POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale

in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Decomposizione catalitica di N_2O su Cu/ZSM-5

Relatori

prof. Pirone Raffaele

prof. Bensaid Samir

prof. Piumetti Marco

Candidato

Miriam Vanzanella

Dicembre 2017

Indice

1. Introduzione 3
   1.1 Il protossido d'azoto N_2O 3
   1.2 Zeoliti 4
   1.3 Zeoliti scambiate con rame 6
2. Sintesi catalizzatori 9
   2.1 Impregnazione di H-ZSM-5 con acetato di rame (2.7% wt Cu) 9
   2.2 Scambio ionico tra H-ZSM-5 e acetato di rame (1.1% wt Cu) 9
   2.3 Impregnazione di H-ZSM-5 con acetato di rame (5.1% wt Cu) 10
   2.4 Scambio ionico tra H-ZSM-5 con acetato di rame (2.4% wt Cu) 10
   2.5 Sublimazione di CuCl (I) in H-ZMS-5 (1.6% wt Cu) 11
   2.6 Sublimazione di CuCl (II) in H-ZMS-5 (2.3% wt Cu) 12
   2.7 Calcinazione 13
3. Caratterizzazioni 15
   3.1 Fisisorbimento di N_2 a 77 K 15
   3.2 Analisi XRD 22
   3.3 Analisi XPS 25
   3.4 Analisi FESEM 28
   3.5 Analisi H_2-TPR 36
   3.5.1 Cu/ZSM5 impregnazione 2.7%wt Cu 52
   3.5.2 Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu 53
   3.5.3 Cu/ZSM5 scambio ionico 1.1%wt Cu 53
   3.5.4 Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu 53
   3.5.5 Cu/ZSM5 sublimazione 1.6%wt Cu 54
   3.5.6 Cu/ZSM5 sublimazione 2.3%wt Cu 54
   3.6 Lista simboli 55
4. Studio dell'attività catalitica 57
   4.1 Preparazione test catalitici 57
   4.2 Test catalitici 58
   4.3 Attività catalizzatori 59
   4.4 Variazione tempo di contatto 69
5. Conclusioni 73

Bibliografia..... 77

1. Introduzione

1.1 Il protossido d'azoto N_2O

Il protossido di azoto N_2O è un composto chimico gassoso a temperatura ambiente noto come gas esilarante per i suoi effetti euforizzanti. Viene utilizzato in diversi ambiti e negli anni ha avuto diverse funzioni. Nel settore medico è ancora utilizzato come analgesico ed anestetico; in campo chimico se ne fece uso come fluido supercritico per l'estrazione di composti polari con i quali risulta più adatto rispetto alla CO_2 tuttavia il suo utilizzo è stato limitato perché può causare violente esplosioni a causa del suo elevato potere ossidante[1]. In ambito alimentare è un additivo alimentare aggiunto come propellente per esempio nella panna montata spray perchè è un gas poco solubile in acqua e nei grassi. Quando si apre l'ugello del contenitore pressurizzato rigassifica e si formano bollicine di lipidi.
Nel campo motoristico si usa come comburente per i razzi perchè facile da stoccare, non è tossico ed è stabile a temperatura ambiente però in questo ramo il protossido d' azoto grazie al film "Fast&Furious" è celeberrimo come NOS. Erroneamente molti credono che esso sia carburante invece l'N_2O è un comburente che va vaporizzato nella camera di combustione. Viene utilizzato come sistema di sovralimentazione chimica. Il suo effetto è di diminuire il volume dell'aria agendo come intercooler; in questo modo riesce ad entrare nella camera di combustione una quantità di aria maggiore. Si ottiene una migliore detonazione con conseguente aumento delle prestazioni.[2]
Esso è però anche il terzo tra i gas serra antropogenici: presenta un global warming potential (GWP) 310 volte più alto della CO_2, concorre al buco dell'ozono come i clorofluoricarburi (CFCs) e al riscaldamento globale di 0.01 $°C/anno$[4] ed ha un tempo di permanenza nell'atmosfera di circa 120 anni[3].
Viene prodotto sia da fonti antropogeniche che da fonti naturali. Il suo incremento repentino è dovuto per lo più alle prime: le emissioni di N_2O all'anno dovute alle fonti naturali includendo tutti gli ambienti naturali (terresti, marini e atmosferici) sono 11 Mt N_2O-N/yr (megatons of N_2O in equivalent Notrogen units per years) rispetto a 6 Mt N_2O-N/yr delle emissioni dovute all'uomo.
Le attività umane che contribuiscono alla formazione del gas serra in esame sono:

- La trasformazione biologica dell'azoto presente nei fertilizzanti in N_2O
- La combustione sia di biomassa che di combustibili fossili
- Combustione di carbone in reattori a letto fluidizzato[4]
- Le attività industriali
- Il trattamento di acque reflue
- Le acquacolture
- L'utilizzo di solventi

Tra quest'ultime la produzione più significativa, il 66%, si ha in campo agricolo con l'utilizzo dei fertilizzanti.[5]

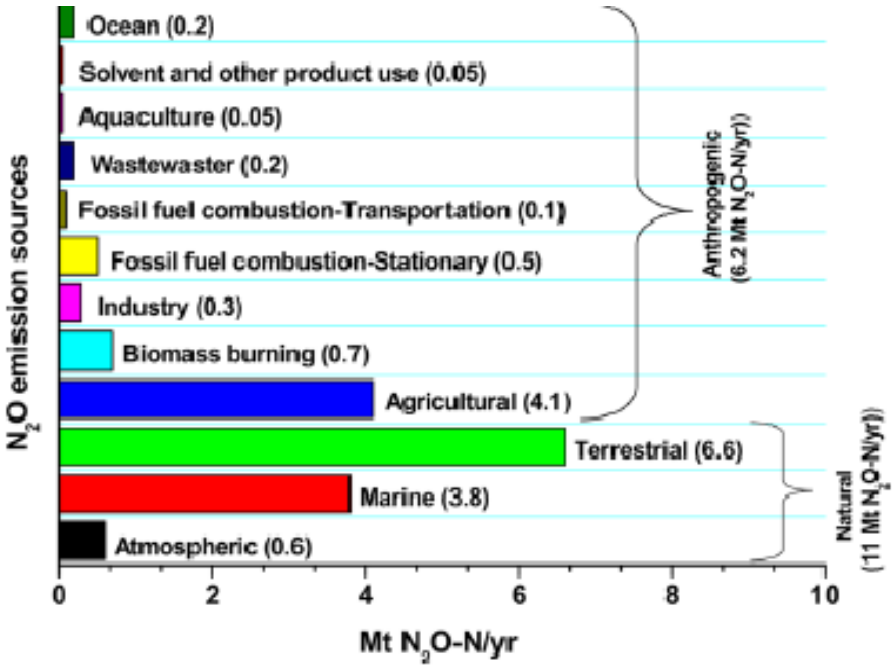


***Figura 1.1**: Emissioni antropogeniche e naturali di N_2O in Mt N_2O-N/yr*

1.2 Zeoliti

Le zeoliti sono degli alluminosilicati idratati aventi con struttura cristallina in cui il reticolo cristallino è costituito da SiO_4 e AlO_4 legati tramite gli atomi di ossigeno.

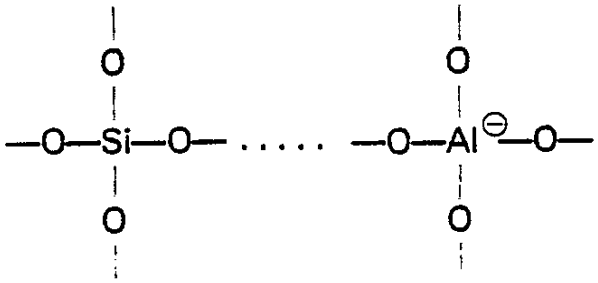
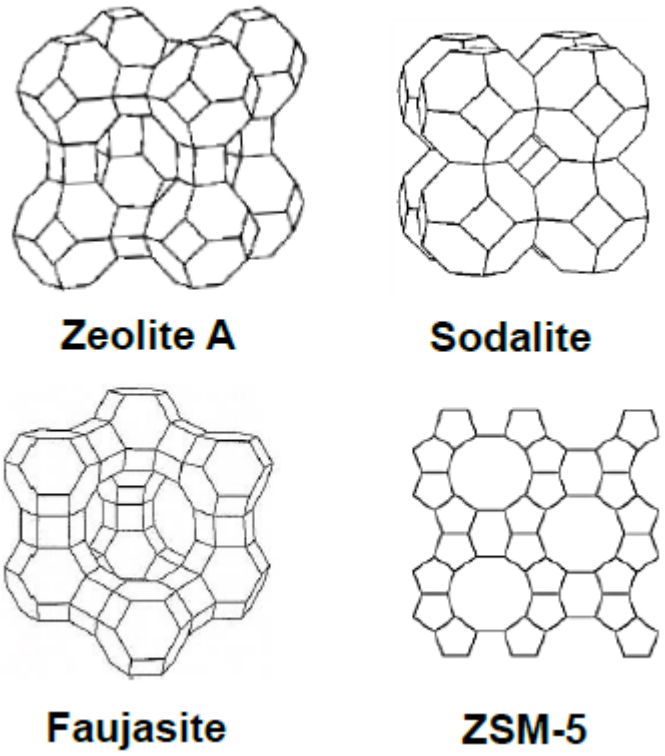


***Figura 1.2:** struttura base della zeolite*

A seconda della loro struttura le zeoliti possono avere canali regolari e pori collegati tra loro le cui dimensioni sono minori di 2 nm. All' intero di questi pori sono presenti o cationi metallici o molecole d' acqua che bilanciano la carica negativa del reticolo cristallino.
Le cavità presenti all'interno di essa hanno un'ampiezza che dipende dalla struttura della zeolite e permettono il passaggio di molecole il cui diametro è minore o uguale della grandezza dei pori e delle cavità. La struttura conferisce alle zeoliti la capacità di fungere da setacci molecolari.

Le zeoliti grazie alla loro particolare struttura hanno un ruolo di spicco nella catalisi eterogenea, per esempio quando bisogna distinguono le molecole in base alla loro forma e sono, inoltre, utilizzate anche come adsorbenti selettivi.
Esse hanno il grosso svantaggio di essere stabili solo a basse temperature ciò ne limita le possibili applicazioni.[6]

Ci sono più di 200 tipi di zeoliti tra quelle naturali e artificiali. La geometria della zeolite dipende anche dalla quantità di Al^{3+} rispetto a Si^{4+} e se essi sono isovalenti o aliovalenti.



La sodalite e la zeolite A sono esempi di zeoliti con pori di piccole dimensioni (0.3-0.45 nm) mentre i pori hanno dimensioni medie in ZSM-type (0.45-0.6 nm); le zeoliti X ed Y hanno invece pori di grandi dimensioni (0.6-0.8 nm).

Figura 1.3: *Esempi di alcune zeoliti*

In questo studio si è utilizzata H-ZSM-5 ad alto contenuto di Silicio (Si/Al = 50).

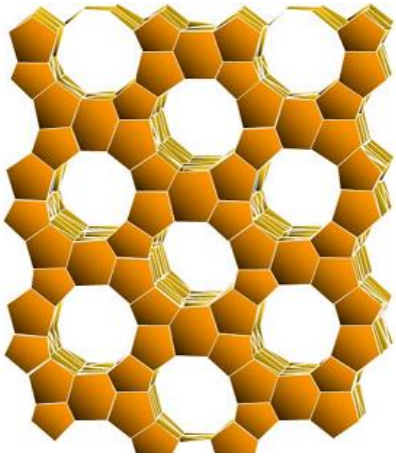


Figura 1.4: *Struttura della ZSM-5*

Le molecole possono essere presenti sia all'interno delle cavità della zeolite che al di fuori della struttura. I cationi si possono collocare in diverse posizioni ciò dipende da diversi fattori:

- Struttura zeolite
- Dimensioni cationi
- Stato di idratazione
- Natura dell'adsorbimento delle molecole

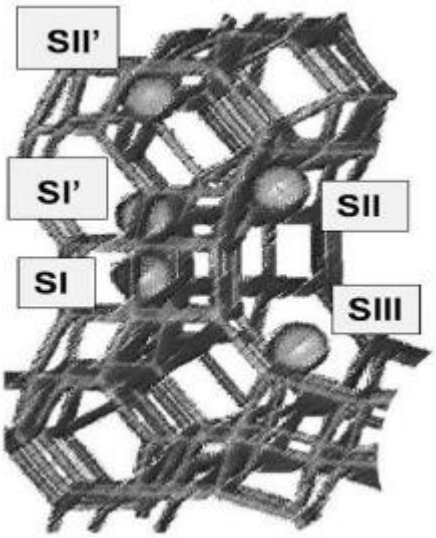


Figura 1.6: *Cationi localizzati al di fuori del reticolo nelle cavità della zeolite*

Le zeoliti in quanto catalizzatori acidi sono utilizzate in reazioni acido catalizzate come il cracking o l'isomerizzazione ma l'acidità varia con la sostituzione isomorfa di Si^{4+} con Al^{3+}.[6]

Il forte campo elettrico indotto dalla carica negativa che si crea con la sostituzione dell'Alluminio trivalente con il Silicio tetravalente e l'adsorbimento controllato attraverso i pori rendono le zeoliti un materiale unico per le sue peculiarità.

1.3 Zeoliti scambiate con rame

L' interesse per l'abbattimento dell'N_2O data la grande produzione è cresciuto molto. Vi sono due modi per ridurre la sua quantità nell'atmosfera:

I. Limitare la formazione di N_2O
II. Ridurre le emissioni tramite dei trattamenti detti end-of-pipe perché si svolgono a valle del processo

Per capire quale sia la miglior soluzione bisogna analizzare la fonte che produce N_2O. Se per esempio si tratta del settore agricolo o di combustione non controllata di biomassa un trattamento end-of-pipe non è di alcuna utilità piuttosto è più facile l'approccio I riducendo la quantità di rifiuti, di cibo non utilizzato ed aumentando la NUE (Nitrogen Use Effiency) sia per gli animali che nella coltivazione. Nel caso di combustione di combustibili fossili o emissioni di aziende chimiche (produzione di acido adipico, acido nitrico e caprolattame[7]) è molto più comodo utilizzare il secondo approccio.[5] I trattamenti end-of-pipe utilizzati possono essere di diverso tipo:

- Utilizzare l'N_2O per l'ossidazione selettiva del metano a metanolo e del benzene a fenolo[8]
- Decomposizione termica [5]
- Riduzione catalitica non selettiva di N_2O (NSCR)
- Riduzione catalitica selettiva di N_2O (SCR)
- Decomposizione catalitica diretta di N_2O (deN_20) negli elementi che lo compongono[5]

Nella conversione dell'N_2O hanno mostrato una attività promettente le ZSM-5 scambiate con metalli di transizione sia con decomposizione diretta che con l'SCR; si è scoperto anche una buona attività dell' SCR sul NO[8] anche se tra i trattamenti più promettenti per l'abbattimento dell' N_2O è la DeN_2O per la semplicità, l'economicità e l'alta efficienza.[5] Si è provato ad utilizzare anche differenti tipi di ossidi per catalizzare questa reazione. In ordine di attività essi sono

$Rh_2O_3 > IrO_2 > CaO > CuO > SrO > HfO_2_\ Fe_2O_3 > NiO > ThO_2 > SnO_2 > CeO2_\ MgO > Cr_2O_3 > ZnO > Ga_2O_3 > BeO > Al_2O_3 » TiO_2$

Essi presentano però il grosso svantaggio che hanno poca superfice utile per la reazione quindi servono quantità di catalizzatori molto maggiori rispetto ad esempio una zeolite scambiata con un metallo. Anche in questo caso l'attività dipende dal metallo utilizzato. In ordine di attività decrescente si ha

Rh, Ru > Pd > Cu > Fe > Pt > Ni > Mn

In questo studio in particolare il metallo di transizione scambiato con le zeoliti è il Rame e si effettua una decomposizione catalitica diretta dell'N_2O. La zeolite utilizzata è ZSM-5 perché ha un'elevata superfice specifica, diametro dei pori grande e pori stretti[3]; il metallo preso in considerazione è il Cu in quanto ha una buona attività e conferisce al catalizzatore una buona stabilità termica.

L' interesse verso la zeolite scambiata con Rame è collegata al possibile utilizzo nelle reazioni DeNOx sia per la SCR di NO con idrocarburi che la decomposizione di NO ed la classica SCR con ammoniaca o urea in quanto permette queste reazioni a basse temperature con ottima attività[9] e la decomposizione diretta di N_2O risulta anche favorita termodinamicamente.[4]

Una peculiarità di questo catalizzatore durante la decomposizione di N_2O è il comportamento oscillatorio.

Questo specifico “andamento” è comune ad altri catalizzatori usati nella catalisi eterogenea in particolare nelle reazioni di ossidazione bimolecolare su metalli od ossidi di metalli.[10]
Il fenomeno è stato riscontrato anche in metalli policristallini come il Platino, il Palladio, il Rodio e l’Iridio ed in zeoliti scambiate con metalli di transizione. Si sono osservate reazioni con comportamento oscillatorio anche nell’ossidazione di VOC o la combustione di metano, propano, *n*-eptano, toluene e *o*-xilene su Rh/H-ZSM-5, nichel metallico, Pt/Al_2O_3; [11]
Esse sono state osservate anche nella decomposizione di N_2O con CuO/MgO ma in questo caso sono causate solo da instabilità termiche[10].
Si può parlare di fenomeno oscillatorio quando ci si trova in condizioni isoterme e si vede una variazione continua della concentrazione in uscita di N_2O infatti la causa di questo fenomeno è puramente cinetica.[12]
Lo studio del comportamento oscillatorio ha notevole rilevanza in quanto la zeolite scambiata con rame è uno dei pochi catalizzatore che converte oltre all’ N_2O anche l’NO direttamente a N_2 e O_2. Nei processi reali essa non è utilizzabile perché presenta due grandi limiti:

- Si disattiva in presenza di acqua
- I composti solforosi avvelenano il catalizzatore

La disattivazione dovuta a questi due fenomeni in condizioni reali non è la perdita della struttura cristallina della zeolite ma la sinterizzazione degli ioni rame, i veri promotori della reazione, che passano alla forma di ossidi di Rame: CuO e Cu_2O.[13]

Anche se non applicabile su larga scala la Cu/ZSM-5 rappresenta il modello catalitico che si vuole riprodurre con altri supporti e promotori: lo studio del comportamento oscillatorio che mostra durante la decomposizione di N_2O serve per spiegare le particolari caratteristica di questo catalizzatore che converte sia N_2O che NO:[12]

$$2\ N_2O \rightarrow 2\ N_2 + O_2 \qquad (1.1)$$

$$2\ NO \rightarrow N_2 + O_2 \qquad (1.2)$$

2. Sintesi catalizzatori

2.1 Impregnazione di H-ZSM-5 con acetato di rame (2.7% wt Cu)

Per realizzare il supporto catalitico ovvero zeolite scambiata con Rame si utilizzano come precursori Zeolite H-ZSM-5 con rapporto Silice su Alluminio pari a 50 ed Acetato di rame.

Si crea una soluzione 20 mM in un becher miscelando 1 g di H-ZSM-5 e 0.094164 g di Acetato di rame con 60 mL di acqua distillata. La soluzione viene portata a 70 °C con un fornello che permette anche l'agitazione magnetica.

Figura 2.1: *Fornello*

La soluzione viene mantenuta a 70 °C e in agitazione fino alla completa evaporazione dell'acqua.

Il composto ottenuto dopo l'evaporazione viene recuperato e calcinato per eliminare ciò che resta dei precursori e ridurre i siti attivi del catalizzatore (Rame).

2.2 Scambio ionico tra H-ZSM-5 e acetato di rame (1.1% wt Cu)

I precursori utilizzati sono H-ZSM-5 e Acetato di rame. Si ottiene una soluzione 20 mM miscelando 1 g di zeolite e 0.189 g di Acetato di rame con 50 mL di acqua distillata. La soluzione così ottenuta viene mantenuta in agitazione con un agitatore magnetico e a 50 °C per due ore.[14] La polvere viene separata dal resto della soluzione tramite centrifugazione e si effettuano due lavaggi con acqua distillata per eliminare tutto il rame non scambiato. Prima di effettuare la calcinazione il campione deve essere ulteriormente trattato: si essicca in forno a 60 °C per 12 ore. Una volta terminata l'essicazione il campione viene calcinato sempre con una procedura in tre fasi.

2.3 Impregnazione di H-ZSM-5 con acetato di rame (5.1% wt Cu)

La Cu/ZSM5, anche se con un quantitativo di Rame più elevato, si ricava da una soluzione 20 mM ottenuta miscelando in un becher 1 g di H-ZSM5 e 0.189 g di acetato di rame con 60 mL di acqua distillata.

La soluzione viene portata a 70 °C con un fornello che permette anche l'agitazione. Si mantiene a 70 °C in agitazione tramite un ancora magnetica fino alla completa evaporazione dell'acqua.

Ciò che è rimasto dopo l'evaporazione viene raccolto e calcinato.

2.4 Scambio ionico tra H-ZSM-5 con acetato di rame (2.4% wt Cu)

I precursori utilizzati sono H-ZSM-5 e acetato di rame. Si ottiene una soluzione 20 mM miscelando 1 g di zeolite e 1 g di Acetato di rame con 50 mL di acqua distillata. La soluzione così ottenuta viene mantenuta in agitazione con un agitatore magnetico e a 50 °C per due ore.

Le polveri sono separate dal resto della soluzione tramite centrifugazione; lavate con acqua distillata per due volte ed infine essiccate in forno per 12 ore.

Figura 2.2: *Forno utilizzato per l'essicamento*

L' ultimo step è la calcinazione in tre fasi.

2.5 Sublimazione di CuCl (I) in H-ZMS-5 (1.6% wt Cu)

In questo tipo di sintesi si cerca di evitare la fase acquosa in modo che gli ioni che sostituiscono gli H^+ della zeolite H-ZSM-5 sono esclusivamente gli ioni Cu^+ presenti nel secondo precursore CuCl (I)[15].

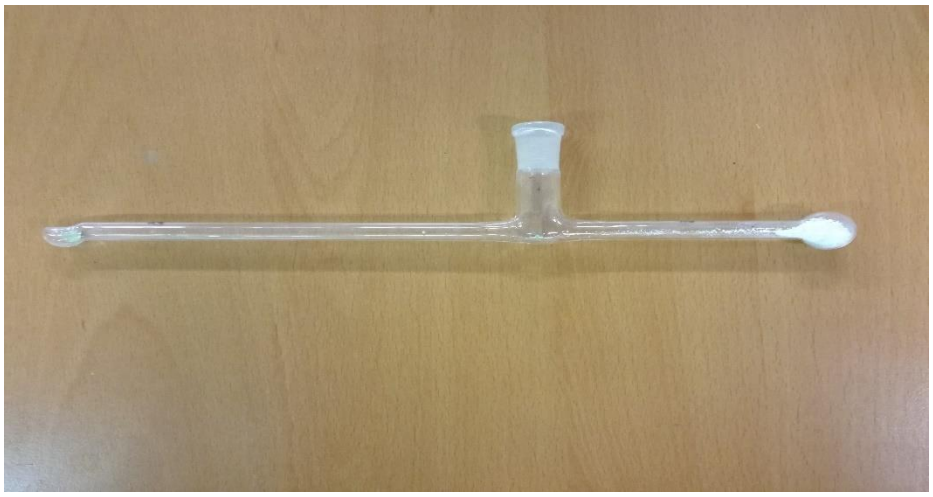


Figura 2.3: *Reattore caricato con H-ZSM5 e CuCl (I)*

Si inserisce all'interno del reattore 0,5 g di H-ZSM-5 e 0,033 g di CuCl in modo che i due precursori non entrino in contatto come si vede in figura 2.3. Il reattore viene lasciato in forno per 12 ore per facilitare il degassaggio della zeolite.
Dopo questa fase preliminare il reattore contente i precursori viene montato sulla linea da vuoto dove si crea il vuoto all'interno di esso ovvero una pressione minore o uguale di $3.3*10^{-3}$ mbar.
La sintesi può essere schematizzata nel seguente modo:

I. Degassaggio zeolite a 400 °C per tre ore
II. Degassaggio a 100 °C per due ore
III. Si porta alla temperatura di sublimazione del CuCl di 300 °C
IV. Si uniscono i precursori
V. Si lascia il sistema alla temperatura di sublimazione per 15-20 minuti per far si che il CuCl sublimi all'interno della zeolite[16]
VI. Calcinazione

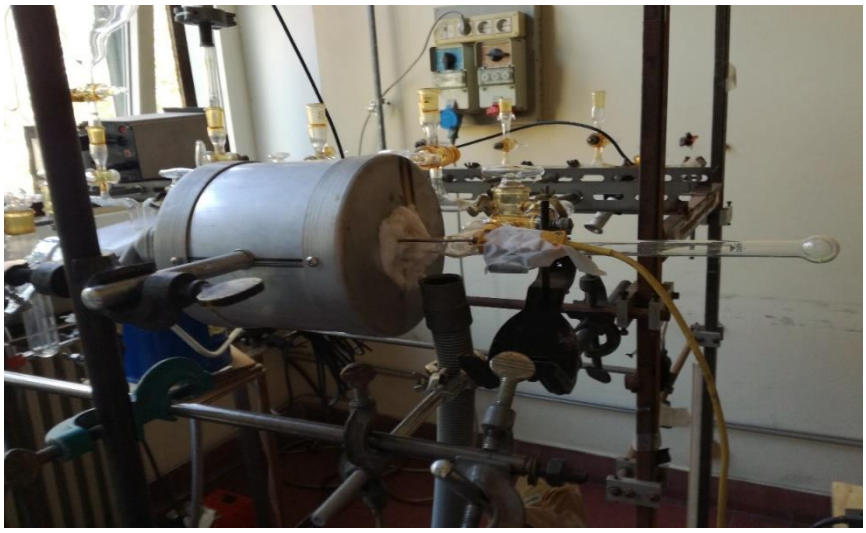


Figura 2.4: *Reattore montato sulla linea da vuoto durante il degassaggio della zeolite*

2.6 Sublimazione di CuCl (II) in H-ZMS-5 (2.3% wt Cu)

La sintesi per sublimazione è un modo per far avvenire lo scambio di Cu^{2+} presente in $CuCl_2$ nella H-ZSM-5 senza passare per la soluzione acquosa.

Si carica il reattore con 0.044 g di $CuCl_2$ e 0.5 g di H-ZSM5 evitando che i due precursori entrino in contatto. Prima di cominciare la sintesi si mette il reattore in forno per 12 ore a 100 °C per facilitare il passaggio successivo di degassaggio della zeolite.

Dopodiché il reattore viene collegato alla linea da vuoto dove con una pompa si crea il vuoto.

Figura 2.5: *Pompa da vuoto*

Raggiunta una pressione minore di 3.3 * 10^{-3} mbar si prosegue con i seguenti passaggi:

I. Degassaggio zeolite a 400 °C per tre ore
II. Degassaggio a 100 °C per due ore
III. Si porta alla temperatura di sublimazione del CuCl di 300 °C
IV. Si uniscono i precursori
V. Si lascia il sistema alla temperatura di sublimazione per 15-20 minuti per far si che il $CuCl_2$ sublimi all'interno della zeolite[16]
VI. Calcinazione

2.7 Calcinazione

La calcinazione è la medesima per tutti i catalizzatori. È un procedimento che si può suddividere in tre fasi:

- Si flussano 333 mL/min costante di He a 550 °C per 2 h con rampa di 10 $°C/min$
- Si Raffredda flussando He fino a temperatura ambiente
- Si flussano 333 mL/min di O_2 in He all' 1 % vol a 550 °C per 2 h con rampa di 10 $°C/min$.[14]

Essa è realizzata immobilizzando le polveri all'interno di un reattore in cui è presente un setto divisorio dove si flussa in continuo.

Figura 2.6: *Reattore utilizzato per la calcinazione*

3. Caratterizzazioni

3.1 Fisisorbimento di N_2 a 77 K

Esso viene utilizzato per determinare:

- L'area specifica (SSA) misurata in m^2/g
- Volume dei pori (V_p) o porosità misurata in cm^3/g
- Dimensione dei pori (d_p) misurato in Å

Si parla di adsorbimento quando l'adsorbato supera lo strato superficiale ed entra nella struttura del solido tuttavia è difficile distinguere tra adsorbimento ed assorbimento. L'adsorbimento è un fenomeno superficiale mentre l'assorbimento coinvolge l'intero solido perciò si parla di fisisorbimento.
Le proprietà ricavate con tale analisi sono importanti in quanto l'attività catalitica, la selettività e la stabilità sono influenzate da questi parametri.
L' analisi è stata eseguita con lo strumento Micromeritics Tristar II.

