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

Catalizzatori a base Mn supportati su biossido di titanio per l'abbattimento di NO_x tramite NH₃-SCR a bassa temperatura



Relatore

prof. Deorsola Fabio Alessandro

Candidato Giuseppe Trentalange

Marzo 2018

Indice

1.Introd	uzione1
1.1	Il problema degli NO _x 1
1.2	Tecnologia SCR a bassa temperatura
1.3	Catalizzatori7
1.4	Ruolo SO ₂ -H ₂ O
1.5	Scopo del lavoro9
2. Sinte	si dei catalizzatori11
3. Carat	terizzazioni15
3.1 Fi	sisorbimento di N ₂ a 77K15
3.2 D	iffrazione raggi X (XRD)16
3.3 M	icroscopio elettronico a scansione (FESEM)18
3.4 R	iduzione a temperatura programmata (H ₂ -TPR)19
3.5 D	esorbimento a temperatura programmata (TPD)20
3.6 A	nalisi XPS
3.7 R	isultati caratterizzazioni
3.7	1 Risultati analisi di fisisorbimento di N2 a 77K:23
3.7	2 Risultati analisi XRD:
3.7	3 Risultati FESEM:
3.7	4 Risultati H ₂ -TPR:
3.7	5 Risultati TPD
3.7	6 Risultati XPS
3.8	Simboli
4. Test o	catalitici41
4.1 Pı	reparazione del reattore e operazioni preliminari41
4.2 A	nalisi dei risultati
4.3 O	ssidazione NH346
4.4 C	onversione e selettività48
5. Discu	ssione risultati
6.Concl	usioni
Bibl	iografia60

1.Introduzione

1.1 Il problema degli NO_x

Con il termine NO_x si intende l'insieme degli ossidi di azoto NO (monossido di azoto) e NO₂ (biossido di azoto). Questi sono tra gli inquinanti maggiormente presenti nell'atmosfera, derivano principalmente da processi di combustione in aria ad elevata temperatura (1200°C) che portano ad una miscela costituita dal 95% NO e 5% NO₂. Il monossido di azoto è un inquinante primario ed è il primo ad essere generato dal processo di combustione, mentre il biossido di azoto è un inquinante secondario che si genera dall'ulteriore ossidazione di NO da parte dell'ossigeno atmosferico. Le reazioni sono le seguenti:

 $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$ 2NO + $O_2 \rightarrow 2NO_2$ reazione successiva alla produzione di NO

Da notare che l' N_2 reagente può derivare dall'aria oppure dal combustibile. La sintesi di NO_2 può avvenire anche attraverso il ciclo fotolitico che coinvolge principalmente gli NO_x e l'ozono (O_3):

 $NO_{2} + hv \rightarrow NO^{*} + O^{*}$ $O^{*} + O_{2} \rightarrow O_{3}$ $O_{3} + NO^{*} \rightarrow NO_{2} + O_{2}$

La formazione di NO segue 3 meccanismi dai quali si originano 3 tipologie di NO_x diversi: i cosiddetti "termici", "veloci" e da combustibile.

 $1. \text{NO}_x$ termici: si formano direttamente dalla combinazione di N₂ e O₂ ad altissima temperatura (superiore ai 1200°C) secondo un meccanismo radicalico

 $O^* + N_2 \leftrightarrow NO + N^*$ $N^* + O_2 \leftrightarrow NO + O^*$

 $2.NO_x$ veloci: si formano in seguito ad una reazione tra N_2 e radicali idrocarburici attraverso l'ossidazione dell'intermedio HCN

 $\mathrm{HC}* + \mathrm{N}_2 \bigstar \mathrm{HCN} + \mathrm{N}*$

 $3.NO_X$ da combustibile: vengono generati in seguito all'ossidazione dell'azoto contenuto nel combustibile.

La limitazione della sintesi di questa classe di inquinanti può essere eseguita agendo a monte, mediante tecnologie primarie che hanno l'obiettivo di modificare il processo di combustione (T°C, eccesso o meno di aria, uso di combustibili con meno azoto) oppure con tecnologie secondarie atte a rimuovere gli NO_x in presenza di O_2 a valle della combustione. Le ultime comprendono la SNCR (selective non catalytic reduction), che non prevede l'utilizzo di catalizzatori e la SCR (selective catalytic reduction) e sono entrambe applicate per l'abbattimento delle emissioni da fonti stazionarie. Di queste, tuttavia, solo la SCR è applicata al settore automotive. Risultano quindi chiare le fonti principali di questi inquinanti:



Fig 1.1 principali fonti di emissioni di inquinanti a livello nazionale ("malaria_2018.pdf," n.d.)

Il risultato è simile anche per panorami diversi da quello italiano dal momento che il settore automotive, quindi il trasporto su strada, è di fondamentale importanza socio-economica nella vita degli individui. Proprio per questo è sempre attiva la ricerca nel campo non solo del miglioramento delle prestazioni e del contenimento dei costi, ma anche in quello rivolto all'ecosostenibilità. Infatti sono presenti delle normative vigenti in campo di emissioni di gas di scarico da autoveicoli in continuo aggiornamento che vanno rispettate. La normativa in questione divide in classi (Euro) le autovetture in base all'anno di immatricolazione, ovviamente le tecnologie di abbattimento migliorano poiché più i limiti sulle emissioni diventano spinti, più è richiesto un miglioramento dei sistemi catalitici (esistono infatti 4 classi di generazione per questi ultimi).

