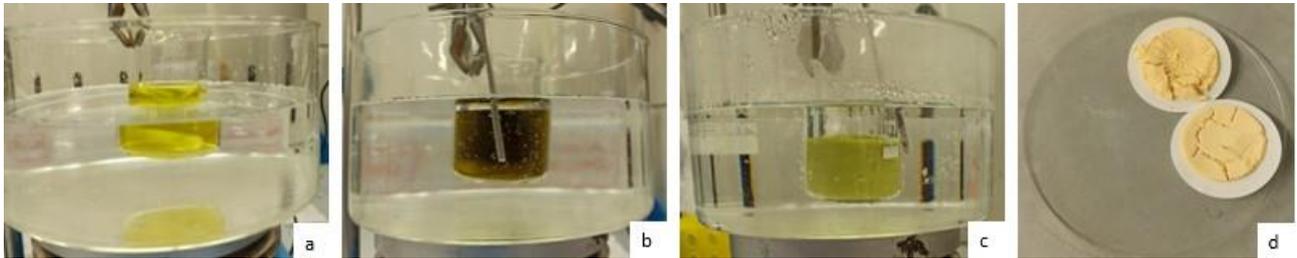


Figura 2. 3 a) soluzione a pH1 b) soluzione a pH5 c) sospensione colloidale d) sospensione colloidale filtrata

I campioni vengono calcinati a 650 °C (rampa di temperatura 5 °C/min) e mantenuti a questa temperatura per 1 ora. Il tempo di residenza è maggiore di quello richiesto alla sintesi SCS perché si deve permettere la completa rimozione della componente organica. In *Figura 2.3* sono riportati i due campioni in seguito al processo di calcinazione.



Figura 2. 4 a) Mn_2O_3 b) $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$, dopo calcinazione

Una volta raffreddati i campioni sono stati ridotti in polvere esercitando una leggera pressione.

3. Caratterizzazione

Sui catalizzatori sintetizzati vengono eseguite prove di caratterizzazione, queste prove consentono di valutare le caratteristiche chimiche e fisiche di un materiale. Tali caratteristiche non solo sono utili a verificare che la procedura di sintesi eseguita abbia prodotto il materiale desiderato, ma consentono anche di correlare attività, selettività e stabilità del catalizzatore (determinate per mezzo dei test catalitici) con la struttura chimica e fisica.

Le prove di caratterizzazione hanno evidenziato come le variazioni adottate durante la preparazione dei campioni, in particolare temperatura e tempo di calcinazione, rampa di riscaldamento del forno e contenuto di acido citrico, abbiano prodotto fasi diverse con differenti proprietà strutturali, influenzando di conseguenza il comportamento catalitico degli ossidi.

In seguito, viene riportata una descrizione delle prove e i risultati ottenuti.

3.1 Fisiorbimento di azoto a -196 °C

Il fisiorbimento è un fenomeno superficiale spontaneo: esponendo un solido ad un gas, in un sistema chiuso, si ha un parziale adsorbimento del gas sulla superficie del solido grazie all'instaurarsi di interazioni deboli aspecifiche tra le molecole del gas e le molecole superficiali del materiale; le interazioni che si creano sono analoghe a quelle che si formano a causa della condensazione.

Misurando la riduzione di pressione del gas all'interno del sistema si può ricavare la quantità di gas adsorbito e di conseguenza determinare l'area superficiale specifica (S_{BET}), distribuzione di volume delle porosità e diametro dei pori.

Per poter eseguire l'analisi la superficie del materiale deve essere pulita da eventuali impurezze adsorbite, i campioni devono quindi essere sottoposti ad un pretrattamento: il campione viene inserito in una buretta mantenuta per 2 ore a 200 °C, all'interno della buretta viene fatto fluire N_2 .

L'analisi viene condotta in condizioni di equilibrio dinamico alla temperatura di condensazione di N_2 , pari a 77 K (la strumentazione adottata è *Micrometrics Tristar II 3020*). Viene misurato il volume di N_2 adsorbito, esso è funzione solo della pressione relativa, poiché temperatura, massa del campione e interazioni tra adsorbato e adsorbante sono costanti.

$$V_a = f\left(\frac{p}{p^0}\right) \tag{3.1}$$

$V_a \rightarrow$ Volume di N_2 adsorbito
 $p \rightarrow$ Pressione N_2 misurata
 $p^0 \rightarrow$ Tensione di vapore di N_2

Confrontando la forma e il tipo di isoterma ottenuta con la classificazione IUPAC proposta si ricavano alcune informazioni sull'adsorbente. Le sei diverse tipologie di isoterme dipendono essenzialmente dalla dimensione dei pori e dall'affinità tra adsorbato e adsorbente. I solidi mesoporosi presentano un ciclo di isteresi a causa dei fenomeni di condensazione che avviene a valori di $p/p^0 < 1$ a causa della ridotta dimensione dei pori, confrontando la forma del ciclo di isteresi ottenuto con le forme dei cicli della classificazione IUPAC si può determinare la forma delle porosità; le diverse forme dei cicli d'isteresi sono dovute alle differenze nei processi di condensazione ed evaporazione all'interno dei pori.

Per determinare la dimensione dei pori viene adottato il metodo BJH (metodo di Barrett–Joyner–Halenda): dall'analisi di fisisorbimento si ricava la pressione relativa alla quale si ha la condensazione del gas e applicando l'equazione di Kelvin (3.2) si può ricavare il raggio dei pori, affinché il modello sia valido si ipotizza che i pori abbiano una forma cilindrica.

$$r = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)} \quad (3.2)$$

r → Raggio dei pori
 V_m → Volume molare del liquido
 p/p^0 → Pressione relativa
 γ → Tensione superficiale del liquido
 T → Temperatura
 R → Costante dei gas

Una volta determinata la dimensione dei pori è possibile ricavare la distribuzione del volume dei pori, cioè il volume di gas adsorbito in funzione della dimensione del poro.

Per determinare l'area superficiale specifica si adotta il modello BET (formulato da Brunauer–Emmett–Teller), questo considera l'adsorbimento reversibile multistrato in condizioni di equilibrio dinamico. L'equazione BET (3.3) consente di ricavare in modo rigoroso la quantità di gas adsorbito per formare il monostrato.

$$\frac{p}{V_a(p^0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (3.3)$$

V_a → Volume di N_2 adsorbito
 p → Pressione N_2 misurata
 p^0 → Tensione di vapore di N_2
 V_m → Volume del monostrato di N_2
 C → Costante relativa al calore di adsorbimento netto del monostrato

La rappresentazione grafica del modello BET è una retta di cui in seguito sono evidenziati il valore della pendenza (3.4) e dell'intercetta (3.5) con l'asse Y:

$$Pendenza \rightarrow \frac{C-1}{V_m C} \quad (3.4)$$

$$Intercetta \rightarrow \frac{1}{V_m C} \quad (3.5)$$

Si possono quindi ricavare il calore di adsorbimento ma soprattutto il volume del monostrato e di conseguenza determinare l'area superficiale specifica S_{BET} , attraverso la formula seguente (3.6) [16].

$$S_{BET} = \frac{V_m A_N N}{mv} \quad (3.6)$$

S_{BET} → Area superficiale specifica

V_m → Volume gas adsorbito al monostrato

A_N → Area di una molecola di azoto, pari a 16.2 \AA^2

N → Numero di Avogadro

m → Massa del campione

v → Volume molare del gas

3.1.1 Risultati sperimentali

La prova di fisisorbimento ha restituito le isoterme riportate in *Figura 3.1*. I campioni mostrano isoterme di tipo IV, cioè le isoterme tipiche dei materiali mesoporosi: per questi materiali si ha un primo tratto della curva che identifica la formazione del monostrato, si ha poi il riempimento dei mesopori con la formazione del multistrato. La forma del ciclo d'isteresi ottenuto, analogo per tutti i campioni, identifica un solido con struttura lamellare che presenta le porosità tra le lamelle (ciclo di isteresi H3 secondo classificazione IUPAC), a cicli d'isteresi più larghi sono solitamente associati pori di diverse dimensioni. Il forte incremento di pressione relativa nella curva di adsorbimento è collegato alla presenza di grandi mesopori o macropori.

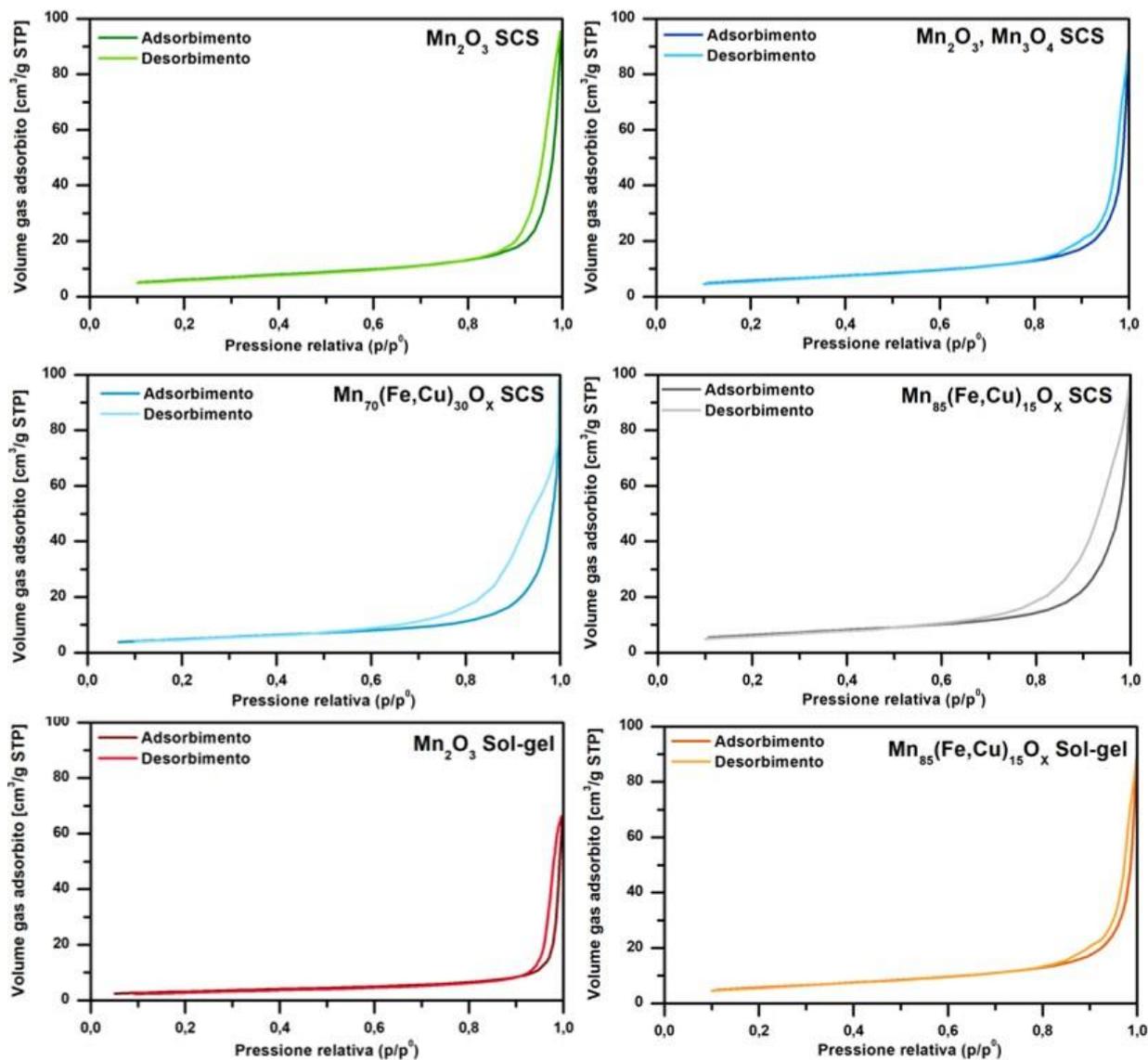


Figura 3. 1 Isotherme ottenute con l'analisi di Fisisorbimento di N_2 a 77 K

La distribuzione del volume dei pori per i campioni analizzati è riportata in *Figura 3.2*; in generale i campioni mostrano la maggior parte del volume per ampiezze dei pori inferiori a 150 nm.

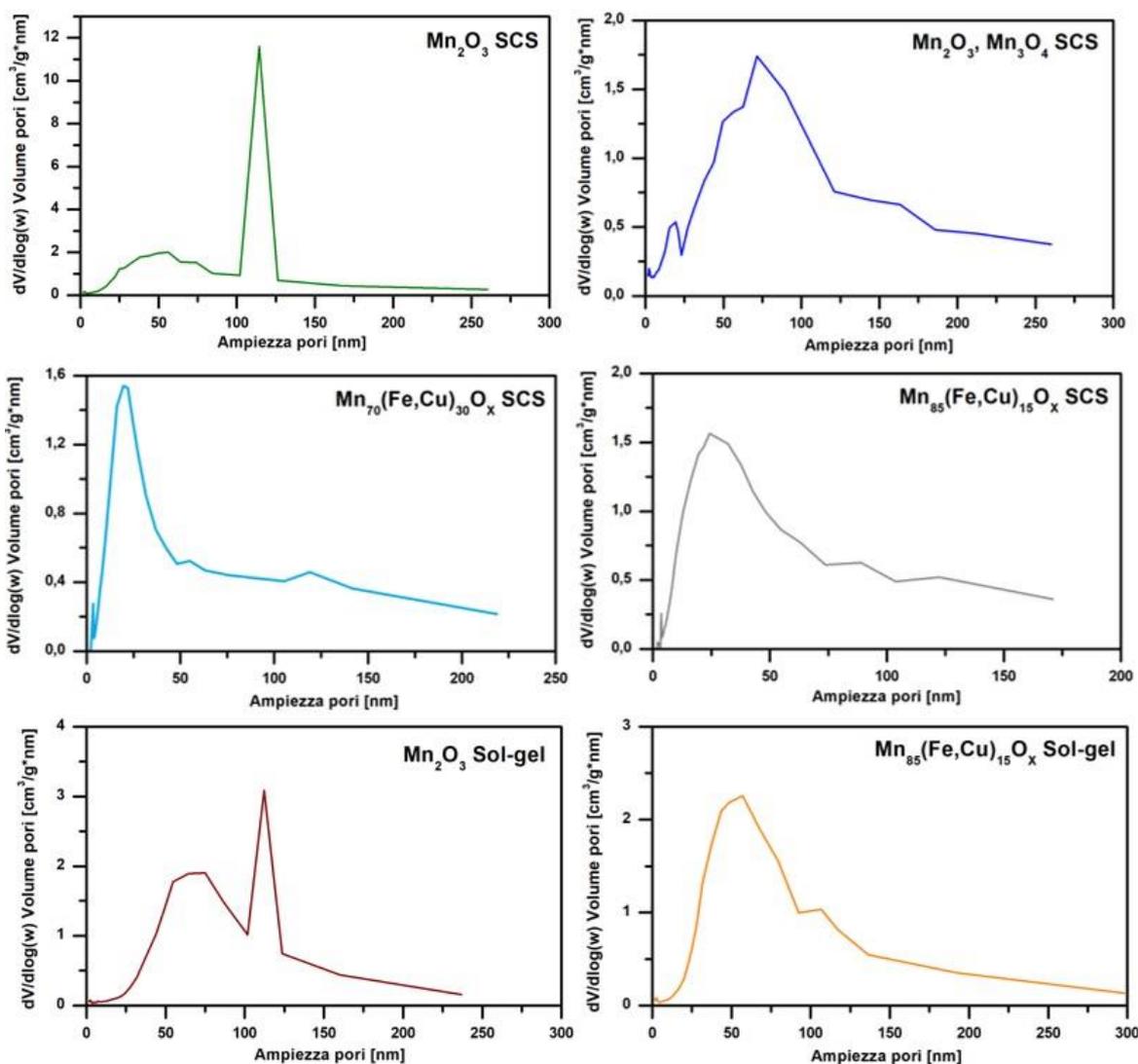


Figura 3. 2 Distribuzione del volume dei pori ricavato dall'analisi di Fisisorbimento di N_2 a 77 K

I valori puntuali ricavati dalla prova, quali ampiezza media dei pori, area superficiale specifica, volume specifico dei pori, sono riportati in *Tabella 3.1*.

Tabella 3. 1 Valori puntuali ricavati dalla prova di fisisorbimento di N_2 a 77 K, D_p è il diametro dei pori, V_p il volume specifico dei pori

| Catalizzatori | S_{BET} [m^2/g] | D_p [nm] | V_p [cm^3/g] |
|----------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------|
| Mn_2O_3 SCS | 22 | 26 | 0,15 |
| $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ SCS | 22 | 20 | 0,14 |
| Mn_2O_3 Sol-gel | 11 | 37 | 0,10 |
| $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ Sol-gel | 21 | 36 | 0,14 |
| Mn_2O_3, Mn_3O_4 SCS | 21 | 23 | 0,13 |
| $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$ SCS | 18 | 19 | 0,12 |

In generale i campioni mostrano una simile area superficiale specifica, di conseguenza potranno essere confrontati nei test catalitici. Il diametro dei pori è simile nei campioni SCS, mentre i campioni ottenuti con il processo sol-gel presentano un maggiore diametro medio dei pori, questo è dovuto alla rimozione della componente organica presente nella formulazione. Inoltre, i campioni presentano un simile volume specifico dei pori.

3.2 Diffrazione dei raggi X

La diffrazione dei raggi X (XRD) è una tecnica d'indagine non distruttiva, il cui segnale è il risultato dell'interferenza costruttiva di fotoni riflessi da strutture ordinate; la condizione di interferenza costruttiva è data dalla legge di Bragg (3.7):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.7)$$

$n \rightarrow$ Numero intero: 1, 2, 3..

$\lambda \rightarrow$ Lunghezza d'onda dei raggi X

$d \rightarrow$ Distanza tra i piani atomici della fase cristallina

$\vartheta \rightarrow$ Angolo di diffrazione

La sonda utilizzata per l'analisi è un fascio di Raggi X con λ compreso tra 0,5 - 2 Å; i raggi X colpiscono il campione e vengono da esso diffranti con un angolo pari a 2 volte l'angolo di incidenza del fascio sulla superficie del campione. Lo schema del diffrattometro è riportato in *Figura 3.3* [17].

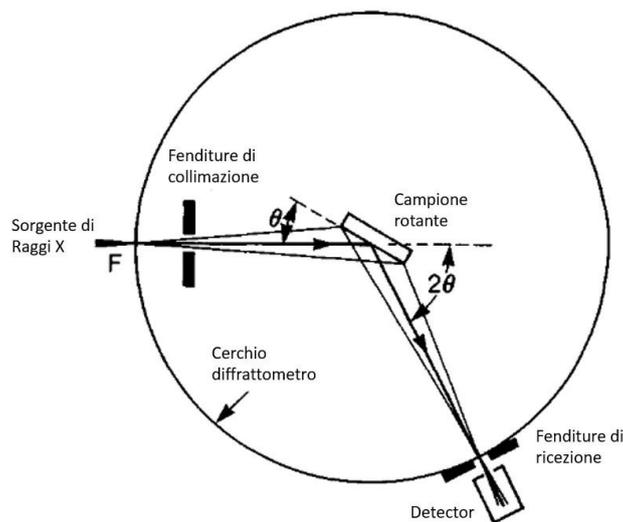


Figura 3. 3 Schema diffrattometro a Raggi X modificata da Ref. [15]

L'analisi XRD è utilizzata per identificare le fasi cristalline, stimare la dimensione delle particelle e può essere sfruttata per determinare la geometria cristallografica.

Il pattern di diffrazione ottenuto riporta i picchi d'interferenza in funzione di 2θ ; confrontando l'intensità e la posizione dei picchi riportati sullo spettrogramma con i pattern di metalli e ossidi, raccolti in database, si possono individuare le fasi cristalline presenti nel campione.

Per stimare il diametro medio dei cristalliti si applica la formula di Scherrer (3.8).

$$D = \frac{K\lambda}{b\cos\theta} \quad (3.8)$$

$K \rightarrow$ Costante pari a 0,9

$b \rightarrow$ Ampiezza del picco a mezza altezza FWHM

$\lambda \rightarrow$ Lunghezza d'onda dei raggi X

$\vartheta \rightarrow$ Angolo di diffrazione

3.2.1 Risultati sperimentali

I campioni sono stati analizzati nel diffrattometro *X'Pert Philips PW3040* utilizzando le radiazioni date da Cu, in un intervallo di 2θ compreso tra 20° e 80° ; i pattern di diffrazione ottenuti sono riportati in *Figura 3.4*.