Figura 3.1: *Micromeritics Tristar II*

Per effettuare l'analisi si misura una quantità di catalizzatore pari a 0,05 g. Esso è prima degasato a 200 °C per 2 ore, per eliminare dalla superfice qualsiasi contaminante, poi le polveri subiscono un ciclo di adsorbimento-desorbimento di N_2.
Il metodo BET (Brunauer–Emmett– Teller) discende della teoria di Langmuir.
Con le seguenti ipotesi semplificative:

- La superficie adsorbente è uniforme
- Tutti i siti di adsorbimento sono equivalenti
- Le molecole di N_2 adsorbite non interagiscono tra loro

- L’ adsorbimento avviene mediante lo stesso meccanismo
- Al termine dell’adsorbimento si forma un monostrato
- Le molecole di N_2 non si depositano l’una sull’altra ma solo sulla superficie libera del campione

A seconda del tipo di materiale si ottiene una isoterma con differente forma:

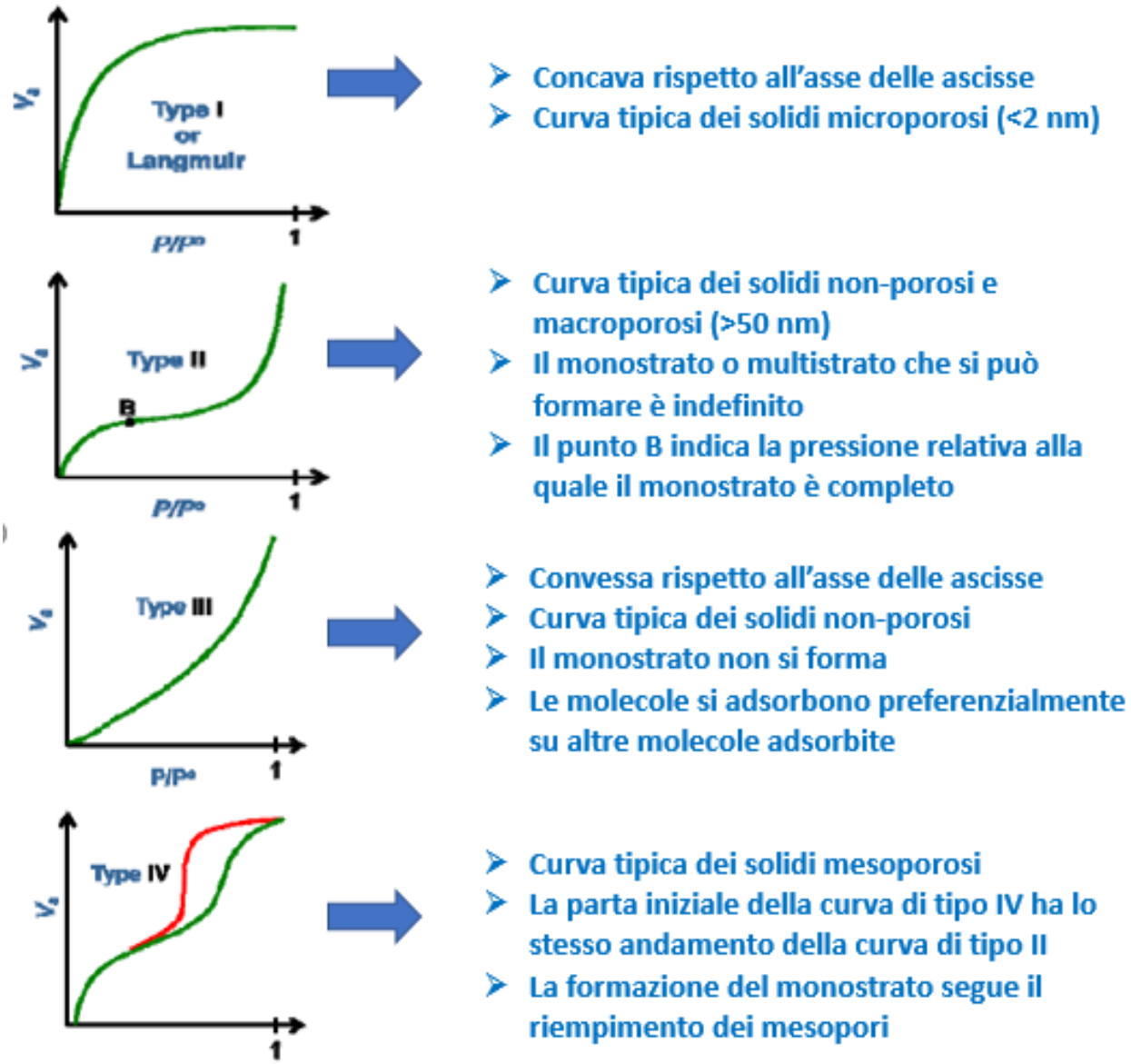


Figura 3.2: *Forme delle isoterme di fisisorbimento*

Il volume di gas assorbito è

$$V = V_m \frac{C(P/P^0)}{[1-P/P^0][1+(C-1)(P/P^0)]} \quad (3.1)$$

Dove V_m è il volume di gas assorbito in un monostrato, p è la pressione, P^0 è la tensione di vapore e C è la costante BET che dipende dal calore di adsorbimento. Usando l'equazione 3.1 e sapendo il tipo di isoterma si può stimare il numero di molecole del monostrato sulla polvere. Si ottiene, quindi, la capacità del monostrato del solido di adsorbimento: questa è la quantità di adsorbato necessaria a coprire riferita a 1 g di solido.
L' SSA si calcola dividendo tale quantità per l'area media che ogni molecola di N_2 occupa.

$$SSA = n_m A_m N \quad (3.2)$$

n_m è la capacità del monostrato $(mole/g)$; A_mè l'area occupata da una molecola $(m^2/molecole)$ ed N è il numero di Avogadro $(molecole/mole)$.

Il volume dei pori (Vp) e la dimensione dei pori (d_p) viene stimato valutando il gas adsorbito mentre osservando l'isteresi dell'isoterma di adsorbimento si determina la forma dei pori.

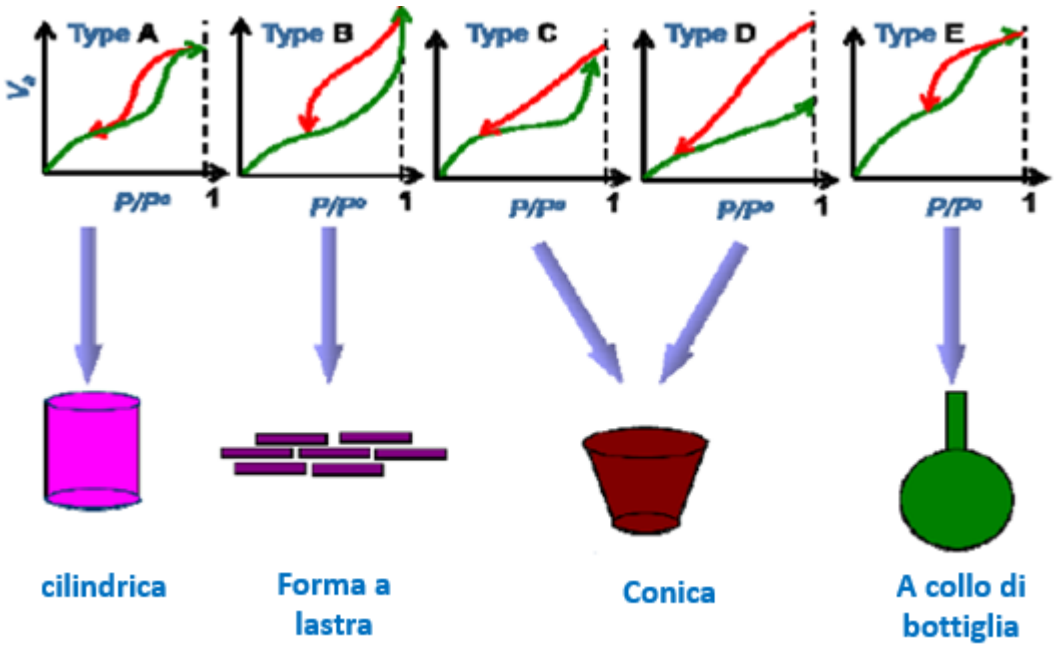


Figura 3.3: *L' isteresi fornisce informazioni sulla forma dei pori*

In base alla forma dei pori la particella incontrerà più o meno difficoltà ad uscire da esso quindi si possono ottenere informazioni sulla forma dei pori.

Il gas tende a condensare all' interno dei pori al di sotto di determinati valori di pressione a causa delle loro dimensioni microscopiche.

L'equazione alla base della determinazione della dimensione dei pori è l'equazione di Kelvin che descrive il cambiamento della pressione di vapore sopra un liquido con raggio di curvatura r.[17]

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = \frac{2\gamma V}{rRT} \qquad (3.3)$$

Cu/ZSM5 impregnazione 2.8%wt Cu (II)

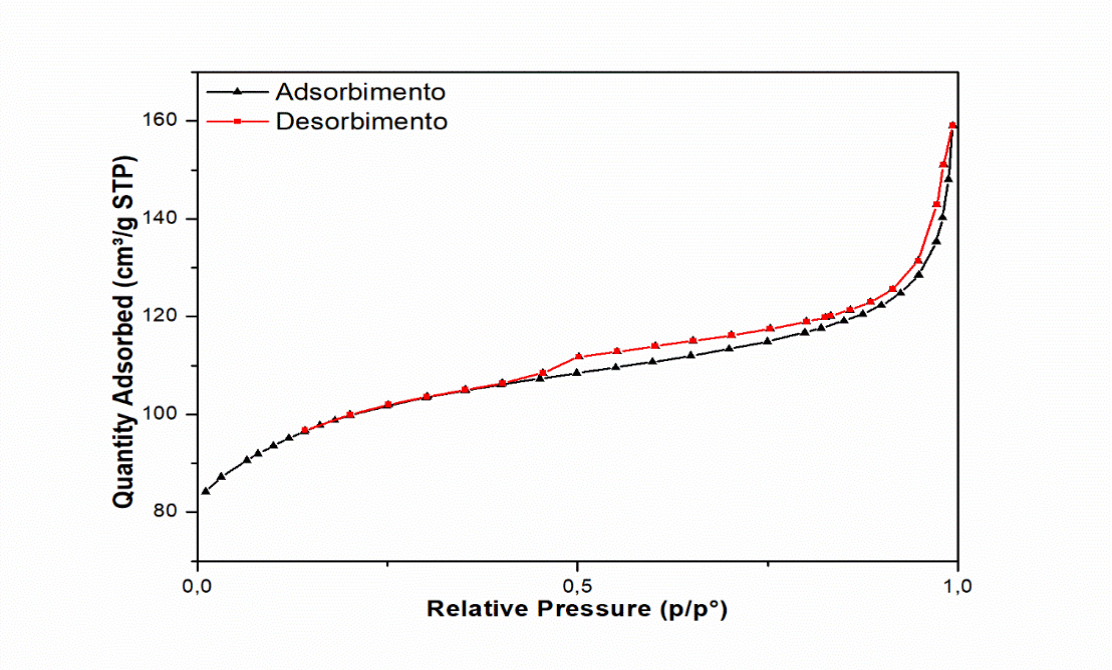


Figura 3.4: *Isoterme di adsorbimento e desorbimento dell'N_2 di Cu/ZSM5 impregnazione 2.8%wt Cu (analisi BET)*

Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu (II)

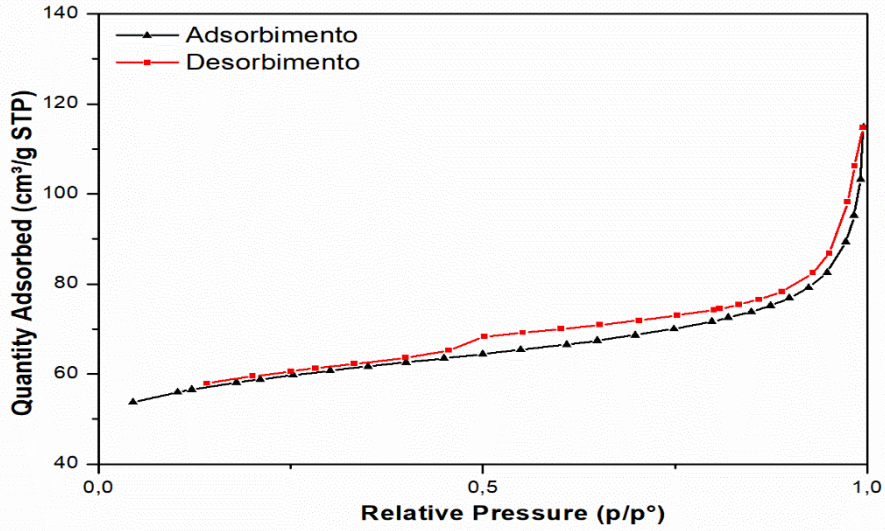


Figura 3.5: *Isoterme di adsorbimento e desorbimento dell'N_2 di Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu (analisi BET)*

Cu/ZSM5 Scambio Ionico 2.4%wt Cu (II)

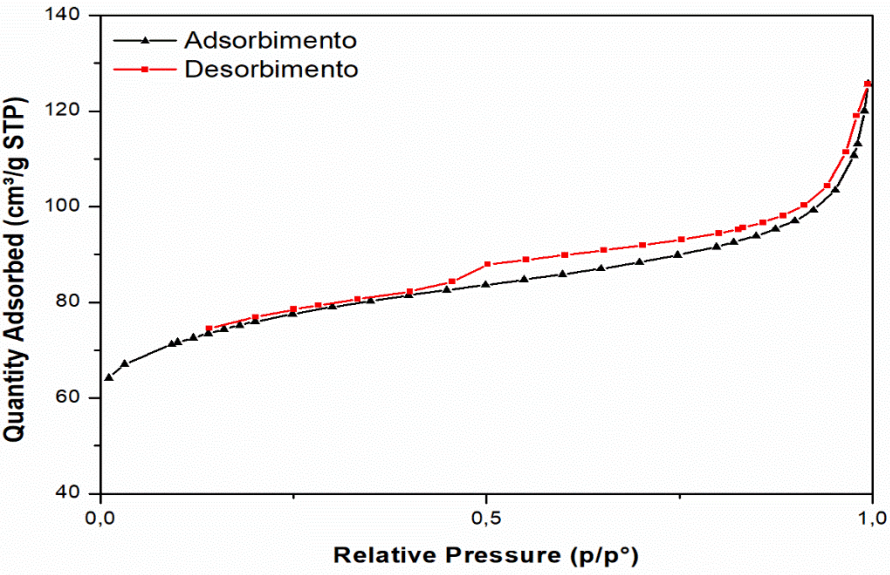


Figura 3.6: *Isoterme di adsorbimento e desorbimento dell'N_2 di Cu/ZSM5 Scambio Ionico 2.4%wt Cu (analisi BET)*

Cu/ZSM5 Scambio Ionico 1.1%wt Cu (II)

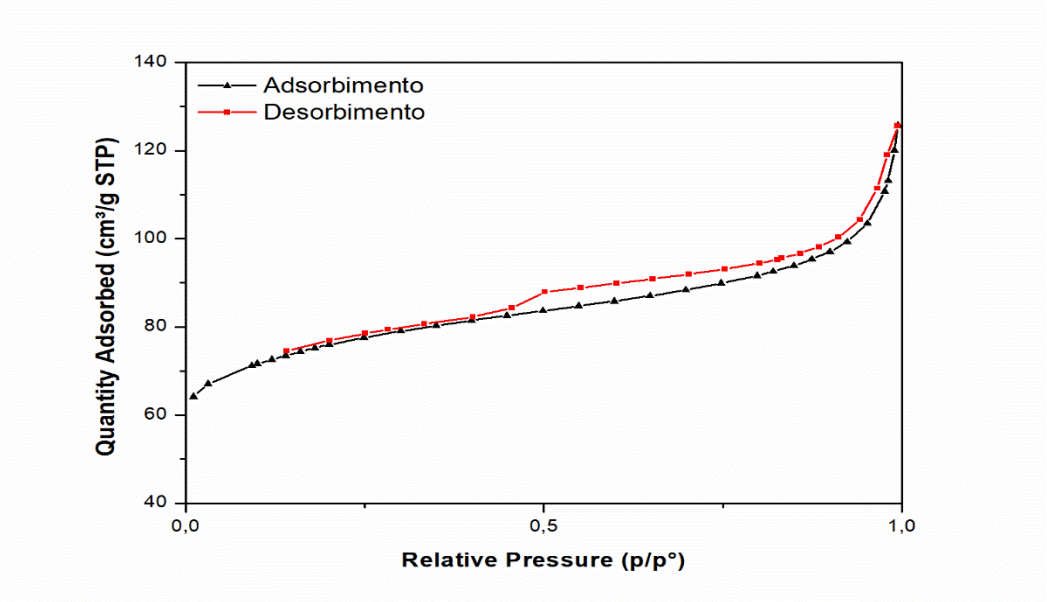


Figura 3.7: *Isoterme di adsorbimento e desorbimento dell'N_2 di Cu/ZSM5 Scambio Ionico 1.1%wt Cu (analisi BET).*

Cu/ZSM5 Sublimazione 1.6%wt Cu (I)

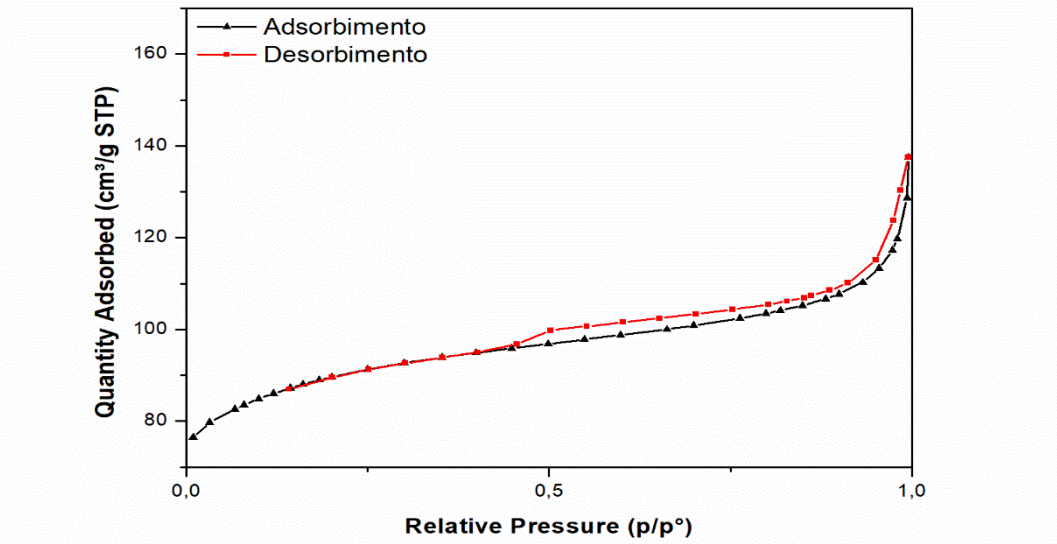


Figura 3.8: *Isoterme di adsorbimento e desorbimento dell'N_2 di Cu/ZSM5 sublimazione 1.6%wt Cu (analisi BET).*

Cu/ZSM5 Sublimazione 2.3%wt Cu (II)

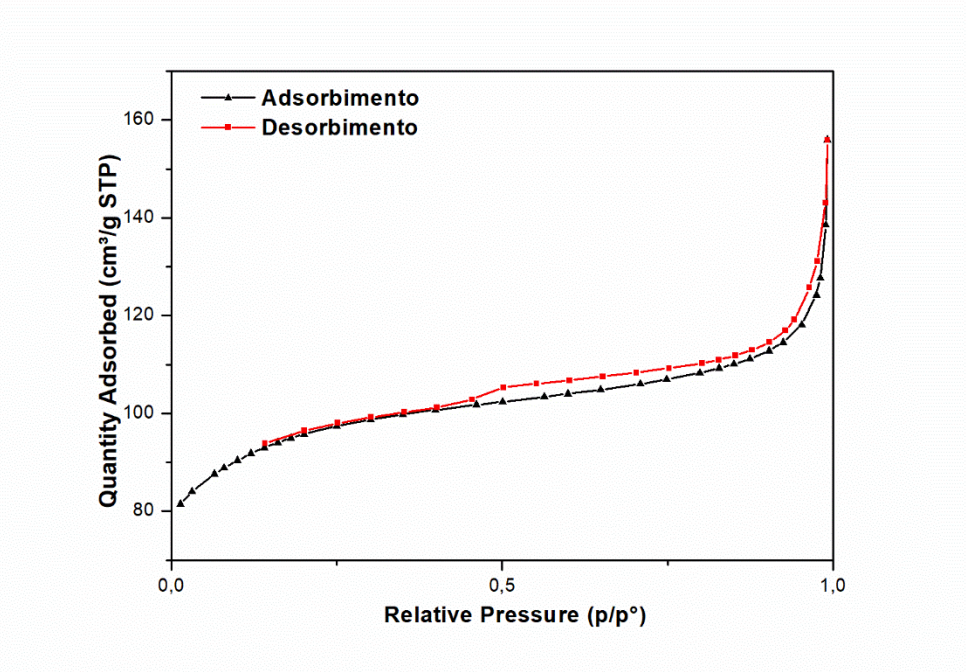


Figura 3.9: *Isoterme di adsorbimento e desorbimento dell'N_2 di Cu/ZSM5 sublimazione 2.3%wt Cu (analisi BET).*

Le isoterme del tipo IV sono tipiche per i materiali mesoporosi che presentano isteresi oltre il valore di pressione relativa (P/P^0) di 0,5.[6] Si può vedere dalla figura 3.4 che all'aumentare della percentuale del rame diminuisce la quantità di N_2 iniziale adsorbito e l'altezza delle isoterme. Questo si evince solo nel campione sintetizzato per impregnazione perché il rame occupa la superfice porosa del materiale in quanto il rame presente si deposita di più sulla superfice rispetto agli altri campioni.

Il volume dei pori e l'area specifica diminuiscono all' aumentare della quantità di rame. Ciò si verifica perché il rame copre la superfice esterna della H-ZSM-5 bloccando molti canali della zeolite.[18]
Il diametro dei pori dipende dalla modalità di sintesi: Dp diminuisce quando la percentuale di Cu cresce per lo scambio ionico perché una quantità di rame maggiore va in struttura.
In tabella 3.1 sono riassunti i risultati ottenuti.

Catalizzatore	SSA (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (Å)
Cu/ZSM5 imp 5,1%wt Cu	202	0,14	28,82
Cu/ZSM5 imp 2,7%wt Cu	347	0,21	24,52
Cu/ZSM5 SI 2,4%wt Cu	356	0,21	23,77
Cu/ZSM5 SI 1,1%wt Cu	264	0,17	26,86
Cu/ZSM5 SUBL 1,6%wt Cu	312	0,18	23,79
Cu/ZSM5 SUBL 2.3%wt Cu	333	0,19	23,50

Tabella 3.1: *Proprietà catalizzatori*

Bisogna, però, tenere conto che nel caso della caratterizzazione delle zeoliti utilizzare l'azoto non permette di avere risultati accurati in quanto la sezione di una molecola di azoto è circa 0.16 nm^2 e per le zeoliti il diametro minore è di 2 nm.[6]

3.2 Analisi XRD

L' XRD serve per identificare la composizione della fase cristallina e stimare le dimensioni delle particelle. Si utilizza come strumento il diffrattometro.
Si basa sullo scattering dei fotoni dagli atomi nel reticolo cristallino. I raggi X, la cui lunghezza d'onda va da 0.5-2 Å, sono emessi sulla superfice del campione e si osservano fenomeni di interferenza tra le radiazioni riflesse dai diversi piani cristallini secondo la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\ sin\theta \tag{3.4}$$

Dove d è lo spazio tra i piani atomici del reticolo cristallino; n = 1,2,…,d ed è l'ordine di diffrazione; θ è l'angolo che le radiazioni riflesse formano con il piano cristallino e λ è la lunghezza d'onda

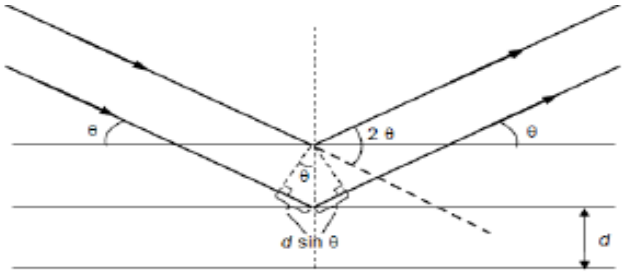


Figura 3.10: *Diffrazione dei raggi X sul campione*

Per ricavare il diametro dei cristalli si usa l'equazione di Sherrer

$$D = \frac{k\lambda}{b\,cos\theta} \tag{3.5}$$

Dove k è una costante correlata alla forma cristallina e b rappresenta l'ampiezza del picco.

Il diffrattometro emette raggi X ad una lunghezza d'onda λ, fissa, quindi una famiglia di piani paralleli produce un picco di diffrazione in corrispondenza dell'angolo specifico 2θ. Al variare dell'angolo di incidenza dei raggi emessi dalla sorgente i raggi X producono un diverso picco di diffrazione.

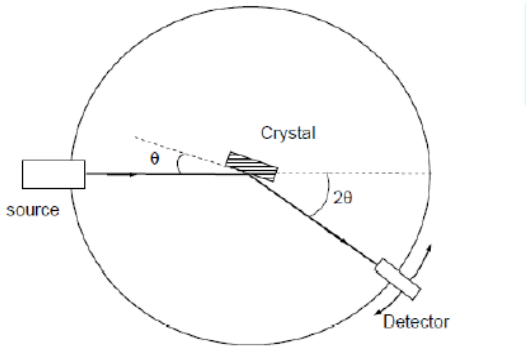


Figura 3.11: *Schema di funzionamento di un difrattometro*

Il risultato dell'analisi XRD è uno spettro detto diffrattogramma, si ottiene diagrammando l'intensità dei raggi X riflessi in funzione dell'angolo di diffrazione (2θ).
Ogni picco dipende solo dalla disposizione e dalla distanza tra i piani atomici del campione. Per determinare le fasi cristalline si studiano i picchi: ad ogni picco è assegnata una terna numerica formata dagli indici di Miller (h k l). La terna rappresenta la geometria di una determinata configurazione planare.
Le fasi cristalline di campioni non noti sono identificate tramite il confronto con modelli di XRD di ossidi e metalli noti.[6]

L’ analisi XRD è stata effettuata con valori di 2θ tra 20 e 70.

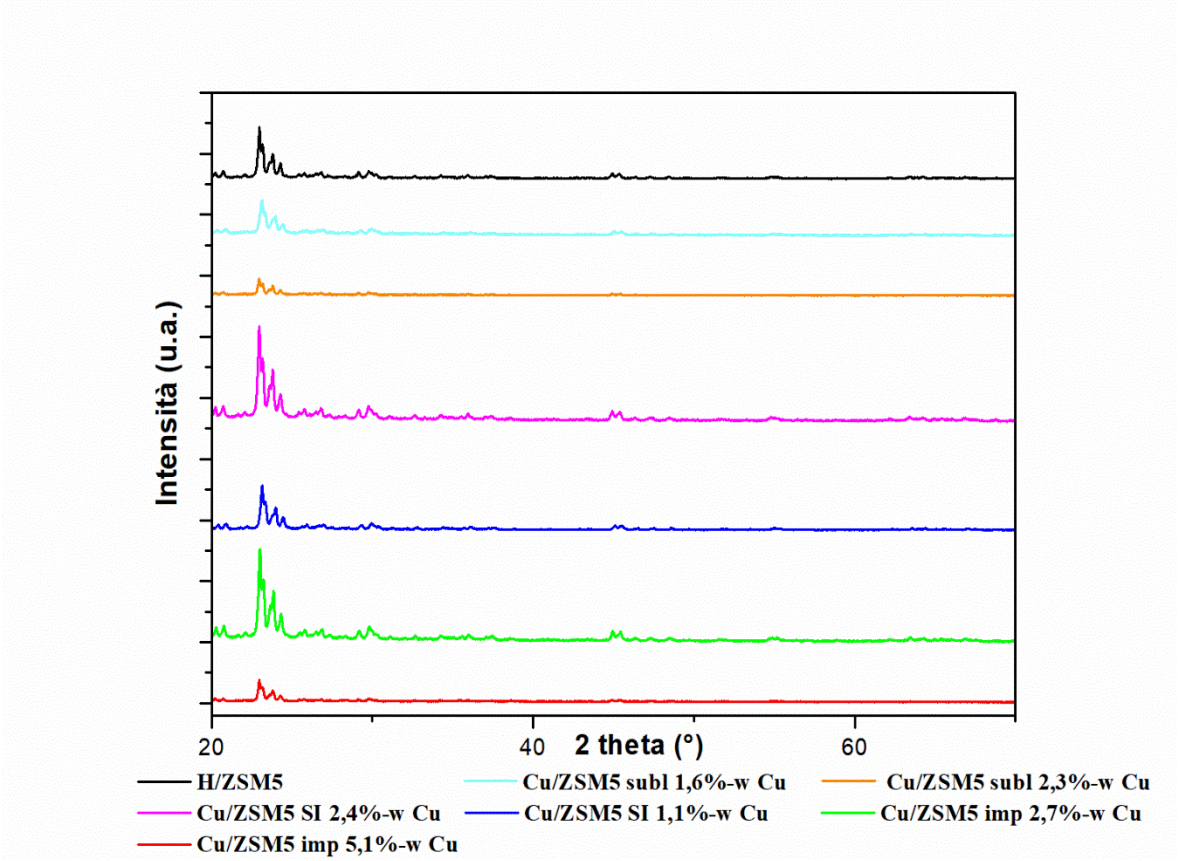


Figura 3.12: *Confronto spettri dei diversi campioni*

In questo studio sono state utilizzate zeoliti che non presentano un reticolo cristallino come i solidi ionici, quindi si può avere sia la presenza di picchi deboli che intensi o non mostrare proprio diffrazione.[17]

La Cu/ZSM5 presenta picchi molto simili a quella della zeolite pura perché la struttura della zeolite resta intatta dopo l’aggiunta del rame; in altre parole i picchi di diffrazione del CuO non vengono individuati per tutti i catalizzatori. Questo significa che il rame è ben disperso sulla superfice della zeolite o presente come aggregati cristallini troppo piccoli da essere rilevati dall’analisi XRD. In conclusione l’analisi non risulta utile per capire il diverso comportamento dei catalizzatori.[18]

3.3 Analisi XPS

Per risalire alla composizione superficiale dei catalizzatori si effettua un'analisi XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). Con questa analisi si determina la composizione chimica sulla superfice del solido intensa come uno strato di circa 5 nm e dà anche informazioni sullo stato di ossidazione degli elementi presenti[6].