	Dette	со	нс	HC+NOx	NOx	РМ	PN
Stage	Date			g/km			#/km
Compression Ig	nition (Diesel)						
Euro 1†	1992.07	2.72 (3.16)	-	0.97 (1.13)	-	0.14 (0.18)	-
Euro 2, IDI	1996.01	1.0	- 1	0.7	-	0.08	-
Euro 2, DI	1996.01ª	1.0	-	0.9	-	0.10	-
Euro 3	2000.01	0.64	-	0.56	0.50	0.05	-
Euro 4	2005.01	0.50	-	0.30	0.25	0.025	-
Euro 5a	2009.09 ^b	0.50	-	0.23	0.18	0.005 ^f	-
Euro 5b	2011.09 ^c	0.50	-	0.23	0.18	0.005 ^f	6.0×10 ¹¹
Euro 6	2014.09	0.50	-	0.17	0.08	0.005 ^f	6.0×10 ¹¹
Positive Ignition	(Gasoline)						
Euro 1†	1992.07	2.72 (3.16)	-	0.97 (1.13)	-	-	-
Euro 2	1996.01	2.2	-	0.5	-	-	-
Euro 3	2000.01	2.30	0.20	-	0.15	-	-
Euro 4	2005.01	1.0	0.10	-	0.08	-	-
Euro 5	2009.09 ^b	1.0	0.10 ^d	-	0.06	0.005 ^{e,f}	-
Euro 6	2014.09	1.0	0.10 ^d	-	0.06	0.005 ^{e,f}	6.0×10 ^{12 e.g}

Fig 1.2 standard emissioni per autoveicoli (Piumetti & Russo, 2017)



Fig 1.3 Inquinanti primari emessi da motori a combustione interna (Piumetti & Russo, 2017)

Bisogna ricordare anche le sorgenti naturali di NO_x, quali le eruzioni vulcaniche e l'effetto dei fulmini e degli incendi.

Il problema degli NO_x è che sono nocivi alla salute dell'uomo e dell'ambiente. L' NO_2 allo stato attuale è l'unica specie per cui sono stati confermati effetti tossicologici sulla salute dell'uomo ("Qualità dell'aria," n.d.), inoltre assieme all'NO e ai COV è in grado di generare un altro inquinante secondario al livello del suolo (dannoso per l'uomo) cioè l' O_3 . Per quanto riguarda gli effetti ambientali negativi bisogna ricordare le piogge acide con la conseguente acidificazione dei terreni e lo smog fotochimico. I limiti di NO₂ per la salvaguardia della salute umana e di quella dell'ambiente sono riportati nella seguente tabella secondo l'OMS e il D.Lgs. 155/2010:

	Periodo di mediazione	Valore limite D.Lgs. 155/2010	Valore di riferimento OMS
Valore limite orario	1 ora	200 μg/m ³ NO ₂ da non superare più di 18 volte per anno civile	200 μg/m ³ NO ₂ da non superare in un anno civile
Valore limite annuale	Anno civile	40 μg/m ³ NO ₂	40 µg/m ³ NO ₂

Tab 1.1 Valori limite ai sensi del D.Lgs. 155/2010 e dei valori di riferimento OMS ("Qualità dell'aria," n.d.)

Mentre per O₃

	Valore	Periodo di mediazione
Soglia di informazione	180 μg/m ³	1 ora
Soglia di allarme	240 μg/m ³	1 ora
Obiettivo a lungo termine per la protezione della salute umana	$120 \ \mu\text{g/m}^3$	Media massima giornaliera calcolata su 8 ore
Obiettivo a lungo termine per la protezione della vegetazione (AOT40v)	6.000 µg/m ³ *h	1 ora cumulativa da maggio a luglio

Tab 1.2 soglie O₃ ("Qualità dell'aria," n.d.)

La situazione italiana in materia di rilasci di NO_x è descritta dettagliatamente nel report di legambiente "mal'aria" del 30 gennaio 2018 ("Smog, Legambiente presenta Mal'Aria 2018 | Legambiente," n.d.) che evidenzia la gravità e l'urgenza dell'inquinamento atmosferico in Italia e la mancanza di progressi soddisfacenti; pertanto si richiedono risposte efficaci e tempestive che devono essere adottate e attuate senza indugi ulteriori. L'Italia negli anni 2014 e 2015 ha dovuto rispondere di 2 procedure di infrazione riguardanti i ripetuti superamenti dei limiti di emissione di PM10 e NO_x. Proprio per questi ultimi è stata richiamata dalla Commissione Europea il 30 gennaio 2018 ed è stato stabilito che qualora non verranno date le adeguate garanzie si procederà con azioni legali. L'Italia è il paese in cui si vendono più auto diesel rispetto alla media europea (56% del venduto tra gennaio e ottobre 2017 contro una media europea del 45%) ("Smog, Legambiente presenta Mal'Aria 2018 | Legambiente," n.d.). Sono proprio queste vetture le principali responsabili del rilascio degli NO₂. Ovviamente pensare di migliorare i combustibili od agire con tecnologie primarie di abbattimento non avrebbe senso perché si andrebbero ad intaccare fortemente le prestazioni della vettura. Per i motori diesel, infatti si opera una combustione "lean" ossia in eccesso di ossigeno, con valori di lambda superiori ad uno:



Vediamo dai seguenti grafici che in tali condizioni la produzione di NO_x è la massima possibile, così come lo sono le prestazioni:



Appare dunque evidente come la ricerca di tecniche di abbattimento efficaci e soprattutto di catalizzatori competitivi, sia dal punto di vista economico che di sostenibilità ambientale, sia un problema all'ordine del giorno.

Inoltre a causa dell'entrata in vigore delle più recenti e restrittive normative che regolano l'emissione di inquinanti (Euro 6b, 6c) e dei test di omologazione più severi, sono sorte delle sfide più impegnative.