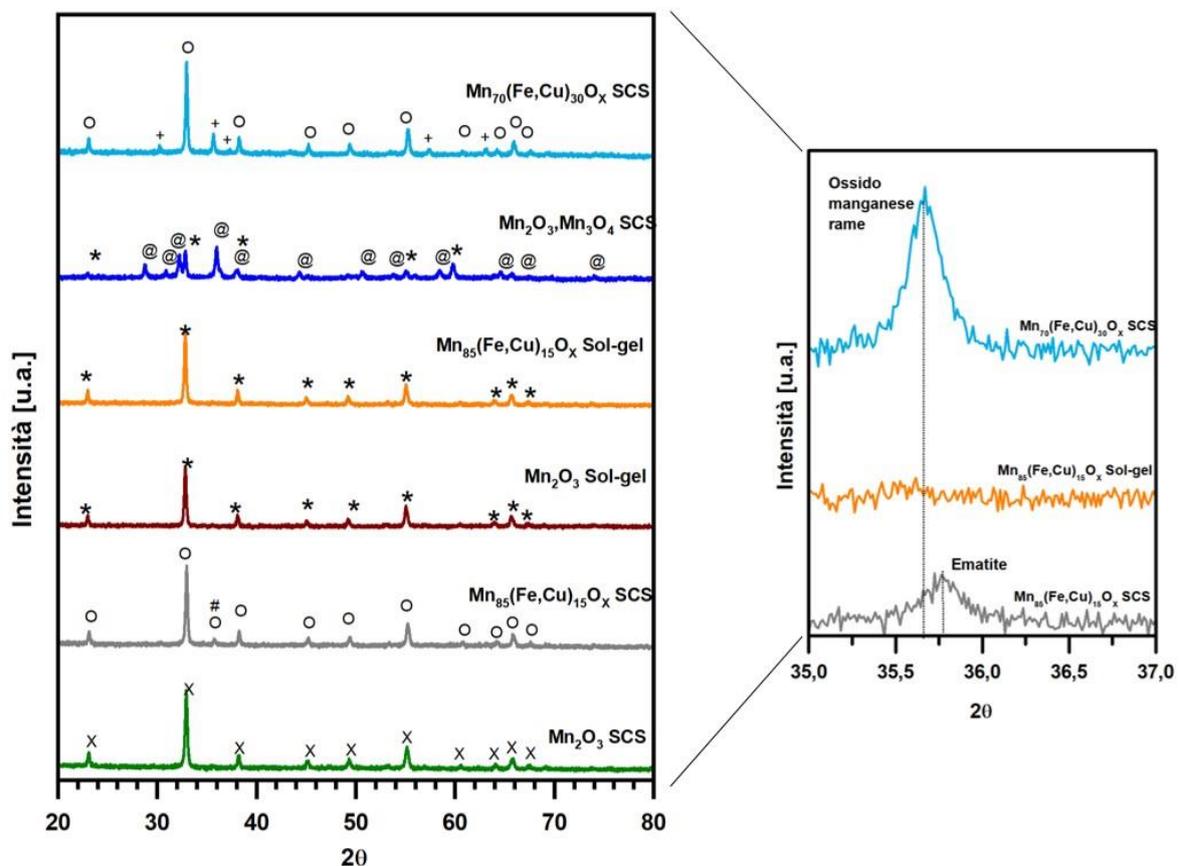


Figura 3. 4 Pattern XRD ed ingrandimento della zona $2\theta \rightarrow 35 - 36,5$ degli ossidi dopati. Legenda: X: picchi Mn_2O_3 ortorombico (riferimento: 01-073-1826), O: picchi Mn_2O_3 cubico bixbyite (riferimento: 00-041-1442), #: picchi Fe_2O_3 romboedrico (riferimento: 00-001-1053), *: picchi Mn_2O_3 cubico (riferimento: 01-078-0390), @: picchi Mn_3O_4 tetragonale, hausmannite (riferimento: 00-024-0734), +: picchi ossido di rame e manganese cubico (riferimento: 00-035-1029)

In generale i profili ottenuti dall'analisi presentano picchi piuttosto stretti, si può quindi supporre che gli ossidi ottenuti abbiano un elevato livello di cristallizzazione. Su questo aspetto hanno un ruolo importante i parametri di calcinazione impostati: all'aumentare della temperatura di calcinazione si ha un processo di sinterizzazione accompagnato da un incremento di cristallinità [18]. Tutti i campioni presentano la fase cristallina Mn_2O_3 ma questa presenta forme diverse delle celle elementari in funzione del campione di appartenenza.

Il campione Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , SCS ha picchi di intensità paragonabile riconducibili alle fasi cristalline Mn_2O_3 cubica e all'hausmannite che è tetragonale; le due fasi sono quindi presenti in quantità simili.

I campioni dopati $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ SCS, $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$ e $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ Sol-gel hanno il picco più intenso traslato a valori lievemente inferiori di 2θ , questo fenomeno è causato dalla presenza degli ioni di Cu e Fe all'interno del reticolo cristallino: questi ioni hanno un raggio ionico maggiore di Mn, di conseguenza provocano un'espansione del reticolo [19]. In aggiunta, come si può notare nell'ingrandimento degli ossidi dopati della *Figura 3.4*, il campione $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ SCS presenta un picco a $2\theta = 35,8^\circ$ che potrebbe essere riconducibile all'ematite, mentre $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$ presenta un picco a $2\theta = 35,65^\circ$ che potrebbe indicare la presenza di un ossido di rame e manganese; questi picchi sono assenti nel campione $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ Sol-gel, si può quindi desumere che il dopaggio sia stato meno efficace per quest'ultimo campione.

Le dimensioni medie dei cristalliti sono riportati in *Tabella 3.2*. Poiché i Mn_2O_3 , Mn_3O_4 SCS e $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$ SCS presentano due diverse fasi, in tabella si riportano i valori della dimensione media dei cristalliti di entrambe le fasi presenti.

Tabella 3. 2 Dimensione media dei cristalliti calcolati attraverso il metodo di Scherrer

| Catalizzatori | Dimensione cristalliti [nm] |
|----------------------------------|------------------------------------|
| Mn_2O_3 SCS | 52 |
| $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ SCS | 55 |
| Mn_2O_3 Sol-gel | 61 |
| $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ Sol-gel | 70 |
| Mn_2O_3 , Mn_3O_4 SCS | 53, 37 |
| $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$ SCS | 66, 75 |

I campioni ottenuti attraverso la tecnica Sol-gel hanno in generale una dimensione dei cristalliti della fase MnO_x maggiore rispetto agli ossidi ottenuti con la metodologia SCS. La sintesi sol-gel è un processo più lungo rispetto alla sintesi SCS, viene quindi favorita la crescita dei grani cristallini. Mn_2O_3 , Mn_3O_4 SCS è il campione con il più basso valore di diametro medio dei cristalliti.

Per entrambe le metodologie i campioni dopati hanno una dimensione media dei cristalliti superiore agli ossidi puri ottenuti con la stessa tecnica, ciò può essere imputato all'espansione del reticolo causato dagli elementi dopanti. Inoltre, maggiore è il contenuto di elementi dopanti inseriti, maggiore è la dimensione media dei cristalliti.

3.3 Soot-TPR

L'analisi soot-TPR (*Temperature Programmed Reduction*) è un test di ossidazione del particolato carbonioso a temperatura programmata. L'ossidazione si ha ad opera del campione di catalizzatore poiché la reazione avviene in assenza di ossigeno in fase gas. Questa analisi fornisce informazioni sul contenuto di ossigeno presente nel reticolo dei catalizzatori [19].

Per l'analisi viene realizzata una miscela intima di 150 mg di SiO₂ (fornito da Sigma-Aldrich), 5 mg di particolato carbonioso (Degussa Printex-U) e 45 mg del campione di catalizzatore, ottenuta grazie alla macinazione in un ball-mill per 15 min a 290 rpm. La miscela così realizzata garantisce uno stretto contatto tra il catalizzatore e il particolato carbonioso favorendo i fenomeni di tipo chimico, trascurando eventuali effetti legati alla morfologia dei catalizzatori testati. La silice introdotta serve a rendere omogenea la temperatura all'interno della miscela.

Il campione così ottenuto viene introdotto all'interno di un reattore ad U all'interno del quale viene posizionata della lana di vetro come sostegno alla miscela di polveri.

Si esegue un pretrattamento di 30 min a 100 °C con un flusso di 100 mL di N₂. L'analisi viene eseguita con un flusso di 100 mL di N₂, la rampa di riscaldamento impostata è di 5 °C/min e l'intervallo di temperatura considerato per l'analisi è 100 – 700 °C.

3.3.1 Risultati sperimentali

Analizzando le curve relative allo sviluppo di CO₂, riportate in *Figura 3.5*, dovuta all'ossidazione del particolato carbonioso, si nota la presenza di due picchi: il primo picco ha una temperatura di onset di circa 450 °C, il secondo picco ha invece una temperatura di onset di circa 575 °C.

Il primo picco, meno intenso, è collegato alla presenza nei catalizzatori di ossigeni superficiali, l'ossidazione di cui questi ossigeni sono i responsabili è più selettiva e produce principalmente CO₂, infatti osservando le curve relative allo sviluppo di CO (riportate in *Figura 3.6*) non si nota una produzione apprezzabile di questa molecola a temperature di circa 450 °C. I campioni che mostrano questo primo picco più intenso sono Mn₈₅(Fe,Cu)₁₅O_x SCS e Mn₇₀(Fe,Cu)₃₀O_x, ciò è dovuto probabilmente ad un dopaggio efficace che dilata il reticolo dell'ossido (come mostrato dall'analisi XRD) e facilita il rilascio degli ossigeni superficiali. Al contrario, per Mn₂O₃, Mn₃O₄, SCS questo primo picco è praticamente assente.

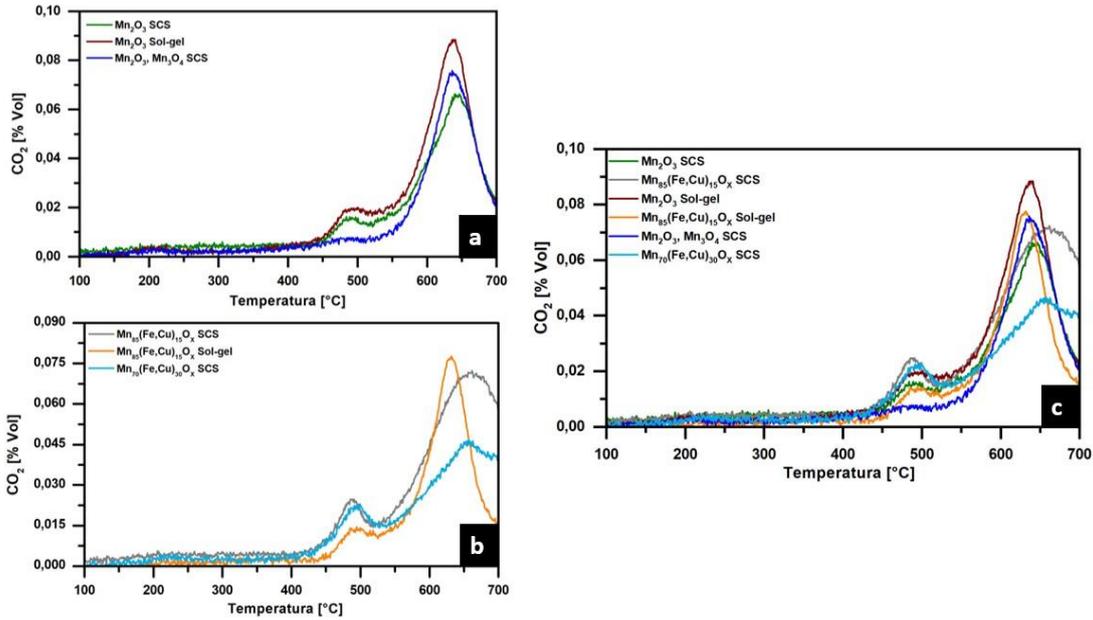


Figura 3. 5 Produzione di CO₂ in presenza di a) ossidi puri; b) ossidi misti; c) e con tutti i campioni a confronto

Il secondo picco più intenso è dovuto all'ossidazione degli ossigeni di bulk per i quali sono necessarie temperature maggiori per consentire che vengano rilasciati dal reticolo. L'ossidazione collegata a questo secondo picco è meno selettiva perché, seppur in piccole quantità, si ha lo sviluppo di CO.

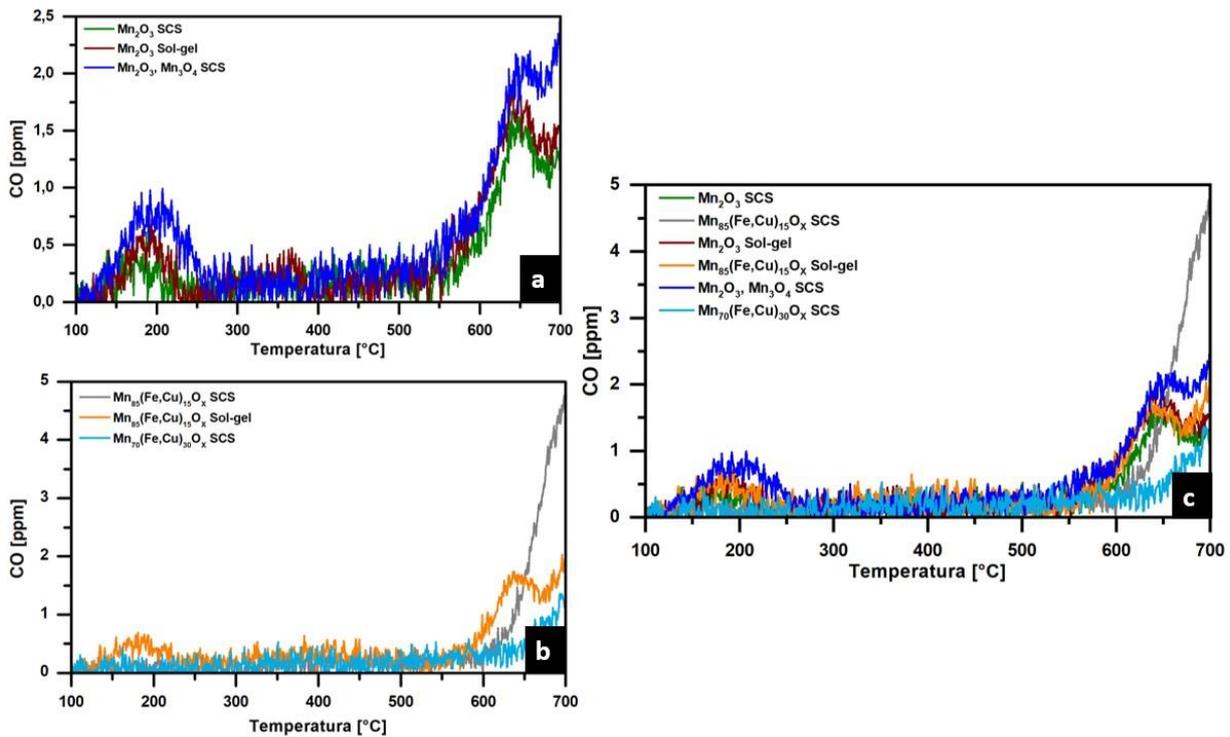


Figura 3. 6 Produzione di CO in presenza di a) ossidi puri; b) ossidi misti; c) e con tutti i campioni a confronto

3.4 H₂-TPR

L'analisi di Riduzione a Temperatura Programmata (TPR) misura la riducibilità di un solido in funzione della temperatura in condizioni controllate. L'analisi restituisce un profilo i cui picchi rappresentano la riduzione di una determinata specie presente sulla superficie del campione, minore è la temperatura del picco, maggiore è la reattività della specie. All'aumentare della temperatura viene misurato il consumo di reagente. Grazie ad un TCD (Detector a Conducibilità Termica) si misura la differenza tra la conducibilità termica del gas in ingresso e del gas in uscita, maggiore è la differenza di conducibilità più intenso sarà il segnale. Per poter effettuare l'analisi è quindi fondamentale scegliere un gas di trasporto con un valore di conducibilità termica diverso da quello della molecola sonda; per l'analisi eseguita viene utilizzato H₂, come molecola sonda, al 5% in Ar, utilizzato come gas di trasporto.

L'analisi viene eseguita su circa 20 mg di campione, utilizzando la strumentazione *ThermoQuest TPD/R/O 1100 analyzer*, un flusso di 20 mL/min di 5% H₂ in Ar viene inviato alla superficie del campione mentre la temperatura viene incrementata di 5 °C/min da 50 a 800 °C. L'analisi viene preceduta da un pretrattamento che ha lo scopo di eliminare le impurezze adsorbite sulla superficie; il pretrattamento viene eseguito con un flusso di 40 mL/min di He, il campione viene scaldato con una rampa di temperatura di 10 °C/min e mantenuto per 1 ora a 550 °C.

3.4.1 Risultati sperimentali

Secondo quanto riportato in letteratura, il percorso di riduzione degli ossidi di manganese è: MnO₂ → Mn₂O₃ → Mn₃O₄ → MnO. Attraverso la deconvoluzione del profilo ottenuto, si può ricavare il consumo di idrogeno e identificare quale specie si è ridotta. Il consumo d'idrogeno è influenzato dagli elementi dopanti inseriti.

Il profilo ottenuto per i campioni testati, riportato in *Figura 3.7*, l'intensità del consumo di idrogeno è normalizzata rispetto alla quantità di campione analizzato. Temperature minori dei picchi di riduzione sono dovute a specie ossigeno con una maggiore mobilità: maggiore è la mobilità degli ossigeni più facilmente questi vengono ridotti.

I campioni, con le eccezioni di Mn₈₅(Fe,Cu)₁₅O_x SCS e Mn₂O₃, Mn₃O₄ SCS, hanno un andamento simile: un primo picco, compreso tra 350 e 400 °C, che può essere ricondotto alla riduzione Mn₂O₃ → Mn₃O₄ e un secondo picco, compreso tra 480 e 520 °C, che è riconducibile alla riduzione Mn₃O₄ → MnO [20].

I consumi teorici, calcolati per i diversi ossidi di manganese assumendo MnO come stadio finale, sono:

- ♦ MnO₂ → MnO: 11,5 mmol/g
- ♦ Mn₂O₃ → MnO: 6,33 mmol/g
- ♦ Mn₃O₄ → MnO: 4,37 mmol/g

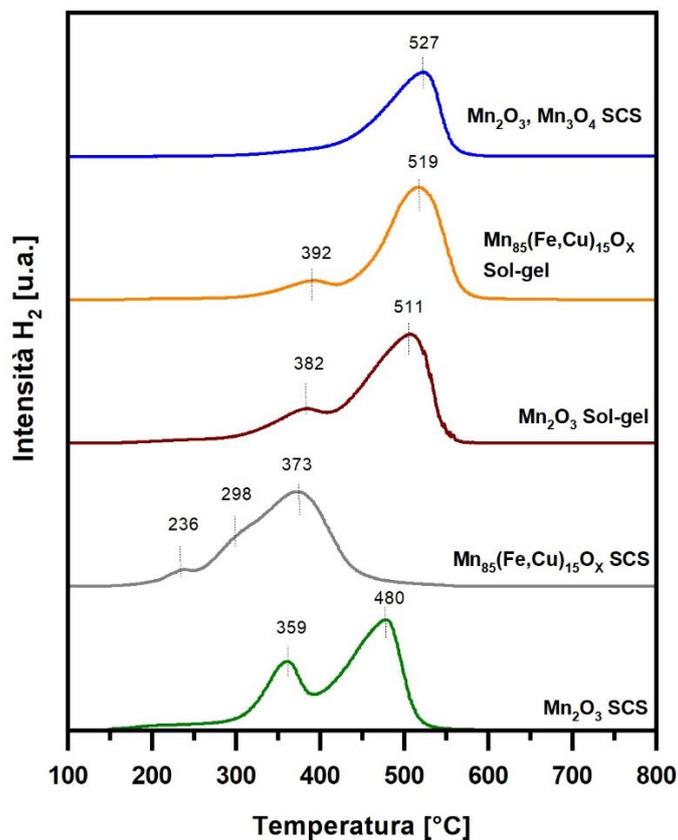


Figura 3. 7 Profili del consumo di H₂ ottenuti per gli ossidi di manganese testati.

Il campione Mn₂O₃, Mn₃O₄ SCS presenta un solo picco, la cui temperatura di onset è intorno ai 400 °C. Questo picco asimmetrico identifica le riduzioni di Mn₂O₃→Mn₃O₄ e Mn₃O₄→MnO; inoltre, il consumo totale di H₂ calcolato per questo profilo è pari a 5,16 mmol/g, un valore intermedio tra i valori teorici delle riduzioni dei due ossidi che costituiscono le fasi di questo campione: Mn₂O₃→MnO, Mn₃O₄→MnO. Questi risultati concordano con quanto dedotto dall'analisi XRD.

Per quanto riguarda il campione Mn₈₅(Fe,Cu)₁₅O_x SCS questo ha una riducibilità maggiore rispetto agli altri campioni, questo effetto è dovuto al dopaggio con Cu [21] che trasla il picco del consumo di H₂ a temperature inferiori. Il campione dopato ottenuto tramite la sintesi sol-gel ha invece un andamento assimilabile a quello degli ossidi puri. Ciò conferma quanto dedotto dalle analisi precedentemente descritte: il dopaggio del campione ottenuto con sintesi sol-gel è stato meno efficace di quello ottenuto con il metodo SCS.

Si può inoltre supporre che per il campione Mn₇₀(Fe,Cu)₃₀O_x SCS l'andamento del profilo sia analogo al campione Mn₈₅(Fe,Cu)₁₅O_x SCS, gli elementi dopanti inseriti sono infatti gli stessi ma presenti in concentrazione superiore. Il campione con un contenuto nominale del 30% di elementi dopanti, è presumibilmente più facilmente riducibile del campione che presenta un contenuto inferiore.

Il maggior consumo di idrogeno rispetto a quello teorico è dovuto ad un maggior numero di specie ossigeno presenti [22].

Alcuni campioni, come ad esempio Mn₂O₃ SCS, presentano un consumo di idrogeno superiore a quello teoricamente calcolato per l'ossido Mn₂O₃ ma inferiore a quello calcolato per MnO₂, si può quindi presumere che siano presenti entrambe le specie Mn⁴⁺ e Mn³⁺ e che entrambe vengano ridotte [23].

I consumi di idrogeno calcolati sono riportati in *Tabella 3.3*.