La superfice del campione è irradiata con deboli raggi X, minore a 1.5 kV, dopo aver raggiunto condizioni di vuoto spinto. L' analisi si effettua in tali condizioni (10^{-12} bar) onde evitare la contaminazione del campione ed evitare che i fotoelettroni decelerino dopo aver lasciato la superfice a causa del contatto con i gas presenti. Le radiazioni emesse dalla sorgente interagiscono con gli elettroni dei gusci più interni degli atomi trasferendovi la loro energia.

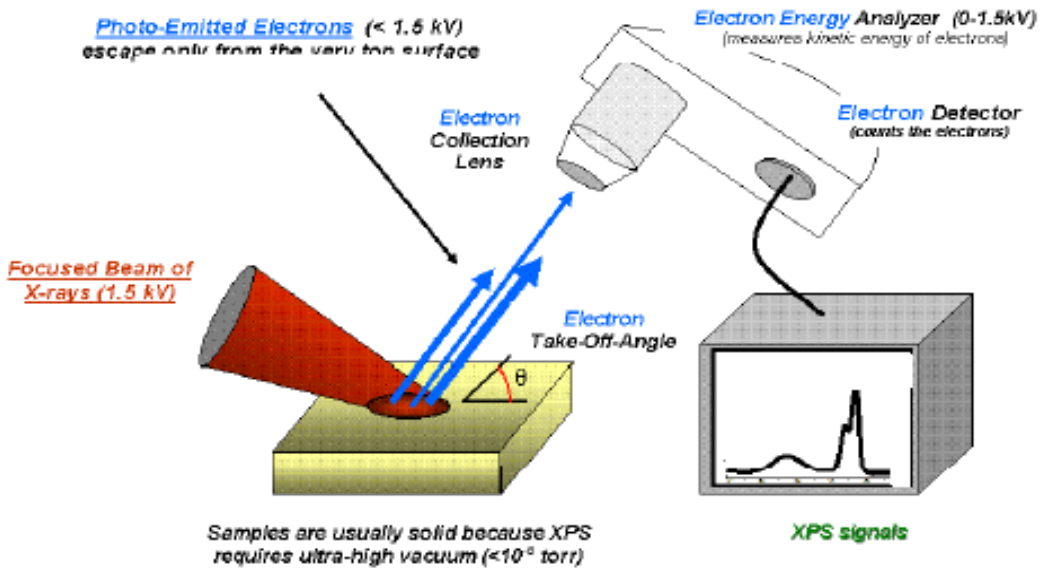


Figura 3.13: *Principio di funzionamento analisi spettroscopica XPS*

Il campione così eccitato emette elettroni da differenti livelli energetici: fotoelettroni con valori caratteristici di energia cinetica E_k.

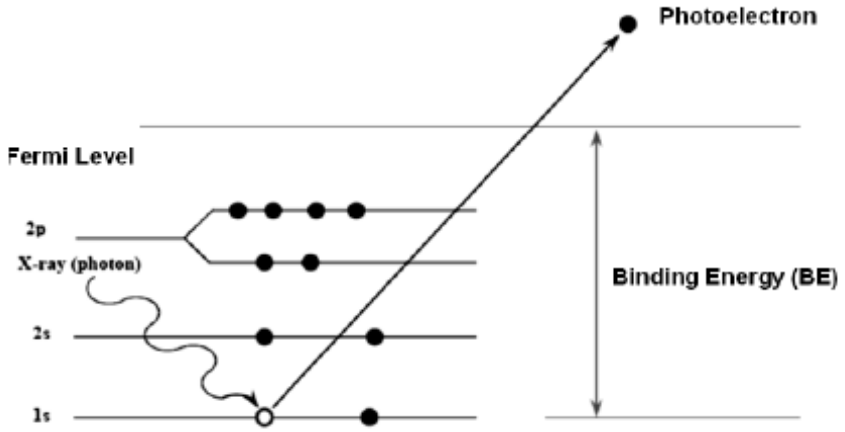


Figura 3.14: *Fotoelettroni espulsi dagli atomi che costituiscono lo strato superficiale*

Gli elettroni vengono raccolti da un rivelatore che misura la loro energia cinetica.

L'energia posseduta trasferita dai fotoni è hν, h è la costante di Planck mentre ν è la frequenza dei raggi X. Ogni fotoelettrone possiede già un'energia di legame E_B ovvero l'energia necessaria a "strappare" un elettrone da un atomo; l'energia cinetica del fotoelettrone si ricava come in formula (3.6)

$$E_k = h\,\nu - E_B - \Phi \tag{3.6}$$

Φ è parametro che dipende dal tipo di campione.

Si ottiene uno spettro di E_k al variare dell'energia posseduta dai fotoni hν. I dati ricavati tramite l'analisi XPS sono poi confrontati con una sostanza in cui è noto lo spettro.

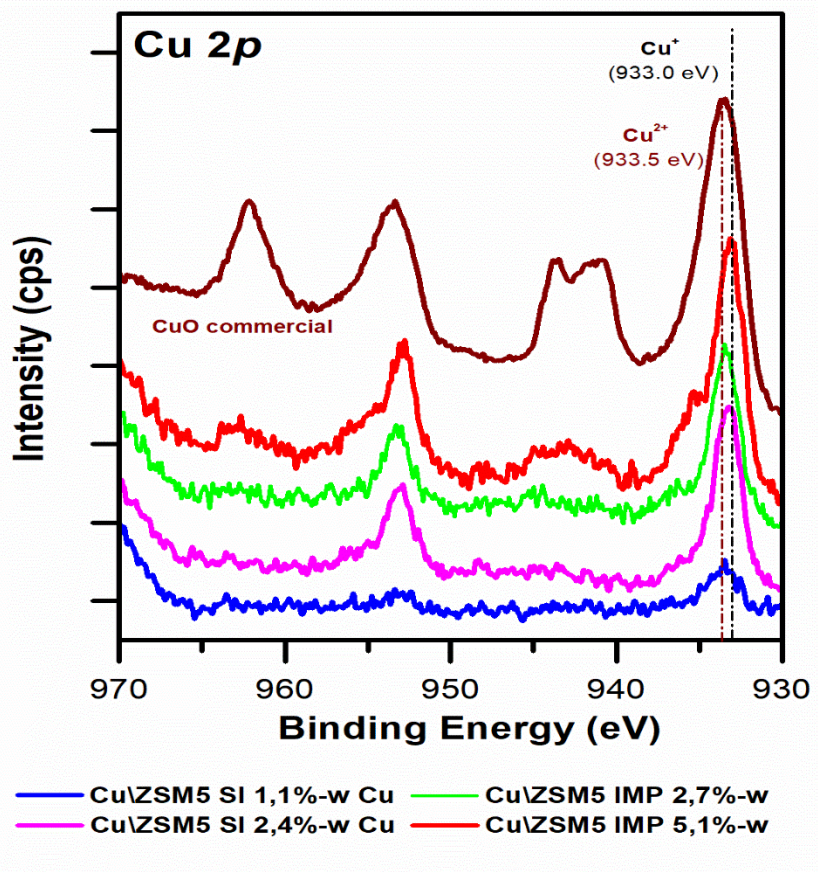


Figura 3.16: *Risultati analisi XPS*

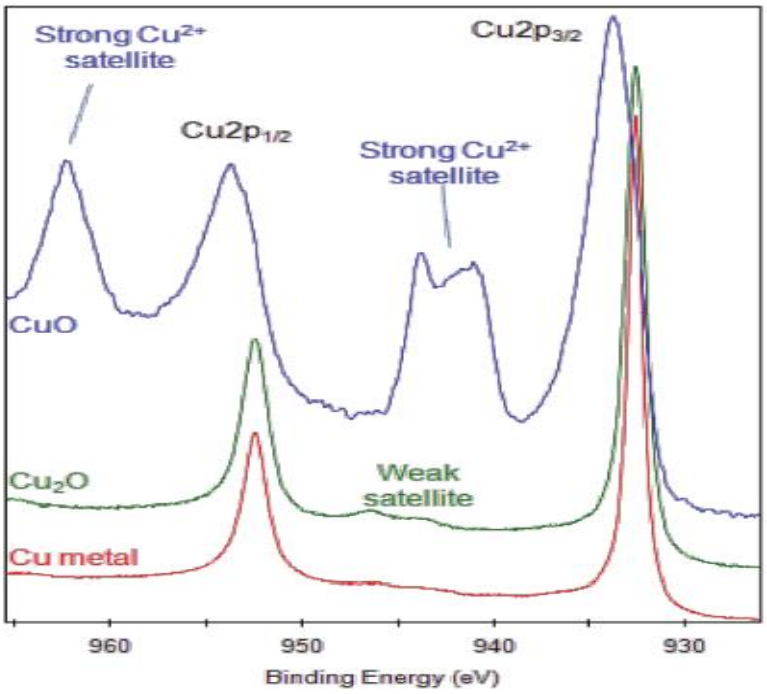


Figura 3.15: *Spettri di riferimento*

Si vede che i due picchi satellite si vedono in maniera molto blanda nei campioni ottenuti per impregnazione; si può dire che nei due catalizzatori sintetizzati per impregnazione è presente Cu^{2+} mentre in quelli ottenuti per scambio ionico i due picchi satellite sono assenti. L' analisi XPS come l'XRD non fornisce informazioni rilevanti sulla presenza dell' ossido di rame nel bulk.[19]

3.4 Analisi FESEM

È una tecnica di microscopia elettronica con cui si caratterizza la morfologia del campione e si ottengono dati sulla composizione.
Un fascio di elettroni che va da poche centinaia di eV a poche decine di keV viene generato da una colonna di emissione ad effetto di campo Gemini ed è focalizzato, tramite un sistema di lenti, su un'area della superfice del solido. Diversi segnali vengono prodotti dall' interazione tra il fascio di elettroni e il campione. Essi vengono acquisiti ed elaborati da rilevatori che formano un'immagine dell'area del campione studiata. Tramite l'interazione tra il fascio di elettroni e l'area esposta del campione si fa anche l'analisi elementare della superfice catalitica (analisi EDS)

Figura 3.17: *Microscopio Zeiss MERLIN Gemini II Column utilizzato per l'analisi FESEM*

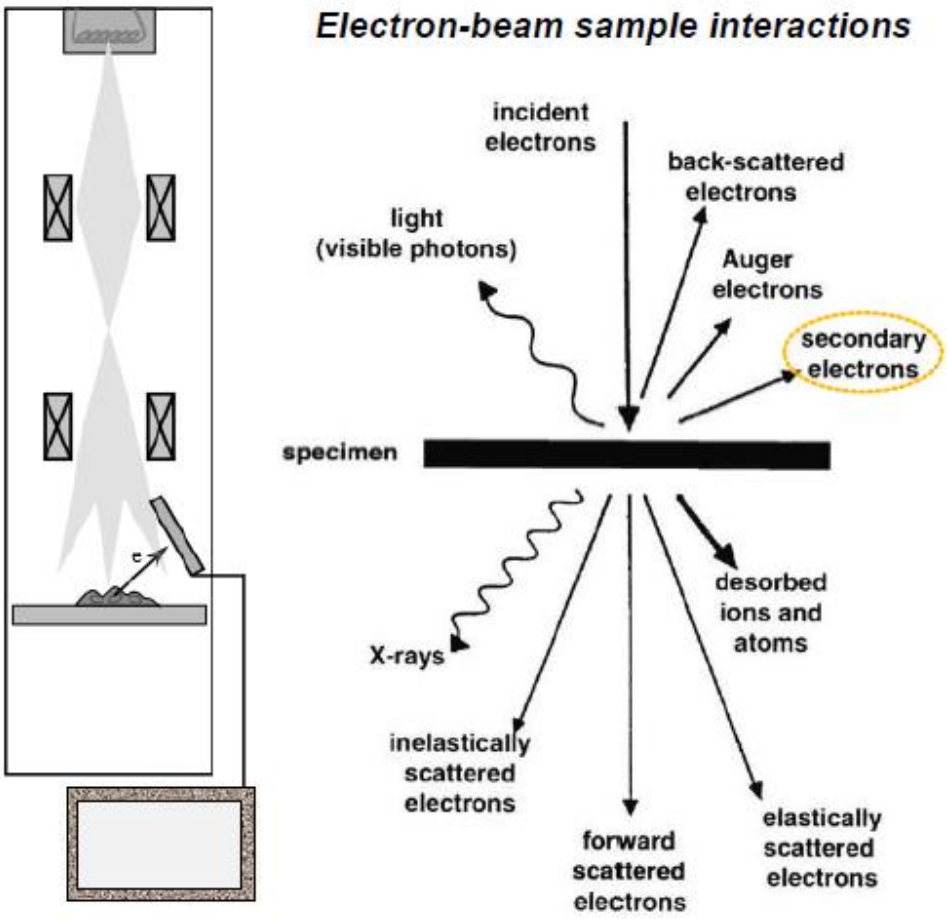


Figura 3.18: *Schema di funzionamento di un microscopio elettronico ad elevata risoluzione*

I risultati ottenuti per la Cu/ZSM5 sono i seguenti:

Cu/ZSM5 impregnazione 2.7%wt Cu (II)

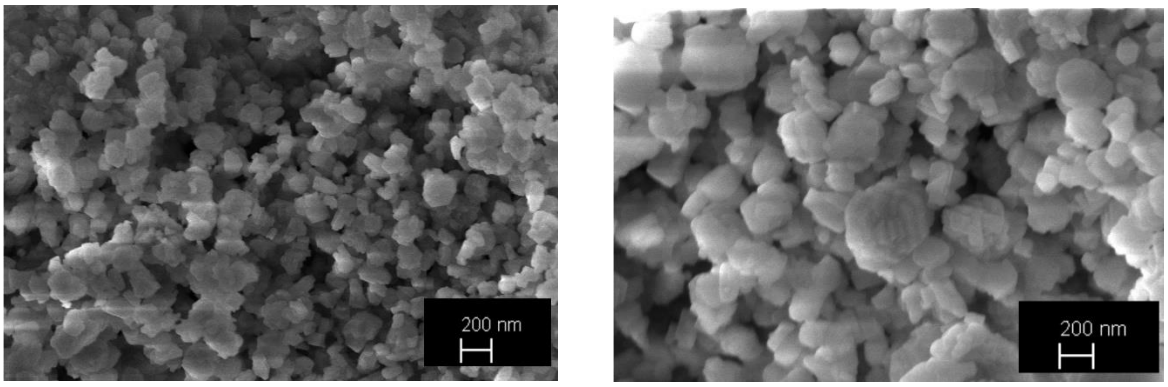
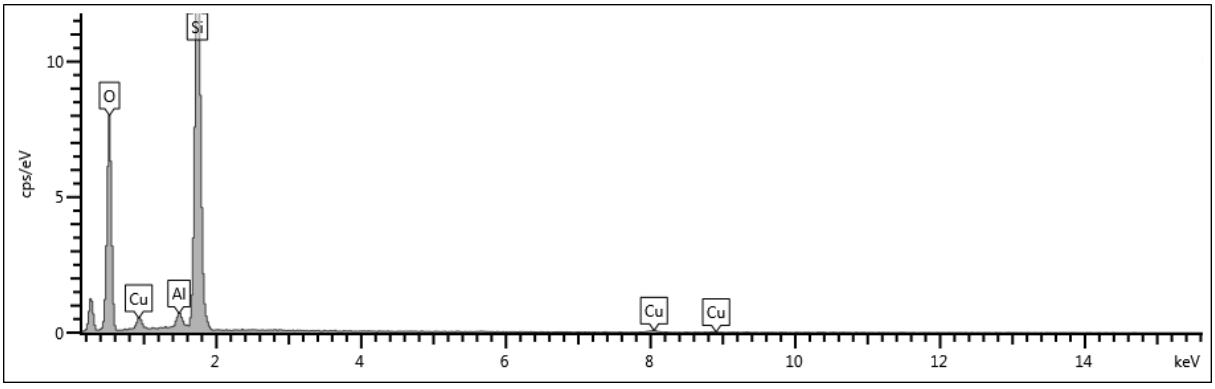
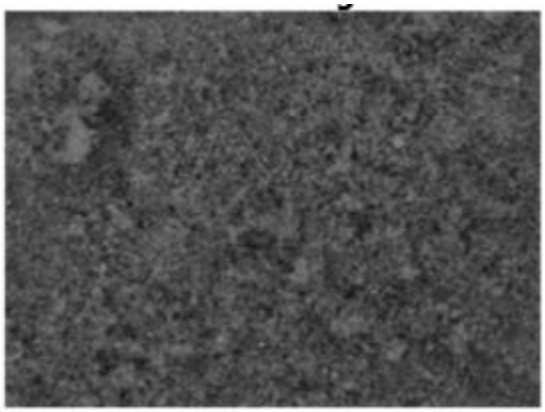


Figura 3.19: *Ingrandimento FESEM Cu/ZSM5 impregnazione 2.7%wt Cu*





Element	Wt%	Wt% Sigma
O	53.62	0.43
Al	1.47	0.11
Si	40.56	0.39
Cu	4.35	0.36
Total:	100.00	

Figura 3.20: *Risultati analisi EDS Cu/ZSM5 impregnazione 2.7%wt Cu*

Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu (II)

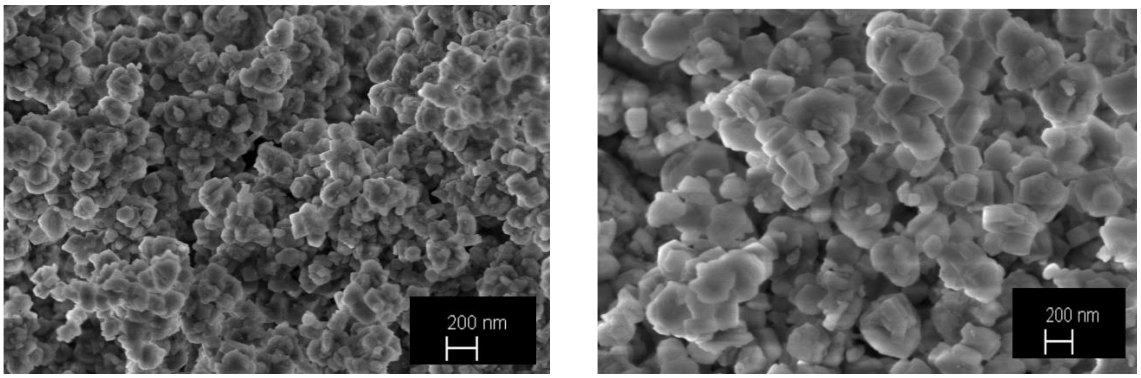
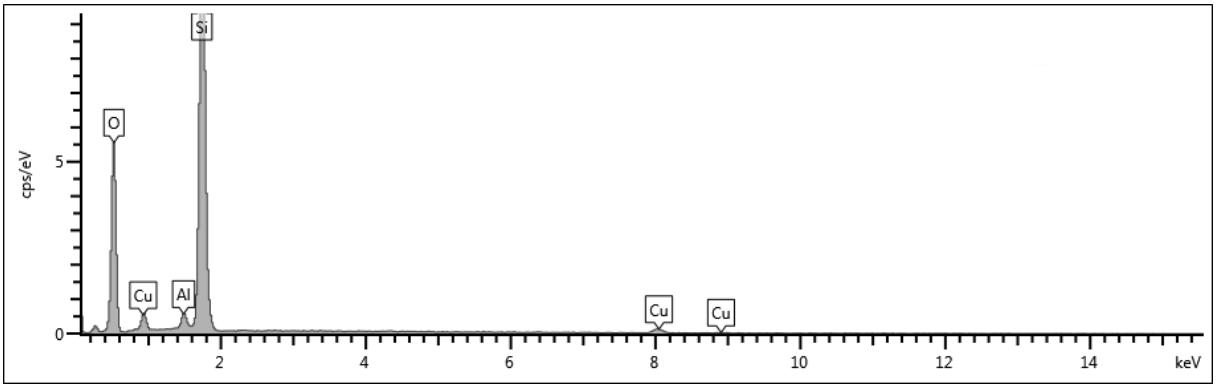
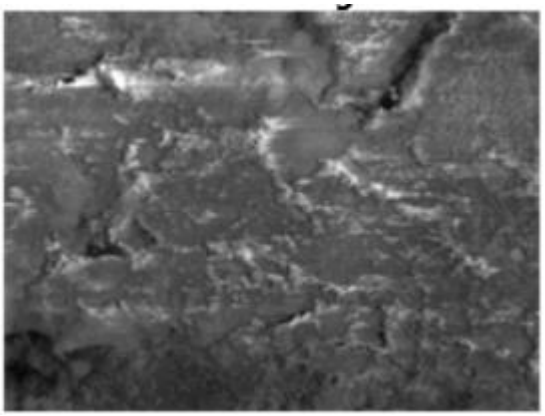


Figura 3.21: *Ingrandimento FESEM Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu*





Element	Wt%	Wt% Sigma
O	54.24	0.21
Al	1.39	0.05
Si	38.43	0.18
Cu	5.94	0.19
Total:	100.00	

Figura 3.22: *Risultati analisi EDS Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu*

Cu/ZSM5 scambio ionico 1.1%wt Cu (II)

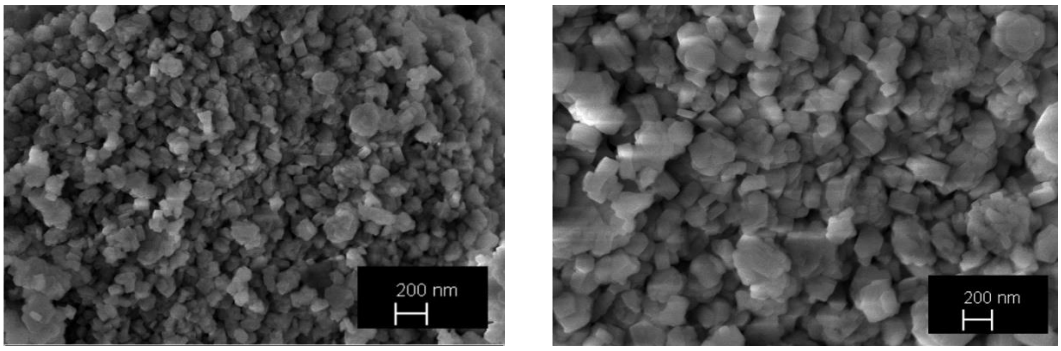
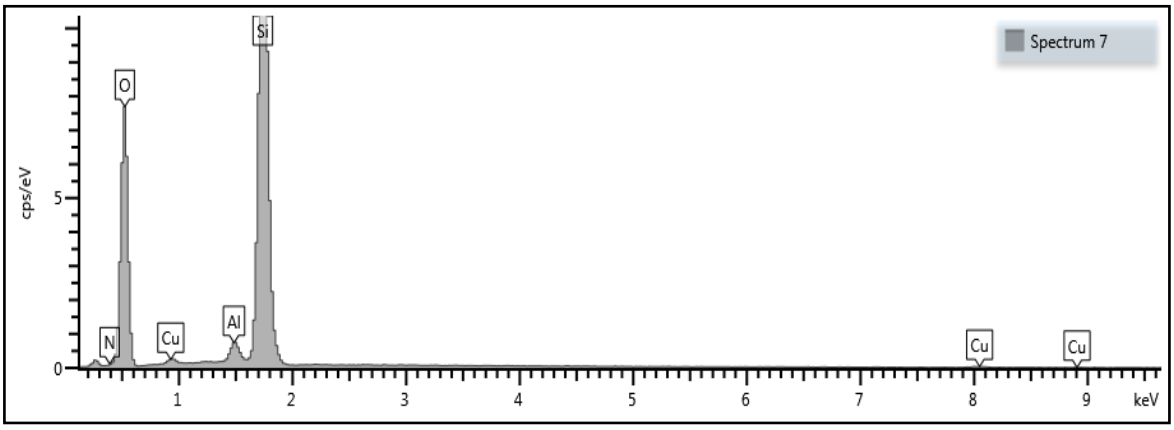
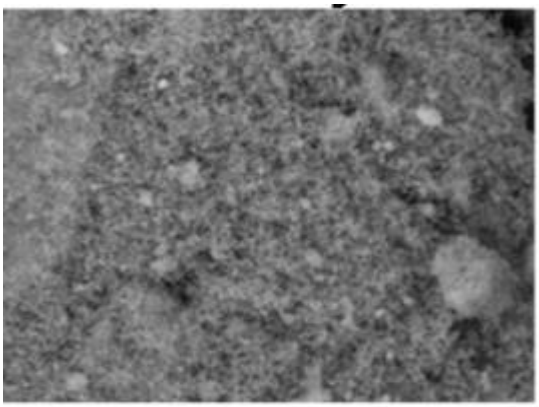


Figura 3.23: *Ingrandimento FESEM Cu/ZSM5 scambio ionico 1.1%wt Cu*





Element	Wt%	Wt% Sigma
N	1.10	0.33
O	53.94	0.29
Al	1.54	0.06
Si	41.95	0.26
Cu	1.48	0.16
Total:	100.00	

Figura 3.24: *Risultati analisi EDS Cu/ZSM5 scambio ionico 1.1%wt Cu*

Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu (II)

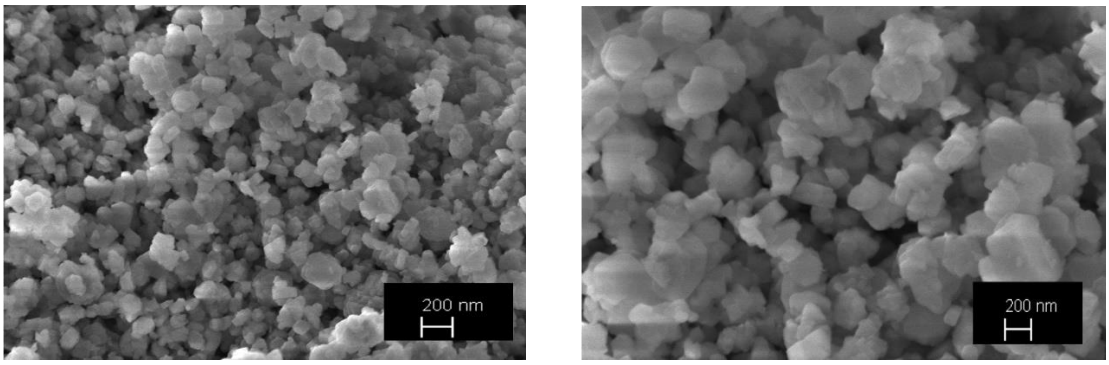
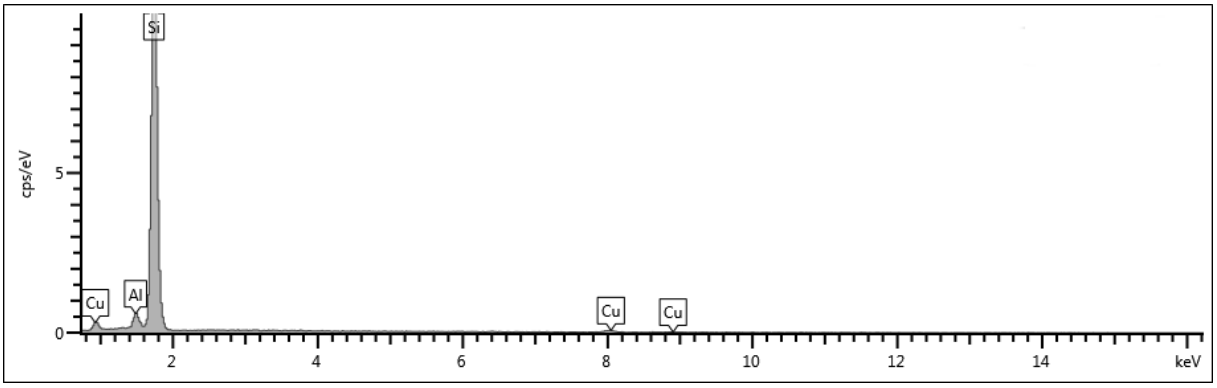
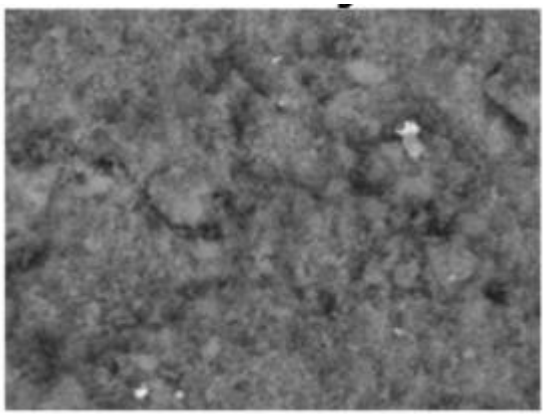