1.2 Tecnologia SCR a bassa temperatura

La reazione di Riduzione Catalitica Selettiva (NH_3 -SCR) al momento rappresenta la tecnologia leader per l'abbattimento dei NO_x da motori a combustione magra e Diesel. Il processo si basa sulla riduzione degli NOx mediante l'agente riducente NH_3 secondo la reazione standard:

 $4NH_3 + 4 \text{ NO} + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$

e $6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$ Possono avvenire anche le seguenti reazioni indesiderate:

 $4NH_3+5O_2 \rightarrow 4NO+H_2O$ $4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6 H_2O$ $2NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O$

Questa tecnologia impiega catalizzatori commerciali a base di vanadio V_2O_5 -WO₃(MoO₃)/TiO₂ e richiede alte temperature di reazione (300-400°C). In base al range di temperature citato, il reattore catalitico dovrebbe essere disposto prima del filtro antiparticolato e dell'unità di desolforazione dei gas (FGD). Questo risulta un problema in quanto le molecole di SO₂ generatesi dalla combustione e non rimosse, una volta arrivate a contatto con il catalizzatore impiegato sono in grado di avvelenarne i siti attivi in modo permanente. Il loro adsorbimento è competitivo con quello di NH₃ e avviene su dimeri di vanadile:



Fig 1.6 conversione SO₂ funzione del quantitativo di NH₃ presente (Piumetti & Russo, 2017)

Le molecole di SO₂ sulla superficie del catalizzatore vengono ossidate a SO₃ con la conseguente generazione di composti che sono in grado di depositarsi sulla superficie del catalizzatore, impedendone l'accesso al reagente chiave (NH₃) per la conversione degli inquinanti in questione. Bisogna anche tenere presente che il vanadio è tossico per l'ambiente e la salute umana. La SCR a bassa temperatura risulta essere di estremo interesse in quanto il dispositivo (reattore) può essere posizionato dopo il filtro antiparticolato e il dispositivo FGD di rimozione dello zolfo (Zhu et al., 2017) senza un ulteriore riscaldamento, il che si traduce in una riduzione dei consumi energetici e nella rimozione in gran misura dell'SO₂ che entra in contatto con il catalizzatore. La temperatura in questo caso varia nel range 100-300°C.

Gas esausti provenienti dal motore



Fig 1.7 tipica disposizione del sistema SCR (Piumetti & Russo, 2017)

Il problema dunque diviene quello della scelta di catalizzatori idonei a lavorare a tali temperature, cioè in grado di realizzare delle buone conversioni di NO_x e di avere delle buone selettività verso N₂ nel range di temperatura 100-300°C. Sono proprio questi i due parametri chiave su cui vengono valutati i catalizzatori sintetizzati per la SCR. In sostanza si vuole che avvengano le prime due reazioni presentate nel seguente capitolo 1.2.

L'impianto tipo applicato su veicoli per trazione terrestre è costituito dai seguenti componenti:
Serbatoio dell'<u>AdBlue</u>. In genere può contenere diverse decine di litri di soluzione. Il bocchettone ha forma e dimensione tale da impedire l'accidentale introduzione di gasolio. Il bocchettone è inoltre dotato di un dispositivo magnetico, il cui scopo è quello di impedire che la soluzione venga versata in recipienti non idonei. Il dispositivo magnetico attiva un'elettrovalvola posta sull'erogatore, che comanda l'erogazione della soluzione.

• Indicatore di livello. Con classico funzionamento a galleggiante, invia alla centralina di controllo informazioni sul livello e sulla temperatura della soluzione nel serbatoio, per poi comandare, tramite apposita valvola deviatrice, il passaggio dell'acqua calda proveniente dal vano motore.

• Gruppo di pompaggio. Contiene la pompa volumetrica e la centralina di comando.

• Catalizzatore. Al suo interno viene iniettata la soluzione contenente l'agente riducente. A causa delle alte temperature dei gas di scarico, la soluzione si decompone in ammoniaca e anidride carbonica. Allo stesso tempo, l'iniezione abbassa la temperatura dei gas di scarico. In queste condizioni, avvengono le reazioni di riduzione degli <u>NO_x</u> precedentemente riportate.

1.3 Catalizzatori

La ricerca di catalizzatori idonei è motivo di attuale interesse scientifico. In tal proposito si è pensato di mantenere il supporto TiO_2 date le sue caratteristiche di elevata area superficiale. Numerosi sono i risultati interessanti rinvenuti, soprattutto se combinato all'ossido di

manganese (Deng et al., 2016a) (Deng et al., 2016a) (Park et al., 2013) (Li et al., 2017) (Zhu et al., 2017) (Ettireddy et al., 2007)

Proprio (Ettireddy et al., 2007) con il suo lavoro dimostra come il MnO₂ risulti maggiormente disperso sul supporto TiO₂ quando la percentuale in peso di Mn rispetto a TiO₂ sia 16,7%. È infatti consolidata la scelta di tale ossido per le sue proprietà ossidanti. Lo stato di ossidazione di Mn influenza le performance catalitiche (Deorsola et al., 2016) e la specie Mn⁴⁺ è la principale responsabile dei buoni risultati di conversione (Deng et al., 2016b). Altri supporti sono stati sviluppati per ospitare il MnOx con ottimi risultati, ad esempio nanotubi di titanio, allumina, attapulgite (Zhang et al., 2016) (Xie et al., 2017)

È interessante notare che le proprietà di dispersione del MnO_x nonché di acidità superficiale sono incentivate dalla presenza di altri ossidi unitamente al MnO_x nonché di ioni o elementi in tracce (Jiang et al., 2014) (Park et al., 2013). La scelta dei catalizzatori deve tener conto di altri parametri importanti quali la resistenza a veleni come SO₂ e H₂O