Tabella 3. 3 Consumo di H₂ calcolato tramite la deconvoluzione dei profili riportati in Figura 3.6

| Catalizzatori | Consumo totale di H₂ [mmol g⁻¹] |
|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Mn ₂ O ₃ SCS | 9,34 |
| Mn ₈₅ (Fe,Cu) ₁₅ O _x SCS | 8,41 |
| Mn ₂ O ₃ Sol-gel | 8,90 |
| Mn ₈₅ (Fe,Cu) ₁₅ O _x Sol-gel | 7,51 |
| Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ SCS | 5,16 |

3.5 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

L'analisi XPS è una spettroscopia fotoelettronica che permette di ottenere numerose informazioni sulla composizione chimica della superficie dei materiali. Per effettuare quest'analisi il campione viene posto in un ambiente in cui viene praticato il vuoto. La superficie del campione viene irradiata da raggi X, il fotone a raggio X interagisce con l'elettrone di una shell interna dell'atomo trasferendogli la sua energia. Si genera un fotoelettrone che lascia l'atomo con una certa energia cinetica misurabile. Grazie a questi parametri, applicando il principio di conservazione dell'energia (3.9), si può ricavare l'energia di legame che, essendo caratteristica di ogni elemento, permette di definire la composizione superficiale.

$$h\nu = E_K + E_B + \phi \quad (3.9)$$

$h\nu \rightarrow$ Energia del fotone

$E_K \rightarrow$ Energia cinetica

$E_B \rightarrow$ Energia di legame

$\phi \rightarrow$ Funzione di estrazione, valore ricavato sperimentalmente

Maggiore è il numero atomico dell'elemento, più gli elettroni sono attratti dal nucleo dell'atomo e maggiore sarà l'Energia di legame.

Il grafico ottenuto dall'analisi rappresenta l'intensità del segnale rilevato in funzione dell'energia di legame: la posizione dei picchi consente di definire la composizione elementare del campione e l'intensità fornisce informazioni sulla concentrazione degli elementi presenti.

Dall'analisi XPS si possono ricavare informazioni sull'intorno chimico degli elementi presenti in superficie: il legame di un elemento con un altro più elettronegativo aumenta l'energia di legame

dell'elettrone; sul grafico ciò si traduce in una minima variazione della posizione del picco, esso sarà infatti traslato a valori di E_B leggermente superiori.

L'analisi è stata condotta con l'apparecchiatura sonda *XPS PHI 5000 Versa* e i picchi traslati in modo da avere il picco relativo al carbonio centrato sul valore di E_B pari a 284,8 eV.

3.5.1 Risultati sperimentali

Vengono esaminati gli stessi campioni di cui viene analizzata la riducibilità attraverso l'analisi H_2 -TPR. Si prendono in esame i profili dell'ossigeno, del manganese e degli elementi dopanti inseriti. Il profilo di O_{1s} per i campioni analizzati è riportato in *Figura 3.8*.

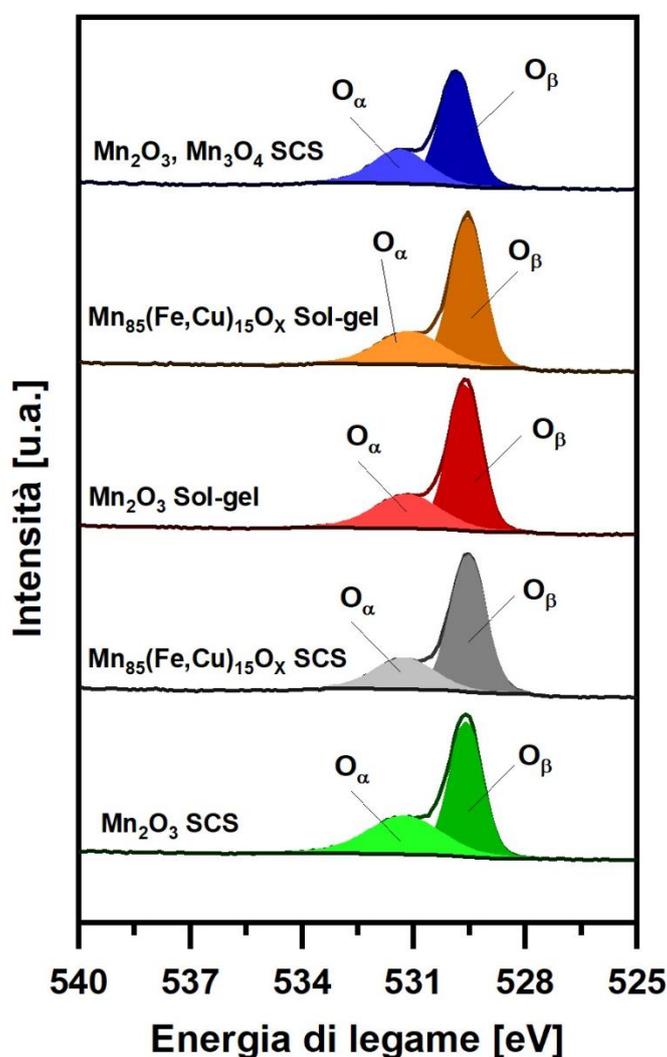


Figura 3. 8 Profilo XPS O_{1s}

I picchi con valore di E_B : 529,5 – 529,8 eV corrispondono agli ossigeni presenti all'interno del reticolo, cioè O^{2-} (O_β), mentre quelli con valore di E_B : 531,1 – 531,4 eV si riferiscono alle specie ossigeno chemisorbite in superficie come: CO^{3-} , O_2^{2-} , OH^- (O_α). Gli O_α sono caratterizzati da una

maggiore mobilità rispetto agli O_{β} ; gli O_{α} sono elettrofili e tendono ad ossidare completamente i reagenti con cui entrano in contatto mentre gli O_{β} sono nucleofili e tendono a dare una ossidazione più selettiva.

In *Tabella 3.4* sono riportati i valori puntuali riferiti all'ossigeno.

Tabella 3.4 Valori relativi a O_{1s} , le concentrazioni delle specie ossigeno sono percentuali atomiche relative

| Catalizzatori | O_{α} [%] | O_{α} BE [eV] | O_{β} [%] | O_{β} BE [eV] | O_{α}/O_{β} |
|----------------------------------|------------------|----------------------|-----------------|---------------------|------------------------|
| Mn_2O_3 SCS | 38,52 | 531,2 | 61,48 | 529,6 | 0,63 |
| $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ SCS | 27,57 | 531,3 | 72,43 | 529,5 | 0,38 |
| Mn_2O_3 Sol-gel | 31,82 | 531,2 | 68,18 | 529,6 | 0,47 |
| $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ Sol-gel | 29,94 | 531,1 | 70,06 | 529,5 | 0,43 |
| Mn_2O_3, Mn_3O_4 SCS | 31,76 | 531,4 | 68,24 | 529,8 | 0,47 |

Il profilo di Mn_{2p} per i campioni analizzati è riportato in *Figura 3.9*.

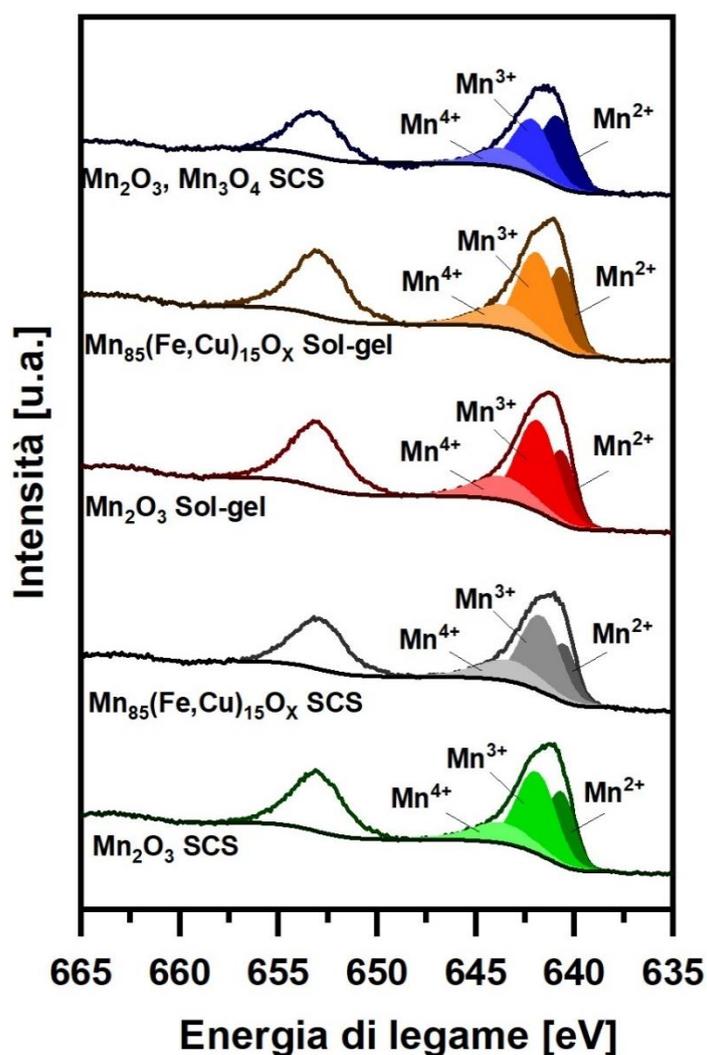


Figura 3.9 Profilo XPS Mn_{2p}

I picchi con valori di energia di legame maggiore sono i picchi relativi a Mn2p_{1/2}, mentre quelli con E_B inferiore a 648 eV sono i picchi relativi a Mn2p_{3/2}; il profilo di questi ultimi picchi è dato dalla somma dei picchi relativi ai diversi stati di ossidazione del manganese:

- ♦ Mn²⁺ → E_B: 640,5 – 640,8 eV
- ♦ Mn³⁺ → E_B: 641,9 – 642,1 eV
- ♦ Mn⁴⁺ → E_B: 643,3 – 643,8 eV

I valori puntuali relativi al manganese sono riassunti in *Tabella 3.5*.

Tabella 3. 5 Valori relativi a Mn, le concentrazioni delle specie manganese sono percentuali atomiche relative

| Catalizzatori | Mn²⁺ [%] | Mn²⁺ BE [eV] | Mn³⁺ [%] | Mn³⁺ BE [eV] | Mn⁴⁺ [%] | Mn⁴⁺ BE [eV] | Mn⁴⁺/ Mn³⁺ | Mn³⁺/ Mn²⁺ | Δ picchi Mn3s [eV] |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------|
| Mn ₂ O ₃ SCS | 31,86 | 640,7 | 50,20 | 641,9 | 17,93 | 643,7 | 0,36 | 1,58 | 5,5 |
| Mn ₈₅ (Fe,Cu) ₁₅ O _x SCS | 25,61 | 640,5 | 52,69 | 641,7 | 21,69 | 643,3 | 0,41 | 2,06 | 5,5 |
| Mn ₂ O ₃ Sol-gel | 28,42 | 640,7 | 52,12 | 641,9 | 19,45 | 643,6 | 0,37 | 1,83 | 5,5 |
| Mn ₈₅ (Fe,Cu) ₁₅ O _x Sol-gel | 33,21 | 640,6 | 47,94 | 642,0 | 18,84 | 643,6 | 0,39 | 1,44 | 5,5 |
| Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ SCS | 44,92 | 640,8 | 39,62 | 642,1 | 15,46 | 643,6 | 0,39 | 0,88 | 5,75 |

I campioni hanno in generale bassi valori di Mn⁴⁺/Mn³⁺ e di Mn⁴⁺ % a conferma del fatto che la specie Mn⁴⁺ è poco presente; il valore minore di Mn³⁺/Mn²⁺ corrisponde al campione Mn₂O₃, Mn₃O₄ SCS, ciò è concorde con i risultati ottenuti precedentemente: la fase Mn₃O₄ è fondamentalmente uno spinello MnMn₂O₄ che presenta i due stati di ossidazione del manganese 3+ e 2+, esso presenta quindi una concentrazione relativa di Mn²⁺ superiore agli altri campioni.

La distanza tra i picchi Mn_{3s} consente di identificare gli stati di ossidazione del manganese. Il campione Mn₂O₃, Mn₃O₄ SCS ha un valore di differenza tra i picchi Mn_{3s} pari a 5,75 eV, questo è un valore intermedio tra 5,5 eV riferito a Mn₂O₃ e 5,9 eV riferito a MnO, questo conferma la presenza dei due stati di ossidazione e delle due fasi Mn₂O₃ e Mn₃O₄. Gli altri campioni presentano invece un valore pari a 5,5 eV, in accordo con quanto appurato nelle analisi precedenti.

I profili ottenuti dall'analisi XPS relativi agli elementi dopanti Fe e Cu sono riportati in *Figura 3.9*.

Come suggerito dalle analisi XRD e H₂-TPR, a cui sono stati sottoposti gli ossidi di manganese analizzati in questo studio, i profili ottenuti con l'analisi XPS sono un'ulteriore conferma di come il dopaggio del campione ottenuto per mezzo della tecnica di sintesi sol-gel sia stato poco efficace. Per il campione Mn₈₅(Fe,Cu)₁₅O_x sol-gel infatti non è possibile identificare alcun picco riferito a Fe

(Figura 3.10 a), inoltre per il rame l'unico picco riconoscibile è quello riferito al satellite forte Cu^{2+} (Figura 3.10 b).

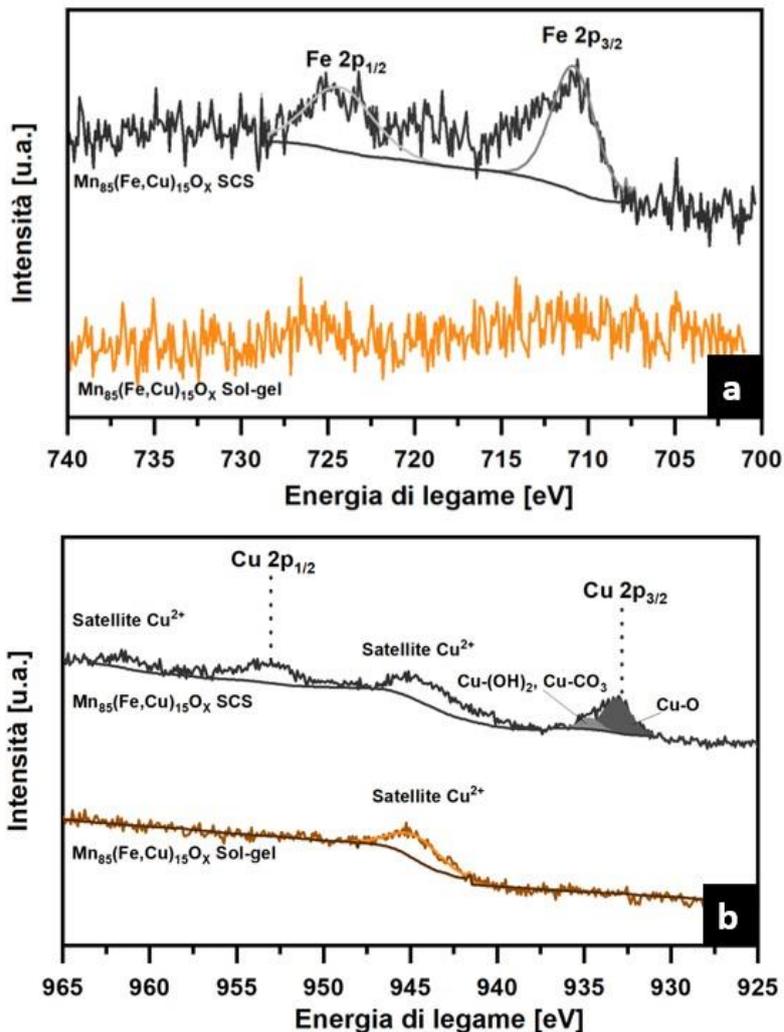


Figura 3. 10 a) Profili XPS Fe_{2p} b) Profili XPS Cu_{2p}

Per il campione $\text{Mn}_{85}(\text{Fe,Cu})_{15}\text{O}_x$ SCS sono stati inoltre ricavati due ulteriori valori puntuali:

- ♦ Posizione picco $\text{Fe}2p_{3/2}$: $E_B = 710,8$ eV; questo valore è relativo alla specie Fe_2O_3 , cioè è concorde con i risultati ottenuti dall'analisi XRD
- ♦ Posizione picco CuLLM : $E_K = 918,29$ eV; questo valore, ricavato attraverso spettroscopia Auger, suggerisce la presenza di rame metallico all'interno del campione

Per il campione $\text{Mn}_{85}(\text{Fe,Cu})_{15}\text{O}_x$ sol-gel non è stato possibile ricavare questi valori.

4. Prove attività catalitica

I catalizzatori presi in esame in questo studio vengono sottoposti ad una serie di test catalitici per poter valutare le loro performance per l'ossidazione di particolato carbonioso e COV.

Nei paragrafi seguenti vengono descritte le prove catalitiche effettuate e i risultati ottenuti.

4.1 Ossidazione del particolato carbonioso a temperatura programmata

La prova ha lo scopo di valutare come la reazione di ossidazione del particolato carbonioso venga influenzata dall'adozione di un catalizzatore.

Il test viene eseguito su 200 mg di campione composto da una miscela di:

- ♦ 150 mg SiO₂, che viene inserita per evitare percorsi preferenziali del gas e punti caldi nel letto catalitico [24]
- ♦ 45 mg catalizzatore
- ♦ 5 mg Degussa Printex-U

La miscela così ottenuta viene posizionata all'interno di un reattore ad U dove è sostenuta grazie a lana di vetro. Viene posizionata una termocoppia in prossimità del campione per poter registrare la temperatura durante la prova.

Si esegue un pretrattamento per eliminare l'umidità adsorbita dalle polveri e presente all'interno del reattore: viene mantenuta la temperatura di 100 °C per 30 minuti mentre viene inviato al reattore un flusso di 100 mL/min di N₂.

La prova viene poi condotta con i seguenti parametri:

- ♦ Flusso 100 mL/min 10% O₂ in N₂
- ♦ Rampa di riscaldamento: 5 °C/min
- ♦ Intervallo considerato per l'analisi: 100 – 700 °C

La prova viene ripetuta per ogni campione 2 volte variando la modalità di realizzazione della miscela, la quale viene infatti realizzata in una condizione di contatto intimo (*Tight contact*) e in una condizione di contatto meno stretto (*Loose contact*).

- ♦ *Tight contact* → Le polveri vengono inserite all'interno di un ball-mill e macinate per 15 min a 290 rpm, la miscela così realizzata consente di valutare i fenomeni cinetici, che si verificano tra catalizzatore e particolato carbonioso, durante l'ossidazione di quest'ultimo
- ♦ *Loose contact* → Le polveri vengono miscelate delicatamente con una spatolina per 3 minuti, con l'adozione di una miscela in cui non viene favorito il contatto tra catalizzatore e particolato carbonioso

si ottengono risultati che derivano soprattutto dagli aspetti morfologici del catalizzatore piuttosto che da fenomeni cinetici.

Vengono in seguito riportati separatamente i risultati ottenuti con la miscela in *Tight contact* e in *Loose contact*, per ogni campione viene ricavata la curva di conversione del particolato e le curve dello sviluppo di CO₂ e CO.

4.1.1 Risultati sperimentali, configurazione *Tight contact*

I campioni analizzati in configurazione *Tight contact* hanno comportamenti molto simili tra loro, come si può notare dalle curve di conversione riportate in *Figura 4.1*, e sono in generale dei catalizzatori piuttosto efficaci poiché sono in grado di ridurre le temperature necessarie per l'ossidazione del particolato carbonioso. In assenza di catalizzatore, nelle stesse condizioni della prova, il particolato presenta le seguenti temperature caratteristiche di conversione: T₁₀ = 518 °C, T₅₀ = 603 °C, T₉₀ = 641 °C.

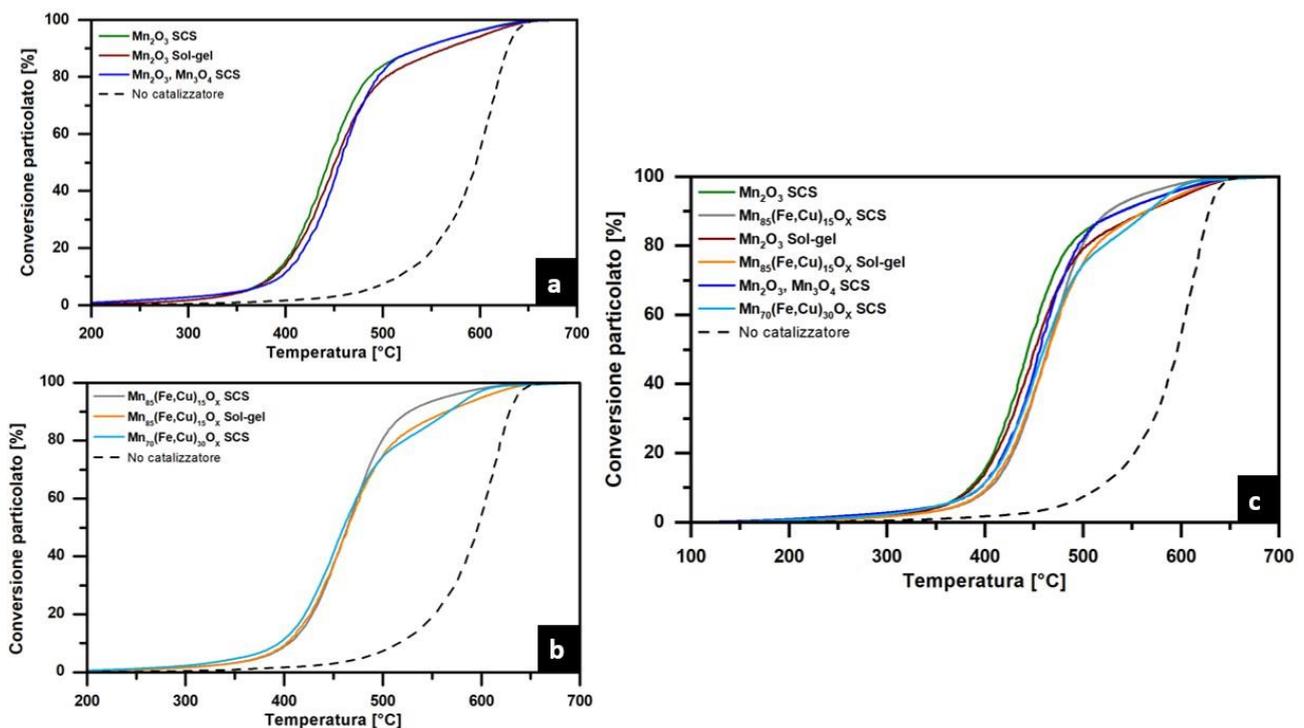


Figura 4. 1 Conversione particolato in presenza di a) ossidi puri; b) ossidi misti; c) e con tutti i campioni a confronto

Gli ossidi di manganese preparati sono piuttosto selettivi privilegiando la conversione del particolato a CO₂ con uno sviluppo minimo di CO. Le curve della CO₂ e CO prodotte durante la reazione di ossidazione del particolato sono riportate rispettivamente in *Figura 4.2* e *Figura 4.3*. Nelle figure 4.3a e 4.3b non viene riportata la curva relativa allo sviluppo di CO in assenza di catalizzatore poiché, essendo notevolmente superiore, non consente di distinguere le curve ottenute in presenza degli ossidi di manganese.