Figura 3.25: *Ingrandimento FESEM Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu*





Element	Wt%	Wt% Sigma
O	48.43	0.48
Al	1.65	0.13
Si	46.58	0.46
Cu	3.35	0.35
Total:	100.00	

Figura 3.26: *Risultati analisi EDS Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu*

Cu/ZSM5 sublimazione 1.6%wt Cu (I)

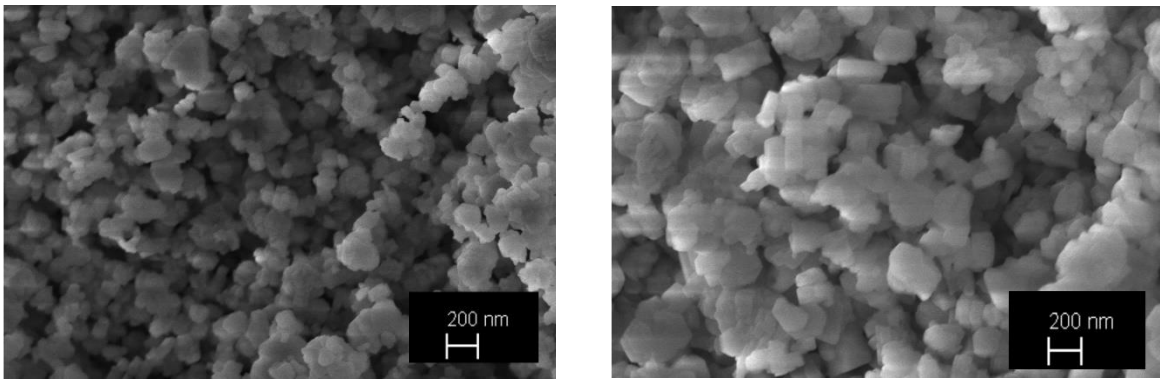
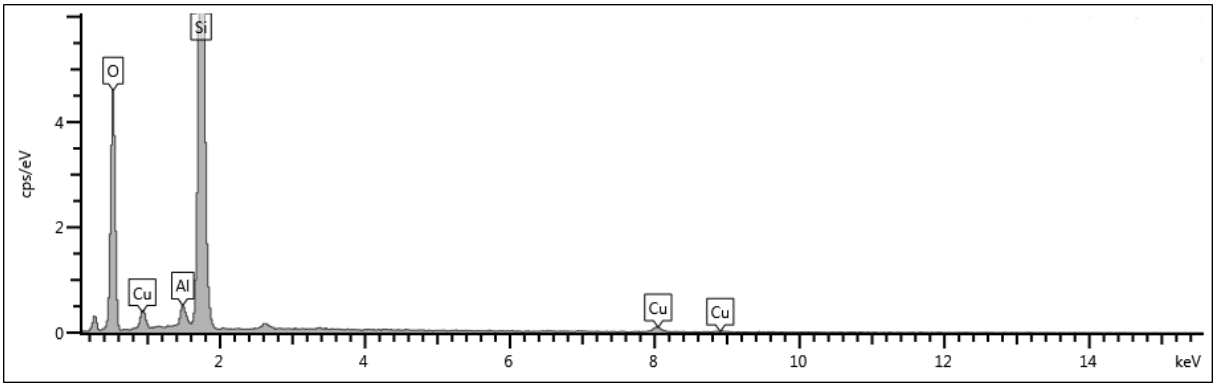
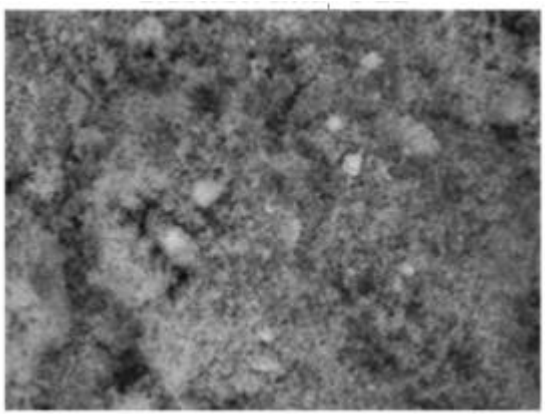


Figura 3.27: *Ingrandimento FESEM Cu/ZSM5 sublimazione 1.6%wt Cu*





Element	Wt%	Wt% Sigma
O	57.79	0.33
Al	1.51	0.09
Si	39.45	0.30
Cu	1.24	0.25
Total:	100.00	

Figura 3.28: *Risultati analisi EDS Cu/ZSM5 sublimazione 1.6%wt Cu*

Cu/ZSM5 sublimazione 2.3%wt Cu (II)

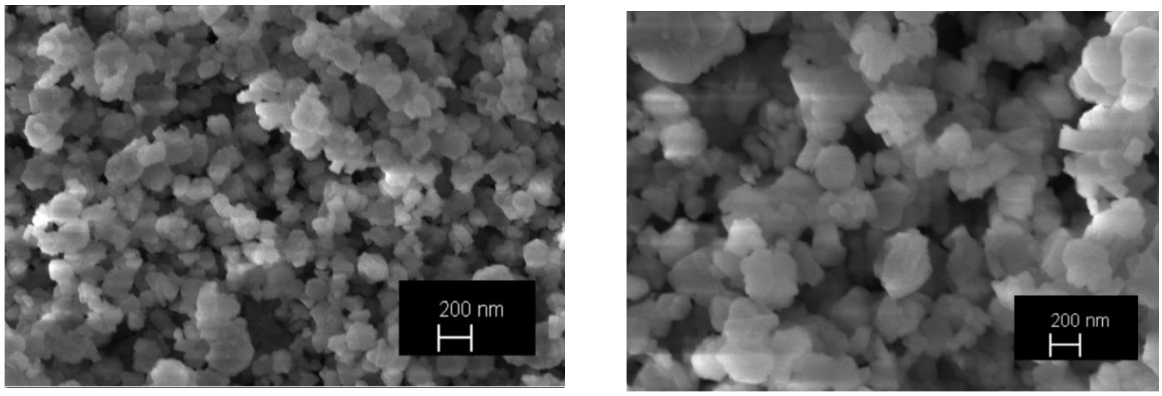
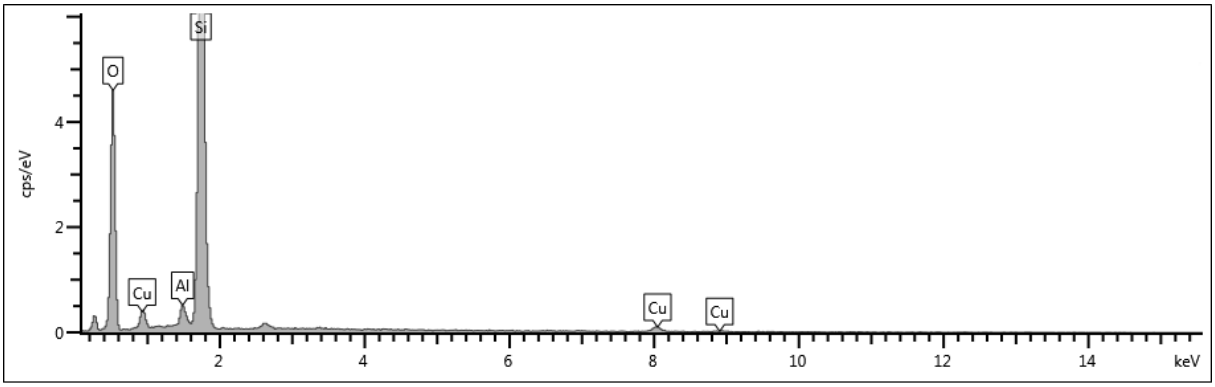
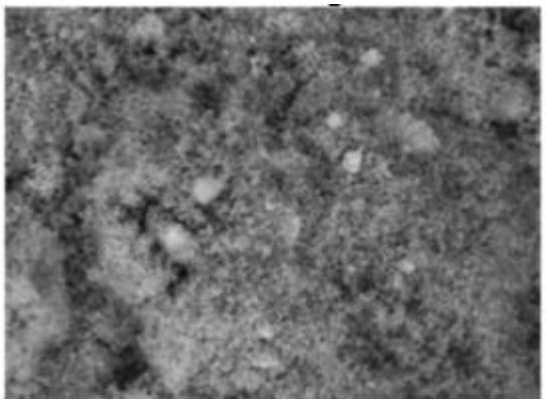


***Figura 3.29** : Ingrandimento FESEM Cu/ZSM5 sublimazione 2.3%wt Cu*





Element	Wt%	Wt% Sigma
N	1.10	0.33
O	53.94	0.29
Al	1.54	0.06
Si	41.95	0.26
Cu	1.48	0.16
Total:	100.00	

***Figura 3.30:** Risultati analisi EDS Cu/ZSM5 sublimazione 2.3%wt Cu*

Le immagini ottenute dal FESEM sono tipiche per una ZSM-5 perché la quantità di rame è poca per alterare la struttura della zeolite. Ciò è confermato dalla topologia della H-ZSM-5

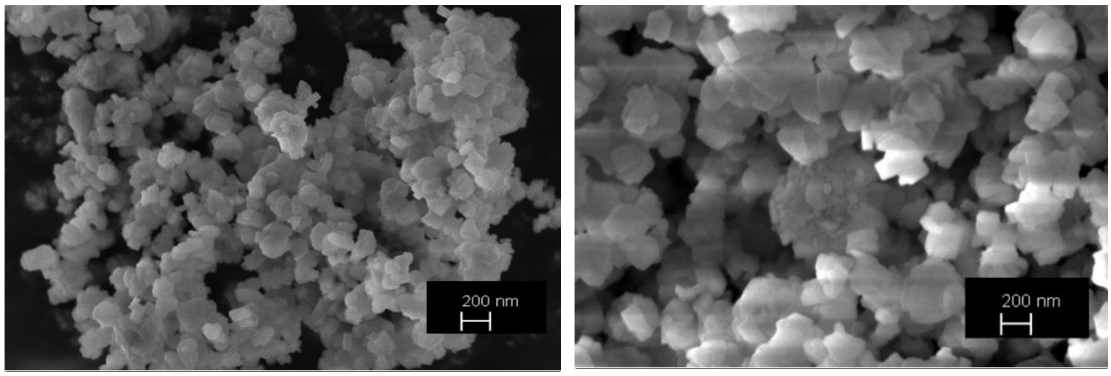


Figura 3.31: *Ingrandimento FESEM H-ZSM-5*

I risultati dell'analisi EDS mostrano che la percentuale di rame si avvicina al valore nominale e tale quantità è stata poi confermato dall' ICP.

3.5 Analisi H_2-TPR

L' analisi di riduzione a temperatura programmata (TPR) si utilizza per misurare sia la riducibilità che la reattività di un solido. La Temperatura a cui le specie desorbono fornisce un'informazione sulla forza del legame. Per effettuare questa misurazione si usa il gas cromatografo Thermoquest CE instruments TPDRO 1100

Figura 3.32: *Macchinario utilizzato per effettuare l'analisi H_2-TPR*

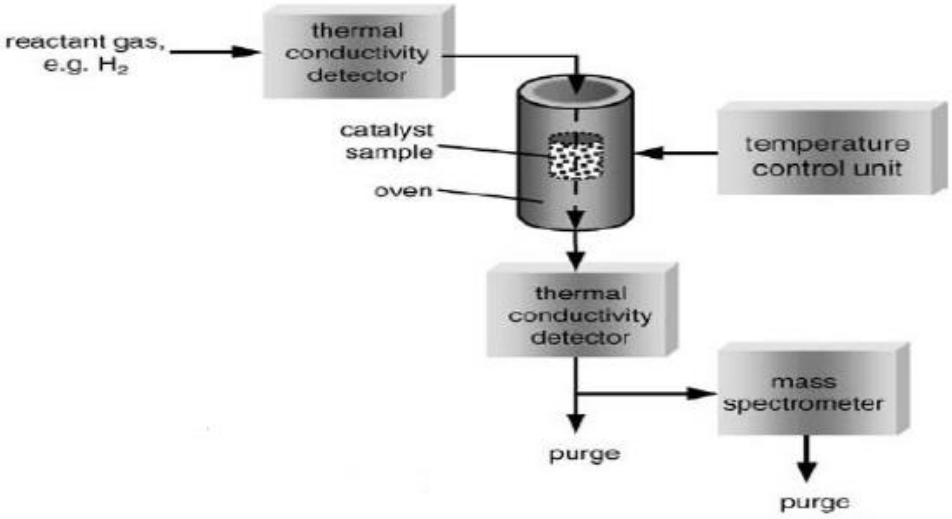


Figura 3.33: *Schema di funzionamento H_2-TPR*

Come evidenziato dallo schema di figura 3.29 il reattore è formato da un reattore interno contenente il catalizzatore e uno esterno, l'insieme è inserito all'interno del forno.
Nel reattore esterno di flussa il gas analitico H_2 che viene forzato a passare nel reattore interno in cui è presente il catalizzatore. La corrente in uscita è inviata ad un analizzatore TCD.
I risultati sono i seguenti:

Cu/ZSM5 impregnazione 2.7%wt Cu (II)

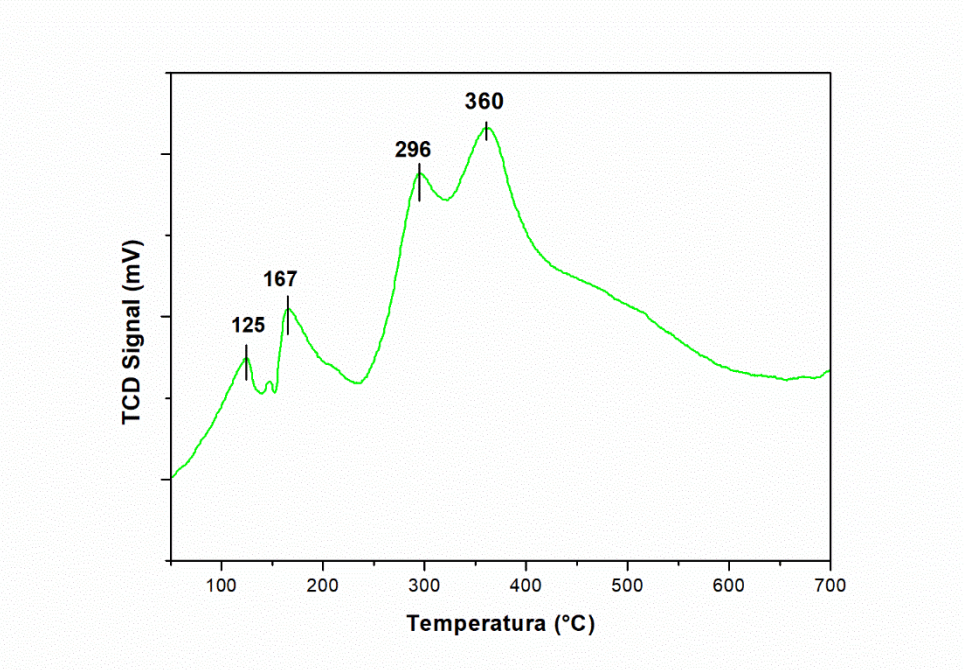


Figura 3.34: *Risultati analisi H_2-TPR di Cu/ZSM5 impregnazione 2.7%wt Cu*

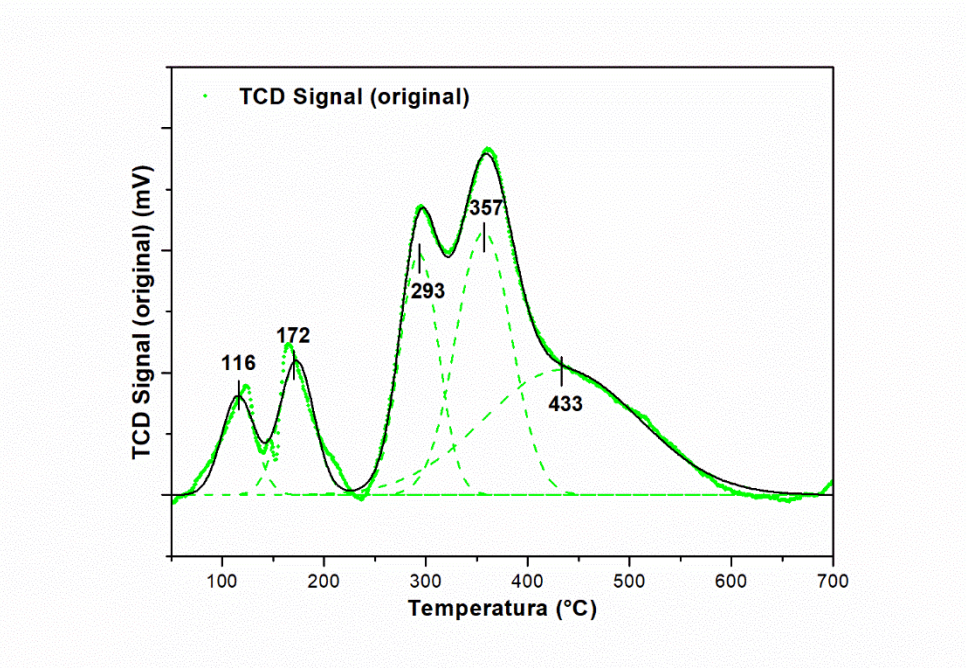


Figura 3.35: *Risultati analisi H_2-TPR di Cu/ZSM5 impregnazione 2.7%wt Cu con deconvoluzione dei picchi*

Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu (II)

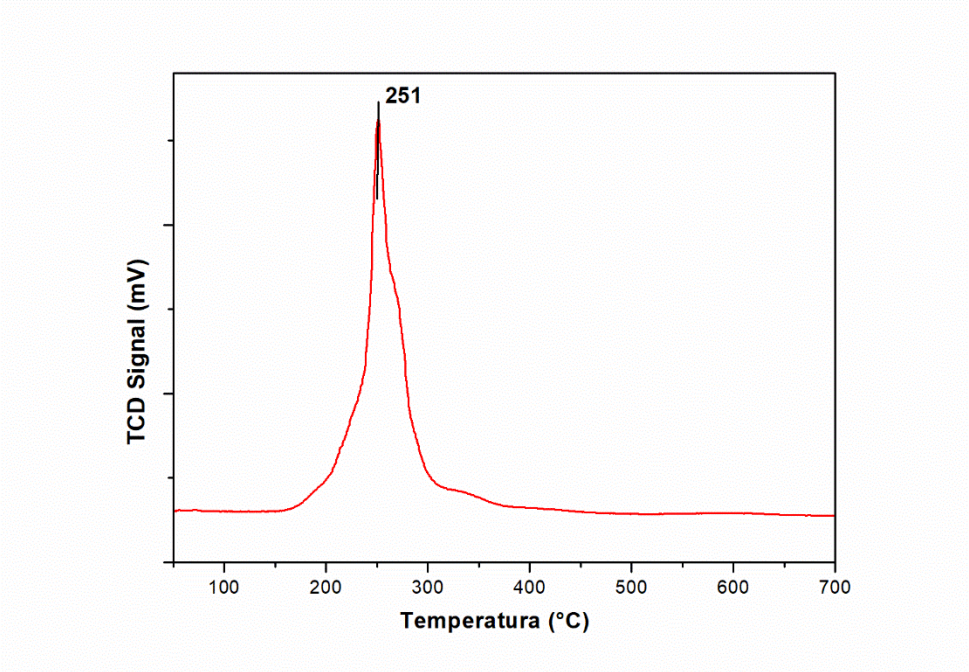


Figura 3.36: *Risultati analisi H_2-TPR di Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu*

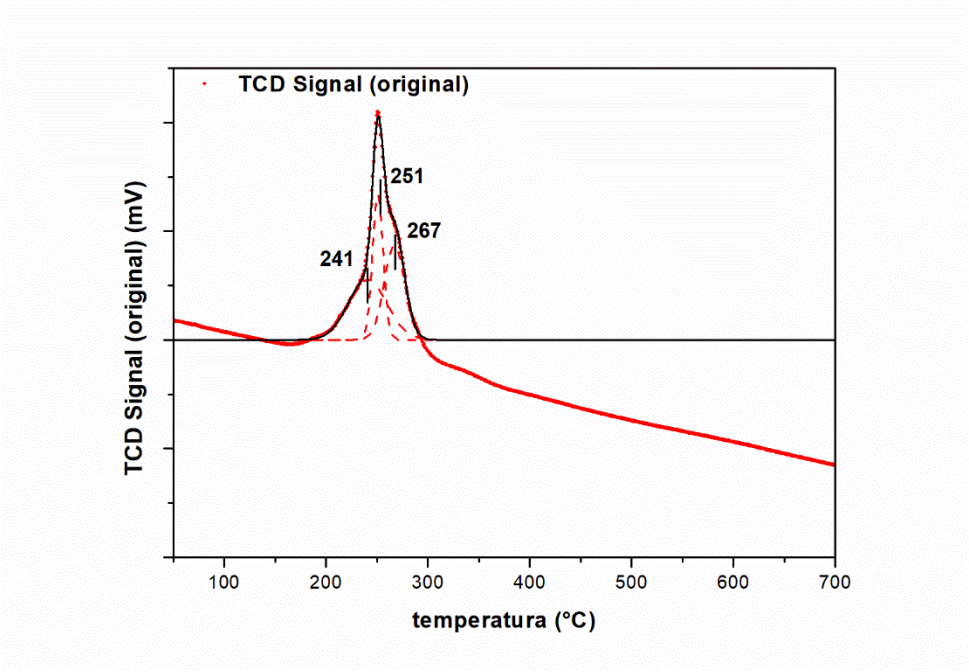


Figura 3.37: *Risultati analisi H_2-TPR di Cu/ZSM5 impregnazione 2.7%wt Cu con deconvoluzione dei picchi*

Cu/ZSM5 scambio ionico 1.1%wt Cu (II)

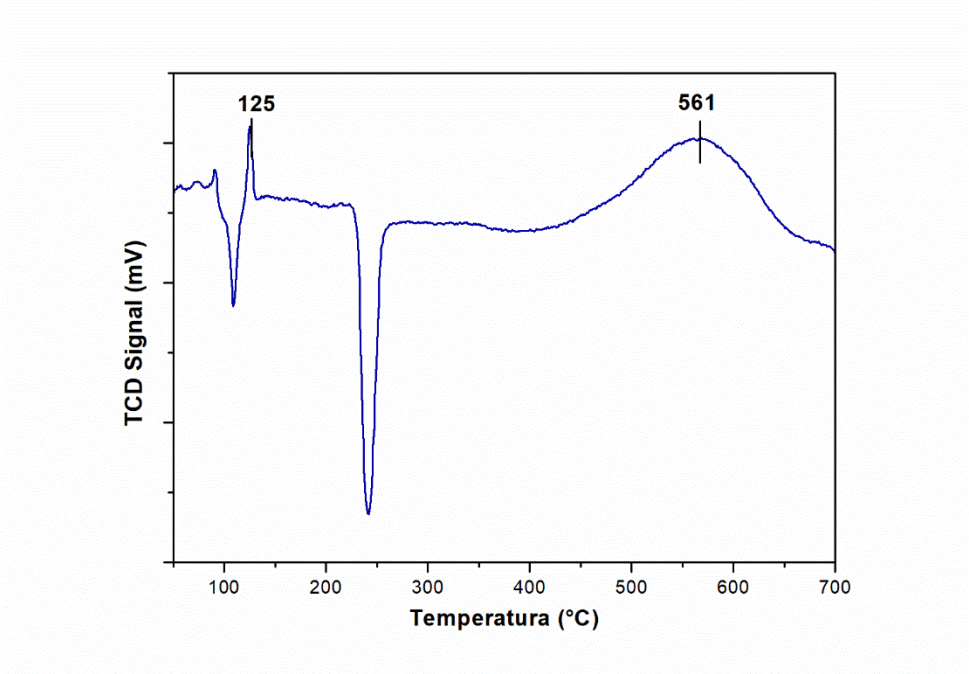


Figura 3.38: *Risultati analisi H_2-TPR di Cu/ZSM5 scambio ionico 1.1%wt Cu*

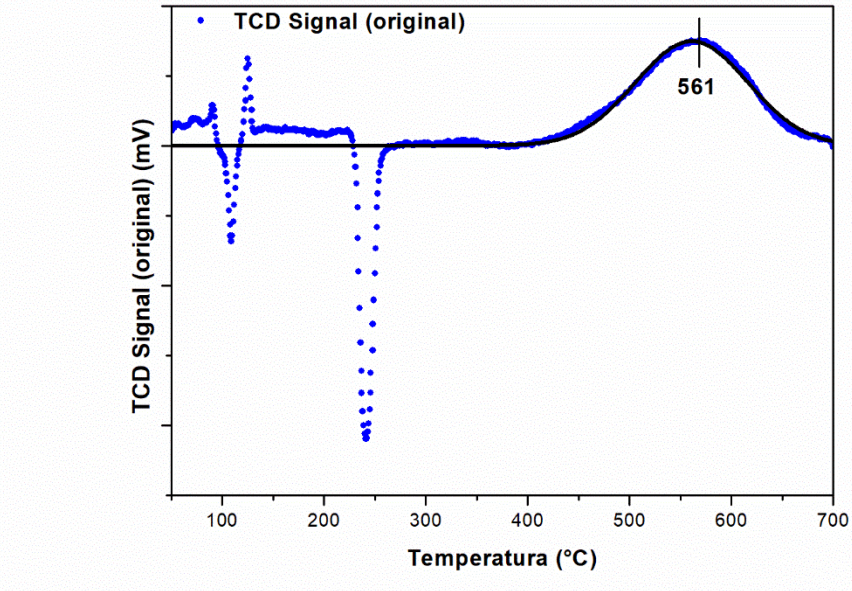


Figura 3.39: *Risultati analisi H_2-TPR di Cu/ZSM5 scambio ionico 1.1%wt Cu con deconvoluzione dei picchi*

Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu (II)

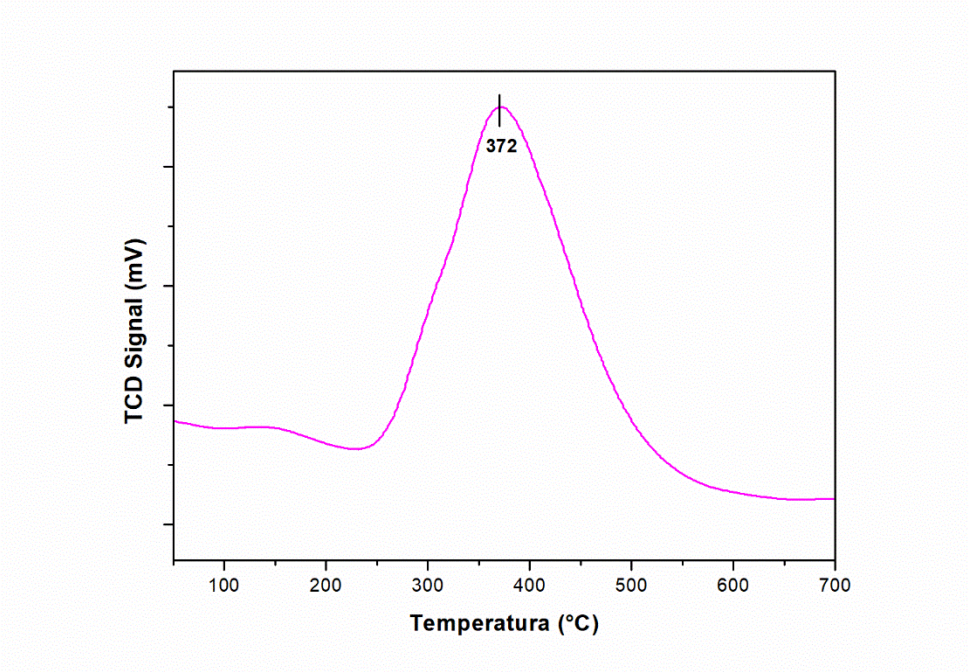


Figura 3.40: *Risultati analisi H_2-TPR di Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu*