1.4 Ruolo SO_2 - H_2O

Questi due composti avvelenano i siti attivi dei catalizzatori in modo più o meno permanente andandosi a depositare su di essi. Il gasolio utilizzato per gli autoveicoli contiene percentuali bassissime di composti dello zolfo, inoltre la loro rimozione viene effettuata a monte del processo produttivo ovvero nelle raffinerie. Essendo le normative sempre più rigide, le raffinerie devono mandare sul mercato dei tagli con ben determinate caratteristiche e con percentuali di zolfo praticamente nulle. È vero però che tali composti sono sempre presenti in tracce e in seguito alla combustione vengono ossidati e risultano presenti nei gas di scarico. Predisporre una trappola per SO_2 è oneroso per il veicolo sia in termini di costi che di peso, dato il basso quantitativo di SO₂ liberatosi. Tuttavia tali composti sono in grado di arrivare al catalizzatore SCR avvelenandone i siti attivi in modo permanente. Quello che accade è una competizione tra SO₂ e NH₃ per l'adsorbimento sui siti attivi, favorita dal loro aumento in quanto l'adsorbimento avviene su dimeri di specie attive. Le molecole di SO2 adsorbite vengono ossidate ad SO₃ e tale cinetica risulta essere del primo ordine in SO₂, indipendente da O2 e H2O e fortemente inibita da NH3. Una possibilità per aumentare la resistenza a questo inquinante, è l'aggiunta di CeO_x al catalizzatore. Come dimostrano recenti studi (Wei et al., 2016) il Ce preserva i siti acidi (Mn⁴⁺) di Bronsted dall'attacco della SO₂ legandosi esso stesso a tale molecola come mostrato in figura 1.8.



Fig 1.8 meccanismo proposto per la generazione di nuovi siti di Bronsted (Wei et al., 2016)

Il legame comporta una cessione di elettroni da parte del Ce verso SO_2 che porta alla formazione di un nuovo sito di Bronsted disponibile a legare NH_3 e con il giusto potere ossidante per trasformarla ad NH_2 .

Il problema di H₂O è di diversa natura in quanto tale molecola non si lega sui siti attivi, ma ci si deposita sopra come condensa impedendone il legame con NH₃. In seguito al processo di combustione che avviene nel motore a scoppio, si genera del vapor d'acqua che è parte dei gas esausti. Il grado di disattivazione del catalizzatore dovuto al vapor d'acqua dipende dalla dimensione dei pori. I pori più piccoli comportano una maggiore condensazione capillare. L'acqua condensata nei pori li rende inaccessibili da parte delle molecole di NH₃. Tale fenomeno è tanto più evidente tanto più l'isoterma di adsorbimento presenta isteresi (che attesta il maggior tempo di permanenza dei gas nei pori). Il fenomeno della condensazione è incentivato dalla bassa temperatura.



Fig 1.9 relazione tra resistenza a H₂O, dimensione dei pori e capillarità (Yu et al., 2016, p. 2)

1.5 Scopo del lavoro

Come introdotto nel capitolo 1.1, i motori diesel sono i principali responsabili della produzione di NO_x , originatosi in seguito alla combustione in eccesso di O_2 , ed eventualmente degli altri 2 meccanismi sopra riportati (veloci e da combustibile)



Fig 1.10 Temperature e generazione NO_x (Piumetti & Russo, 2017)

In Italia ad esempio il numero di auto diesel venduto è il più alto in Europa e appare dunque un problema all'ordine del giorno lo sviluppo di sistemi catalitici in grado di aumentare (a valle della produzione) la neutralizzazione di questi inquinanti. La neutralizzazione "a monte" della produzione, con l'ausilio di tecnologie primarie, risulta inefficace in quanto andrebbe a ridurre la competitività dei combustibili. È interessante invece la sintesi di nuovi catalizzatori impiegabili in tecnologie innovative di rimozione degli inquinanti nel settore automotive. La NH₃-SCR è una di queste e i catalizzatori oggetto della seguente trattazione sono stati sintetizzati e caratterizzati per valutarne l'attività di abbattimento degli NO_x nel campo di impiego della succitata tecnologia. Lo scopo di questo lavoro è infatti la sintesi di catalizzatori (in termini di attività) alla struttura intima degli atomi e molecole presenti in esso. Questo è un aspetto di fondamentale importanza che indirettamente consente di progredire in maniera ecosostenibile nello sviluppo industriale e socioeconomico del nostro paese.