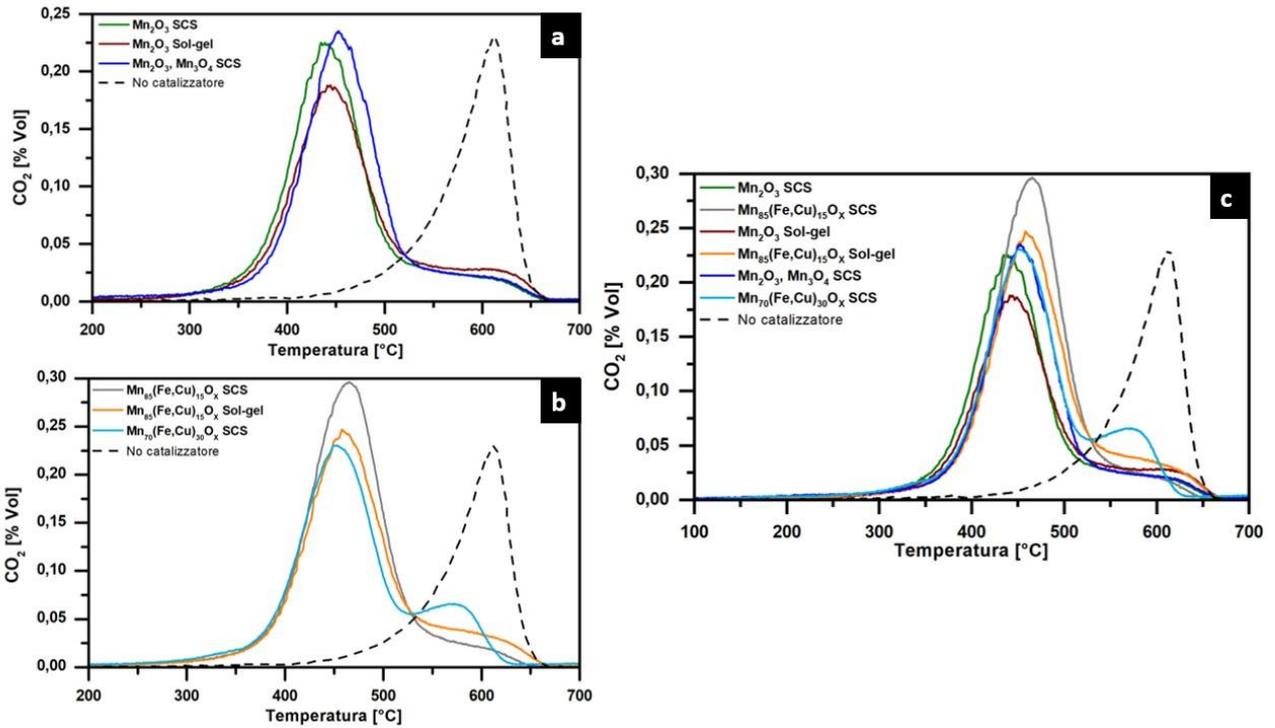


Figura 4. 2 Produzione di CO₂ in presenza di a) ossidi puri; b) ossidi misti; c) e con tutti i campioni a confronto

In *Figura 4.2* si nota che il campione Mn₇₀(Fe,Cu)₃₀O_x SCS presenta un secondo picco meno intenso a circa 575 °C. Questo picco pare essere in corrispondenza del picco che si ottiene dall'ossidazione del particolato in assenza di catalizzatore, si può quindi supporre che in presenza di questi catalizzatori parte del particolato venga ossidato per via termica e non catalitica.

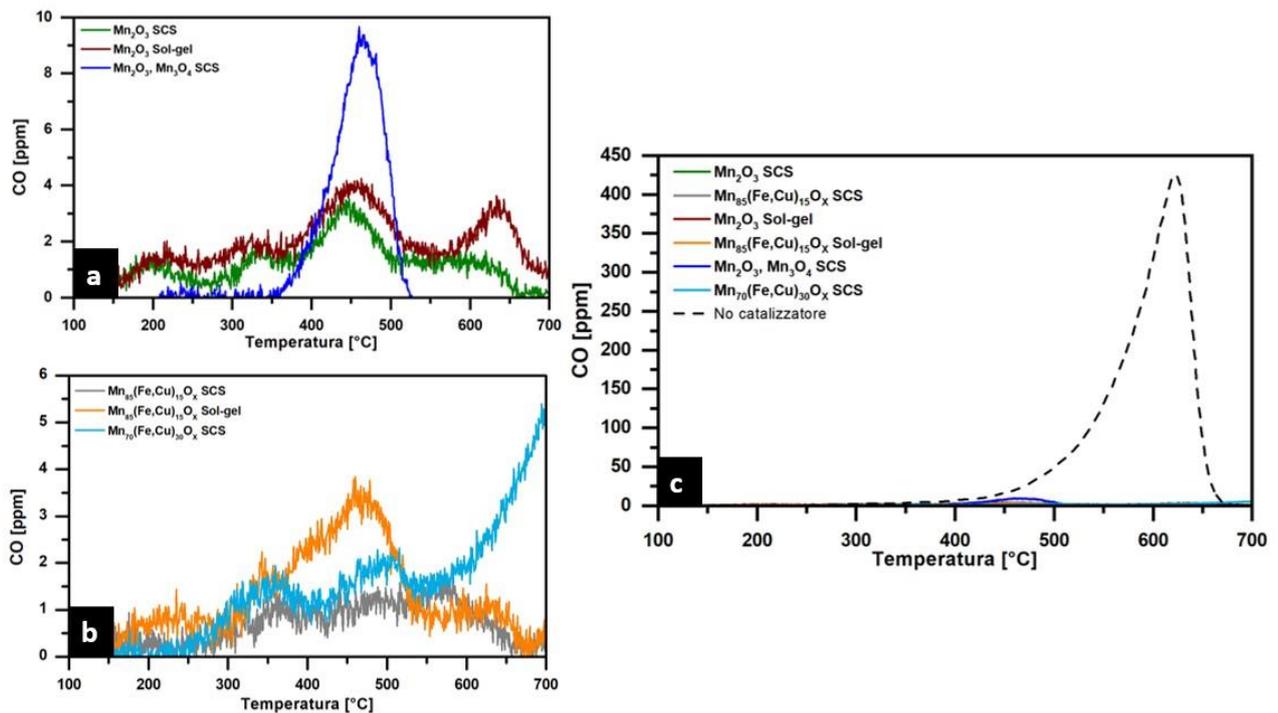


Figura 4. 3 Produzione di CO in presenza di a) ossidi puri; b) ossidi misti; c) e con tutti i campioni a confronto

In *Tabella 4.1* sono raccolti i valori puntuali deducibili da questa prova.

Tabella 4. 1 Temperature al 10%, 50% e 90% di conversione in condizioni *Tight contact*. r esprime la velocità di conversione calcolata a 400 °C

| Catalizzatori | T_{10} [°C] | T_{50} [°C] | T_{90} [°C] | r [mmol h⁻¹ g⁻¹] |
|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Mn ₂ O ₃ SCS | 385 | 444 | 540 | 0,10 |
| Mn ₈₅ (Fe,Cu) ₁₅ O _x SCS | 405 | 464 | 526 | 0,01 |
| Mn ₂ O ₃ Sol-gel | 387 | 451 | 566 | 0,07 |
| Mn ₈₅ (Fe,Cu) ₁₅ O _x Sol-gel | 402 | 465 | 565 | 0,04 |
| Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ SCS | 396 | 456 | 541 | 0,05 |
| Mn ₇₀ (Fe,Cu) ₃₀ O _x SCS | 395 | 460 | 567 | 0,06 |

4.1.2 Risultati ossidazione particolato, configurazione *Loose contact*

Le curve di conversione del particolato ottenute dalla prova eseguita in *Loose contact* sono riportate in *Figura 4.4*.

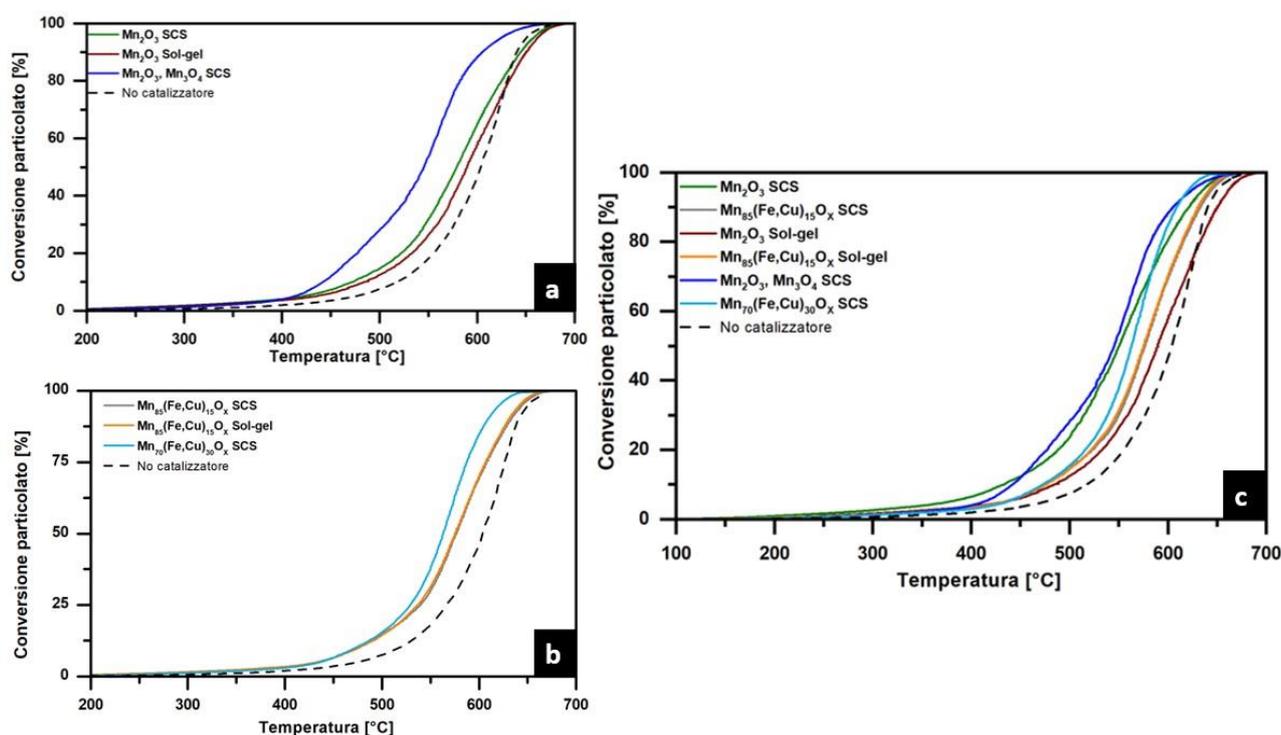


Figura 4. 4 Conversione di particolato in presenza di a) ossidi puri; b) ossidi misti; c) e con tutti i campioni a confronto

Osservando le curve ricavate dalla prova in configurazione *Loose contact* appare evidente come l'efficacia dell'adozione del catalizzatore sia minore rispetto alla prova in configurazione *Tight contact*: non si ha una notevole riduzione delle temperature necessarie all'ossidazione del particolato rispetto al caso in assenza di catalizzatore. Le performance peggiori ottenute con la prova in *Loose contact* dipendono dalla modalità di realizzazione della miscela: in questo caso non vengono infatti favoriti i punti di contatto tra catalizzatore e soot. Le condizioni di ossidazione catalitica del particolato in *Loose contact* sono più realistiche di quelle

ottenute per la prova in *Tight contact*: in un sistema reale è molto difficile massimizzare i punti di contatto tra catalizzatore e inquinante allo stato solido (condizione del particolato carbonioso).

In *Figura 4.2* sono riportate le curve dello sviluppo di CO_2 .

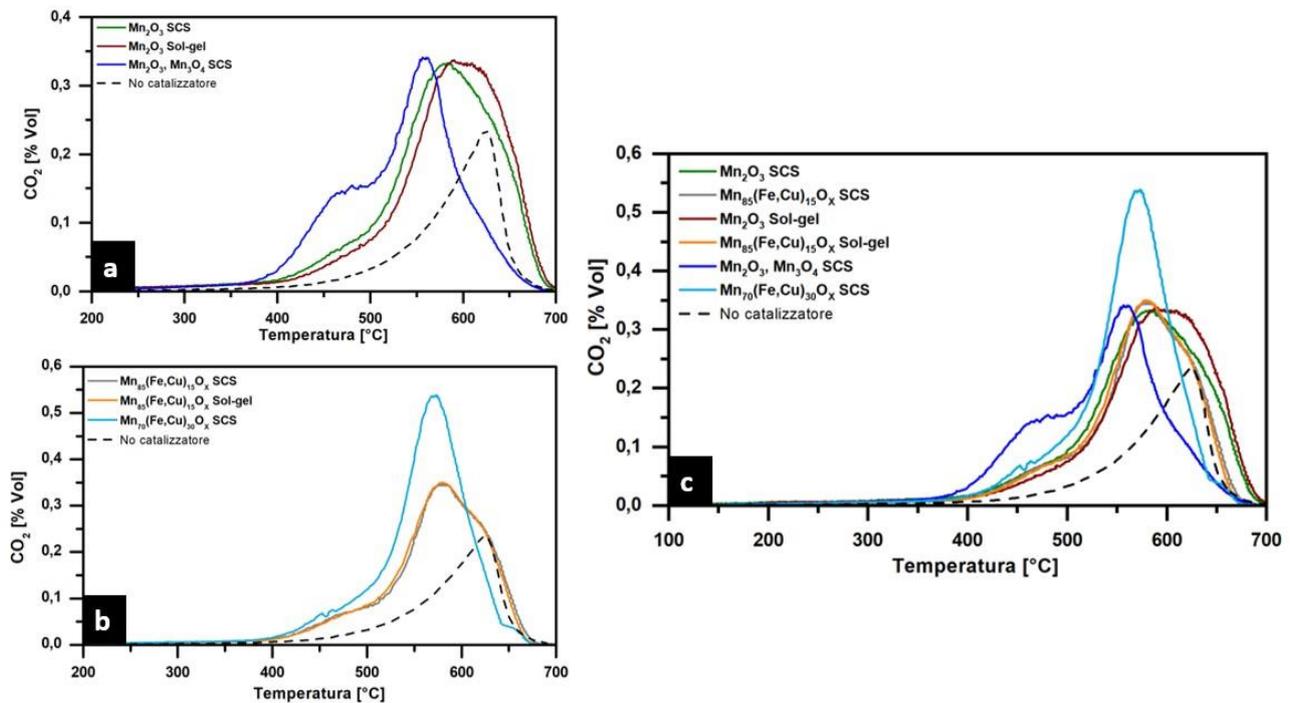


Figura 4. 5 Produzione di CO_2 in presenza di a) ossidi puri; b) ossidi misti; c) e con tutti i campioni a confronto

Le curve ottenute per i campioni testati, a differenza della curva ottenuta in assenza di catalizzatore, mostrano una spalla, particolarmente evidente per il campione Mn_2O_3 , Mn_3O_4 SCS a temperature inferiori ai $500\text{ }^\circ\text{C}$; queste temperature, per l'analisi in *Tight contact*, corrispondono a quelle coincidenti con il picco dello sviluppo della CO_2 . Ciò può indicare la presenza di alcuni punti in cui catalizzatore e particolato carbonioso sono in intimo contatto, favorendo l'ossidazione catalitica.

Un'ulteriore conferma delle peggiori performance dei catalizzatori in *Loose Contact* rispetto alla condizione di *Tight Contact* è la maggiore produzione di CO, poiché i punti di contatto non sono favoriti una frazione maggiore di particolato carbonioso viene solo parzialmente ossidata per via termica a CO. Le curve dello sviluppo di CO sono riportate in *Figura 4.6*. (Nelle figure 4.6a e 4.6b non viene riportata la curva ottenuta in assenza di catalizzatore poiché non permetterebbe di distinguere efficacemente le curve degli ossidi).

Il maggior sviluppo di CO si ottiene con i campioni ottenuti per via sol-gel, ciò è un indizio della minor selettività di questi campioni.

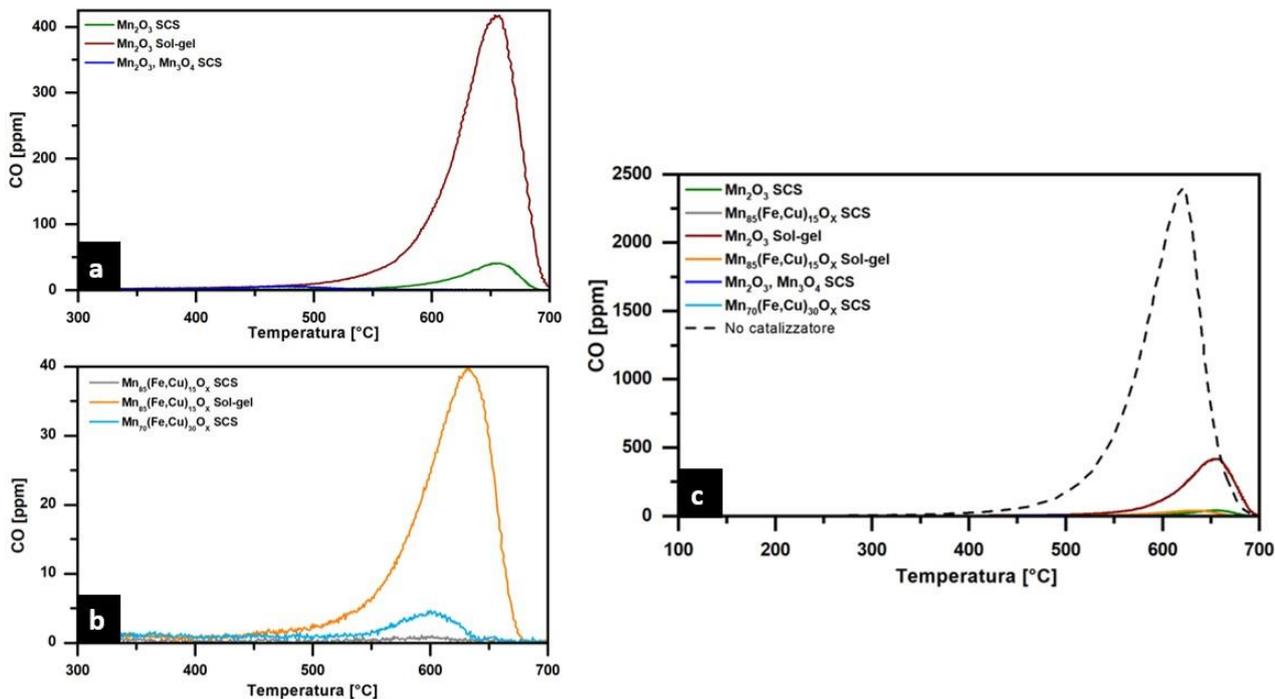


Figura 4. 6 Produzione di CO₂ in presenza di a) ossidi puri; b) ossidi misti; c) e con tutti i campioni a confronto

In Tabella 4.2 sono riportati i valori puntuali ricavati dalla prova.

Tabella 4. 2 Temperature al 10%, 50% e 90% di conversione in condizioni Loose contact. *r* esprime la velocità di conversione calcolata a 430 °C

| Catalizzatori | $T_{10}[^{\circ}\text{C}]$ | $T_{50}[^{\circ}\text{C}]$ | $T_{90}[^{\circ}\text{C}]$ | r [mmol h ⁻¹ g ⁻¹] |
|---------------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|
| Mn ₂ O ₃ SCS | 471 | 579 | 644 | 0,011 |
| Mn ₈₅ (Fe,Cu) ₁₅ O _x SCS | 475 | 577 | 633 | 0,003 |
| Mn ₂ O ₃ Sol-gel | 485 | 590 | 650 | 0,007 |
| Mn ₈₅ (Fe,Cu) ₁₅ O _x Sol-gel | 476 | 575 | 630 | 0,008 |
| Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ SCS | 442 | 546 | 605 | 0,039 |
| Mn ₇₀ (Fe,Cu) ₃₀ O _x SCS | 473 | 563 | 609 | 0,011 |

Alcune interessanti considerazioni possono essere fatte in merito all'ossidazione catalitica del particolato in condizioni "Loose contact" in presenza di ossidi di manganese puri.