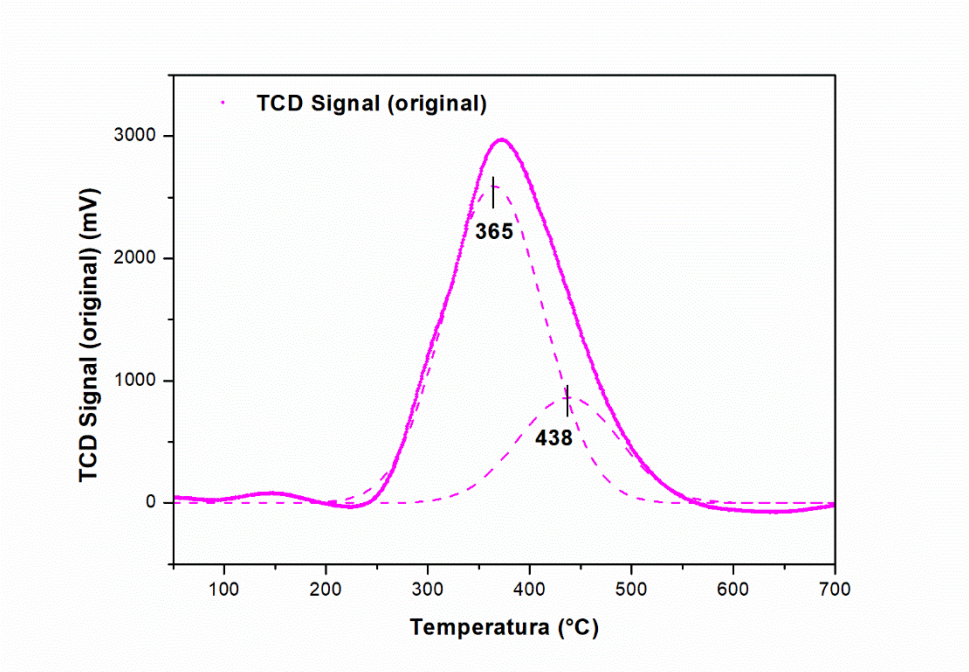


Figura 3.41: *Risultati analisi H_2-TPR di Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu con deconvoluzione dei picchi*

Cu/ZSM5 sublimazione 1.6%wt Cu (I)

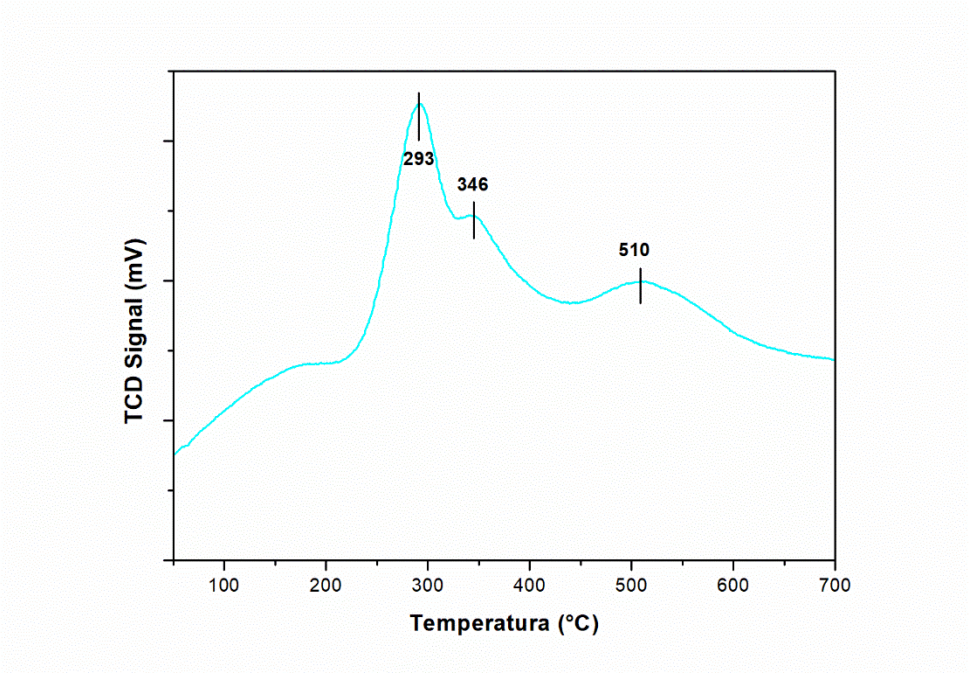


Figura 3.42: *Risultati analisi H_2-TPR di Cu/ZSM5 sublimazione 1.6%wt Cu*

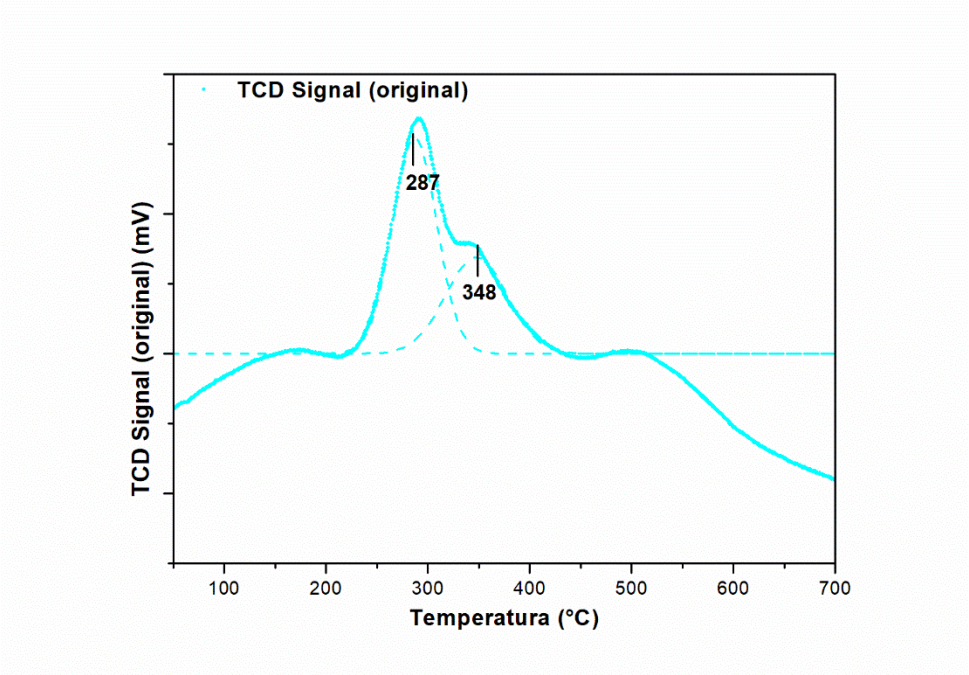


Figura 3.43: *Risultati analisi H_2-TPR di Cu/ZSM5 sublimazione 1.6%wt Cu con deconvoluzione dei picchi*

Cu/ZSM5 sublimazione 2.3%wt Cu (II)

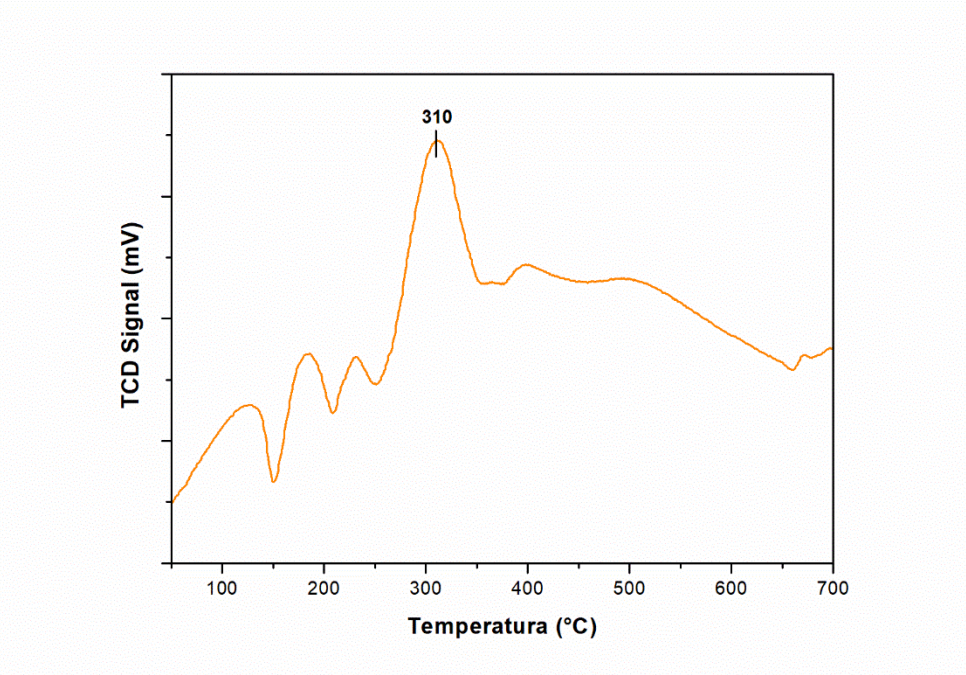


Figura 3.44: *Risultati analisi H_2-TPR di Cu/ZSM5 sublimazione 2.3%wt Cu*

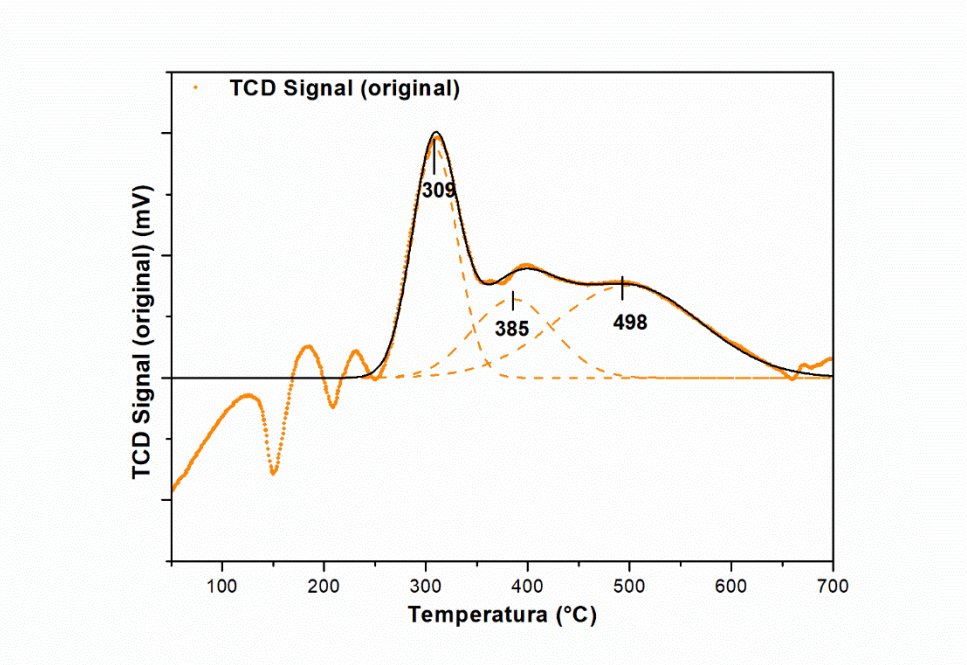


Figura 3.45: *Risultati analisi H_2-TPR di Cu/ZSM5 sublimazione 2.3%wt Cu con deconvoluzione dei picchi*

A causa della presenza di molteplici picchi per ottenere una migliore comprensione dei risultati si fa l'analisi H_2-TPR con pretrattamento riducente: si flussa una portata di 20 mL/min aumentando la temperatura fino a 500 °C con rampa di 10 $°C/min$.

Gli spettri ottenuti sono i seguenti:

Cu/ZSM5 impregnazione 2.7%wt Cu (II)

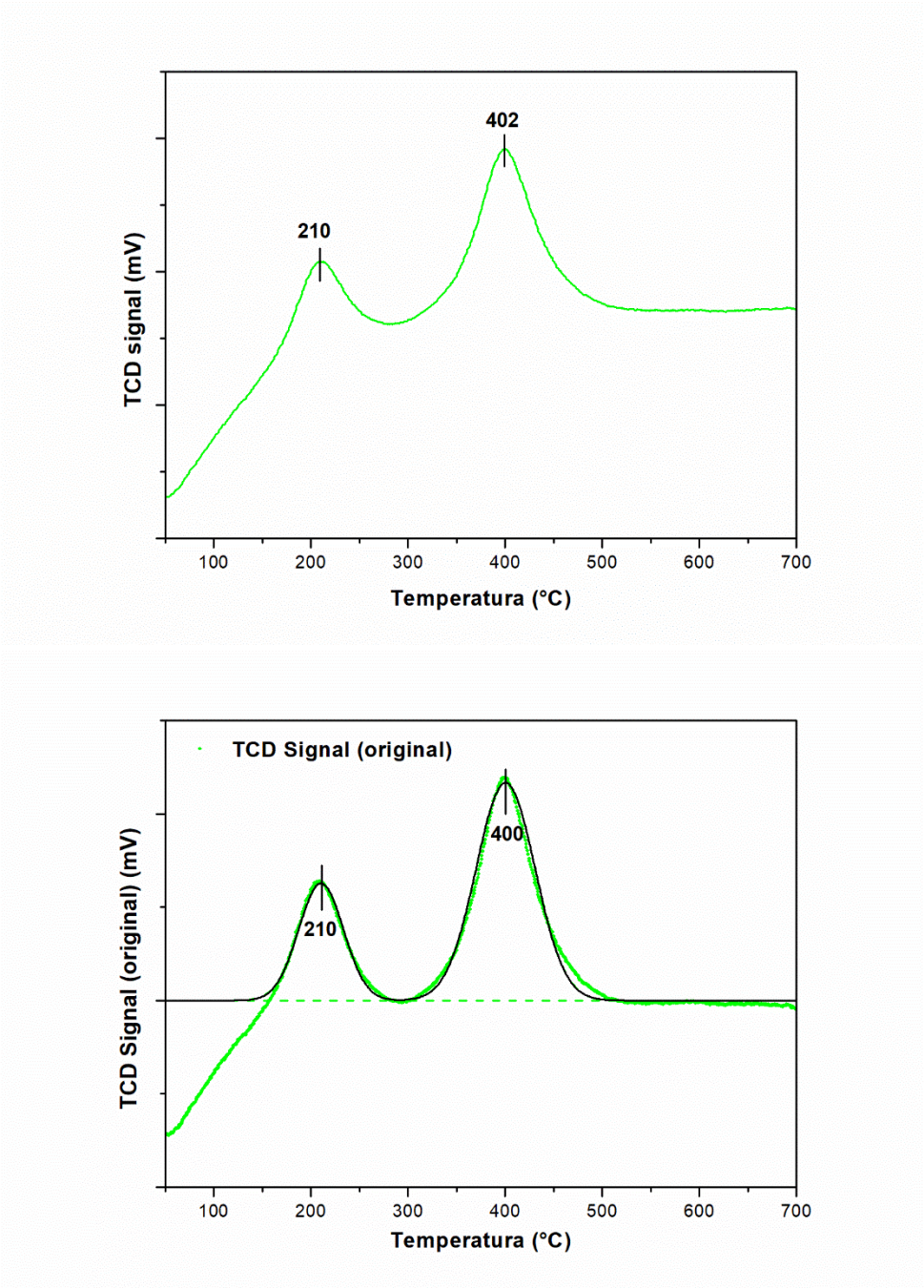


Figura 3.46: *Risultati analisi H2-TPR con pretrattamento riducente di Cu/ZSM5 2.7%wt Cu*

Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu (II)

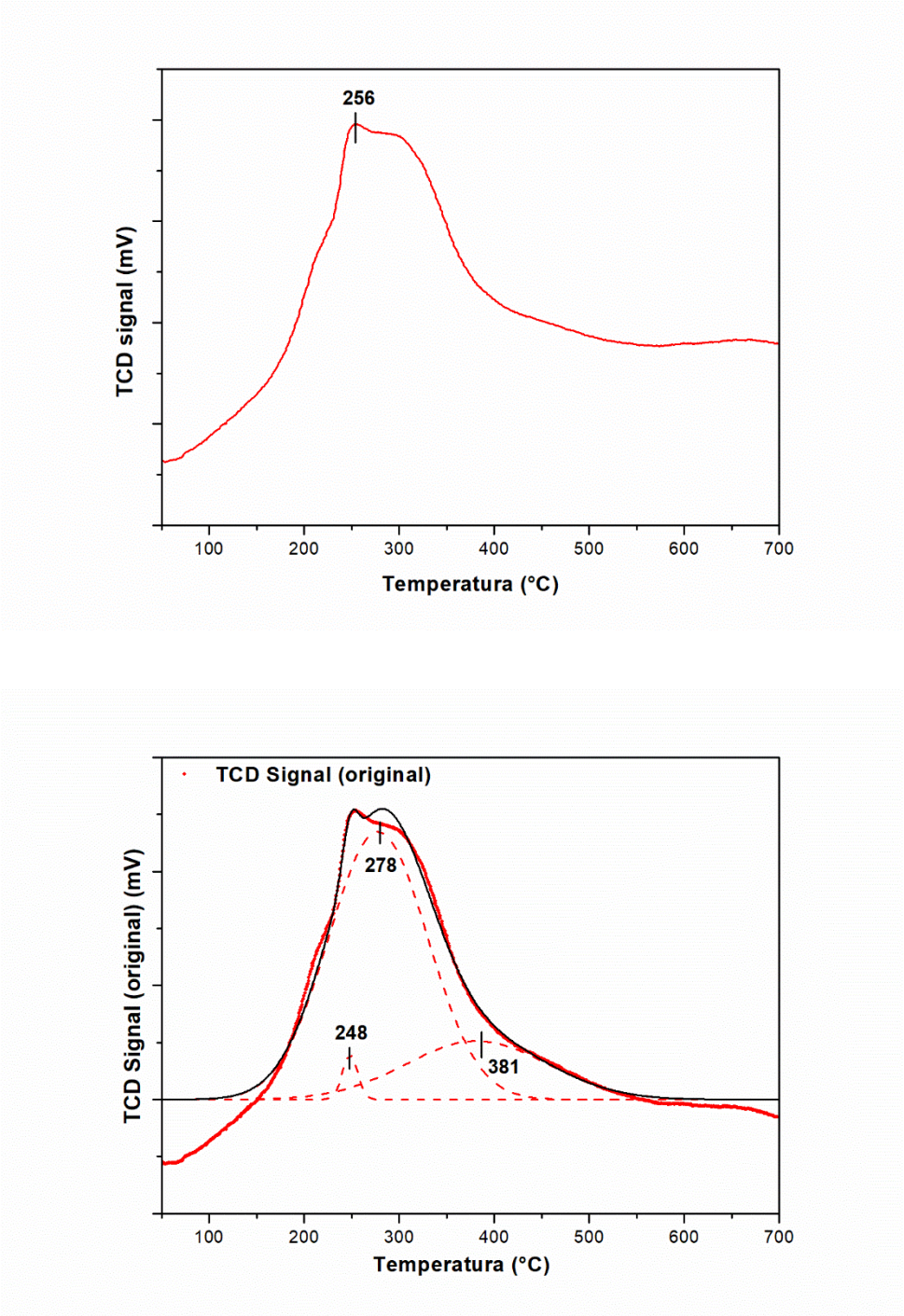


Figura 3.47: *Risultati analisi H2-TPR con pretrattamento riducente di Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu*

Cu/ZSM5 scambio ionico 1.1%wt Cu (II)

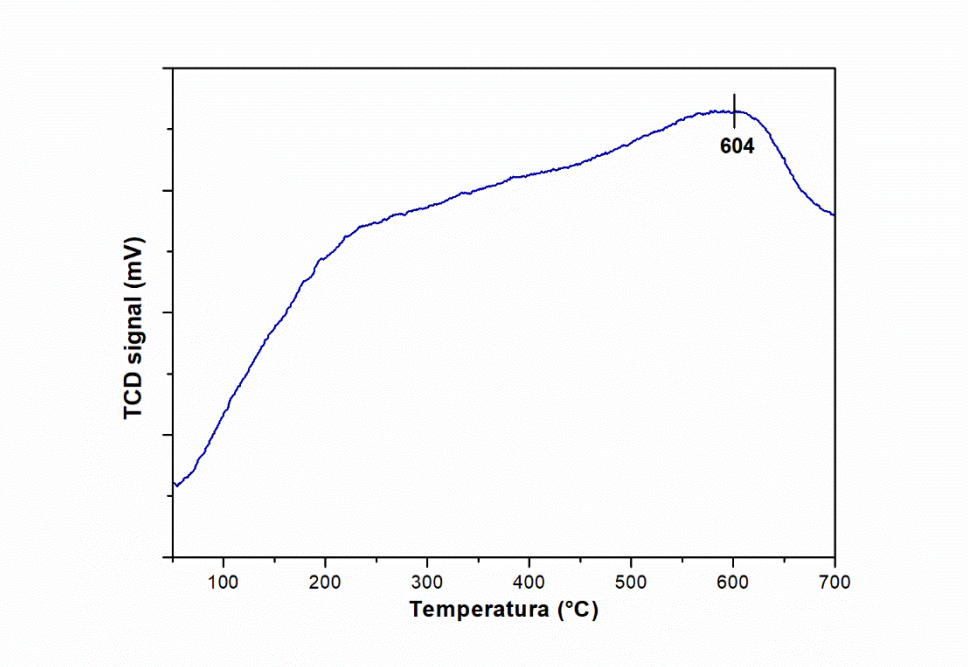
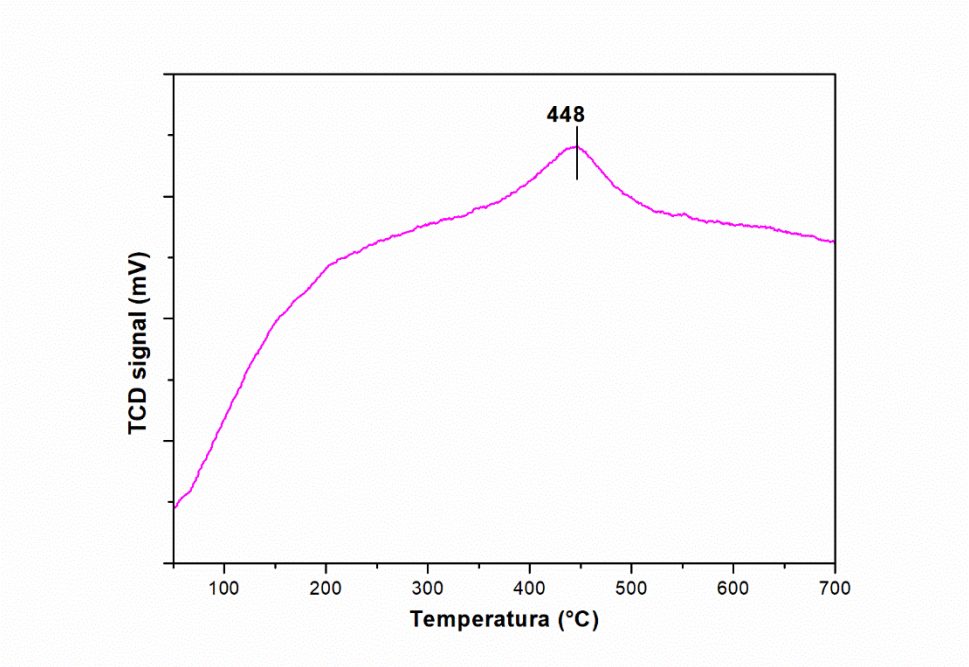


Figura 3.48: *Risultati analisi H2-TPR con pretrattamento riducente di Cu/ZSM5 scambio ionico 1.1%wt Cu*

Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu (II)



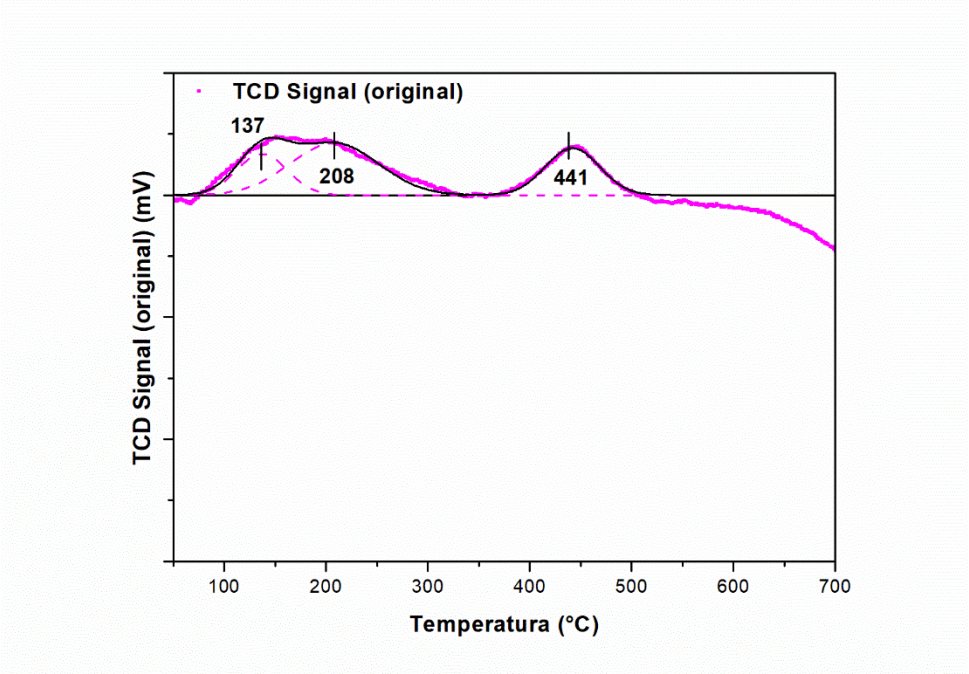


Figura 3.49: *Risultati analisi H2-TPR con pretrattamento riducente di Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu*

Cu/ZSM5 sublimazione 1.6%wt Cu (I)

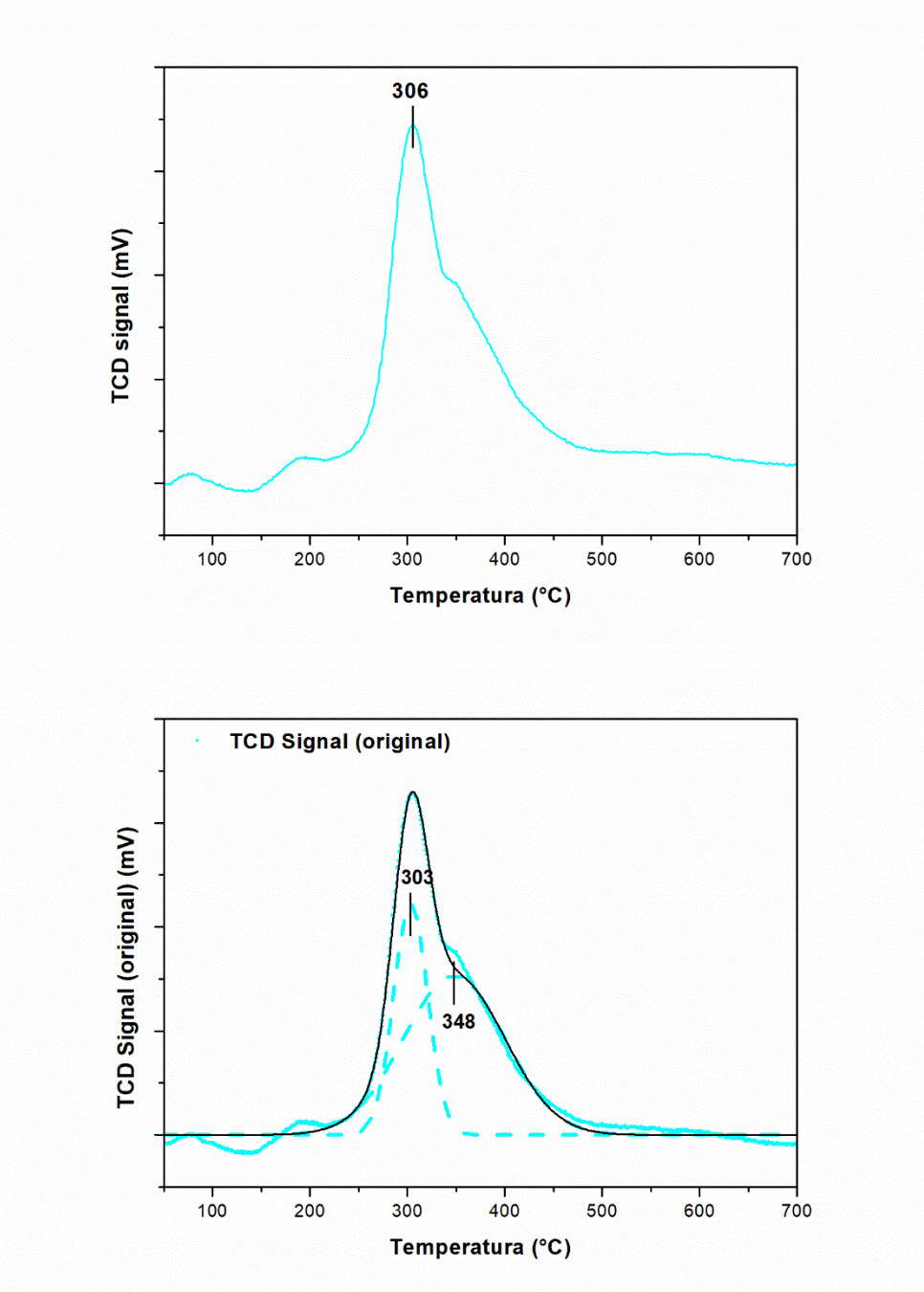


Figura 3.50: *Risultati analisi H2-TPR con pretrattamento riducente di Cu/ZSM5 sublimazione 1.6%wt Cu*