2. Sintesi dei catalizzatori

Come base di partenza per la ricerca è stato scelto il biossido di titanio TiO_2 (titania) come supporto e Mn come metallo da disperdere per via dei suoi molteplici stati di ossidazione. Inoltre MnO_x/TiO₂ sono i catalizzatori più validi e studiati in tale ambito ed è stato riscontrato che lo ione Mn⁴⁺ e la sua stabilità è determinante per avere buone performance catalitiche (Deng et al., 2016b) (Deorsola et al., 2016). Mn nel campione risulterà presente sotto forma di vari ossidi interconvertibili tra loro in relazione alle condizioni di reazione (MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, Mn₅O₈ e MnO) indicati in modo generico con il termine MnO_x. Da un'attenta analisi bibliografica è stato riscontrato come metalli tipo Ce, Fe, Cu, Zr possano apportare effetti positivi in materia di dispersione di specie Mn sul supporto, capacità di incamerare O2, di aumentare la disponibilità di siti acidi, di resistere all'avvelenamento da zolfo e da vapor d'acqua. Il tutto si traduce in migliori performance catalitiche a bassa temperatura anche in condizioni avverse quali la presenza di veleni come SO2 e H2O. Si è scelto quindi di lavorare con ossidi misti a base Mn e di supportarli con 3 differenti forme cristallografiche di TiO_2 , anatasio, rutilo e un mix di 80% anatasio e 20% rutilo identificato nelle analisi con la sigla "NANO". Gli ossidi scelti sono CeO_x, FeO_x e CuO_x. Dagli studi riportati nel capitolo 1.3 si è deciso di disporre il 15% wt di metallo su 1g di TiO2. Ovviamente per gli ossidi misti il 15% wt è stato diviso in proporzione ai metalli presenti e la TiO_2 presente risulta essere il complemento al 15% * (1 o 2 g). Sono stati preparati 15 campioni. Ovviamente i metalli sono presenti in una molecola più complessa, come sali idrati, dall'aspetto granulare. Tale molecola prende il nome di precursore. Questo darà origine agli ossidi del tipo MeOx in seguito a decomposizione termica. I calcoli sono stati effettuati considerando di dover pesare del precursore in un quantitativo tale da ottenere il 15% wt di Me sul supporto. I calcoli effettuati per la determinazione del quantitativo in massa del precursore da adoperarsi sono i seguenti: MnO_x/TiO₂

massa precursore=
$$\frac{0.15*\text{massa TiO}_2}{\text{MM (Me)}}*\text{MM}(\text{precursore})$$

CeO_x-MnO_x/TiO₂

massa precursore=
$$\frac{0.075*\text{massa TiO}_2}{\text{MM (Me)}}*\text{MM}(\text{precursore})$$

FeO_x-CeO_x-MnO_x/TiO₂

massa precursore=
$$\frac{0.05*\text{massa TiO}_2}{\text{MM (Me)}}*\text{MM}(\text{precursore})$$

massa precursore=
$$\frac{0.05*\text{massa TiO}_2}{\text{MM (Me)}}*\text{MM}(\text{precursore})$$

Dove i precursori sono di seguito elencati mentre Me = Ce, Fe, Cu, Mn.

- Mn(NO₃)₂*4H₂O
- Ce(NO₃)₃*6H₂O
- Fe(NO₃)₃*9H₂O
- Cu(NO₃)₂*2,5H₂O

PROPRIETA'	RUTILO	ANATASIO
Sistema cristallino	Tetragonale	Tetragonale
Volume cella (A^3)	61.9	135.6
Peso specifico	4.27	3.90
Indice di rifrazione	2.72	2.52
Durezza (scala di Mohs)	7.0-7.5	5.5-6.0
Punto di fusione (°C)	1825	transizione in rutilo
Solubilità		
H ₂ SO ₄ (concentrato a	Solubile	Solubile
caldo),HF		
HCl, NaOH	Insolubile	Insolubile
H ₂ O, solventi	Insolubile	Insolubile

Tab 2.1 Proprietà chimico-fisiche della Titania

PROCEDURA:

La tecnica di sintesi adottata è stata la Incipient Wetness Impregnation (IWI) che fornisce una maggiore dispersione dei metalli sul supporto. Pesata TiO₂ (1 o 2g in base al quantitativo disponibile in laboratorio) è stato posto in un crogiolo, o capsula di porcellana. In un becker sono stati introdotti 10 mL di acqua distillata, all'interno della quale sono stati completamente dissolti i quantitativi di precursore precedentemente calcolati. La capsula di porcellana è stata posta su un riscaldatore a 160 °C e sulla polvere di TiO₂ è stata fatta gocciolare la soluzione di precursori mediante una pipetta. La polvere è stata continuamente movimentata tramite una bacchetta di vetro per evitare un prolungato contatto della stessa (divenuta di consistenza pastosa) con le pareti calde della capsula che l'avrebbero fatto bruciare. La procedura di sintesi continua fino a quando l'intera soluzione di precursori è stata dispersa sulla polvere di TiO₂ ed evaporata. Il risultato finale è una crema molto densa di colore grigiastro (leggermente variabile in base ai metalli presenti).



Fig 2.1 Capsula porcellana



Fig 2.2 Piastra riscaldante



Fig2.3Bacchette vetro

Le capsule di porcellana contenenti il catalizzatore sono state disposte in forno per 1 ora a 130 °C per consentire all'eccesso di acqua superficiale di evaporare (essiccamento).



Fig 2.4 forno elettrico

Terminato il trattamento le polveri risultano ben adese alle capsule, incrostate, e rimosse grattandole via dalle superfici tramite una spatola. Le scaglie rimosse sono state pestate in un mortaio per uniformarne le dimensioni e renderne più comodo l'inserimento in navette, che

sono state poste in un ulteriore forno per la calcinazione avvenuta a 500 °C per 3 ore. Quest'ultimo trattamento consente di decomporre i precursori degli ossidi che saranno effettivamente presenti nel catalizzatore. Ciò che accade in sostanza è una ricombinazione della molecola che prevede la perdita di acqua intrappolata nel reticolo del cristallo e la formazione di ossidi del tipo MeO_x. Una volta rimosse dal forno, le polveri sono state inserite in portacampioni di plastica, opportunamente numerati ed identificati, per conservarli per i successivi trattamenti. La prima cosa che a questo punto ci si chiede sono le caratteristiche chimico-fisiche dei catalizzatori sintetizzati, ovvero area superficiale, porosità, distribuzione MnO_x nel campione stabilità delle varie specie MnO_x con la temperatura, acidità superficiale, fino alla distribuzione dei diversi ioni ed elementi nel campione di catalizzatore sintetizzato. Questi dati sono deducibili dalle caratterizzazioni effettuate, punto essenziale per poter mettere in relazione i risultati dei test catalitici (in termini di conversione e selettività) con la struttura intima dei campioni e con le trasformazioni chimico-fisiche che in esso hanno luogo. I risultati delle caratterizzazioni sono stati interpretati alla luce di numerose pubblicazioni bibliografiche.