Riportando in un grafico, mostrato in Figura 4.7, le velocità di ossidazione del particolato rispetto al rapporto Mn³⁺/Mn²⁺ si nota come la velocità di ossidazione aumenti al diminuire del rapporto. Questo indica che la fase Mn₃O₄, che ha un maggior contenuto di Mn²⁺ rispetto a Mn³⁺ è cataliticamente più attiva verso l'ossidazione del particolato, la ragione può essere individuata nella maggiore mobilità degli ossigeni di questa fase [25].

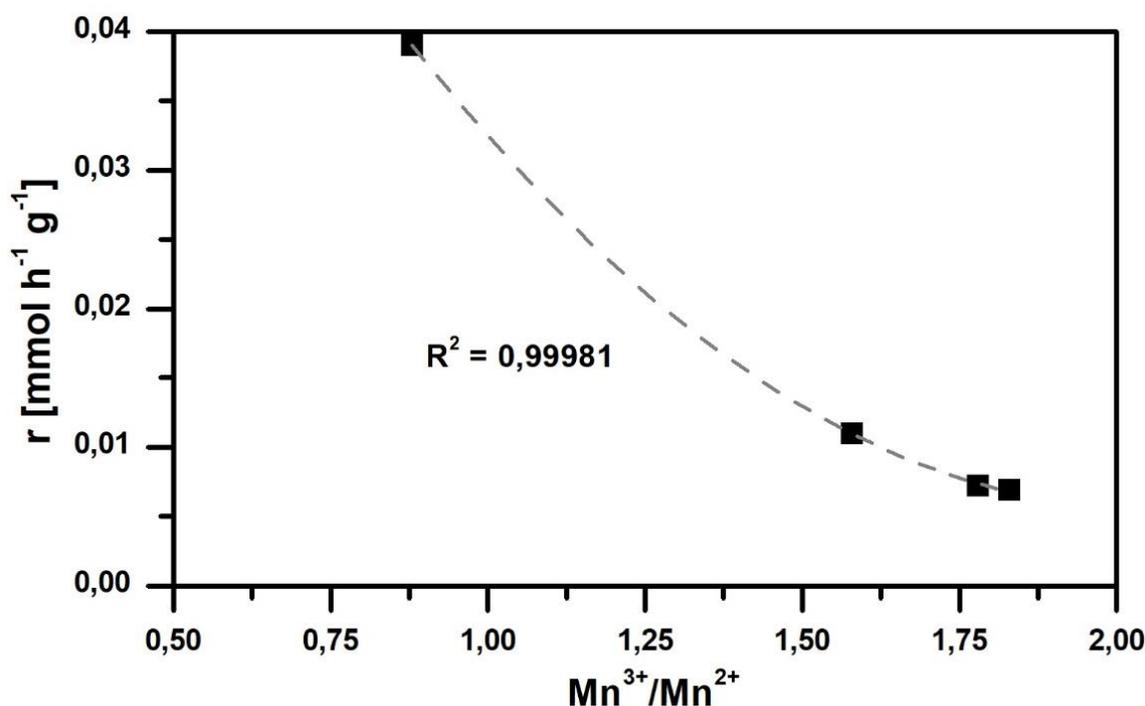


Figura 4.7 Velocità di ossidazione del particolato in funzione del rapporto Mn^{3+}/Mn^{2+} ottenuto dall'analisi XPS

4.2 Ossidazione di composti organici volatili

Questa analisi viene condotta al fine di valutare come gli ossidi di manganese, presi in esame in questo studio, modifichino l'ossidazione dei COV; secondo quanto precedentemente riportato infatti, una delle soluzioni adottate per l'abbattimento di questi inquinanti è la loro ossidazione catalitica a CO₂. I gas utilizzati come molecole sonda per rappresentare il comportamento dei COV sono propilene ed etilene. L'etilene, essendo una molecola più stabile rispetto al propilene è considerato una molecola sonda più discriminante [23]; il propilene necessita però di un maggiore contenuto di ossigeno per poter raggiungere la completa ossidazione. Il propilene ha inoltre la tendenza a saturare i siti attivi, si deve quindi tener conto di questo effetto per eseguire un'analisi accurata.

Il test viene eseguito su 100 mg di campione, inserito all'interno di un reattore ad U (utilizzando la lana di vetro come supporto). Una termocoppia viene posizionata in prossimità delle polveri di catalizzatore per poter registrare accuratamente la temperatura. La prova viene realizzata effettuando delle isoterme che consentono al sistema di raggiungere la condizione di equilibrio dinamico, in queste condizioni il valore della CO₂ sviluppata ottenuto sarà preciso e consentirà una valutazione più accurata dell'ossidazione del COV esaminato. La prima isoterma viene realizzata a 70 °C e quelle successive ogni 30 °C, il test viene considerato concluso una volta raggiunta la completa ossidazione del COV.

La prova viene eseguita con una GHSV pari a 20000 h⁻¹ e la miscela inviata al reattore contiene 500 ppm di COV e 10% di O₂ in N₂. Per poter discernere meglio le prestazioni dei catalizzatori testati per l'ossidazione del

propilene, che è un molecola più facilmente ossidabile, la prova viene ripetuta per questo inquinante con 3 diverse concentrazioni di O₂: 10%, 1% e 1000 ppm.

Per poter utilizzare la stessa GHSV su tutti i campioni sono stati realizzati pellet con granulometria compresa tra 212 e 300 µm, così facendo per tutti i campioni l'altezza di 100 mg all'interno del reattore corrisponde a 0,9 cm.

La prova viene preceduta da un pretrattamento della durata di 1 ora alla temperatura di 150 °C durante il quale viene fatto fluire all'interno del reattore N₂ con la stessa portata adottata durante la prova. Il pretrattamento serve ad eliminare impurezze contenute all'interno del reattore o adsorbite sul campione; in particolare, viene scelta una temperatura di 150 °C per poter desorbire la CO₂ adsorbita sul campione che influenzerebbe il risultato della prova.

Come precedentemente riportato, secondo letteratura l'ossidazione catalitica dei COV avviene tramite meccanismo MvK, è quindi l'ossigeno presente nel catalizzatore ad ossidare la molecola organica e non quello presente nell'ambiente, questo è però necessario per riossidare il catalizzatore colmandone le vacanze. Maggiore è la pressione parziale di O₂ più velocemente il catalizzatore viene riossidato.

Affinché il catalizzatore venga completamente riossidato da O₂ presente nell'atmosfera questo deve avere almeno una concentrazione tale da soddisfare la stechiometria dell'ossidazione della molecola organica considerata.

Per il propilene il rapporto stechiometrico con l'ossigeno è 1:4,5 mentre per l'etilene questo corrisponde a 1:3.

4.2.1 Risultati sperimentali (ossidazione propilene)

4.2.1.1 In presenza di 10% O₂ in N₂

La prima prova viene condotta con una concentrazione di O₂ pari al 10%, esso è quindi fortemente in eccesso rispetto al propilene presente, il rapporto tra propilene e ossigeno è di 1:200. Le curve ottenute per i campioni analizzati sono riportate in *Figura 4.8*.

Le temperature ottenute per la conversione totale del propilene sono coerenti con i valori riscontrati in letteratura per gli ossidi di manganese. Tutti i catalizzatori sono in grado di ossidare il propilene completamente entro i 250 °C, al contrario, in assenza di catalizzatore, l'ossidazione di questa molecola non avviene nell'intervallo di temperatura considerato (nel grafico essa è indicata dalla curva nera tratteggiata).

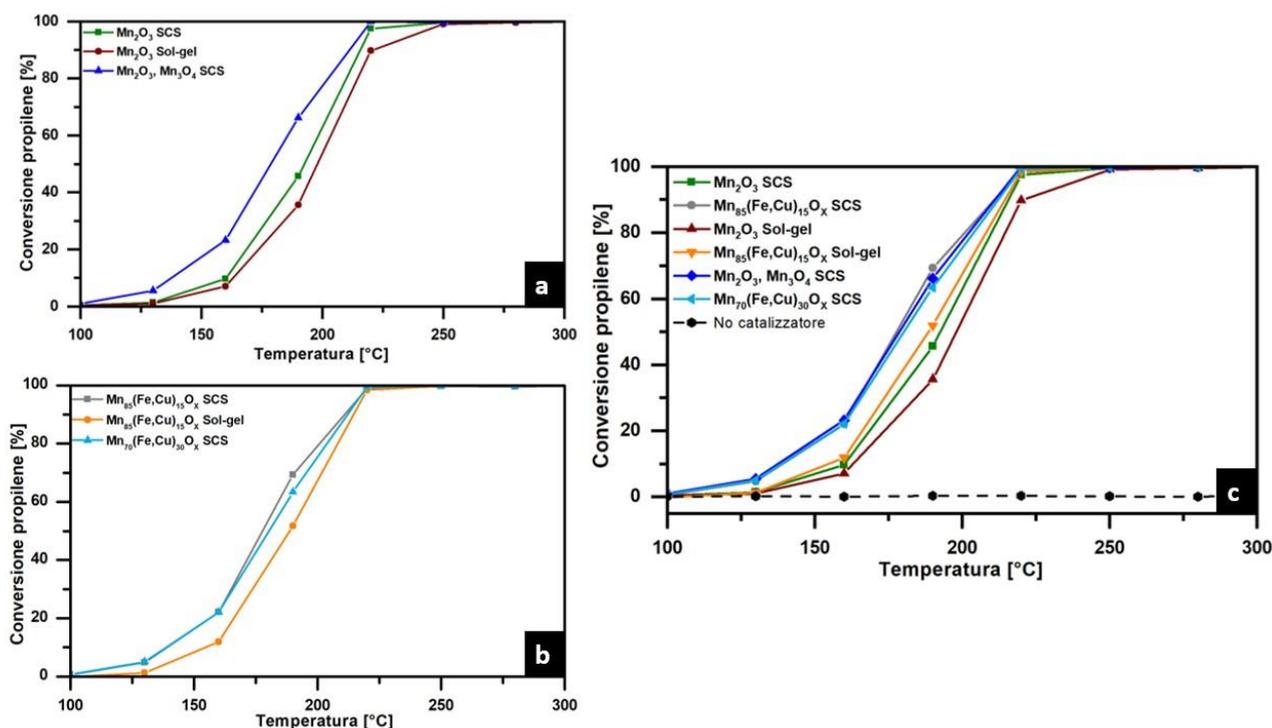


Figura 4. 8 Conversione propilene in presenza di a) ossidi puri; b) ossidi misti; c) e con tutti i campioni a confronto

Sebbene tutti i catalizzatori siano in grado di ossidare il propilene, dai valori delle velocità di conversione e dalle T_{10} riportate in *Tabella 4.3* appare chiaro che la migliore attività catalitica si ottiene per gli ossidi $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ SCS, $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$ SCS e Mn_2O_3 , Mn_3O_4 SCS. Gli elementi dopanti inseriti e la compresenza delle due fasi sembrano aver migliorato la mobilità degli ossigeni e quindi le prestazioni degli ossidi di manganese. Limitatamente a quanto concerne gli ossidi puri, secondo quanto trovato da *Piumetti et al.* la reattività di Mn_3O_4 è superiore a Mn_2O_3 per l'ossidazione del propilene, ciò conferma il risultato ottenuto secondo cui Mn_2O_3 , Mn_3O_4 SCS è migliore degli altri ossidi puri analizzati [26].

I risultati ottenuti oltre il 50% di conversione sembrano uniformare il comportamento dei catalizzatori analizzati, tuttavia in questa zona il fenomeno predominante della reazione non è quello cinetico ma quello diffusivo; i dati relativi a questa zona non possono quindi essere riferiti all'attività catalitica.

Tabella 4. 3 Temperature al 10%, 50% e 90% di conversione con 10% O_2 . r esprime la velocità di conversione calcolata a 130 °C

| Catalizzatori | T_{10} [°C] | T_{50} [°C] | T_{90} [°C] | r [$\mu\text{mol h}^{-1} \text{m}^{-2}$] |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Mn_2O_3 SCS | 160 | 192 | 215 | 0,35 |
| $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ SCS | 138 | 177 | 211 | 1,17 |
| Mn_2O_3 Sol-gel | 163 | 198 | 220 | 0,49 |
| $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ Sol-gel | 153 | 189 | 214 | 0,31 |
| Mn_2O_3 , Mn_3O_4 SCS | 137 | 178 | 211 | 1,48 |
| $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$ SCS | 138 | 180 | 212 | 1,57 |

4.2.1.2 In presenza di 1% O₂ in N₂

Dopo il test condotto con il 10% di O₂ sullo stesso campione viene eseguita la prova con un contenuto di ossigeno pari all'1%. Sebbene l'ossigeno sia comunque in eccesso rispetto al propilene, a differenza del test precedente il rapporto tra la molecola organica e O₂ è solo di 1:20. Le curve di conversione sono riportate in *Figura 4.9*.

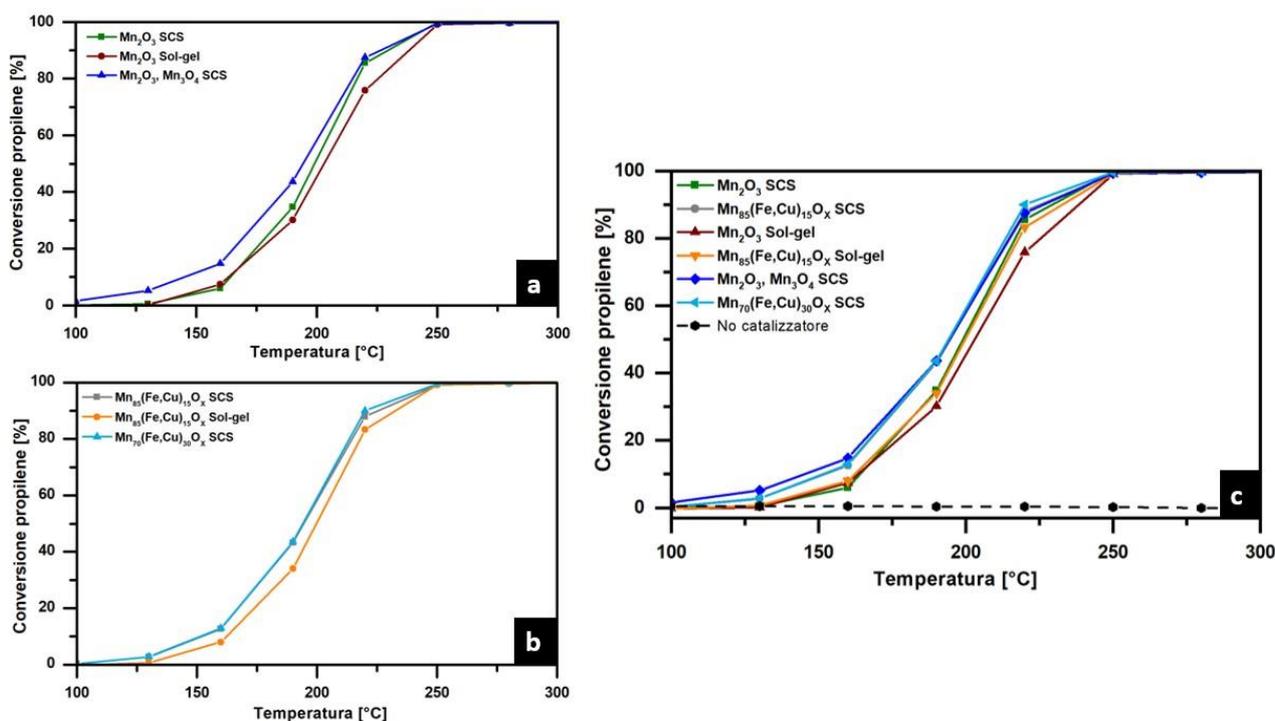


Figura 4. 9 Conversione propilene presenza di a) ossidi puri; b) ossidi misti; c) e con tutti i campioni a confronto

Si può notare come i catalizzatori siano comunque in grado di ossidare completamente il propilene: ad una temperatura pari a 280 °C l'ossidazione è completa anche se inizialmente essa è più lenta rispetto alla prova condotta con il 10% di O₂, ciò è dovuto alla minore pressione parziale dell'ossigeno presente nell'atmosfera del sistema. Il propilene in assenza del catalizzatore invece non presenta nessuna conversione nell'intervallo di temperatura considerato.

Come si può notare dai valori delle velocità di conversione, riportati in *Tabella 4.4*, anche per la prova con un contenuto di O₂ pari a 1%vol i catalizzatori con l'attività migliore risultano essere: Mn₈₅(Fe,Cu)₁₅O_x SCS, Mn₇₀(Fe,Cu)₃₀O_x SCS e Mn₂O₃, Mn₃O₄ SCS. La maggiore attività del campione Mn₂O₃, Mn₃O₄ SCS rispetto a Mn₂O₃ SCS è dovuta alla maggiore mobilità degli ossigeni della fase Mn₃O₄, che favoriscono l'ossidazione del propilene. La mobilità degli ossigeni è un parametro più importante rispetto allo stato di ossidazione del manganese per determinare le prestazioni di questi catalizzatori [25].

Tabella 4. 4 Temperature al 10%, 50% e 90% di conversione con 1% O₂. *r* esprime la velocità di conversione calcolata a 130 °C

| Catalizzatori | T₁₀[°C] | T₅₀[°C] | T₉₀[°C] | r [μmol h⁻¹ m⁻²] |
|---------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------|
| Mn ₂ O ₃ SCS | 162 | 198 | 230 | 0,10 |
| Mn ₈₅ (Fe,Cu) ₁₅ O _x SCS | 150 | 194 | 223 | 0,67 |
| Mn ₂ O ₃ Sol-gel | 163 | 202 | 238 | 0,04 |
| Mn ₈₅ (Fe,Cu) ₁₅ O _x Sol-gel | 162 | 199 | 232 | 0,18 |
| Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ SCS | 144 | 194 | 226 | 1,37 |
| Mn ₇₀ (Fe,Cu) ₃₀ O _x SCS | 154 | 194 | 220 | 0,88 |

4.2.1.3 In presenza di 1000 ppm O₂ in N₂

La prova svolta con una concentrazione di ossigeno pari a 1000 ppm viene effettuata sullo stesso campione subito dopo la prova con 1% di O₂, avendo cura di non far riossidare il catalizzatore. Questa accortezza è necessaria perché eventuali specie di ossigeno adsorbite sulla superficie del catalizzatore potrebbero modificare positivamente il risultato della prova, questa viene infatti svolta con un contenuto di ossigeno inferiore a quello richiesto dalla stechiometria dell'ossidazione del propilene: propilene e ossigeno sono in questo caso presenti in un rapporto 1:2.

In *Figura 4.10* sono riportate le curve di conversione per i campioni analizzati. Il propilene non può essere completamente convertito dal solo ossigeno presente nell'atmosfera dell'ambiente di reazione poiché questo è in difetto: la linea nera tratteggiata in figura indica la conversione teoricamente raggiungibile con la concentrazione di O₂ presente. L'ossidazione completa può essere ottenuta solo grazie alla riduzione del catalizzatore: l'ossido cede gli atomi di ossigeno ossidando il propilene, l'ossigeno presente nel sistema può però riossidare il catalizzatore solo parzialmente, di conseguenza si troverà in uno stato sempre più ridotto.

Le prove condotte in difetto di O₂ sono utili a ricavare informazioni su come l'ossigeno del reticolo sia coinvolto nel meccanismo di ossidazione dei COV, i risultati ottenuti non possono però essere imputati solo all'attività catalitica degli ossidi analizzati ma anche alla loro riducibilità in presenza di composti organici volatili.

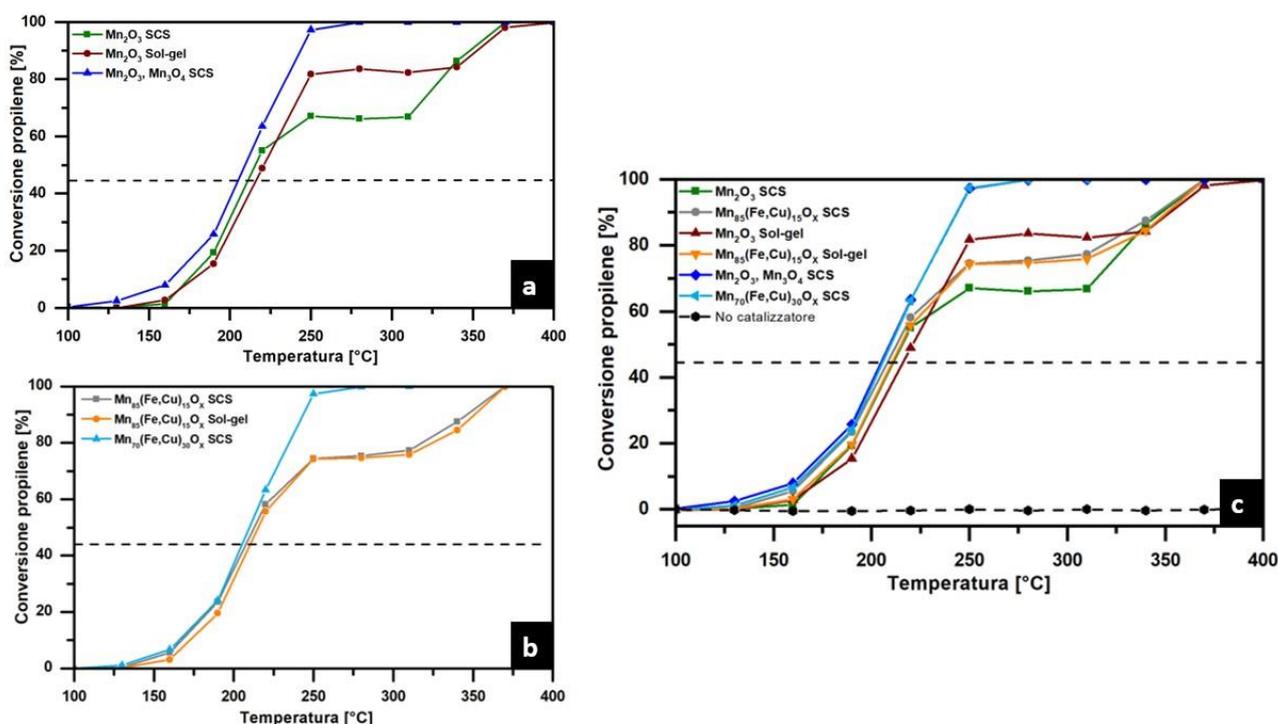


Figura 4. 10 Conversione propilene presenza di a) ossidi puri; b) ossidi misti; c) e con tutti i campioni a confronto

Tutti i campioni, ad eccezione di Mn_2O_3 , Mn_3O_4 SCS e $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$ SCS, presentano un tratto dove la conversione del propilene è costante all'aumentare della temperatura, questo comportamento si può addurre al fatto che sia necessaria una temperatura maggiore per favorire la mobilità e l'estrazione degli ossigeni del reticolo al fine di consentire una maggiore ossidazione del propilene.