Cu/ZSM5 sublimazione 2.3%wt Cu (II)

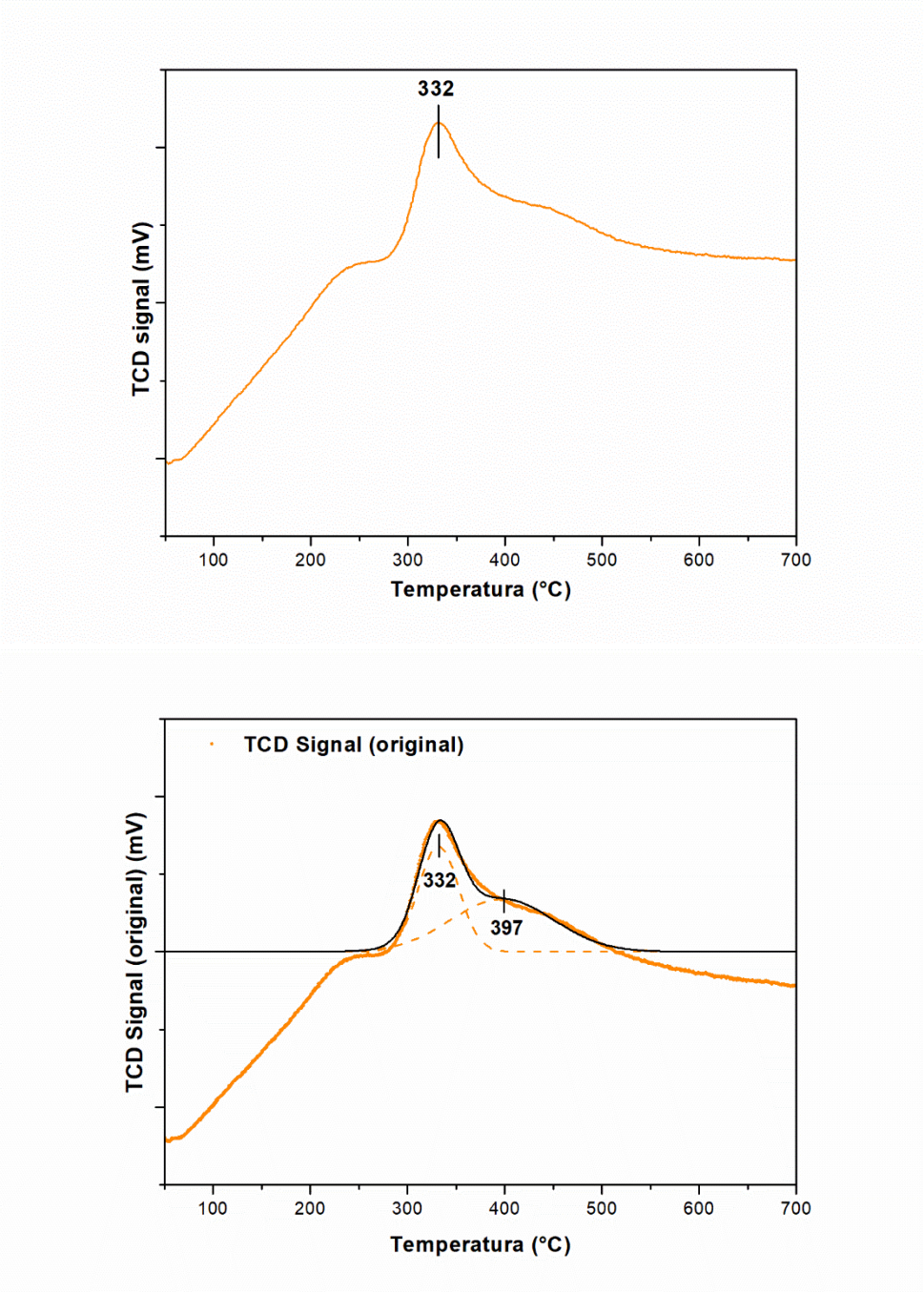


Figura 3.51: *Risultati analisi H2-TPR con pretrattamento riducente di Cu/ZSM5 sublimazione 2.3%wt Cu*

Sample	Cu content (%wt)	Total H_2 uptake (mmol g_{cat}^{-1})	H_2-to-Cu ratio	H_2 uptake							
				100 – 200 °C		200 – 300 °C		300 – 400 °C		> 400 °C	
				Peak position (°C)	H_2 uptake (mmol g_{cat}^{-1})	Peak position (°C)	H_2 uptake (mmol g_{cat}^{-1})	Peak position (°C)	H_2 uptake (mmol g_{cat}^{-1})	Peak position (°C)	H_2 uptake (mmol g_{cat}^{-1})
Cu-ZSM5 Impregnation	2.7	0.58	1.4	116	0.04	293	0.11	357	0.16	433	0.22
				173	0.05						
	2.7 pretrattamento He	0.28	0.7			210	0.08	400	0.2		
	5.1	0.81	1			241	0.33				
						251	0.22				
						267	0.27				
	5.1 pretrattamento He	1.02	1.27			248	0.02	382	0.24		
						278	0.76				
Cu-ZSM5 Ion Exchange	1.1	0.12	0.7							561	0.12
	2.4	5.04	1.3					365	3.8	438	1.3
	2.4 Pretrattamento He	0.11	0.3	137	0.02	208	0.05			442	0.04
Cu-ZSM5 Sublimation	1.6	0.32	1.3			287	0.2	348	0.12		
	1.6 Pretrattamento He	0.35	1.4					303	0.12		
								348	0.24		
	2.3	0.58	2.5					308	0.21	498	0.16
								385	0.22		
	2.3 Pretrattamento He	0.19	0.8					332	0.08		
								397	0.11		

***Tabella 3.2**: H_2 consumato durante l'analisi*

Grazie all' analisi TPR si capisce a seconda della posizione dei picchi quale sia la specie che si è ridotta e quindi il rame in quale forma e stato di ossidazione, Cu^{2+} o Cu^{+}, sia presente nel catalizzatore.

Le zeoliti con basso tenore di rame non esibiscono un picco nella regione a bassa temperatura. Quando il contenuto in rame comincia a crescere si osserva la presenza di picchi anche in questa regione tenendo però conto della diversa natura dei catalizzatori: la Cu/ZSM5 ottenuta per impregnazione li presenta già nelle polveri a "basso carico di rame" (2.7%wt Cu) mentre la Cu/ZSM5 ottenuto per scambio ionico ad alto tenore di rame non li ha; infatti essi si attribuiscono alla riduzione degli aggregati di CuO a Cu metallico[20].

Il consumo di idrogeno si osserva per tutti i catalizzatori per temperature al di sopra dei 200 °C. In generale i picchi intorno ai 250 °C sono attribuiti alla riduzione di Cu^{2+} a Cu^{+} mentre quelli nella regione ad alta temperatura al passaggio da Cu^{+} a Cu°.

Tramite l'analisi H_2-TPR con pretrattamento riducente questa teoria trova conferma perché durante il pretrattamento si elimina l'umidità ed impurezze che possono causare consumo di idrogeno così si può capire quale sia il reale consumo di idrogeno associato alle specie rame. Appare evidente come in figura 3.45 la presenza di ioni Cu^{2+}.
Essi possono essere ioni isolati Cu^{2+} o dovuti alla presenza di ossidi di rame (CuO).
Per capire lo ione Cu^{2+} in quale forma è presente si calcola la quantità di idrogeno consumata.
Secondo la stechiometria per passare da Cu^{2+} a Cu^{+} per ogni mole di Cu^{2+} si consuma mezza mole di H_2 poi se quasi tutti gli ioni Cu^{2+} sono ridotti a Cu^{+} allora esso è presente come ione isolato.
Possono presentarsi due situazioni:

- Se la quantità di idrogena consumata è maggiore rispetto allo stechiometrico allora si ha la riduzione di CuO a Cu°
- Se la quantità di idrogena consumata è minore rispetto allo stechiometrico allora la riducibilità di Cu^{2+} è bassa quindi è presente nella struttura della zeolite

Dalla tabella 3.2 si vede che la quantità di idrogeno consumata al di sopra dei 300 °C a cui si attribuisce la riduzione di Cu^{+} è presente in quantità maggiori rispetto a quella ottenuta per passare da Cu^{2+} a Cu^{+} oppure si vede che non si ha alcun consumo di idrogeno per ridurre Cu^{2+} ma è presente per ridurre Cu^{+}. Ciò suggerisce che una parte dello ione Cu^{+} sia già presente nonostante l'ossidazione avvenuta durante la calcinazione. Ciò si vede per Cu/ZSM5 sublimazione 1.6%wt Cu, Cu/ZSM5 impregnazione 2.7%wt Cu e Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu.[20]

Con l'analisi H_2-TPR si arrivare a dire che il rame può essere presente in tre forme:

- Ioni isolati che interagiscono sia con l'Al in struttura che con legami extra-struttura con O oppure OH caratterizzati da differente reattività
- Aggregati rame-ossigeno, per esempio $[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+}$ nei canali
- Ossido presente sulla superfice esterna della zeolite[21]

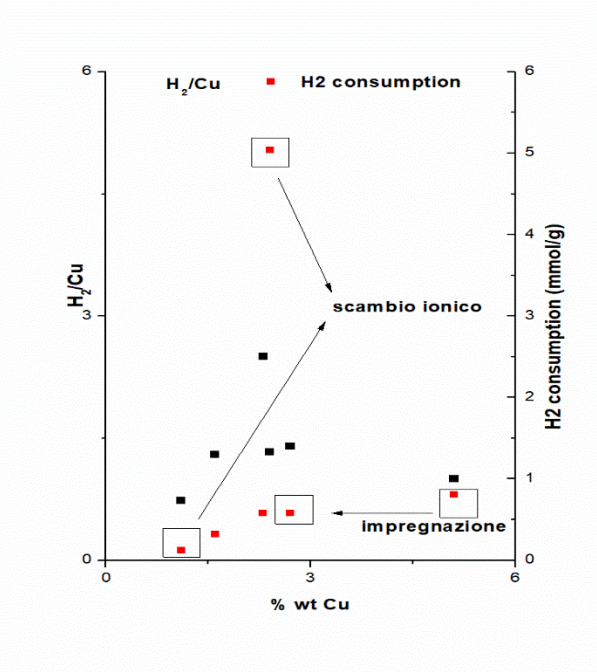


Figura 3.52: *Grafico in cui è stato diagrammato il rapporto H_2/Cu e l'idrogeno consumato con il tenore in rame*

Quando il rapporto H_2/Cu è minore di 1 significa che la capacità di ridurre ioni Cu^{2+} isolati e molti Cu^{+} è bassa infatti lo è anche il consumo di idrogeno. Si ha nei catalizzatori con contenuto di rame minore di 1.3%wt Cu. Questa condizione è verificata perché l'unica zeolite scambiata con rame con rapporto H_2/Cu minore di 1 e pari a 0.7 è la Cu/ZSM5 ottenuta per scambio ionico con tenore di rame del 1.1%wt Cu.

Se H_2/Cu è maggiore o uguale ad 1 la riduzione di Cu^{2+} segue la stechiometria, ciò suggerisce che tutte le specie di rame siano completamente ridotte. Tale rapporto è maggiore o uguale all'unità quando la percentuale di rame presente nella zeolite è maggiore di 1.3%wt Cu. I risultati in tabella 3.2 verifica la suddetta ipotesi.[20]

Con la deconvoluzione sia dell'analisi H_2-TPR senza pretrattamento che con pretrattamento riducente si di ogni spettro ottenuto dalle Cu/ZSM5 i campioni sono stati analizzati in maniera più approfondita.

3.5.1 Cu/ZSM5 impregnazione 2.7%wt Cu (II)

Lo spettro mostra la presenza i cinque picchi: il primo a temperatura più bassa, di 116 °C, è associato alla riduzione dell'ossigeno che fa da ponte nel dimero $[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+}$ a Cu^{+}. [22]

I picchi a temperatura di 172 °C e 433 °C sono attribuiti invece alla riduzione di Cu^{2+}: a 172 si ha la riduzione di Cu^{2+} a Cu^{+} [23] e a 433 °C di Cu^{+} a Cu metallico. [24]

A 293 °C si ha sempre la riduzione di Cu^{2+} a Cu^{+}, mentre a 357 °C si presenta è ancora una volta il passaggio da Cu^{2+} a Cu^{+} ma di ioni che hanno posizione diversa nella struttura della zeolite.[23]

Osservando lo spettro ottenuto dopo il pretrattamento riducente, il calcolo del idrogeno consumato e del rapporto H_2/Cu si capisce che è presente Cu^{2+} sia come ioni isolati che CuO, inoltre la quantità di idrogeno consumata per ridurre Cu^{+} è maggiore rispetto al idrogeno consumato per ridurre Cu^{2+} perciò Cu^{+} è già presente.

3.5.2 Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu (II)

Lo spettro mostra tre picchi a 241, 251 e 267 °C. I primi due si attribuiscono al passaggio da Cu^{2+} a Cu^{+} e di CuO a Cu metallico[22] mentre il terzo da Cu^{2+} a Cu^{+}. [25]

L' idrogeno utilizzato per ridurre Cu^{+} è pressoché inesistente, questa è una prova che la maggior parte degli ioni Cu^{2+} sono presenti come cluster; la conferma si ha anche guardando la figura 3.45 perché non sono presenti picchi che testimonino la riduzione di Cu^{+}.

3.5.3 Cu/ZSM5 scambio ionico 1.1%wt Cu (II)

C'è un solo picco a 561 °C. Ad esso si associa la riduzione dell'ossigeno che fa da ponte nel gruppo $[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+}$ a Cu° [22] quindi Cu^{2+} non può essere presente in struttura in quanto già si è superato il 100% di scambio[23] ma solo come ione isolato o come ossido di rame. Non vi sono picchi che ne testimoniano la presenza come ione isolato quindi si trova come ossido di rame. Dal rapporto H_2/Cu e dalla figura 3.48 si ha la conferma che il rame presente non si riduce facilmente perché non ci sono picchi che indicano la riduzione di Cu^{+} che quindi è presente nella struttura mentre il rame in eccesso al 100% di scambio si trova come CuO.

3.5.4 Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu (II)

In questa zeolite la massima capacità di scambio è stata superata. Il rame che non può più entrare in struttura e si trova come Cu^{2+} dato il consumo di idrogeno presente a 365 °C, temperatura a cui avviene la sua riduzione a Cu^{+} mentre a 438 °C esso diventa Cu metallico[22]. La riprova si ha in figura 3.49 dove è presente un picco a 256 °C che si associa alla riduzione degli ioni Cu^{2+} isolati a Cu^{+}. Il rapporto H_2/Cu è di poco maggiore di 1 e si ha un consumo di idrogeno a temperature maggiori di 400 °C maggiore del range 300-400 °C quindi non tutte le specie rame sono completamente ridotte quindi una parte si trova in struttura. La riprova arriva dalla figura 3.18 perché con il pretrattamento in He non sono presenti picchi a temperatura minore di 400 °C in altre parole tutto il rame in eccesso presente come Cu^{2+} è già stato ridotto. Dopo il trattamento resta solo un picco che si associa

alla riduzione di Cu^+ presente in struttura perché dal valore del rapporto H_2/Cu di 0.11 ottenuto tramite si deduce che sia difficilmente riducibile.

Unendo le varie evidenze sperimentali si può dire che il rame è presente sia in struttura poiché non tutti gli ioni Cu^+ si riducono facilmente e come catene polimeriche o aggregati rame-ossigeno che conferiscono elevata attività catalitica al campione.

3.5.5 Cu/ZSM5 sublimazione 1.6%wt Cu (I)

Lo spettro ha rivelato 2 picchi di cui a 286 e 348 °C si attribuiscono prima alla riduzione di Cu^{2+} a Cu^+ e poi a Cu^+ a Cu°. [20] Lo spettro mostra una forma più curva prima e dopo i picchi citati. Essi sono attribuiti alla riduzione di impurezze perché dopo il pretrattamento essi non compaiono più.

Dallo spettro ottenuto dopo il pretrattamento, in figura 3.50, si vede che ci sono due picchi a 303 e 348 °C e H_2/Cu indica la completa riduzione delle specie rame. Le specie contenenti Cu^{2+} sono presenti ma con il pretrattamento riducente è completamente convertito a Cu^+ e il rapporto H_2/Cu conferma quest'ipotesi perché maggiore di 1.

3.5.6 Cu/ZSM5 sublimazione 2.3%wt Cu (II)

Le figure 3.44 e 3.51 concordano con due picchi che si associano alla riduzione di Cu^+ a Cu°.[25] Tramite la deconvoluzione si vede la presenza di deboli picchi sia nella regione a bassa che ad alta temperatura, essi però non sono più presenti dopo il pretrattamento. Ciò è la conferma che il rame non è presente solo in struttura ma si può trovare anche in altri modi ma che il trattamento riducente è sufficiente a ridurli. I primi due picchi a 309 e 385 °C si attribuiscono alla riduzione di Cu^{2+} e CuO mentre l'ultimo a 498 da Cu^+ a Cu metallico. La quantità di idrogeno consumata a 309 e 385 °C è maggiore rispetto all' idrogeno corrispondente al picco a 498 °C perciò il rame si trova come cluster di ossido di rame ma non è presente in quantità elevate e non visibile all'XRD perché ben disperso.

3.6 Lista simboli

V_m : Volume di gas assorbito in un monostrato durante il sorbimento di N_2 (nm^3)
$P/P°$: pressione relativa alla P_{max} di assorbimento dell'N_2
C : costante BET dipendente dal sistema
n_m : capacità del monostrato del solido (mol/g)
Am : area occupata da una molecola (m^2/ molecole)
N : Numero di Avogadro (molecole/mol)
γ : Tensione superficiale del liquido assorbito (N/m^2)
R : Costante universale dei gas
λ : lunghezza d' onda (nm)
n : ordine di diffrazione
d : distanza tra i piani atomici del reticolo cristallino (Å)
$2\,\theta$: angolo di diffrazione (°)
k : costante che dipende dalla forma dei cristalli
h : costante di Planck ($1.0551 \cdot 10^{-34}$ J · s)
v : frequenza (1/s)
E_k : energia cinetica (J)
E_b : energia di legame posseduta dall' elettrone di un atomo (J)
Φ : parametro che dipende dal tipo di legame

4. Studio dell'attività catalitica

4.1 Preparazione test catalitici

L'attività catalitica delle diverse Cu/ZSM-5 sintetizzate è stata studiata con delle prove catalitiche.

Prima di effettuare ogni test catalitico il catalizzatore ha subito due operazioni:

1. La pellettizzazione[26]
2. Pretrattamento inviando una portata di 200 mL/min di He a 550 °C per 2 ore con rampa di 5 $°C/min$.[10]

La prima operazione serve a ridurre le dimensioni delle polveri così facendo le perdite di carico non sono eccessive. La seconda fase, il pretrattamento ha lo scopo di ridurre i siti attivi ovvero il rame.[10]

La terza "operazione", se così la si può chiamare è di preparazione del reattore: 100 mg di catalizzatore sono immobilizzati utilizzando della lana di vetro all'interno del reattore di quarzo.[27]

Una volta preparato il reattore esso viene montato all'interno di un forno in modo che la termocoppia che regola la temperatura nel forno sia in prossimità delle polveri per ottenere un miglior controllo termico.

***Figura 4.1**: Forno utilizzato nei test catalitici*

4.2 Test catalitici

Montato il reattore, tubo a forma di U inserito all'interno del forno, si invia una miscela gassosa all' 1% di N_2O in He e si porta alla temperatura desiderata. [19]
La miscela ottenuta miscelando He puro e N_2O in He al 10% in volume così da avere una concentrazione iniziale di 1000 ppm di N_2O è controllata tramite una centralina ed inviata con portata costante di 200 mL/min al reattore.

Lo schema delle prove catalitiche è il seguente:

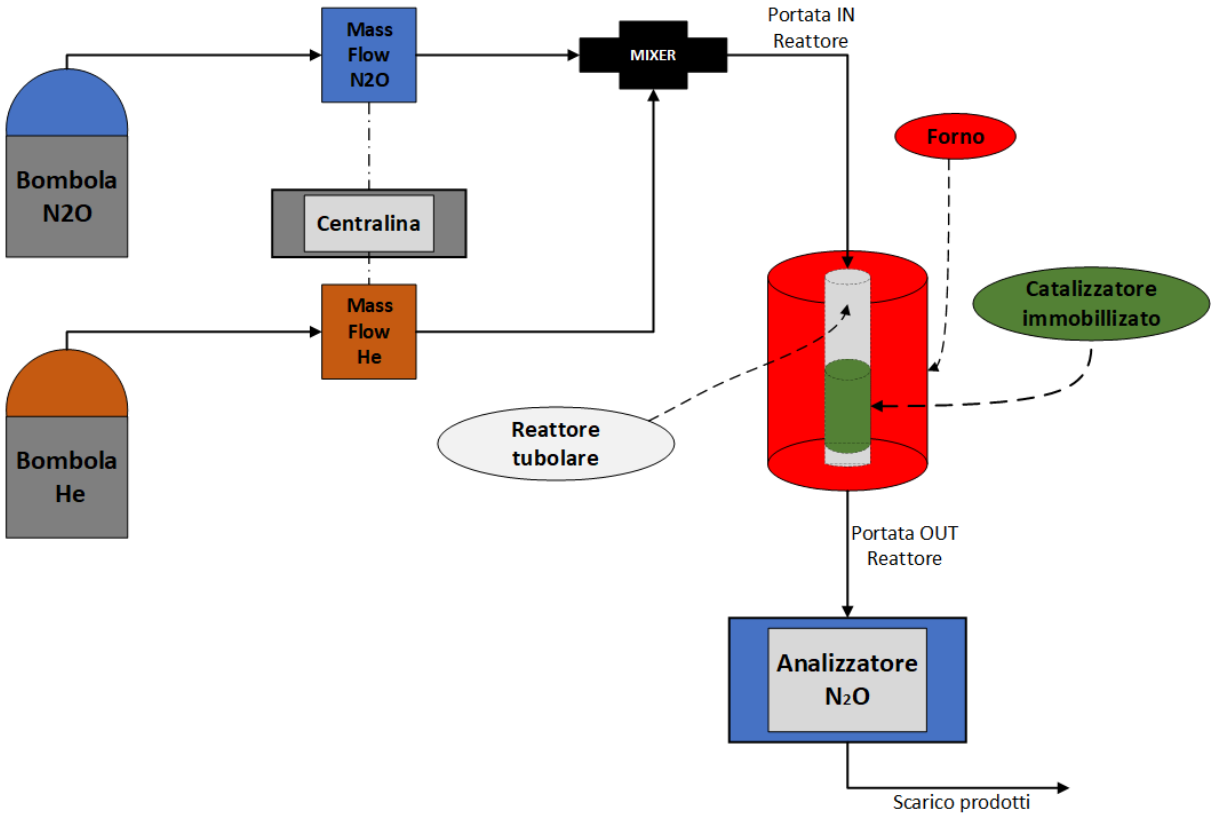


Figura 4.2: *Schema impianto test catalitici*

I parametri mantenuti durante i test catalitici sono:

- F= 200 mL/min
- 100 mg di catalizzatore
- Diametro interno reattore di 4 mm
- Tempo di contatto di 0.008 secondi
- W/F = 0.03 g · s · cm^{-3}

Invece la Temperatura è il parametro operativo che cambia durante i test.

4.3 Attività catalizzatori

Dopo il pretrattamento riducente tramite una rampa di 5 $°C/min$ si è portato il forno alla Temperatura di 350 °C; nel passaggio tra le varie Temperature sia nel primo set di test che nel secondo è stata impostata una rampa di 5 $°C/min$.

È stato condotto un primo set di prove in cui tutti i catalizzatori sono stati portati a due temperature diverse con una rampa: 350°C e 400 °C, poi a seconda se il catalizzatore ha un alto o un basso contenuto di rame sono stati differenziati i successivi test catalitici.
Per i campioni ad "alto" carico di rame ottenuti sia per impregnazione che scambio ionico si è studiato il fenomeno con intervalli di temperatura di 25 °C mentre per quelli a "basso" carico con un incremento di temperatura di 50 °C.
La differenza di incremento di temperatura è stata fatta perché i catalizzatori hanno mostrato comportamento oscillatorio molto differente e in alcuni si è dovuto raggiungere temperature maggiori rispetto ad altri.