I catalizzatori sintetizzati sono i seguenti (il nome è abbreviato per non appesantire la trattazione):

Mn/ANA	Mn/RUT	Mn/NANO
Fe-Mn/ANA	Fe-Mn/RUT	Ce-Mn/NANO
Cu-Mn/ANA	Cu-Mn/ANA	Fe-Ce-Mn/NANO
Ce-Mn/ANA	Ce-Mn/ANA	
Fe-Ce-Mn/ANA	Fe-Ce-Mn/ANA	
Fe-Ce-Cu-Mn/ANA	Fe-Ce-Cu-Mn/ANA	

Tab 2.2 Catalizzatori sintetizzati

3. Caratterizzazioni

3.1 Fisisorbimento di N₂ a 77K

È un'analisi di misura dell'area superficiale, del volume dei pori e della distribuzione del volume dei pori rispetto al loro diametro. È una porosimetria ad azoto in quanto viene misurata la quantità di N_2 fisisorbito su di un monostrato di catalizzatore alla temperatura di 77 K. L'analisi in questione si basa sulla teoria BET. Il nome deriva da coloro i quali hanno introdotto il modello che descrive l'adsorbimento (Brunauer-Emmett-Teller) definendo la seguente equazione di adsorbimento, equazione BET:

$$V = Vm \frac{C * \left(\frac{p}{p^{\circ}}\right)}{\left[1 - \left(\frac{p}{p^{\circ}}\right)\right] \left[1 + (C - 1)\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right)\right]}$$

V=volume gas adsorbito alla pressione p Vm=volume di gas richiesto per formare un monostrato C= costante BET $\frac{p}{n^{\circ}}$ = pressione relativa

Da questa si può stimare la capacità del monostrato, cioè il numero di molecole adsorbite su di un solo strato di superficie di catalizzatore. Ricaviamo l'area superficiale dividendo tale capacità per l'area media che occupa una molecola di adsorbato (N₂). La teoria BET si basa sulle seguenti assunzioni:

- Le molecole di gas si adsorbono in molteplici strati
- Non c'è interazione tra i diversi strati di adsorbimento
- La teoria di Langmuir può essere applicata ad ogni strato

Il volume dei pori e la distribuzione porosimetrica possono essere ottenute considerando l'equazione di Kelvin:

$$ln\frac{p}{p^{\circ}} = \frac{2V\gamma}{rRT}$$

V=volume molare del liquido γ =tensione superficiale del liquido R=costante dei gas

Obiettivi analisi:

Si intende valutare l'area superficiale e la distribuzione porosimetrica dei campioni di catalizzatore sintetizzati al fine di relazionare le conversioni ottenute con questa proprietà superficiale. Nello specifico ci si aspetta di avere delle aree superficiali maggiori per i campioni con conversione degli NO_x maggiore, in quanto è più probabile la specie attiva sia dispersa su una superficie più ampia. Questo si traduce in un maggior numero di siti attivi superficiali che

comporta una maggiore attività catalitica (Li et al., 2017), ed un maggiore tempo di residenza dei reagenti all'interno dei pori (Xie et al., 2017).

Fasi dell'analisi:

Un piccolo quantitativo di polvere è stato pesato in un matraccio di quarzo sottoposto a degassaggio per 3 h a 120 °C. Tale operazione consente la rimozione di contaminanti superficiali mediante azione combinata di aspirazione e temperatura. Raffreddati i matracci, li si è fissati all'apparecchiatura per la porosimetria ad N₂. L'analisi è stata eseguita con lo strumento Micromeritics Tristar II.



Fig 3.1 Micromeritics Tristar II

Come rappresentati in figura, i 3.1 matracci di quarzo contenenti il campione sono stati fissati in cima e non hanno possibilità di muoversi. Il vaso Dewar sottostante, riempito con N₂ liquido viene utilizzato per abbassare la temperatura durante l'analisi, ed è disposto su di un supporto mobile. L'analisi viene svolta con i tre matracci completamente immersi nel fluido. Importante inserire la massa di campione degassata, che è quella effettiva ai fini della considerazione dell'area superficiale (si ricorda che i valori di area superficiale sono espressi in m^2/g).

3.2 Diffrazione raggi X (XRD)

L'analisi XRD (X-ray diffraction) consente di identificare le fasi cristalline presenti in un campione di polvere di catalizzatore nonché di determinare le dimensioni dei cristalliti. Offre quindi la possibilità di fornire informazioni sia quantitative che qualitative. La tecnica si basa sulla diffrazione di un fascio fotonico di raggi X da parte degli atomi. Tale fascio viene diffratto dalle fasi cristalline presenti secondo la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2dsin\theta$$

n= numero intero positivo

d= distanza tra due piani atomici

 θ = angolo di diffrazione

 λ =lunghezza d'onda radiazione raggi X

l'intensità dei raggi X diffratti è riportata in funzione dell'angolo di diffrazione (diffrattogramma). I diagrammi originatisi vengono utilizzati per la determinazione delle fasi cristalline presenti in un campione di polvere, mediante il confronto della posizione dei picchi con quelli noti di metalli ed ossidi presenti nel database ICDD (International centre for diffraction data)



Fig 3.2 Angolo di diffrazione dei raggi X sul campione

L'angolo 2 θ viene fatto variare e in funzione di questo si registra l'intensità dei raggi riflessi dal campione, che dipende dalla disposizione e dalla distanza tra i piani atomici del campione. Ad ogni picco corrisponde una terna numerica (indici di Miller) che rappresenta una geometria di una configurazione planare.