In Tabella 4.5 sono riportati valori di T_{10} , T_{50} , T_{90} e delle velocità di conversione.

Tabella 4. 5 Temperature al 10%, 50% e 90% di conversione con 1000 ppm O_2 . r esprime la velocità di conversione calcolata a 160 °C

| Catalizzatori | $T_{10}[^{\circ}C]$ | $T_{50}[^{\circ}C]$ | $T_{90}[^{\circ}C]$ | $r [\mu mol h^{-1} m^{-2}]$ |
|----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
| Mn_2O_3 SCS | 175 | 215 | 345 | 0,43 |
| $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ SCS | 165 | 213 | 345 | 1,38 |
| Mn_2O_3 Sol-gel | 175 | 221 | 352 | 1,35 |
| $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ Sol-gel | 172 | 215 | 351 | 0,80 |
| Mn_2O_3, Mn_3O_4 SCS | 162 | 208 | 243 | 2,09 |
| $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$ SCS | 165 | 210 | 243 | 2,07 |

Al fine di ottenere informazioni ulteriori sul comportamento del catalizzatore per l'ossidazione di propilene in presenza di 1000 ppm di O_2 , è stata effettuata un'analisi sull'ossido Mn_2O_3 , Mn_3O_4 SCS, la prova viene eseguita in condizioni isoterme a 400°C, questa temperatura viene scelta poiché la conversione del propilene è totale per tutta la serie di ossidi testati.

Le condizioni di pretrattamento, di GHSV e della composizione della miscela sono le stesse adottate per la prova di ossidazione di propilene con 1000 ppm di O₂. L'analisi viene fatta iniziare raggiunta la temperatura di 400 °C che viene mantenuta per 6 ore. Lo stesso campione viene poi parzialmente rigenerato eliminando dalla miscela di gas il propilene per 30 minuti. Si ripristinano poi le condizioni iniziali della miscela per altre 2 ore. La curva di conversione ottenuta è riportata in *Figura 4.11*.

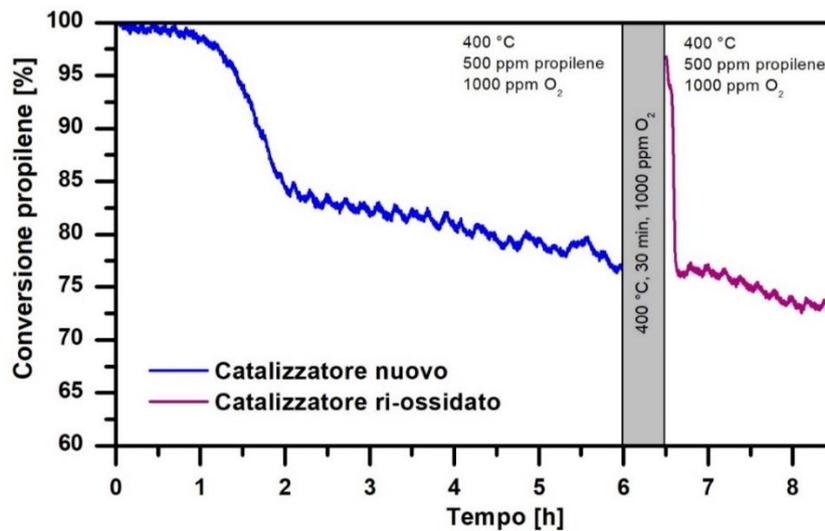


Figura 4. 11 Ossidazione di propilene con 1000 ppm di O₂ in presenza di Mn₂O₃, Mn₃O₄ SCS

La conversione resta stabile al 100% per circa 1 ora e dopo una leggera diminuzione crolla al valore dell'83%. Per le 4 ore successive la conversione di propilene raggiunta continua a diminuire lentamente (la differenza di conversione è di soli 5 punti percentuali) senza tuttavia raggiungere il valore teoricamente consentito dall'ossigeno presente nell'ambiente di reazione. In seguito ai 30 minuti di parziale rigenerazione del catalizzatore si raggiunge nuovamente la conversione del 97%, essa è però solo istantanea e la conversione ritorna al valore precedente il trattamento di rigenerazione riprendendo lo stesso andamento.

Dalla prova eseguita si può dedurre che, nelle condizioni del test, il catalizzatore è in grado di mantenere una conversione del propilene superiore a quella teoricamente consentita dall'ossigeno in atmosfera per almeno 8 ore. Inoltre, il trattamento di rigenerazione effettuato si rivela del tutto insufficiente a ripristinare le prestazioni iniziali del catalizzatore.

4.2.1.4 Considerazioni generali

Vengono di seguito riportate, per ogni ossido di manganese testato, le curve di conversione ottenute al variare della concentrazione di ossigeno.

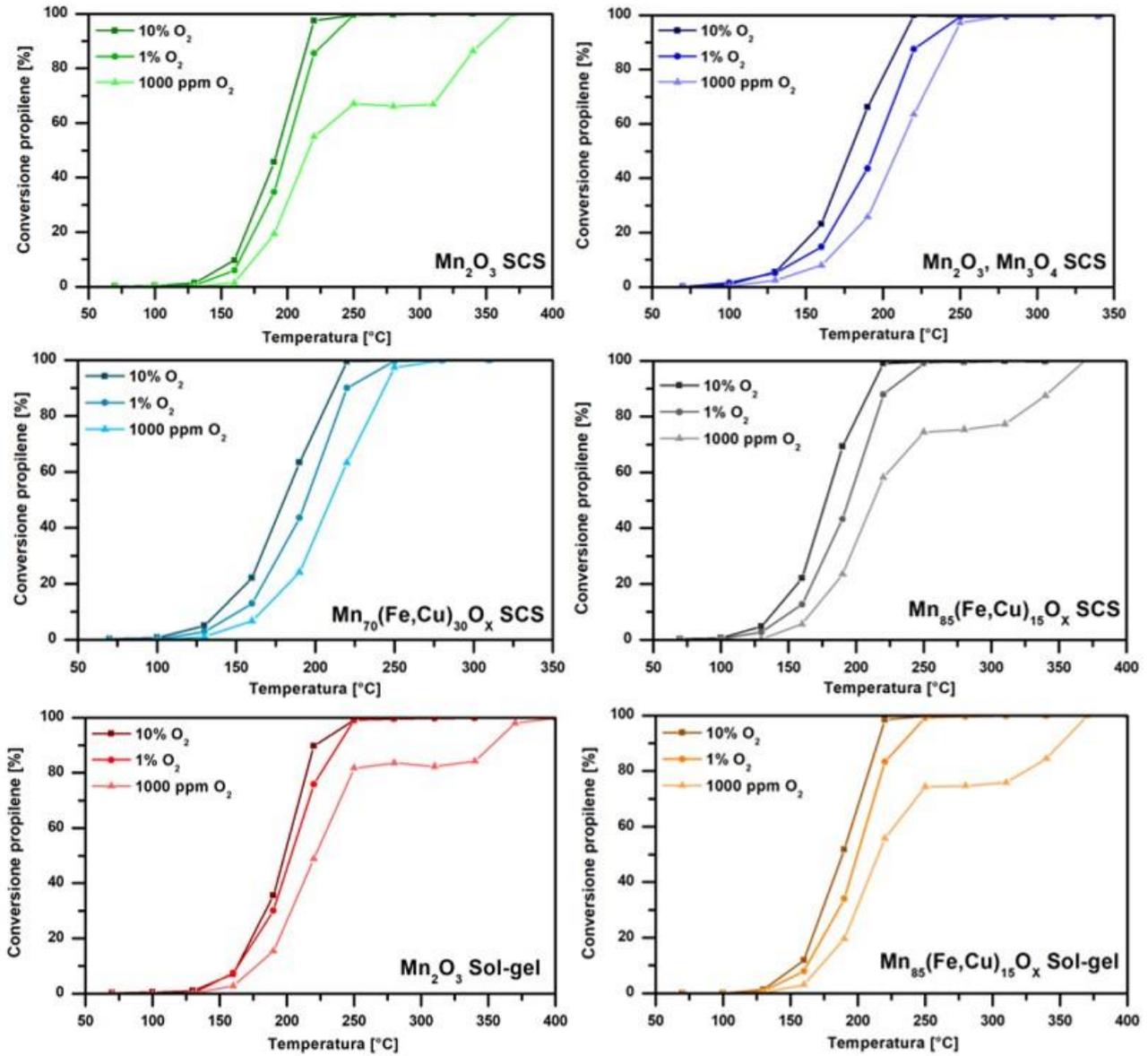


Figura 4. 12 Conversione propilene con 10% O₂, 1% O₂ e 1000 ppm O₂

Dalle curve riportate in Figura 4.12 si può notare come l'ossidazione del propilene sia più lenta al diminuire della pressione parziale dell'ossigeno presente nel sistema. Ciò è in accordo con il modello di Mars van Krevelen descritto in letteratura. L'equazione che descrive il modello MvK, nella sua forma più semplice, viene riportata di seguito [27]:

$$r = \frac{k_0 k_e P_O P_e}{k_0 P_O + \nu k_e P_e} \quad (4.1)$$

$k \rightarrow$ costante velocità di reazione

$P \rightarrow$ pressione parziale dei reagenti (ossigeno e COV)

$\nu \rightarrow$ fattore stechiometrico della reazione

Da 4.1 si può notare come la velocità della reazione diminuisca al diminuire della pressione parziale dei reagenti. I risultati ottenuti sono quindi in accordo con il modello.

Nel caso della prova condotta con 1000 ppm di O₂ la reazione è ulteriormente rallentata dalla migrazione degli ossigeni reticolari verso gli strati sub-superficiali del catalizzatore dove ha luogo la reazione di ossidazione del propilene.

4.2.2 Risultati sperimentali (ossidazione etilene)

La prova catalitica di ossidazione di etilene condotta con un contenuto di O₂ pari al 10%vol ha permesso di discriminare maggiormente le prestazioni degli ossidi di manganese analizzati [26].

L'ossidazione catalitica per mezzo del meccanismo MvK procede attraverso una ossidoriduzione che procede tramite il meccanismo di addizione nucleofila: le specie ossigeno del catalizzatore ossidano la molecola organica presente. A differenza del propilene, l'etilene è una molecola più stabile che può dare meno forme di risonanza, la sua ossidazione è perciò sfavorita. Per favorire l'ossidazione dell'etilene è necessario avere catalizzatori più reattivi che presentino una maggiore mobilità degli ossigeni o migliori proprietà redox.

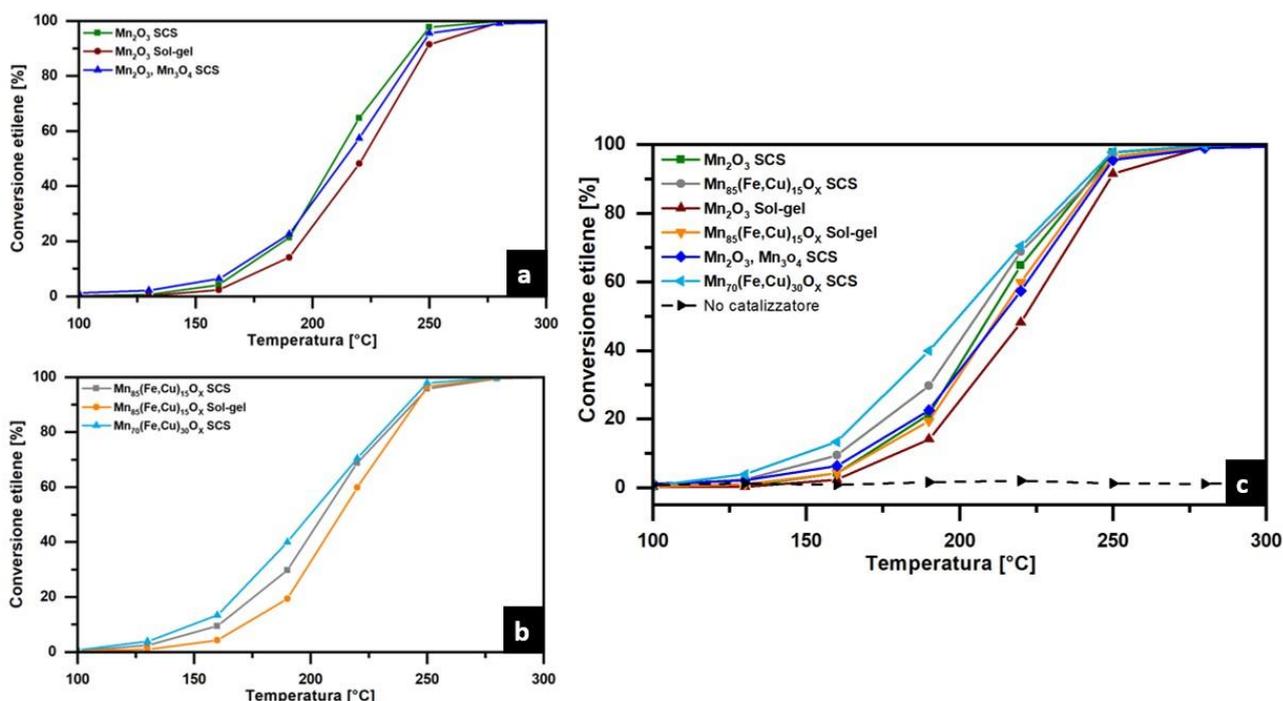


Figura 4. 13 Conversione etilene in presenza di a) ossidi puri; b) ossidi misti; c) e con tutti i campioni a confronto

Le curve di conversione ottenute per l'ossidazione catalitica dell'etilene, riportate in *Figura 4.13*, consentono di discriminare con più facilità le prestazioni dei catalizzatori testati. Nel caso dell'ossidazione del propilene condotta con un contenuto di O₂ pari al 10%vol, le curve di conversione ottenute per Mn₈₅(Fe,Cu)₁₅O_x SCS, Mn₇₀(Fe,Cu)₃₀O_x SCS e Mn₂O₃, Mn₃O₄ SCS erano

praticamente sovrapposte; mentre per l'etilene appare evidente come $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$ SCS sia il catalizzatore che garantisce le migliori prestazioni.

Questo risultato è confermato dai valori di T_{10} , T_{50} , T_{90} e delle velocità di conversione, riportati in *Tabella 4.6*.

Tabella 4. 6 Temperature al 10%, 50% e 90% di conversione con 10% O_2 . r esprime la velocità di conversione calcolata a 160 °C

| Catalizzatori | $T_{10}[^{\circ}C]$ | $T_{50}[^{\circ}C]$ | $T_{90}[^{\circ}C]$ | $r [\mu mol h^{-1} m^{-2}]$ |
|----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Mn_2O_3 SCS | 170 | 210 | 243 | 1,04 |
| $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ SCS | 161 | 205 | 243 | 2,30 |
| Mn_2O_3 Sol-gel | 179 | 221 | 248 | 1,13 |
| $Mn_{85}(Fe,Cu)_{15}O_x$ Sol-gel | 170 | 212 | 245 | 1,08 |
| Mn_2O_3, Mn_3O_4 SCS | 166 | 213 | 245 | 1,69 |
| $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$ SCS | 150 | 200 | 241 | 4,13 |

I risultati ottenuti mostrano come il dopaggio (realizzato inserendo una quantità di Fe e Cu totale pari al 30%at., relativamente al contenuto di metalli presenti nel catalizzatore) sia risultato efficace per l'ossido di manganese. Le migliori prestazioni sono probabilmente dovute ad un aumento delle proprietà redox che rendono l'ossido di manganese più attivo verso l'ossidazione dei COV [28].

In merito all'ossidazione di etilene si possono fare alcune interessanti considerazioni: per quanto riguarda gli ossidi di manganese puri, al diminuire della dimensione media dei cristalliti si ottengono velocità di conversione maggiori, questo andamento è riportato in *Figura 4.14*.

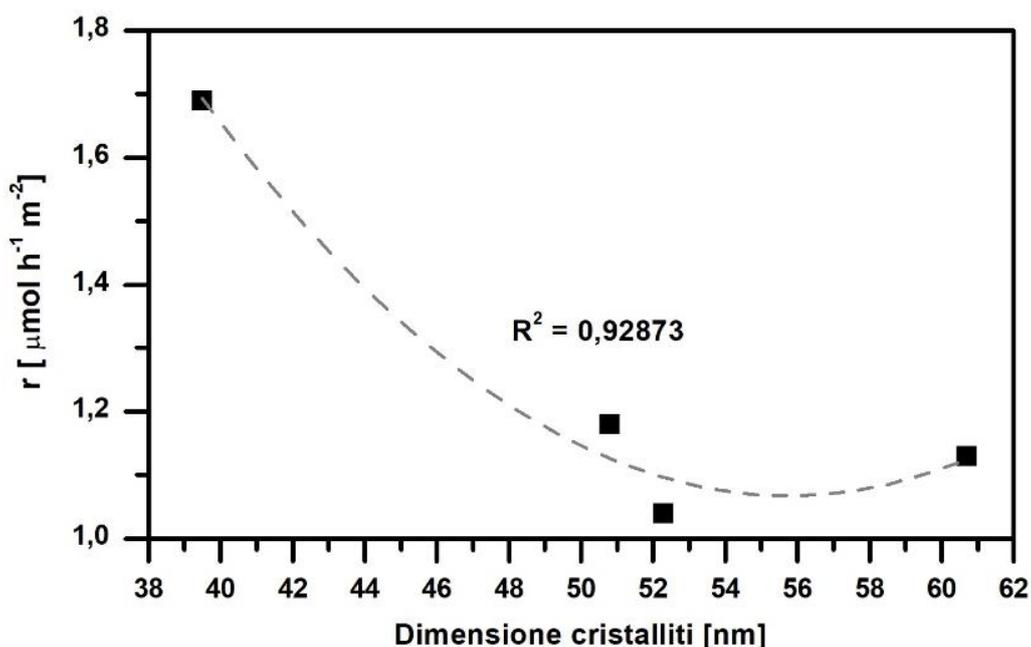


Figura 4. 14 Velocità di ossidazione di etilene in presenza di 10% O_2 rispetto alla dimensione dei cristalliti

Al contrario, tra i due ossidi di manganese dopati con ferro e rame, ottenuti con il metodo di sintesi SCS, il catalizzatore con le migliori prestazioni è quello che presenta una maggiore dimensione media dei cristalliti maggiore (le dimensioni dei cristalliti sono riportate in *Tabella 3.2*).

Osservando la *Figura 4.15* sembra esserci una dipendenza lineare tra il contenuto di Fe e Cu presente nell'ossido e le velocità di ossidazione dell'etilene.

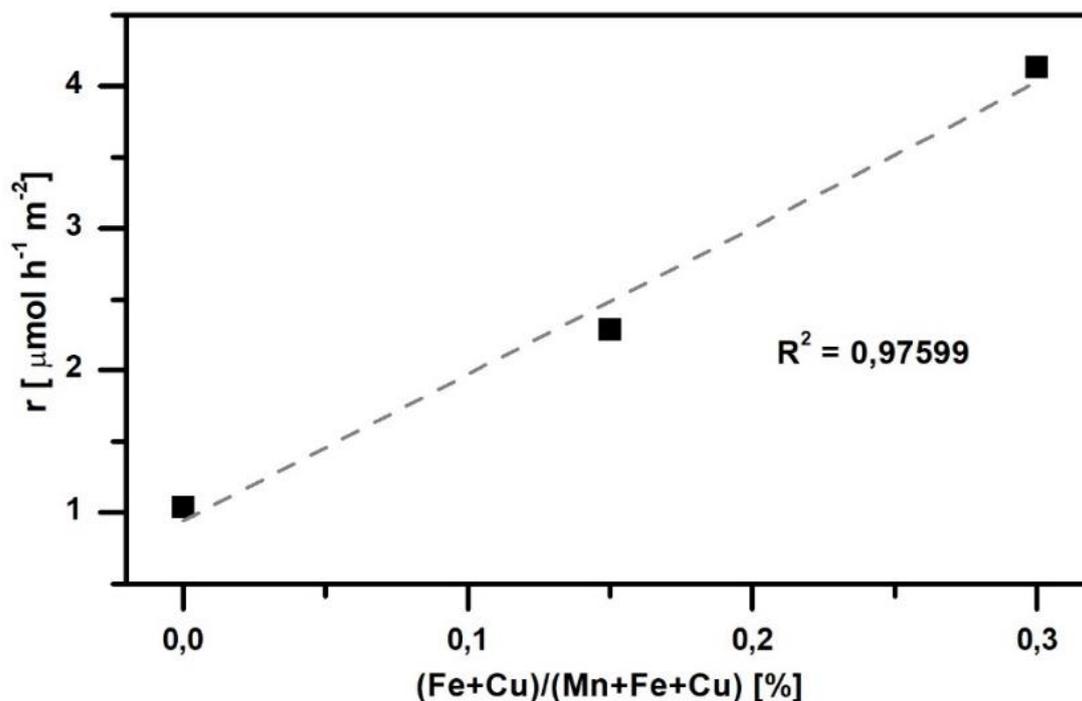


Figura 4. 15 Velocità di ossidazione dell'etilene in presenza di 10% O₂ in funzione del contenuto di elementi dopanti

La modifica strutturale del materiale sembra quindi incrementare l'attività catalitica degli ossidi di manganese. Per gli ossidi puri questo effetto si ottiene grazie a cristalliti di dimensione media minore che comportano una maggiore area superficiale specifica: poiché la superficie è una zona dove i difetti strutturali sono maggiormente presenti, l'ossido di manganese avrà una maggiore reattività verso l'ossidazione dell'etilene [13]. Per gli ossidi misti invece la capacità redox viene incrementata all'aumentare del contenuto di elementi dopanti che modificano la struttura elettronica del catalizzatore [28].