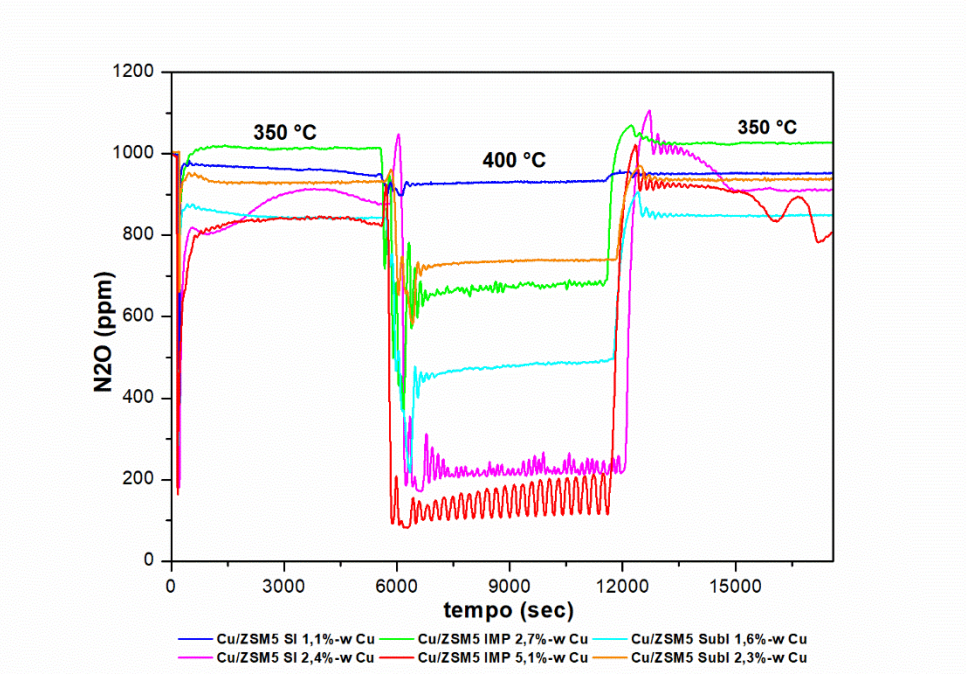


Figura 4.3: *Confronto catalizzatori*

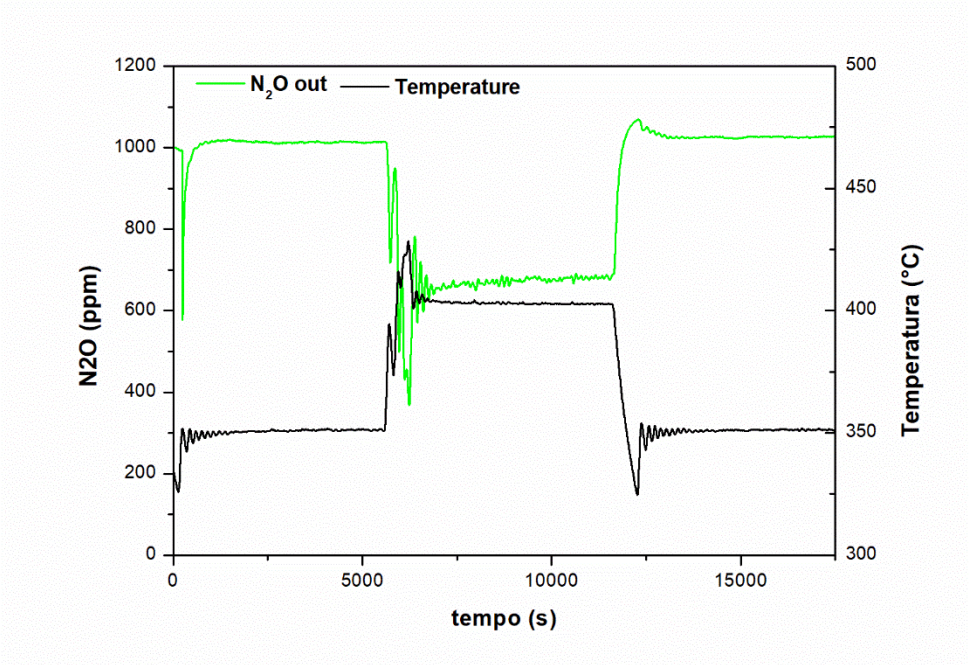


Figura 4.4: *Risultati test catalitico con rampa di 350-400-350 °C di Cu/ZSM5 impregnazione 2.7%wt Cu*

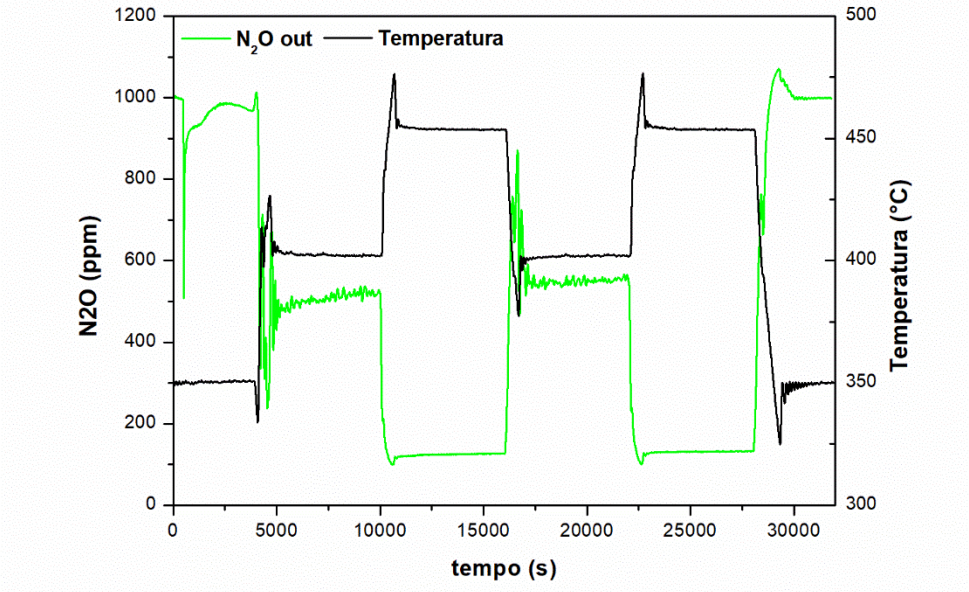


Figura 4.5: *Risultati test catalitico con rampa di 350-400-450-400-450-350 °C di Cu/ZSM5 impregnazione 2.7%wt Cu*

Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu (II)

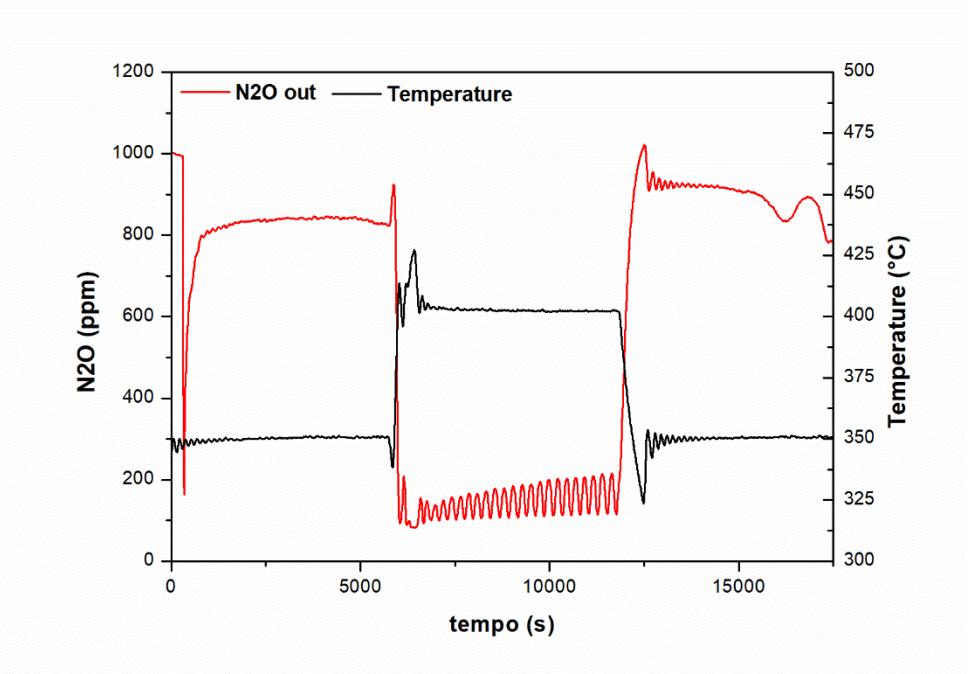


Figura 4.6: *Risultati test catalitico con rampa di 350-400-350 °C di Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu*

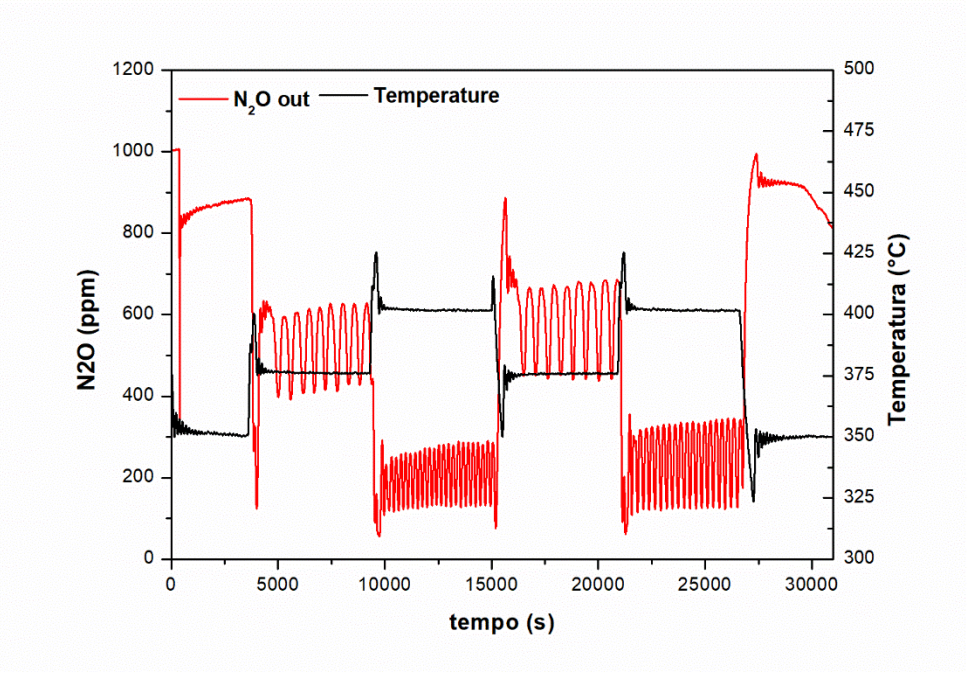


Figura 4.7: *Risultati test catalitico con rampa di 350-375-400-375-400-350 °C di Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu*

Cu/ZSM5 scambio ionico 1.1%wt Cu (II)

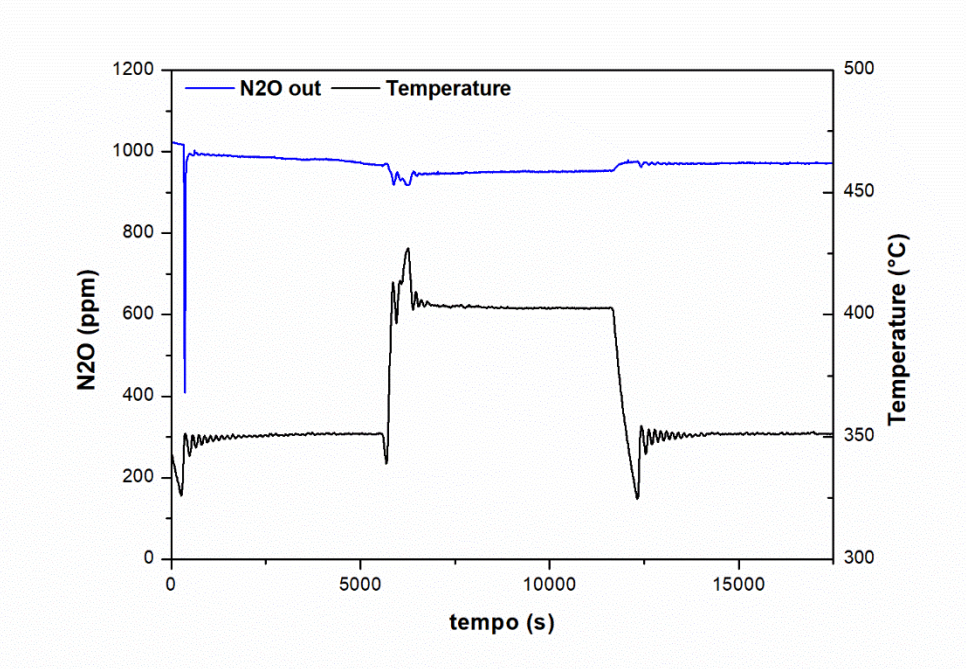


Figura 4.8: *Risultati test catalitico con rampa di 350-400-350 °C di Cu/ZSM5 scambio ionico 1.1%wt Cu*

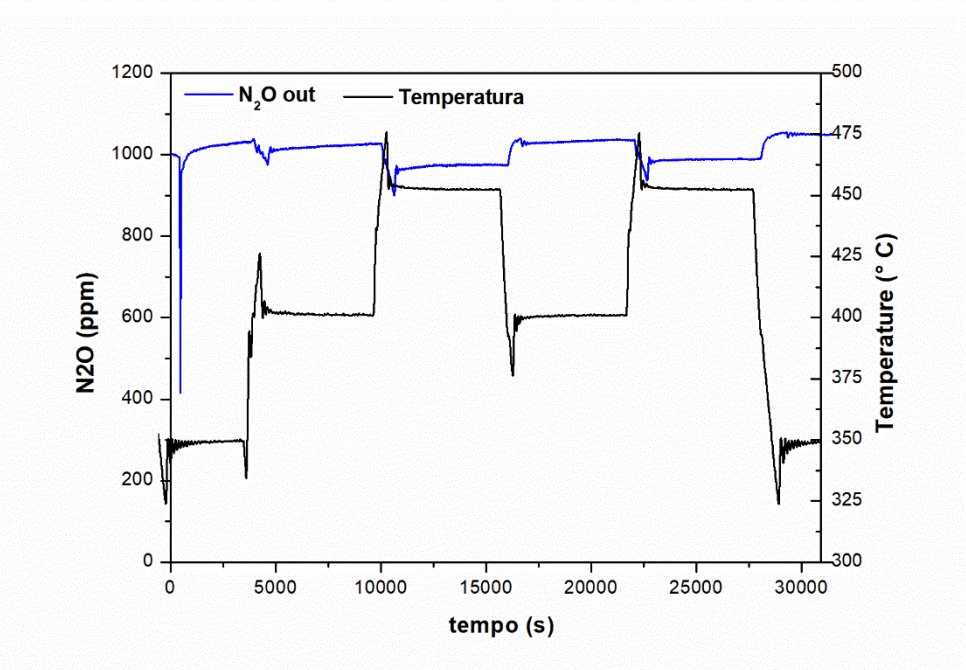


Figura 4.9: *Risultati test catalitico con rampa di 350-400-450-400-450-350 °C di Cu/ZSM5 scambio ionico 1.1%wt Cu*

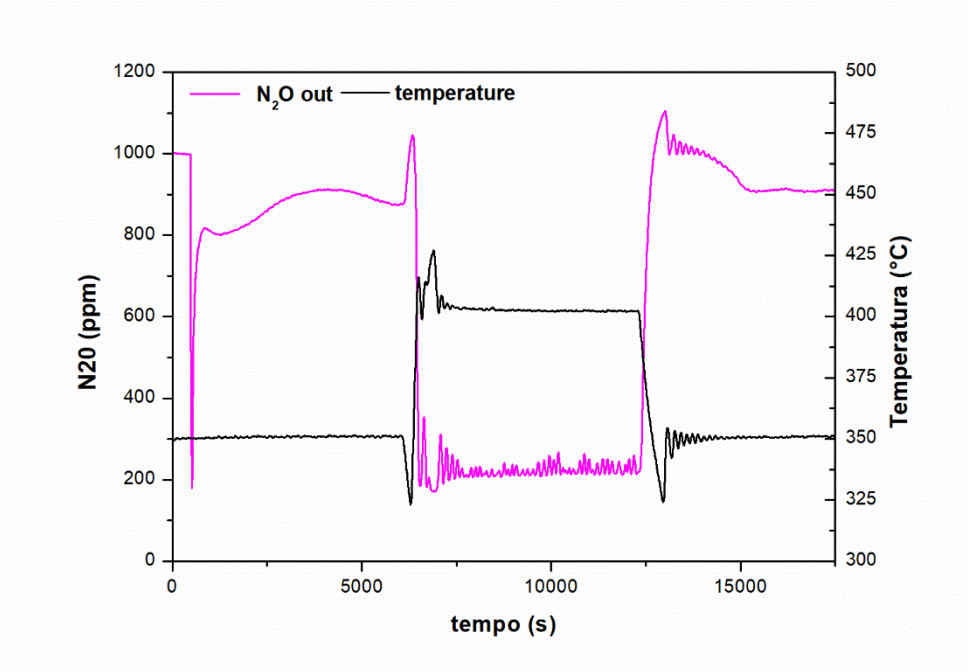


Figura 4.10: *Risultati test catalitico con rampa di 350-400-350 °C di Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu*

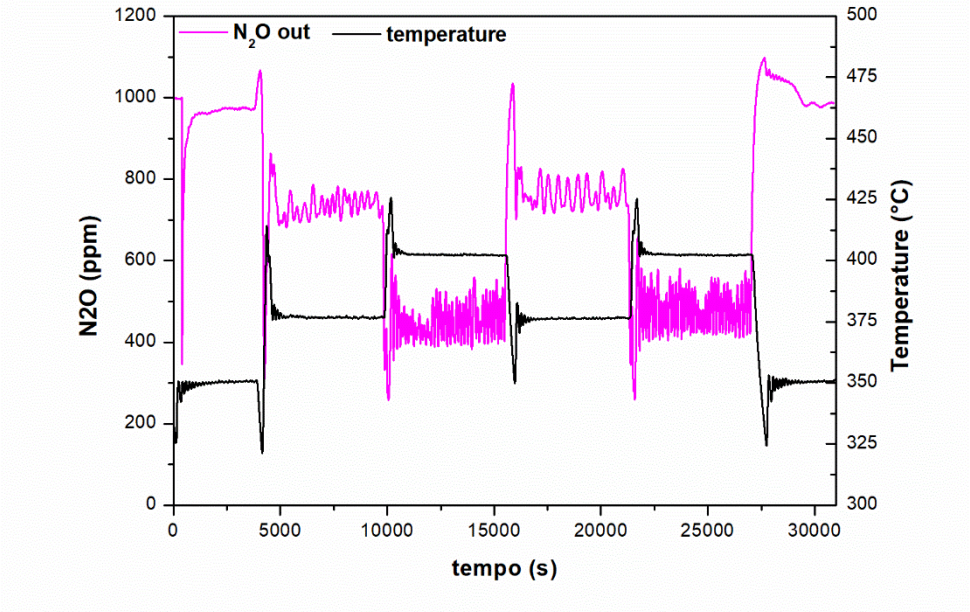


Figura 4.11: *Risultati test catalitico con rampa di 350-375-400-375-400-350 °C di Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu*

Presenta un andamento leggermente diverso nel tratto a 350 °C perciò si è fatto un'ulteriore test catalitico isotermo a 350 °C per la Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu per vedere se l'andamento curvo che mostra nelle rampe è il primo segno di un fenomeno oscillatorio successivo.[10]

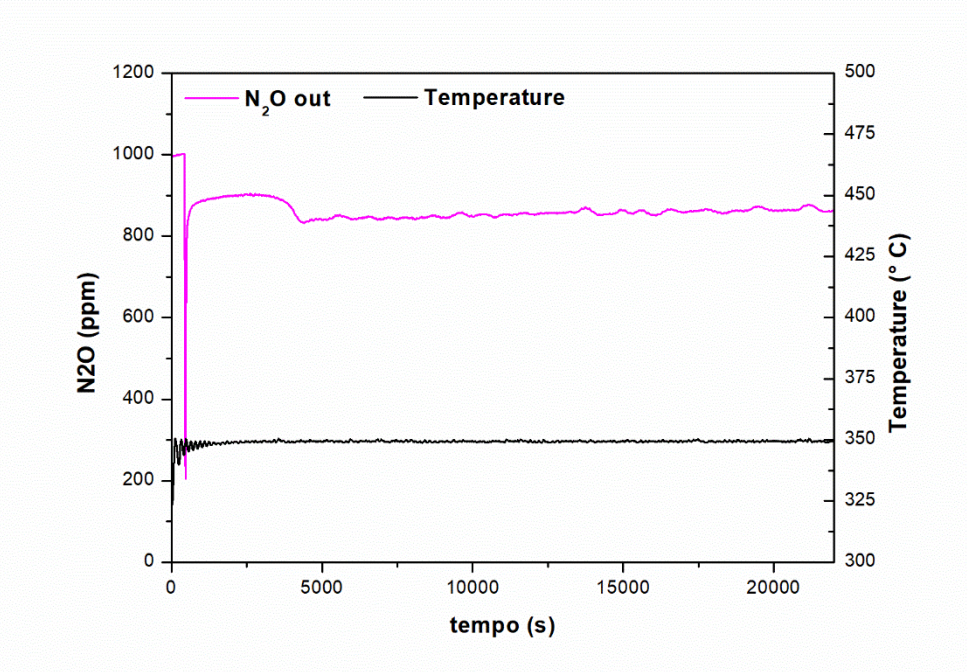


Figura 4.12: *Isoterma di Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu a 350 °C per 6 ore con W/F di 0.*03

Il trend ottenuto dopo la prima fase che compare anche nei grafici 4.10 e 4.11 non mostra oscillazioni evidenti come a 400 °C perché la temperatura non è ancora sufficientemente alta. La curva che si vede nei in figura 4.10 e 4.11 è solo di assestamento.

Cu/ZSM5 sublimazione 1.6%wt Cu (I)

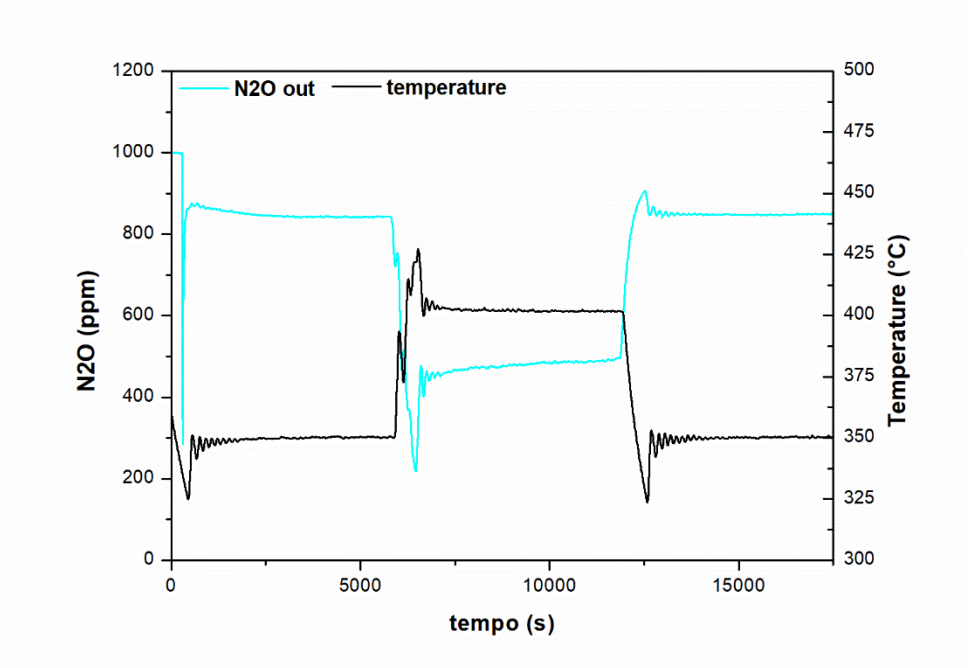


Figura 4.14: *Risultati test catalitico con rampa di 350-400-350 °C di Cu/ZSM5 sublimazione 1.6%wt Cu*

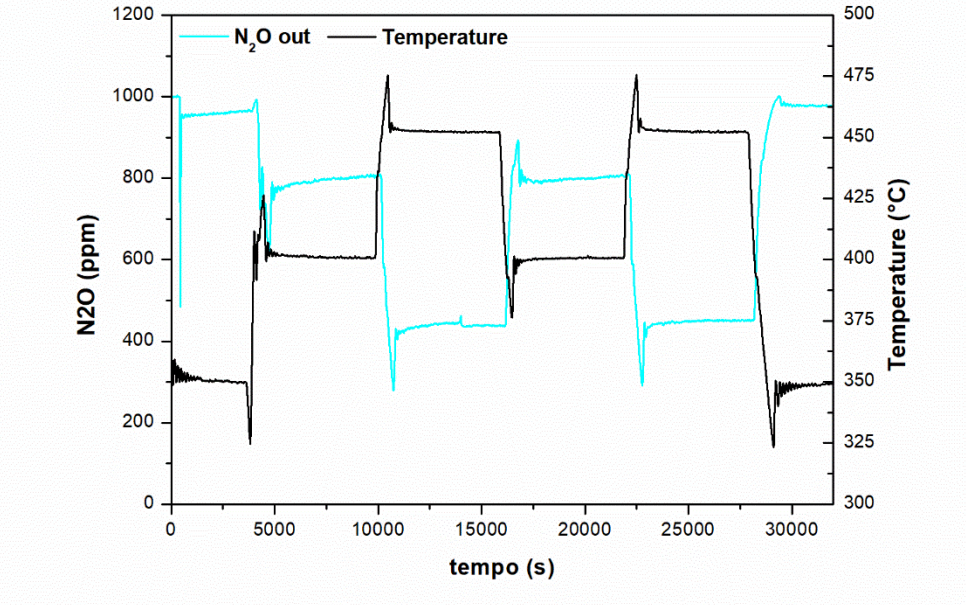


Figura 4.13: *Risultati test catalitico con rampa di 350-400-450-400-450-350 °C di Cu/ZSM5 sublimazione 1.6%wt Cu*

Cu/ZSM5 sublimazione 2.3%wt Cu (II)

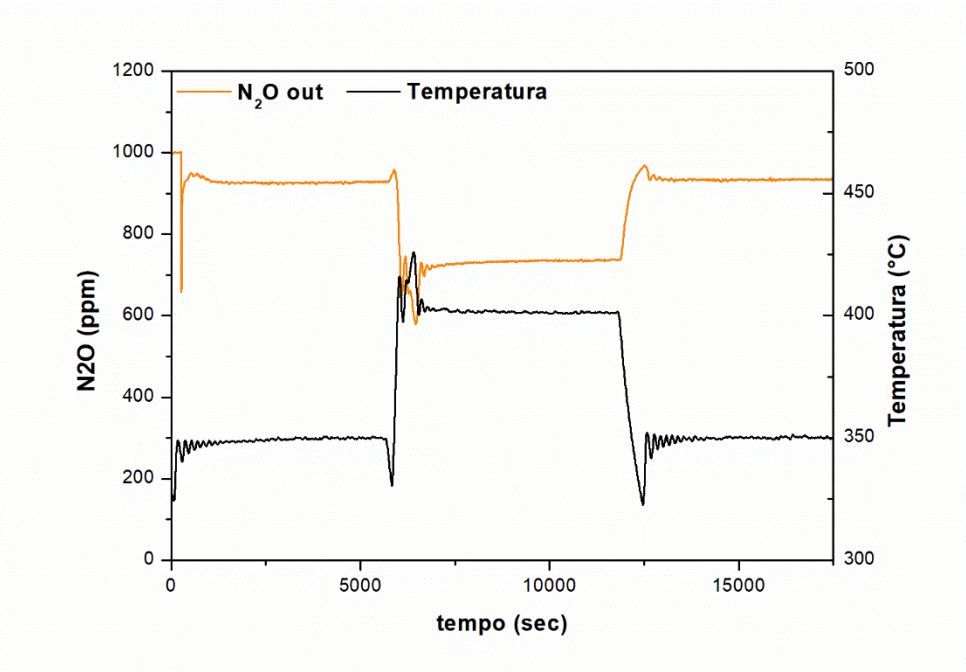


Figura 4.15: *Risultati test catalitico con rampa di 350-400-350 °C di Cu/ZSM5 sublimazione 2.3%wt Cu*

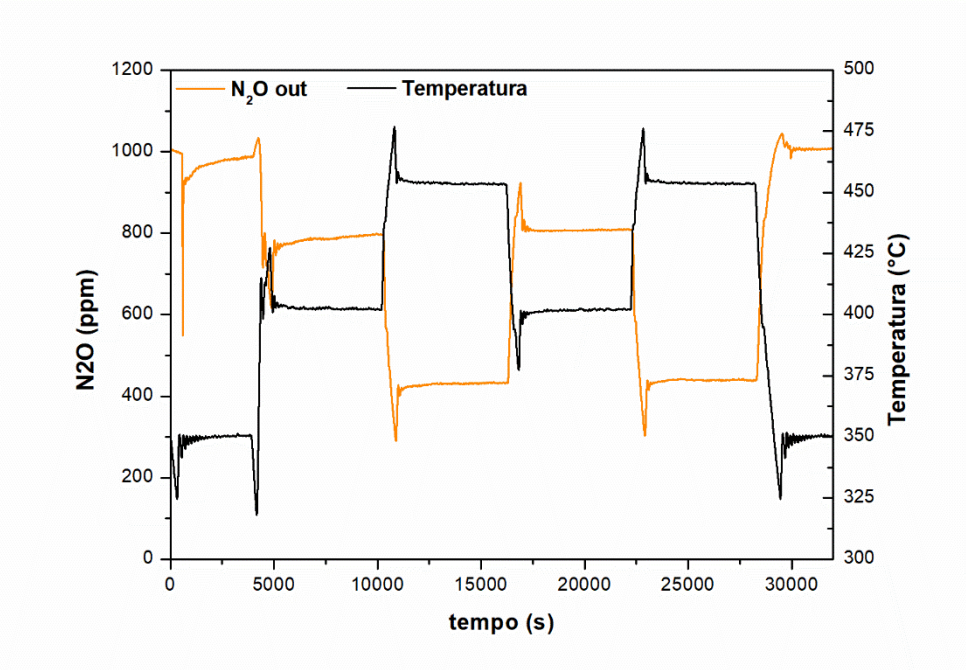


Figura 4.16: *Risultati test catalitico con rampa di 350-400-450-400-450-350 °C di Cu/ZSM5 sublimazione 1.6%wt Cu*

Il rame è il promotore della reazione perché anche se i catalizzatori non mostrano oscillazioni l'attività dipende dalla quantità di rame infatti all' aumentare della quantità di rame scambiato la conversione cresce.[26]

Dopo aver condotto i test si vede che tutti i catalizzatori mostrano un' eccellente stabilità catalitica[28] e che l'attività catalitica è funzione della temperatura e della natura delle polveri:

- Quando la temperatura sale l'attività cresce
- A seconda del tipo di catalizzatore si ha una differente reattività

L'attività per tutti le polveri è pressoché inesistente a 350 °C ma aumenta in maniera apprezzabile a 400 °C, temperatura alla quale per alcuni catalizzatore diventa visibile il fenomeno oggetto di questo lavoro di tesi: le oscillazioni. Dopo aver condotto i test catalitici con variazioni di temperatura si ha che il fenomeno oscillatorio non è presente per nessuna delle Cu/ZSM5 a 350 °C ma diventa visibile a 400 °C solo per alcuni di essi:

- Cu/ZSM5 impregnazione 2.7%wt Cu
- Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu
- Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu

In tutti e tre i catalizzatori a 400 °C le oscillazioni cominciano dopo un picco di N_2O a causa del pretrattamento riducente [19].
Le oscillazioni ovvero una variazione continua della conversione potrebbe essere causata da variazioni di temperatura. Quando il forno è arrivato alla temperatura desiderata la sua variazione durante la stabilizzazione causa il cambiamento della concentrazione in uscita di N_2O. Le prime oscillazioni sono dovute quindi all' instabilità termica.
Quando la temperatura è costante però le oscillazioni nei tre catalizzatori citati continuano per la natura della Cu/ZSM5.
In figura 4.4, 4.6 e 4.10 si vede che quando si passa da 350 a 400 °C appaiono le oscillazioni e sono differenti da uno all' altro ma si ripetono se si realizza un ciclo, così come l'attività. Nelle figure 4.7 e 4.11 si vede che dopo un primo periodo in cui si è studiata la decomposizione di N_2O rispettivamente a 350, 375 e 400 °C e 350, 400, 450 °C ripetendo nuovamente le stesse temperature si ripete sia l'attività catalitica che il comportamento oscillatorio. Soprattutto in figura 4.7 dove la Cu/ZSM5 ottenuta per impregnazione con il 5.1%wt Cu mostra oscillazioni più regolari si vede che l'ampiezza media passando da 375 a 400 °C si riduce: a 400 °C è pari a 128 invece a 375 °C è di 190 ppm mentre la frequenza aumenta: si vedono in maniera meno netta le oscillazioni e l'attività catalitica aumenta.