Per la determinazione della dimensione dei cristalli si utilizza la relazione di Debye-Scherrer

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$

Dove B è la larghezza del picco a metà altezza e K è una costante legata alla forma cristallina.

Obiettivi analisi:

Si intende capire effettivamente che tipo di molecole sono presenti nel campione, ad esempio è possibile identificare le diverse forme in cui la TiO₂ si presenta nel supporto, oppure distinguere i diversi ossidi di manganese presenti, dal momento che potrebbero esserci MnO, Mn₂O₃, MnO₂, Mn₂O₇, Mn₃O₄ ognuno con una differente struttura cristallografica. Dai risultati delle XRD si possono già prevedere i catalizzatori più promettenti, in quanto è noto da pubblicazioni scientifiche che la maggiore attività nei confronti della conversione degli NOx è dato dalle specie MnO₂ (Xie et al., 2017) e Mn₂O₃ (Andreoli et al., 2015). È stato infatti dimostrato che il comportamento catalitico dipende principalmente dallo stato di ossidazione delle specie Mn sulla superficie del catalizzatore (Deorsola et al., 2016). Inoltre dagli spettri XRD si possono trarre informazioni sullo stato di dispersione delle specie di Mn che se maggiore, maggiori sono le performance di abbattimento degli NOx (Deng et al., 2016b) (Xie et al., 2017)

3.3 Microscopio elettronico a scansione (FESEM)

Il FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) ovvero microscopio elettronico a scansione, consente di realizzare analisi delle superfici dei materiali. Lo strumento convoglia un fascio di elettroni primario altamente focalizzato sulla superficie del campione. In seguito all'interazione fascio-campione si generano degli elettroni secondari la cui intensità dipende dalla struttura superficiale contro cui il fascio va ad incidere. L'immagine viene ricostruita misurando l'intensità del fascio di elettroni secondari emesso in funzione della posizione di quello primario. Oltre agli elettroni secondari vengono generati anche elettroni retrodiffusi la cui intensità è proporzionale al numero atomico degli elementi presenti nel campione analizzato (analisi EDS).



Fig 3.3 Microscopio Zeiss MERLIN Gemini II Column utilizzato per l'analisi FESEM

Obiettivo analisi:

Si intende valutare la dimensione dei cristalliti al fine di ottenere dei risultati comparabili con quelli delle XRD e delle analisi BET, che aiutino a far chiarezza sul ruolo degli altri ossidi presenti assieme agli ossidi di manganese.

A tale scopo sono stati analizzati tre campioni caratteristici, rispettivamente CeO_x-MnO_x/TiO₂(NANO), FeO_x-CeO_x-MnO_x/TiO₂(rutile), FeO_x-CeO_x-MnO_x/TiO₂(NANO)

Fasi dell'analisi:

Per procedere all'analisi è necessario preparare i campioni, ovvero fissarli sugli stub. Questi sono dei portacampione metallici circolari sul quale va disposto un retino contenente il campione. Quest'ultimo è stato disperso in un solvente mediante l'utilizzo di ultrasuoni, dopodiché una sola goccia di soluzione è stata fatta cadere sul retino il quale è stato fissato allo stub per mezzo di una goccia di colla organica. Il fissaggio con colla è fondamentale in quanto lo strumento lavora in un ambiente in cui è stato fatto il vuoto. Tutti i materiali impiegati devono favorire la dispersione degli elettroni e la loro diffusione e scattering.

3.4 *Riduzione a temperatura programmata (H₂-TPR)*

Tale analisi permette di determinare la capacità di riduzione delle specie chimiche presenti nel campione e quindi la loro reattività in funzione della temperatura. La reattività varierà con la temperatura in funzione della forza dei legami che le specie presenti sulla superficie sono in grado di instaurare tra loro. Ovviamente maggiore è la reattività delle specie presenti, maggiore è la loro capacità di ossidare. Con tale analisi si intende misurare il quantitativo di H₂ ossidato dal campione in esame in funzione della temperatura (crescente). Tale misura è possibile confrontando la conducibilità del gas H₂ prima e dopo il reattore usando un TCD (Thermal Conductivity Detector).



Fig 3.4 Thermoquest CE instruments TPDRO 1100 utilizzato per l'analisi

Fasi dell'analisi:

L'analisi viene effettuata mediante l'allestimento di un reattore cilindrico in quarzo, arrotondato e forato ad un'estremità. In esso vengono posti 50 mg di campione di polvere di catalizzatore tra due strati di lana di quarzo. Il reattore viene inserito in un cappellotto di

protezione il quale viene fissato ad una valvola circolare che ha delle connessioni input output per il gas. Il gas con il quale si effettua l'analisi è costituito dal 5% H_2 in Argon la cui conducibilità viene misurata prima e durante l'analisi mediante un TCD. L'alloggiamento del reattore nell'apparecchiatura è costituito da un forno.

Obiettivo analisi:

Si intende valutare la temperatura alla quale si presentano i picchi di riduzione delle specie di ossido di manganese per metterli in relazione con i risultati di conversione di NO_x ottenuti ed altre proprietà superficiali.

3.5 Desorbimento a temperatura programmata (TPD)

Tale analisi viene impiegata per determinare la distribuzione dei siti acidi in un campione mediante il desorbimento dell'ammoniaca. Si tratta di un desorbimento a temperatura programmata in cui l'ammoniaca adsorbita su di un campione viene rimossa per mezzo di un gas inerte come N₂, incrementando di continuo la temperatura. Risulteranno due picchi di desorbimento di NH₃ a due differenti temperature la cui area è proporzionale al quantitativo di NH₃ rispettivamente fisisorbita e chemisorbita.