4.2.2.1 Riproducibilità ossidazione etilene

La prova catalitica di ossidazione dell'etilene è stata ripetuta per tre volte sullo stesso campione al fine di valutare la riproducibilità dei risultati ottenuti.

Il test viene eseguito con le stesse modalità di pretrattamento ed analisi adottate per le prove di ossidazione di etilene e propilene in presenza del 10% O₂, terminata la prova il reattore viene raffreddato e nuovamente pretrattato per eseguire l'analisi successiva. Viene testato il

catalizzatore $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$ SCS poiché esso è il campione con cui si sono ottenuti i migliori risultati per l'ossidazione di etilene e propilene.

Dalle curve di conversione ottenute, riportate in *Figura 4.16*, si può notare che in seguito alla prima prova effettuata si ha una leggera riduzione delle prestazioni del catalizzatore, mentre le curve delle prove successive sono praticamente sovrapposte.

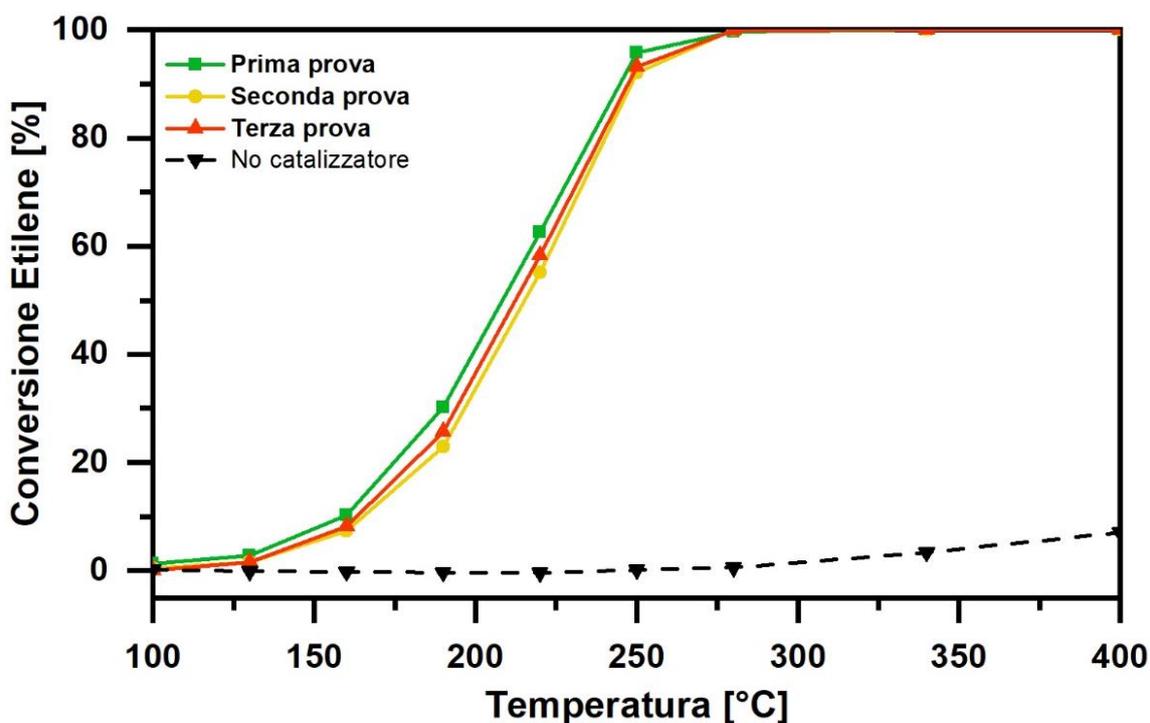


Figura 4.16 Conversione etilene in presenza di $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$ SCS

In generale si può desumere che i risultati ottenuti abbiano una discreta riproducibilità, in quanto le curve ottenute per la seconda e terza prova sono praticamente sovrapposte e non si discostano molto dalla prova ottenuta con il catalizzatore fresco.

4.3 Ossidazione combinata di particolato carbonioso e COV

I dispositivi industriali adottati per l'abbattimento degli inquinanti, quali COV e particolato carbonioso, si trovano ad operare in condizioni più complesse rispetto a quelle finora analizzate. Infatti, non solo devono efficacemente ossidare i composti organici volatili, ma è anche auspicabile siano in grado di ritardare la deposizione del particolato carbonioso, che può essere presente nel flusso in seguito alla combustione di molecole organiche, in condizioni di difetto di ossigeno.

Per poter meglio simulare le reali condizioni operative dei catalizzatori, in modo qualitativo, viene eseguito un set di prove di ossidazione simultanea di particolato carbonioso e COV. Il campione utilizzato per i test è $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$ SCS poiché esso è risultato il migliore per l'ossidazione di

etilene e propilene e inoltre le prestazioni ottenute per l'ossidazione del solo particolato carbonioso risultano essere nella media.

Prima di poter eseguire la prova di ossidazione simultanea, vengono realizzati dei test preliminari sul solo composto organico volatile e sul solo particolato carbonioso, nelle stesse condizioni della prova combinata. I test preliminari consentono di effettuare un confronto preciso delle prestazioni del catalizzatore analizzato in condizioni di ossidazione simultanea e di ossidazione dei singoli inquinanti.

Le prove sono state realizzate su una miscela, ottenuta in condizioni di "Loose Contact", del peso totale di 200 mg, così composta:

- ♦ 150 mg SiO₂
- ♦ 45 mg catalizzatore
- ♦ 5 mg Degussa Printex-U, nel caso in cui debba essere analizzata l'ossidazione del solo COV il particolato carbonioso viene sostituito da 5 mg di SiO₂

Le analisi vengono effettuate tra 100 e 700 °C, intervallo nel quale si verificano sia l'ossidazione catalitica del COV che del particolato carbonioso. La rampa impostata è di 3 °C/min, viene scelta una rampa lenta per consentire il più possibile al sistema di raggiungere una condizione di equilibrio dinamico per l'ossidazione del composto organico volatile.

Il flusso di gas in ingresso nel reattore ha una portata pari a 100 mL/min e la sua composizione è 10%vol di O₂, 500 ppm di COV e N₂ a bilanciare. Nel caso in cui debba essere testata la sola ossidazione del particolato carbonioso l'etilene o il propilene vengono sostituiti da N₂.

In generale, ci si aspetta che le prestazioni per l'ossidazione di propilene ed etilene siano peggiori rispetto a quelle ottenute nei test di ossidazione catalitica dei COV. Infatti, è presente una minore quantità di catalizzatore (45 mg invece di 100 mg) a fronte di un maggiore contenuto di COV (500 ppm in un flusso di 100 mL/min rispetto a 37,7 mL/min).

Prima di effettuare la prova si esegue un pretrattamento per eliminare impurità presenti all'interno del reattore o adsorbite sulla superficie del catalizzatore. Il campione viene mantenuto per 30 minuti a 100 °C mentre nel reattore viene inviato N₂ con una portata di 100 mL/min.

4.3.1 Risultati sperimentali

Le curve di CO₂ e CO ottenute dalla prova di ossidazione combinata sono riportate in *Figura 4.17* e *Figura 4.18* rispettivamente. Queste forniscono informazioni qualitative sulla reazione di ossidazione simultanea di COV e particolato.

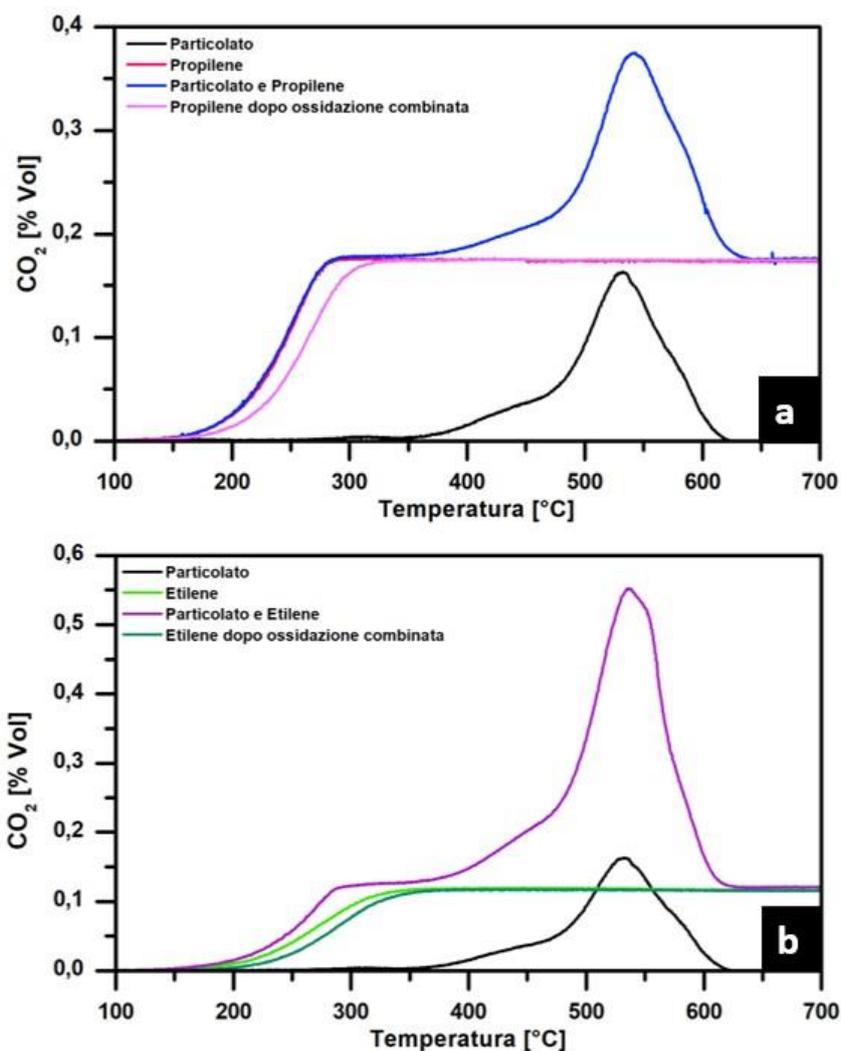


Figura 4. 17 Produzione di CO₂ utilizzando come COV a) propilene b) etilene

La curva di CO₂ ottenuta dall'ossidazione simultanea di COV e particolato ha un andamento che risulta essere dato dalla somma delle curve della CO₂ sviluppata dall'ossidazione separata dei due inquinanti.

La CO sviluppata, sia nei casi di ossidazione catalitica separata dei due inquinanti che nel caso della prova di ossidazione simultanea, risulta essere piuttosto contenuta, segno che la reazione è selettiva verso la produzione di CO₂.

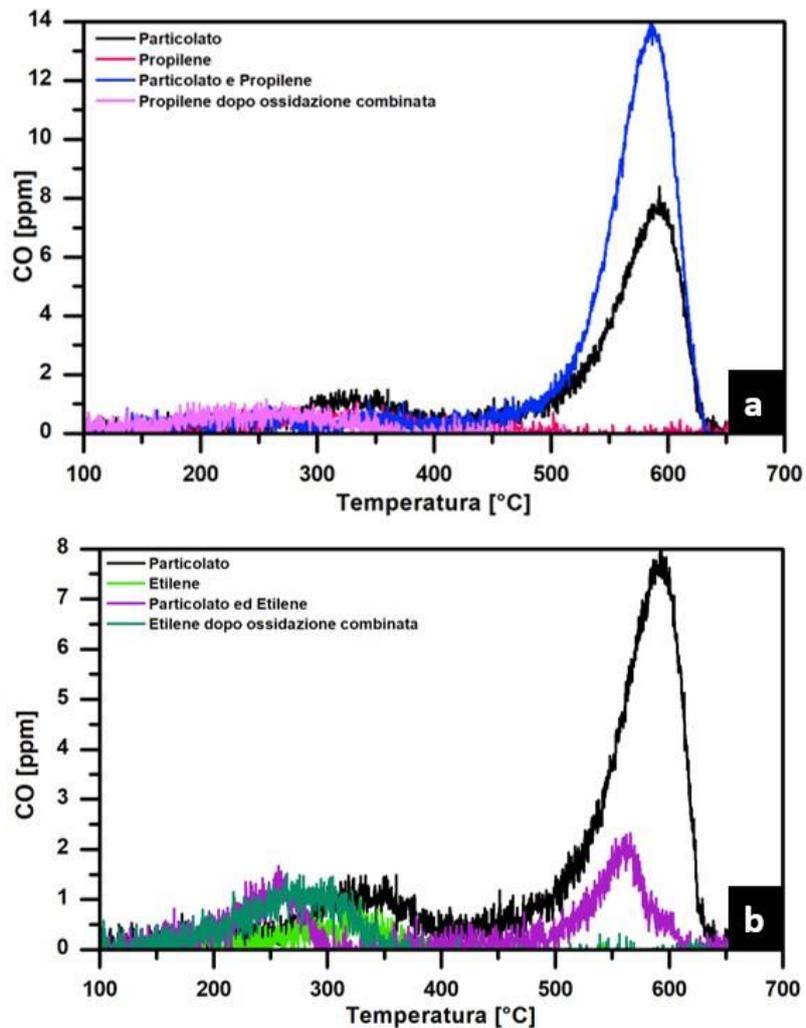


Figura 4. 18 Produzione di CO utilizzando come COV a) propilene b) etilene

Per calcolare la conversione del particolato in presenza di propilene o etilene si assume che la CO_2 e la CO sviluppate dall'ossidazione totale di queste molecole organiche rimanga costante anche in presenza del particolato carbonioso.

Si sottraggono quindi i valori medi di CO_2 e CO ottenuti una volta raggiunta la completa ossidazione del COV a CO_2 e CO, rispettivamente, ottenute durante l'ossidazione catalitica simultanea del composto organico e del particolato. La conversione del particolato viene quindi valutata solo dopo che il propilene o l'etilene hanno raggiunto l'ossidazione completa. Nel caso del propilene l'intervallo considerato va da 300 °C a 700 °C, per l'etilene l'intervallo deve essere ristretto a 350 °C – 700 °C ciò comporta un errore poiché a 350 °C il solo particolato carbonioso ha raggiunto una conversione del 4%, tuttavia la conversione è sufficientemente piccola per poter fare questa approssimazione. Le curve di conversione vengono riportate in *Figura 4.19*.

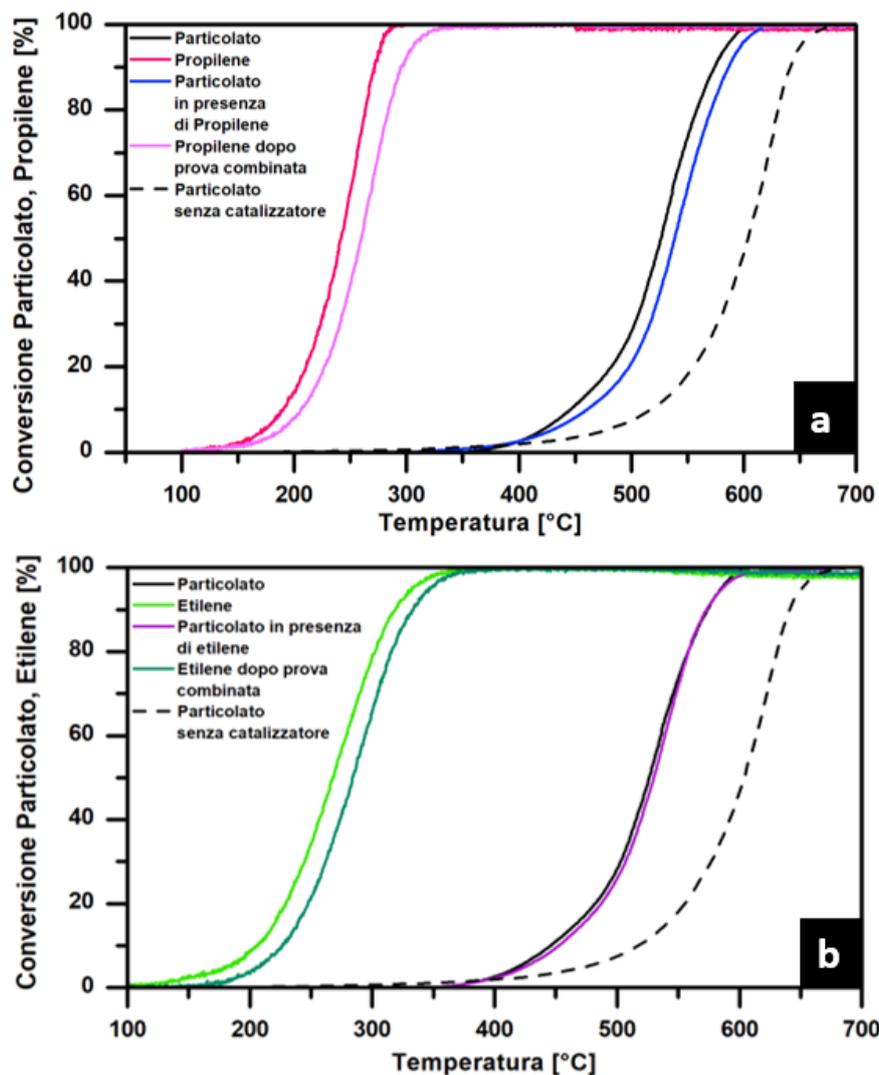


Figura 4. 19 Curve di conversione ottenute utilizzando come COV a) propilene b) etilene

Dalle curve di conversione ottenute si può desumere che la presenza del COV non modifichi in modo sostanziale l'ossidazione del particolato carbonioso: impiegando il propilene come COV la conversione del particolato sembra leggermente peggiorare mentre in presenza dell'etilene questa risulta praticamente invariata. In entrambi i casi l'ossidazione del particolato risulta comunque migliore rispetto al caso in cui il catalizzatore è assente.

Il campione utilizzato per la prova combinata viene poi raffreddato, nuovamente pretrattato e testato per l'ossidazione del solo COV. In entrambi i casi si nota un peggioramento delle prestazioni del catalizzatore poiché la conversione è ritardata, ciò è probabilmente dovuto ad una parziale disattivazione del catalizzatore. I campioni sono stati inizialmente preparati calcinandoli a 650 °C per 30 minuti, è quindi probabile che a 700 °C si possa avere un principio di sinterizzazione che comporta una riduzione dell'area superficiale specifica e quindi dei siti attivi [29].

I campioni utilizzati per le prove di ossidazione simultanea di COV e particolato e per la successiva prova di ossidazione del solo COV, sono stati sottoposti all'analisi XRD al fine di valutare le

eventuali modifiche apportate al materiale in seguito alla prova. I pattern di diffrazione, riportati in *Figura 4.20*, suggeriscono che le fasi cristalline dei due campioni sottoposti a prova combinata siano le stesse del campione fresco.