Temperatura (°C)	**Ampiezza (Δppm)**
375	190
400	128

Tabella 4.1: *Variazione dell'ampiezza con la temperatura di Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu*

La Cu/ZSM5 ottenuta per impregnazione con il 2.7%wt Cu ha un tenore di rame minore rispetto all'altro campione per impregnazione; a riprova del fatto che le oscillazioni dipendono dalla quantità di rame si vede in figura 4.4 e 4.5 un comportamento oscillatorio meno evidente rispetto alle figure 4.6 e 4.7, per questo le temperature a cui è stato sottoposto sono maggiori rispetto alla Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu. Quando si ripete per la seconda volta il ciclo di temperatura 350, 400, 450 °C si ottengono gli stessi risultati anche in questo caso.
In figura 4.7 è presente un fenomeno molto interessante: a 450 °C non si vedono più le oscillazioni ma la conversione passa dal 45% a 87%. Questo è una prova che l'origine di questo fenomeno è cinetica[12]. La scomparsa delle oscillazioni si spiega considerando che sono presenti sia meccanismi cinetici che diffusivi in competizione. Fino a 400 °C si ha competizione tra fenomeni cinetici e diffusivi ma la diffusione è il processo più lento perciò la cinetica riesce ancora a manifestarsi; esse non sono più visibili quando la diffusione non è più il fenomeno limitante cioè all'aumentare della temperatura.

L' evidenza sperimentale che le oscillazioni si mostrino solo in alcuni catalizzatori:

a) Cu/ZSM5 impregnazione 2.7%wt Cu
b) Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu
c) Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu

È una prova del fatto che il comportamento oscillatorio dipenda da due parametri:

- Natura e stato di ossidazione del rame presente
- Quantità di rame

Tramite l'XPS si è visto che gli unici due catalizzatori che presentano due deboli picchi satellite che confermano la presenza di Cu^{2+} sono in ordine decrescente fino alla sua scomparsa (b), (a) e (c). I primi due sono stati ottenuti per impregnazione perciò molto più probabile la presenza di cluster sulla superfice del catalizzatore. La conferma della diversa natura della superfice del catalizzatore tra i campioni ottenuti per impregnazione e scambio ionico arriva anche dalla H_2-TPR perché dallo spettro si vede che nei primi sono presenti dei picchi dovuti al consumo di idrogeno necessario a ridurre aggregati di ossido di rame e dimeri come $[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+}$.
Le figure 3.36, 3.40, 3.47 e 3.49 confermano che vi è la riduzione solo di Cu^{2+} nei campioni (b) e (c) ed esso è presente come cluster di CuO perché il rapporto H_2/Cu è maggiore di 1. La riduzione è da ossido di rame o dimeri perché è presente un unico picco. Essi conferiscono elevata attività catalitica rispetto a quando sono ioni in struttura o l'ossido si trova nel bulk[28]. In figura 4.3 a parità di condizioni operative si ha un'attività catalitica maggiore.
La quantità di rame risulta essenziale affinché il fenomeno si manifesti perché se non presente in quantità sufficienti non si ha il comportamento tipico della zeolite scambiata con rame oltre che una bassa reattività[29]; nei grafici 4.8 e 4.9 si ha la conferma di ciò perché la percentuale in peso di rame è solo del 1.1%.

Le prove catalitiche sono state condotte in assenza di O_2 perché in presenza di quest' ultimo non ci sono oscillazioni perché la reazione non procede del tutto[26]; ciò si è visto perché quando erano presenti perdite nell'impianto non si ottenevano i risultati voluti.
Osservando le figure 4.15 e 4.16 si deduce che la nascita delle oscillazioni si ha se è permessa la mobilità dello ione Cu^{2+} infatti il campione sintetizzato per sublimazione con il 2.3%wt Cu mostra una scarsa attività catalitica e non si ha il fenomeno oscillatorio nonostante presenti un tenore di rame paragonabile alla Cu/ZSM-5 ottenuta per scambio ionico con il 2.4%wt Cu.
I test catalitici e le caratterizzazioni hanno permesso di capire la natura della superfice catalitica e si è giunti alla conclusione che le oscillazioni ovvero la continua variazione di concentrazione in uscita di ppm quindi di conversione è dovuto all'auto-riduzione di Cu^{2+} a Cu^{+}: quando la concentrazione di N_2O sta diminuendo invece il protossido di azoto viene prodotto quando i siti Cu^{+} si riossidano a Cu^{2+}.

4.4 Variazione tempo di contatto

Dopo aver condotto questo set di prove appare evidente che i catalizzatori presentano comportamenti sia dal punto di vista dell'oscillazione che della conversione molto differenti.

Ciò risulta lampante nel caso dei due catalizzatori sintetizzati per scambio ionico: quello a basso contenuto di rame non mostra attività rilevante né dal punto di vista della conversione che delle oscillazioni mentre quello a contenuto di rame rivela un evidente comportamento oscillatorio. Anche nei due campioni sintetizzati per impregnazione si ha lo stesso andamento. I due catalizzatori sintetizzati per sublimazione, invece hanno evidenziato un comportamento simile: buone conversioni ma il fenomeno oscillatorio non si è manifestato.

Alla luce dei risultati ottenuti per comprendere meglio la natura del fenomeno oscillatorio sui catalizzatori in cui le oscillazioni risultano più evidenti, impregnazione al 5,1%wt e scambio ionico al 2.4%wt sono stati condotti altri test catalitici variando il tempo di contatto ovvero il rapporto W/F.

Sono stati cambiati due parametri rispetto al primo set di prove: quantità di catalizzatore e la portata della miscela all'1% vol di N_2O in He:

- W/F pari a 0.015 si ottiene dimezzando la quantità di catalizzatore da 100 mg a 50 mg e lasciando inalterata la portata di 200 mL/min
- W/F pari a 0.06 si è ottenuto diminuendo la portata da 200 mL/min a 100 mL/min con quantità di catalizzatore di 100 mg

Con queste variazione il tempo di contatto è rispettivamente 0.004 secondi e 0.015 secondi.

Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu (II)

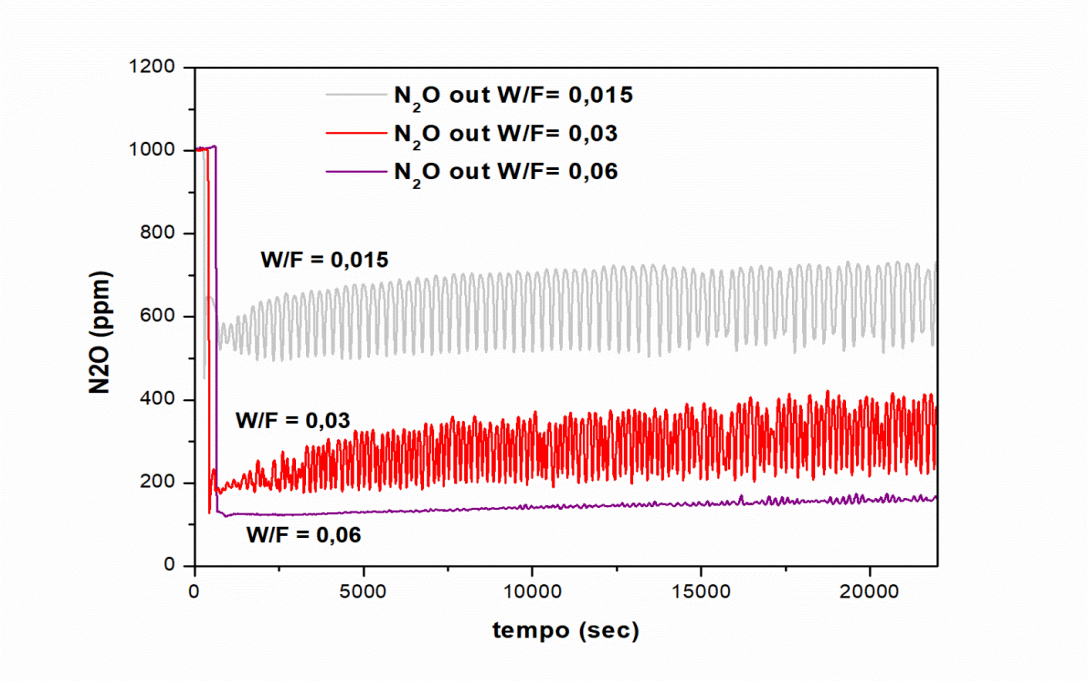


Figura 4.17: *isoterma a 400 °C per 6 h di Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu modificando W/F*

.

La frequenza aumenta al crescere di W/F e cambia fino a W/F pari a 0.06 dove il fenomeno oscillatorio non si nota, infatti come mostrato in tabella 4.1 la frequenza aumenta quando il valore di W/F sale fino a che le oscillazioni non si vedono più invece l' ampiezza delle oscillazioni si riduce.

Catalizzatore	%wt	Frequenza (Hz)		
Cu/ZSM-5 impregnazione	5.1	W/F (g/cm^3) 0.015	W/F (g/cm^3) 0.03	W/F (g/cm^3) 0.06
		3.76E-03	5.70E-03	6.37E-03
		Ampiezza Oscillazioni (Δ ppm)		
		183	128	11

Tabella 4.2: *Valore della frequenza al variare di W/F*

Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu (II)

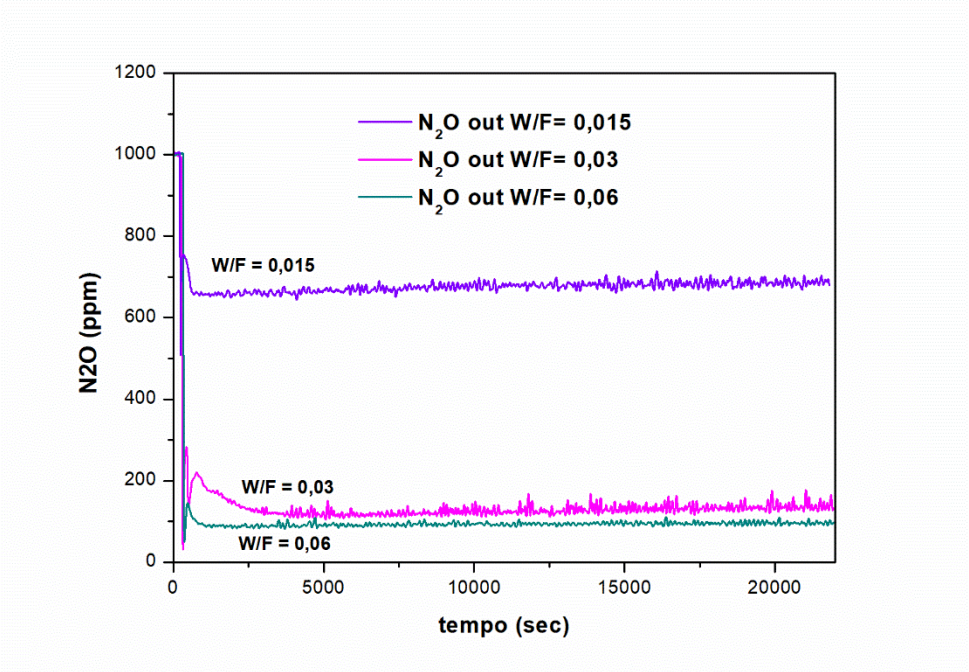


Figura 4.18: *isoterma a 400 °C per 6 ore di Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu modificando W/F*

Catalizzatore	%wt	Frequenza (Hz)		
Cu/ZSM5 scambio ionico	2.4	W/F (g/cm^3) 0.015	W/F (g/cm^3) 0.03	W/F (g/cm^3) 0.06
		6.66E-03	7.82E-03	8.36E-03

Tabella 4.3: *Valore della frequenza al variare di W/F*

All’aumentare di W/F, grafico 4.19, l’attività catalitica aumenta e anche la frequenza. Essa passa dal valore di $6.66 * 10^{-3}$ a $8.36 * 10^{-3}$ Hz quando il comportamento oscillatorio non è più visibile. La frequenza e l’ampiezza delle oscillazioni dipendono da molteplici parametri, uno di questi è il rapporto massa di catalizzatore su portata inviata.

Ciò che si vede anche a occhio è che mentre la frequenza aumenta passando da W/F di 0.015 a 0.06 l’ampiezza delle oscillazioni si riduce; tuttavia calcolare numericamente il valore dell’ampiezza per la Cu/ZSM5 ottenuta per scambio ionico al 2.4%wt Cu non è fattibile a causa dell’irregolarità delle oscillazioni.

Entrambi i campioni mostrano lo stesso comportamento anche se i valori di frequenza e tipo di oscillazioni sono diverse. Variando W/F in condizioni isoterme si è provato che l’origine del fenomeno oscillatorio è cinetica.

5. Conclusioni

L' N_2O è un gas serra tra i tre più pericolosi. Ha un tempo di permanenza nella stratosfera è di circa 120 anni e un GWP circa 310 e 21 volte maggiore rispettivamente di CO_2 e CH_4, concorre al buco dell'ozono come i clorofluoricarburi (CFCs), ha un tempo di permanenza nell'atmosfera di circa 120 anni[3] e concorre al riscaldamento globale di 0.01 $°C/anno$.[4]
Esso viene prodotto sia da fonti antropogeniche che da fonti naturali.
Nel caso di fonte antropogenica come (produzione di acido adipico, acido nitrico e caprolattame[7]) è possibile utilizzare un approccio end-of-pipe.

Possono essere di diverso tipo:

- Utilizzare l'N_2O per l'ossidazione selettiva del metano a metanolo e del benzene a fenolo[8]
- Decomposizione termica [5]
- Riduzione catalitica non selettiva di N_2O (NSCR)
- Riduzione catalitica selettiva di N_2O (SCR)
- Decomposizione catalitica diretta di N_2O (deN_20) negli elementi che lo compongono[5]

Nella conversione del N_2O hanno mostrato una attività promettente le ZSM-5 scambiate con metalli di transizione tramite decomposizione diretta ed è tra i trattamenti più promettenti per la semplicità, l'economicità e l'alta efficienza.[5]
L' oggetto di questo studio è la comprensione di un comportamento tipico delle zeoliti scambiate con rame che si presenta durante la decomposizione catalitica del protossido di azoto: le oscillazioni. Si è cercato di capire quali siano le cause che originano tale fenomeno e decodificare la cinetica che causa le oscillazioni in maniera tale da ripeterla su altri catalizzatori meno sensibili della Cu/ZSM-5 al vapore d'acqua e ai composti solforosi.

Dalla figura 4.3 si vede molto bene la differente attività nelle stesse condizioni operative, W/F e temperatura, e soprattutto il differente comportamento oscillatorio.
Le figure 4.5, 4.7 e 4.11 mettono in risalto due importanti risultati:

1. L'attività catalitica dipende dalla quantità di rame[29]
2. Il comportamento oscillatorio si vede in maniera evidente nelle zeoliti dove si è superato il 100% dello scambio possibile

Con i test catalitici si vede che tutti i catalizzatori mostrano un' eccellente stabilità catalitica[28] e che l'attività catalitica è funzione della temperatura e della natura delle polveri:

- Quando la temperatura sale l'attività cresce
- A seconda del tipo di catalizzatore si ha una differente reattività

L'attività per tutti le polveri è pressoché inesistente a 350 °C ma aumenta in maniera apprezzabile a 400 °C, temperatura alla quale per alcuni catalizzatore diventano visibili le oscillazioni. Dopo aver condotto i test catalitici con variazioni di temperatura si ha che il

fenomeno oscillatorio non è presente per nessuna delle Cu/ZSM5 a 350 °C ma diventa visibile a 400 °C solo per alcuni di essi:

- Cu/ZSM5 impregnazione 2.7%wt Cu
- Cu/ZSM5 impregnazione 5.1%wt Cu
- Cu/ZSM5 scambio ionico 2.4%wt Cu

In tutti e tre i catalizzatori a 400 °C le oscillazioni cominciano dopo un picco di N_2O a causa del pretrattamento riducente [19].
Le oscillazioni possono essere causate dalla variazione di temperatura. Una volta che il forno è arrivato alla temperatura voluta mentre essa non si stabilizza anche la concentrazione in uscita di N_2O cambia. Le prime oscillazioni sono dovute quindi all' instabilità termica.
Quando la temperatura è costante però le oscillazioni nei tre catalizzatori citati prima continuano perché poi interviene la natura della Cu/ZSM5.
Si nota poi che il comportamento esibito da tali catalizzatori è ripetibile.
Nei test si è visto che i parametri che influenzano le oscillazioni sono

- Temperatura
- W/F
- Natura delle specie rame

Quando la temperatura aumenta la frequenza aumenta e l'ampiezza si riduce, stessa cosa succede all'aumentare del rapporto W/F (figura 4.18 e 4.19).
Al fine di spiegare il comportamento esibito durante i test catalitici sulle polveri sono state effettuate diversi tipi di caratterizzazione. Alcune di queste si sono rilevate inutili perché la quantità di rame scambiata con le zeoliti è poca per modificarne la struttura e la morfologia perciò non hanno dato risultati rilevanti sia il fisisorbimento di N_2 a 77 K che il FESEM. Nel caso del fisisorbimento si vede una diminuzione dell' area superficiale e del volume dei pori a secondo del contenuto di rame ma l'analisi è poco accurata nel caso di zeoliti[6] e il rame è il promotore della reazione di decomposizione dell' N_2O perciò anche se l'area superficiale diminuisce l'attività catalitica al contrario diminuisce se è presente in quantità minore. L' XRD anche non ha dato risultati infatti in figura 3.12 si vede che gli spettri ricavati sono simili alla H-ZSM-5 pura.
L' analisi XPS ha data i primi risultati confermando la presenza dello ione Cu^{2+} con la presenza dei picchi satellite nei catalizzatori ottenuti per impregnazione. Dopo aver visto gli spettri ottenuti dall' XPS i campioni sono stati studiati con l'analisi H_2-TPR per conoscere la forma in cui tale ione è presente.
I risultati della H_2-TPR e il comportamento catalitico hanno confermato che l'alta attività catalitica è dovuta a cluster di CuO e alla presenza di gruppi $[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+}$ mentre il rame presente in struttura e nel bulk ha un'attività minore[28].
L'H_2-TPR ha provato che l'ossido di rame si trova nella Cu/ZSM-5 ottenuta per scambio ionico con contenuto in rame del 2.4%wt e nel campione ottenuto per impregnazione al 5.1%wt. Questi due catalizzatori sono per l'appunto quelli che hanno dato migliori risultati sia per quanto riguarda la conversione pari rispettivamente a 80% e 88% che il comportamento oscillatorio.

Il comportamento della zeolite ottenuta per impregnazione a diverso tenore di rame, in figura 4.5 e 4.7, è la prova che l'origine di questo fenomeno è cinetica.
I due campioni mostrano entrambi la presenza dello ione Cu^{2+} ed entrambi rivelano comportamento oscillatorio ma con intensità diversa. La presenza di tale ione è stata confermata dall'XPS ma non dall' XRD quindi il CuO presente che conferisce alta attività catalitica è ben disperso[20] invece l'intensità del fenomeno è influenzata dalla quantità di rame.
Lo stesso si può affermare per i due catalizzatori sintetizzati per scambio ionico perché nelle polveri con tenore di rame molto maggiore al 100% di scambio si vedono le oscillazioni a differenza di quelle contenenti 1.1%wt di rame.
La natura cinetica del fenomeno si osserva in figura 4.5 perché quando si arriva a 450 °C non vi è più alcun comportamento oscillatorio: le oscillazioni si spiegano tramite l'autoriduzione di Cu^{2+}. A temperature minore di 400 °C l'intensità delle oscillazioni è minore rispetto al campione con carico di rame del 5.1%wt ma ha stessa tendenza con il variare della temperatura.
L' origine cinetica spiega tutti i comportamenti manifestati dalle zeoliti scambiate con rame:

- ✓ la comparsa delle oscillazioni nei catalizzatori in cui è presente Cu^{2+}
- ✓ la scomparsa delle oscillazioni a temperature maggiori di 400 °C
- ✓ la variazione di ampiezza e frequenza con la variazione di temperatura

La scomparsa delle oscillazioni per la Cu/ZSM-5 ottenuta per impregnazione con il 2.7%wt Cu a 450 °C è dovuto al fatto che esse sono dovute a meccanismi cinetici che non sono più visibili quando la diffusione prende il sopravvento. Fino a 400 °C si ha la competizione tra fenomeni cinetici e diffusivi ma la diffusione è il processo più lento.
La nascita delle oscillazioni si ha, quindi, grazie alla mobilità dello ione Cu^{2+} infatti il campione sintetizzato per sublimazione con il 2.3%wt Cu mostra una scarsa attività catalitica e non si ha il fenomeno oscillatorio nonostante presenti un tenore di rame paragonabile alla Cu/ZSM-5 ottenuta per scambio ionico con il 2.4%wt Cu.
Il meccanismo proposto spiega la continua variazione di concentrazione di N_2O in uscita

$$Cu^{2+}OH^- \leftrightarrow Cu^+ + OH° \quad (5.1)$$

$$Cu^{2+}OH^- + OH° \leftrightarrow Cu^{2+}O^- + H_2O \quad (5.2)$$

Secondo questo meccanismo di reazione si spiega la maggiore reattività degli ioni Cu^{2+} presenti come gruppi o CuO e la "nascita" delle oscillazioni durante l'autoriduzione di Cu^{2+}.[30]

Bibliografia

1. Moret, S., Purcaro, G. & Conte, L. *Il campione per l'analisi chimica: Tecniche innovative e applicazioni nei settori agroalimentare e ambientale*. (Springer, 2014).
2. Tutto sul Protossido d'Azoto (NOS). Available at: https://www.motoclub-tingavert.it/a468s.html. (Accessed: 3rd November 2017)
3. Hussain, M., Fino, D. & Russo, N. N2O decomposition by mesoporous silica supported Rh catalysts. *J. Hazard. Mater.* **211–212,** 255–265 (2012).
4. Frache, A. *et al.* CuAPSO-34 Catalysts for N2O Decomposition in the Presence of H2O. A Study of Zeolitic Structure Stability in Comparison to Cu-SAPO-34 and Cu-ZSM-5. *Top. Catal.* **22,** 53–57 (2003).
5. Konsolakis, M. Recent Advances on Nitrous Oxide (N2O) Decomposition over Non-Noble-Metal Oxide Catalysts: Catalytic Performance, Mechanistic Considerations, and Surface Chemistry Aspects. *ACS Catal.* **5,** 6397–6421 (2015).
6. Piumetti, M. & Russo, N. *notes on Catalysis for Enviroment and Energy*. (CLUT - Politecnico).
7. Chmielarz, L. *et al.* SBA-15 mesoporous silica modified with rhodium by MDD method and its catalytic role for N2O decomposition reaction. *J. Porous Mater.* **18,** 483–491 (2011).
8. Abu-Zied, B. M., Schwieger, W. & Unger, A. Nitrous oxide decomposition over transition metal exchanged ZSM-5 zeolites prepared by the solid-state ion-exchange method. *Appl. Catal. B Environ.* **84,** 277–288 (2008).
9. Pirone, R., Garufi, E., Ciambelli, P., Moretti, G. & Russo, G. Transient behaviour of Cu-overexchanged ZSM-5 catalyst in NO decomposition. *Catal. Lett.* **43,** 255–259 (1997).
10. Ciambelli, P., Garufi, E., Pirone, R., Russo, G. & Santagata, F. Oscillatory behaviour in nitrous oxide decomposition on over-exchanged Cu-ZSM-5 zeolite. *Appl. Catal. B Environ.* **8,** 333–341 (1996).

11. Abu-Zied, B. M. & Schwieger, W. Self oscillatory behaviour in N2O decomposition over Co-ZSM-5 catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **85,** 120–130 (2009).

12. Lisi, L., Pirone, R., Russo, G., Santamaria, N. & Stanzione, V. Nitrates and nitrous oxide formation during the interaction of nitrogen oxides with Cu-ZSM-5 at low temperature. *Appl. Catal. Gen.* **413–414,** 117–131 (2012).

13. Palella, B. I., Lisi, L., Pirone, R., Russo, G. & Notaro, M. Enhancement of hydrothermal stability of Cu-ZSM5 catalyst for NO decomposition. *Kinet. Catal.* **47,** 728–736 (2006).

14. Landi, G., Lisi, L., Pirone, R., Russo, G. & Tortorelli, M. Effect of water on NO adsorption over Cu-ZSM-5 based catalysts. *Catal. Today* **191,** 138–141 (2012).

15. Spoto, G. *et al.* Cu(I)-ZSM-5 zeolites prepared by reaction of H-ZSM-5 with gaseous CuCl: Spectroscopic characterization and reactivity towards carbon monoxide and nitric oxide. *Appl. Catal. B Environ.* **3,** 151–172 (1994).

16. Spoto, G., Bordiga, S., Scarano, D. & Zecchina, A. Well defined CuI(NO), CuI(NO)2 and CuII(NO)X (X = O− and/or NO2−) complexes in CuI-ZSMS prepared by interaction of H-ZSM5 with gaseous CuCl. *Catal. Lett.* **13,** 39–44 (1992).

17. Russo, N. caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori.

18. Lai, S. *et al.* The promotional role of Ce in Cu/ZSM-5 and in situ surface reaction for selective catalytic reduction of NOx with NH3. *RSC Adv.* **5,** 90235–90244 (2015).

19. Ciambelli, P., Di Benedetto, A., Garufi, E., Pirone, R. & Russo, G. Spontaneous Isothermal Oscillations in N2O Decomposition over a Cu–ZSM5 Catalyst. *J. Catal.* **175,** 161–169 (1998).

20. Nanba, T., Masukawa, S., Ogata, A., Uchisawa, J. & Obuchi, A. Active sites of Cu-ZSM-5 for the decomposition of acrylonitrile. *Appl. Catal. B Environ.* **61,** 288–296 (2005).

21. Praliaud, H., Mikhailenko, S., Chajar, Z. & Primet, M. Surface and bulk properties of Cu–ZSM-5 and Cu/Al2O3 solids during redox treatments. Correlation with the selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons. *Appl. Catal. B Environ.* **16,** 359–374 (1998).

22. Zhang, T. *et al.* Enhanced hydrothermal stability of Cu-ZSM-5 catalyst via surface modification in the selective catalytic reduction of NO with NH3. *Appl. Surf. Sci.* **375,** 186–195 (2016).

23. Kwak, J. H. *et al.* Effects of hydrothermal aging on NH3-SCR reaction over Cu/zeolites. *J. Catal.* **287,** 203–209 (2012).

24. Li, L., Zhang, F., Guan, N., Richter, M. & Fricke, R. Selective catalytic reduction of NO by propane in excess oxygen over IrCu-ZSM-5 catalyst. *Catal. Commun.* **8,** 583–588 (2007).

25. Zou, W. *et al.* Catalytic decomposition of N2O over Cu-ZSM-5 nanosheets. *J. Mol. Catal. Chem.* **394,** 83–88 (2014).

26. Pirone, R., Ciambelli, P., Moretti, G. & Russo, G. Nitric oxide decomposition over Cu-exchanged ZSM-5 with high SiAl ratio. *Appl. Catal. B Environ.* **8,** 197–207 (1996).

27. Yang, X., Zhuo, Y., Li, T., Chen, C. & Xu, X. Decomposition of nitrous oxide over a low-cost catalyst. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **5,** 838–846 (2010).

28. Zabilskiy, M. *et al.* Nanoshaped CuO/CeO2 Materials: Effect of the Exposed Ceria Surfaces on Catalytic Activity in N2O Decomposition Reaction. *ACS Catal.* **5,** 5357–5365 (2015).

29. Campa, M. C. *et al.* The catalytic activity of Cu-ZSM-5 and Cu-Y zeolites in NO decomposition: dependence on copper concentration. *Catal. Lett.* **23,** 141–149 (1994).

30. Turnes Palomino, G. *et al.* Oxidation States of Copper Ions in ZSM-5 Zeolites. A Multitechnique Investigation. *J. Phys. Chem. B* **104,** 4064–4073 (2000).