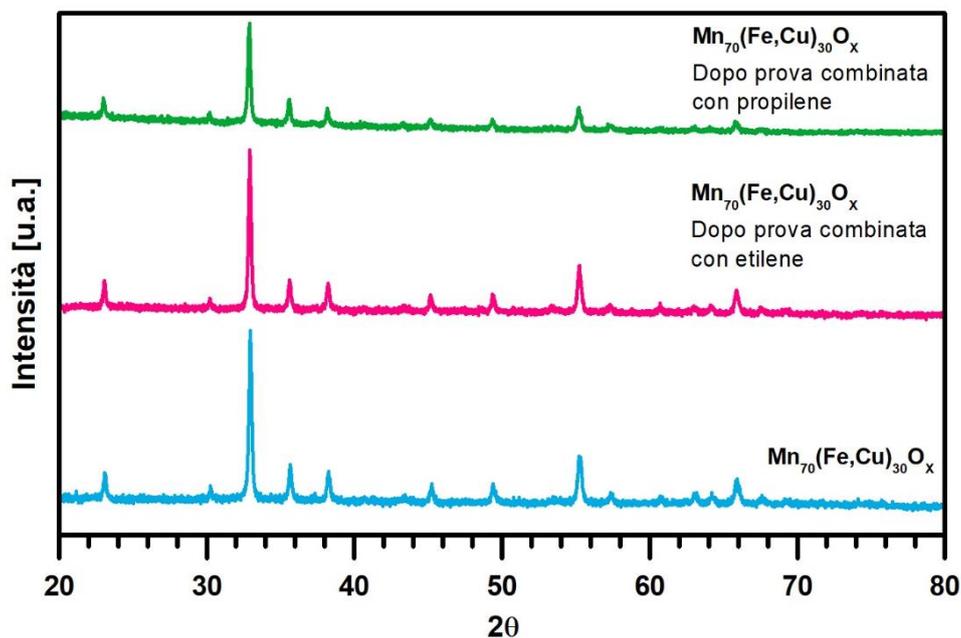


Figura 4. 20 Pattern di diffrazione di raggi X dei campioni sottoposti a prova combinata confrontati con il catalizzatore fresco

Il pattern di diffrazione dei raggi X ottenuto per il campione sottoposto ad ossidazione di particolato e propilene non consente di calcolare con adeguata accuratezza le dimensioni dei cristalliti. Invece, il campione testato con etilene mostra cristalliti di dimensione maggiore rispetto a quelli ottenuti per lo stesso campione non sottoposto ad analisi:

- ♦ *Bixbyte* → da 66 nm del campione non testato a 77 nm del campione sottoposto a prova combinata
- ♦ *Ossido di rame e manganese* → da 75 nm del campione non testato a 104 nm del campione sottoposto a prova combinata

Successivamente è stata calcolata l'area superficiale di $Mn_{70}(Fe,Cu)_{30}O_x$ SCS testato per l'ossidazione simultanea di particolato ed etilene, tramite analisi condotta per fisisorbimento di azoto a $-196^\circ C$ (non è stato possibile effettuare l'analisi sul campione testato con propilene perché il materiale recuperato si è rivelato insufficiente). L'area superficiale specifica del campione, che inizialmente era pari a $17,6\text{ m}^2/\text{g}$, è diminuita in seguito alla prova di ossidazione combinata risultando pari a $10,3\text{ m}^2/\text{g}$.

I risultati ottenuti sembrano avvalorare l'ipotesi di una parziale sinterizzazione subita dal campione a causa delle temperature raggiunte durante i test.

4.4 Ossidazione di particolato carbonioso e COV in presenza di umidità

Per potere avere un modello qualitativo più accurato delle reali condizioni operative di ossidazione catalitica di particolato carbonioso e COV, viene eseguita una serie di prove per valutare le prestazioni del catalizzatore in presenza del 5% di H₂O.

L'acqua è presente, sotto forma di vapore, sia nell'aria che nei flussi di gas emessi dalle industrie. L'acqua presente può essere adsorbita sui siti attivi e quindi inibire l'ossidazione catalitica [30].

Il campione testato è Mn₇₀(Fe,Cu)₃₀O_x e come molecola sonda per i COV viene utilizzato l'etilene. Come nel caso della prova di ossidazione combinata vengono eseguiti prima i test sui singoli inquinanti e successivamente viene testata l'ossidazione simultanea di etilene e particolato, le prove vengono ripetute in presenza ed in assenza di umidità.

La miscela di catalizzatore, SiO₂ e particolato viene realizzata in condizioni di "Loose contact" con le stesse modalità della prova combinata. Le condizioni adottate per l'analisi sono le stesse delle prove combinate:

- ♦ Pretrattamento: 30 minuti a 100 °C
- ♦ Rampa: 3 °C/min
- ♦ Intervallo di analisi: 100 – 700 °C
- ♦ Flusso in ingresso pari a 100 mL/min la cui composizione è 10%vol di O₂, 500 ppm di etilene e N₂ a bilanciare

L'impianto viene modificato al fine di saturare l'ossigeno in ingresso nel reattore con il 5% di H₂O.

4.4.1 Risultati sperimentali

Le curve di conversione, riportate in *Figura 4.21*, mostrano come la presenza dell'acqua rallenti l'ossidazione catalitica dell'etilene, mentre non sembra influenzare in modo significativo l'ossidazione del particolato carbonioso. Le curve di conversione ottenute per il particolato sono molto simili e in tutti i casi l'ossidazione risulta più performante del caso ottenuto in assenza di catalizzatore.

Ciò può essere dovuto al fatto che, nel caso dell'etilene, il numero di siti attivi esposti influenzi notevolmente la velocità di reazione, l'adsorbimento dell'acqua sui siti attivi, riduce la quantità di siti disponibili per il COV e ne può inibire l'ossidazione catalitica. Nel caso del particolato carbonioso invece, al fine di favorirne l'abbattimento catalitico, è essenziale massimizzare il contatto tra inquinante e catalizzatore, il numero di siti attivi esposti ricopre un ruolo meno importante.

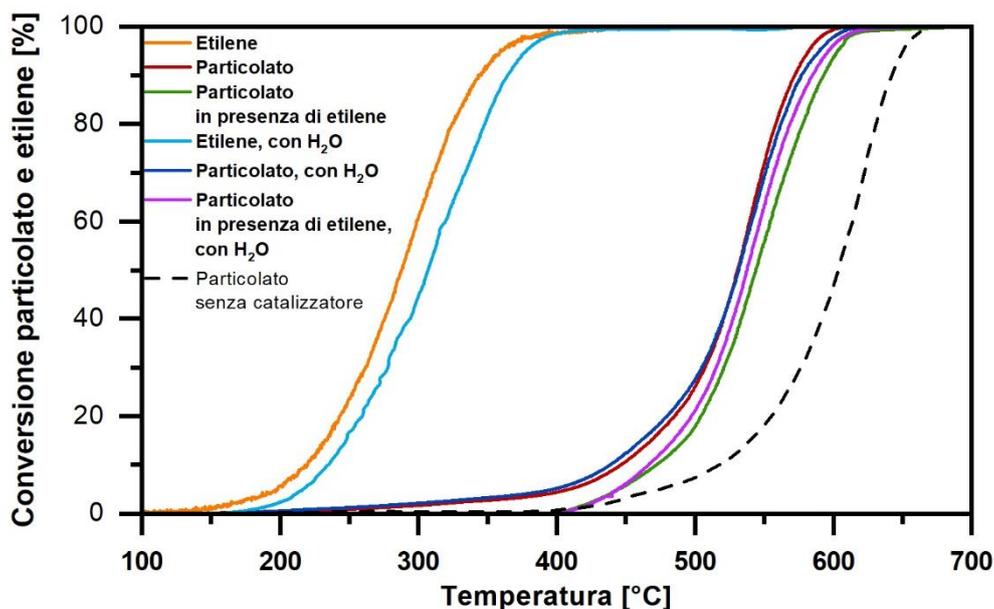


Figura 4. 21 Curve di conversione ottenute per etilene e particolato carbonioso

In Figura 4.22 viene riportata la CO₂ prodotta dall'ossidazione di etilene e particolato, come si può notare la presenza dell'acqua ritarda la produzione di CO₂ (e di conseguenza l'ossidazione dell'inquinante, essendo la quantità di CO prodotta piuttosto ridotta) per l'etilene. Questo effetto è visibile anche nella curva della CO₂ prodotta dall'ossidazione simultanea di particolato ed etilene, limitatamente all'intervallo di temperatura in cui si ha un incremento dell'ossidazione dell'etilene. Non si notano variazioni significative per la CO₂ prodotta dall'ossidazione del particolato in assenza ed in presenza di acqua.

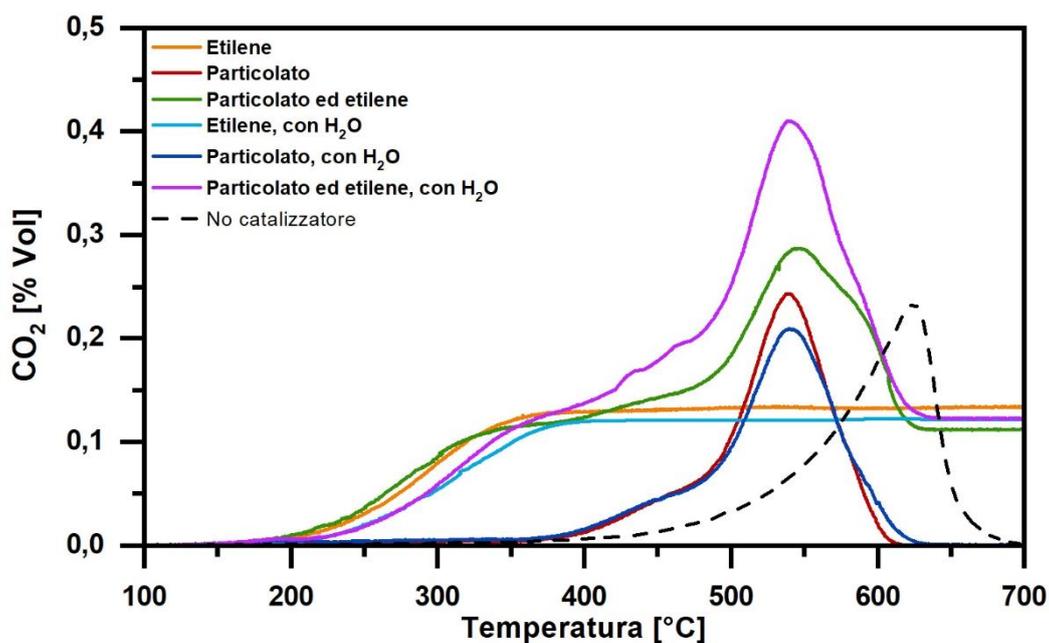


Figura 4. 22 CO₂ prodotta dall'ossidazione catalitica di etilene e particolato in assenza ed in presenza di acqua

In generale la CO prodotta per queste prove è molto ridotta, indice del fatto che la presenza dell'acqua non influisce sulla selettività del catalizzatore. Le curve della produzione di CO sono riportate in *Figura 4.23*.

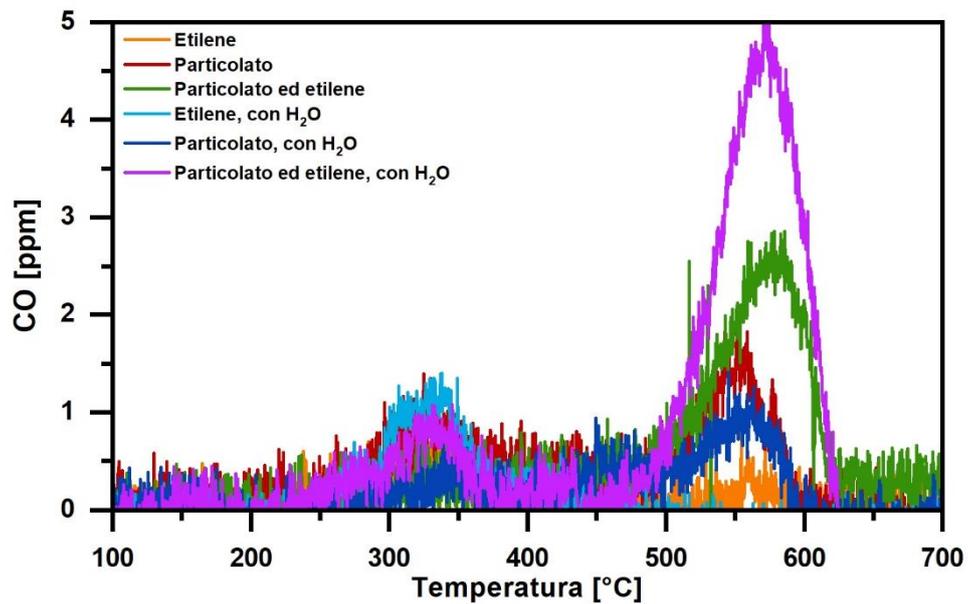


Figura 4. 23 CO prodotta dall'ossidazione catalitica di etilene e particolato in assenza ed in presenza di acqua

5. Conclusioni

Lo studio effettuato in questa tesi è stato svolto con l'obiettivo di determinare le prestazioni degli ossidi di manganese utilizzati come catalizzatori per l'abbattimento di alcuni dei più comuni inquinanti atmosferici prodotti dalle industrie, Composti Organici Volatili e particolato carbonioso. Alla luce delle analisi effettuate si può concludere quanto segue:

- ♦ Gli ossidi di manganese sono catalizzatori efficaci sia per l'ossidazione di composti organici volatili che per il particolato carbonioso. La presenza simultanea delle due tipologie di inquinanti non sembra modificare i risultati ottenuti separatamente per COV e particolato, mentre temperature di 700 °C sembrano peggiorare le prestazioni di questi catalizzatori a causa di fenomeni di sinterizzazione.
- ♦ La presenza di acqua peggiora le prestazioni del catalizzatore per l'ossidazione catalitica dei COV mentre non ha mostrato effetti apprezzabili per l'ossidazione del particolato carbonioso.
- ♦ Il dopaggio degli ossidi di manganese con Fe e Cu migliora l'ossidazione dei composti organici mentre non ha effetti apprezzabili nella reazione di ossidazione del particolato carbonioso.
- ♦ I catalizzatori in cui sono presenti fasi con una maggiore mobilità degli ossigeni sono più attivi nell'ossidazione dei composti organici volatili e del particolato.
- ♦ In generale si mostrano più attivi quei catalizzatori che sono stati preparati utilizzando il metodo SCS poiché questo genera cristalliti di dimensioni minori, inoltre il tentativo di dopaggio realizzato con il metodo di sintesi sol-gel risulta essere del tutto inefficace.

Riferimenti bibliografici

- [1] M. E. T. Karl B. Schnelle Jr., Russell F. Dunn, "Historical Overview of the Development of Clean Air Regulations," in *Air Pollution Control Technology Handbook*, 2nd Editio., Boca Raton.
- [2] A. Whittaker, K. BéruBé, T. Jones, R. Maynard, and R. Richards, "Killer smog of London, 50 years on: Particle properties and oxidative capacity," *Sci. Total Environ.*, vol. 334–335, pp. 435–445, 2004, doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.04.047.
- [3] H. Bruyninckx, "Agenzia europea dell'ambiente." <https://www.eea.europa.eu/it/themes/air/intro> (accessed Nov. 29, 2020).
- [4] E. Parliament and C. of the E. Union, "Direttiva 2008/50/EC del Parlamento Europeo e del Consiglio del 21 maggio 2008 relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa," *Gazz. Uff. dell'Unione Eur.*, pp. 1–43, 2008, [Online]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050&from=EN>.
- [5] EIONET, "Emissions of the main air pollutants in Europe." <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/main-anthropogenic-air-pollutant-emissions/assessment-6> (accessed Nov. 30, 2020).
- [6] M. S. Kamal, S. A. Razzak, and M. M. Hossain, "Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review," *Atmos. Environ.*, vol. 140, pp. 117–134, 2016, doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.05.031.
- [7] K. Ganesan and L. Theodore, "Air Pollution Control Engineering," in *Handbook of Environmental Engineering*, 2018, pp. 453–492.
- [8] B. R. Stanmore, J. F. Brilhac, and P. Gilot, "The oxidation of soot: A review of experiments, mechanisms and models," *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 15, pp. 2247–2268, 2001, doi: 10.1016/S0008-6223(01)00109-9.
- [9] N. Bion, F. Can, X. Courtois, and D. Duprez, "Transition metal oxides for combustion and depollution processes," in *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, 2018, pp. 287–353.
- [10] H. C. Genuino, S. Dharmarathna, E. C. Njagi, M. C. Mei, and S. L. Suib, "Gas-phase total oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes using shape-selective manganese oxide and copper manganese oxide catalysts," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 22, pp. 12066–12078, 2012, doi: 10.1021/jp301342f.
- [11] C. He, P. Li, J. Cheng, Z. P. Hao, and Z. P. Xu, "A comprehensive study of deep catalytic oxidation of benzene, toluene, ethyl acetate, and their mixtures over Pd/ZSM-5 catalyst: Mutual effects and kinetics," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 209, no. 1–4, pp. 365–376, 2010, doi: 10.1007/s11270-009-0205-7.
- [12] M. M.-V. J. Lauwaert, J.W. Thybaut, A. Goguet, C. Hardacre, O. Ola, "Reaction and Reactor Engineering," 2017.
- [13] B. Puértolas *et al.*, "The different catalytic behaviour in the propane total oxidation of cobalt and manganese oxides prepared by a wet combustion procedure," *Chem. Eng. J.*, vol. 229,

pp. 547–558, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.06.041.

- [14] F. A. Deorsola, S. Andreoli, M. Armandi, B. Bonelli, and R. Pirone, “Unsupported nanostructured Mn oxides obtained by Solution Combustion Synthesis: Textural and surface properties, and catalytic performance in NO_x SCR at low temperature,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 522, pp. 120–129, 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2016.05.002.
- [15] J. McKittrick, J. K. Han, J. I. Choi, and J. B. Talbot, “Effect of powder synthesis and processing on luminescence properties,” in *TMS Annual Meeting, 2012*, vol. 1, pp. 497–504, doi: 10.1002/9781118356074.ch64.
- [16] A. F. Lee, C. M. A. Parlett, and K. Wilson, “Adsorption Methods,” .
- [17] M. F. Toney, “Structure determination by diffraction and scattering,” in *Encyclopedia of Materials Characterization - Surfaces, Interfaces, Thin Films*, Elsevier, 1992, pp. 198–213.
- [18] F. G. Durán, B. P. Barbero, L. E. Cadús, C. Rojas, M. A. Centeno, and J. A. Odriozola, “Manganese and iron oxides as combustion catalysts of volatile organic compounds,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 92, no. 1–2, pp. 194–201, 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.07.010.
- [19] M. Dosa *et al.*, “Novel Mn–Cu-Containing CeO₂ Nanopolyhedra for the Oxidation of CO and Diesel Soot: Effect of Dopants on the Nanostructure and Catalytic Activity,” *Catal. Letters*, vol. 148, no. 1, pp. 298–311, 2018, doi: 10.1007/s10562-017-2226-y.
- [20] M. A. Mobasher *et al.*, “Two step production of optimized interferon beta 1b; A way to overcome its toxicity,” *J. Pure Appl. Microbiol.*, vol. 7, no. 4, pp. 2867–2871, 2013.
- [21] T. R. Sahoo *et al.*, “Pure and Fe-doped CeO₂ nanoparticles obtained by microwave assisted combustion synthesis: Physico-chemical properties ruling their catalytic activity towards CO oxidation and soot combustion,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 211, pp. 31–45, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.04.032.
- [22] Q. F. Deng, T. Z. Ren, and Z. Y. Yuan, “Mesoporous manganese oxide nanoparticles for the catalytic total oxidation of toluene,” *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 108, no. 2, pp. 507–518, 2013, doi: 10.1007/s11144-012-0528-z.
- [23] M. J. Marin Figueredo *et al.*, “Cerium–Copper–Manganese Oxides Synthesized via Solution Combustion Synthesis (SCS) for Total Oxidation of VOCs,” *Catal. Letters*, vol. 150, no. 6, pp. 1821–1840, 2020, doi: 10.1007/s10562-019-03094-x.
- [24] M. Baldi, V. S. Escribano, J. M. G. Amores, F. Milella, and G. Busca, “Characterization of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 17, no. 3, pp. 175–182, 1998, doi: 10.1016/S0926-3373(98)00013-7.
- [25] S. C. Kim and W. G. Shim, “Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 98, no. 3–4, pp. 180–185, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.027.
- [26] M. Piumetti, D. Fino, and N. Russo, “Mesoporous manganese oxides prepared by solution combustion synthesis as catalysts for the total oxidation of VOCs,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 163, pp. 277–287, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.08.012.

- [27] D. H. Aue, "Carbocations," *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 1, no. 4, pp. 487–508, 2011, doi: 10.1002/wcms.12.
- [28] J. Hu, W. B. Li, and R. F. Liu, "Highly efficient copper-doped manganese oxide nanorod catalysts derived from CuMnO hierarchical nanowire for catalytic combustion of VOCs," *Catal. Today*, vol. 314, no. January, pp. 147–153, 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2018.02.009.
- [29] R. Sinnott and G. Towler, *Design of Reactors and Mixers*. 2020.
- [30] C. Yang *et al.*, "Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 370, no. December 2018, pp. 1128–1153, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.03.232.

Ringraziamenti

Giunta alla conclusione di questo percorso vorrei ringraziare le persone lo hanno reso possibile, perciò un sentito grazie ai miei relatori, Nunzio Russo, Samir Bensaid ed in particolare Marco Piumetti, che con gentilezza, disponibilità ed attenzione mi hanno seguito durante il percorso di tesi.

Grazie anche a Miguel Marin che con pazienza e comprensione mi ha guidato ed aiutato nella stesura di questo lavoro.

Un ringraziamento particolare va poi a tutte quelle persone che in questi anni mi sono state vicine sostenendomi ed incoraggiandomi.

Alle mie coinquiline Melissa, Elvira, Caterina, Caterina e Marta: grazie a voi l'appartamento di Via San Donato è diventata una vera e propria casa, un luogo sereno dove mi sono sempre sentita compresa e amata. Mi avete reso una persona più sicura e da ognuna di voi ho imparato qualcosa.

Al mio ragazzo Giuseppe: grazie perché sei sempre pronto ad ascoltarmi e consigliarmi, sei il mio più grande sostenitore, riesci a tranquillizzarmi e a strapparmi un sorriso anche nei momenti peggiori.

Alle mie nonne Carla e Carmela, che anche se distanti hanno sempre fatto di tutto per coccolarmi mostrando estrema comprensione tutte le volte che non ho potuto dare loro l'attenzione che meritano.

E soprattutto grazie ai miei genitori: mamma e papà tutto questo è merito vostro, siete i migliori genitori che potessi desiderare, sempre pronti a sostenermi e guidarmi con immenso affetto. Con il vostro esempio mi avete sempre incoraggiato a dare il meglio di me e ad impegnarmi per raggiungere i miei obiettivi. Senza di voi non avrei mai raggiunto questo traguardo, vi voglio bene.