Fasi analisi:

200 mg di campione sono stati introdotti nel medesimo reattore di quarzo utilizzato per i test catalitici il quale è stato disposto in forno. Come prima cosa, al fine di pulire il catalizzatore da molecole fisisorbite è stato fatto fluire N₂ incrementando la temperatura con una rampa di 10 °C al min. Raffreddato il reattore è stato flussato un quantitativo di NH₃ pari a 2000 ppm fino a saturazione del letto. Il desorbimento è avvenuto impostando una rampa di 5 °C al min, facendo fluire N₂ e registrando i valori di concentrazione di NH₃ in uscita.

Obiettivo analisi:

Si intende valutare il quantitativo di NH₃ adsorbito, che dipende dal quantitativo di siti acidi presenti nel campione. Il quantitativo adsorbito in un range di temperatura 100-300 °C (siti acidi di Bronsted) è quello determinante l'attività catalitica, quello adsorbito tra 400-600 °C (siti acidi di Lewis) è meno attivo nei confronti della conversione degli NO_x.

3.6 Analisi XPS

La X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS) è un'analisi che si svolge in una camera sotto vuoto spinto, sottoponendo un sottile strato di campione ad un fascio di raggi X di debole intensità (1,5kV). Tale fascio va ad incidere sulla superficie del campione e consente agli elettroni più interni degli atomi in esso presenti di essere emessi con una certa energia cinetica E_k . Il raggio incidente ha una energia hv. È possibile misurare l'energia cinetica degli elettroni emessi da un rilevatore. Mediante l'equazione sotto riportata è possibile risalire alla binding energy EB dell'elettrone, unica per ogni elemento. Il numero di elettroni con una certa E_B è proporzionale alla concentrazione di atomi che li emettono. In tal modo è possibile avere informazione su tutti gli atomi presenti nel campione in esame e sulla loro concentrazione. È possibile anche avere informazioni sugli ioni presenti, nonché sull'intorno chimico degli atomi, ossia determinare come essi siano tra loro legati. Per quanto riguarda quest'ultimo punto, i risultati sono delle binding energies leggermente differenti che dipendono dal tipo di legame a cui sono sottoposti gli atomi. Se ad esempio il legame è doppio, la binding energy sarà maggiore testimonianza del fatto che per una data energia della radiazione l'energia cinetica con cui viene emesso l'elettrone sarà minore. Il vuoto spinto serve per ridurre gli ostacoli incontrati dagli elettroni emessi.





Fig 3.5 fotoelettroni espulsi dagli atomi

Obiettivo analisi:

Determinare la composizione superficiale dei campioni e valutarne i rapporti Mn⁴⁺/Ti, Mn⁴⁺/Mn³⁺ che danno informazioni sulla dispersione della specie attiva Mn⁴⁺, nonché il

quantitativo di O_{α} e O_{β} , rispettivamente ossigeno ad alta mobilità presente in superficie ed ossigeno presente nel bulk. O_{α} è fondamentale per la sua azione di ossidazione di NH₃.

3.7 Risultati caratterizzazioni

3.7.1 Risultati analisi di fisisorbimento di N₂ a 77K:

Dalle analisi è possibile graficare i cm³ quantitativi di N2 adsorbita ad una certa pressione relativa, che sono preliminari al calcolo dell'area superficiale.



Fig 3.6 isoterme adsorbimento a 77 K per specie supportate da TiO₂ anatasio.



Fig 3.7 isoterme d'adsorbimento a 77 K per specie supportate da TiO₂ rutilo

isoterme adsorbimento



Fig 3.8 isoterme adsorbimento a 77 K per specie supportate da TiO_2 NANO

I grafici riportano delle isoterme riconducibili a 2 tipi fondamentali: tipo III e tipo IV. Quelle relative al supporto TiO₂ (anatasio) hanno un aspetto tipico delle isoterme del III tipo, in quanto sono convesse e presentano una isteresi praticamente nulla. Questo è un comportamento caratteristico di solidi non porosi che non consentono la formazione di un monostrato in quanto le molecole si adsorbono preferenzialmente su altre molecole adsorbite (Piumetti & Russo, 2017). Anche le isoterme relative al TiO₂ (rutilo) sono riconducibili al tipo III. In effetti considerando il volume dei pori riportato in tabella 3.1, i valori sono minori per i primi due supporti rispetto al NANO. Quest'ultimo presenta infatti delle isoterme di adsorbimento di tipo IV. Questa è una caratteristica dei solidi mesoporosi in cui si ha formazione di un monostrato molecolare adsorbito. La marcata isteresi in aggiunta dà un'informazione riguardante la dimensione dei pori. Essa indica la presenza di mesopori, pori di dimensione compresa tra 15 e 200 Å, che permettono alle molecole di adsorbirsi anche quando la pressione si riduce (sono infatti in grado di contenere le molecole al loro interno). Tra i campioni supportati da TiO₂ rutilo hanno una spiccata isteresi CeO_x-MnO_x/TiO₂ e FeO_x-CeO_x-MnO_x/TiO₂ che tra l'altro presentano il volume dei pori maggiore della loro serie (le isoterme di questi due campioni si avvicinano di più a quelle di tipo IV). Per quanto riguarda la fase anatasio è percepibile un lieve isteresi per i campioni CeO_x-MnO_x/TiO₂ e CeO_x-MnO_x/TiO₂, i quali presentano il volume dei pori maggiore per la loro serie. Il supporto TiO₂ NANO presenta i maggiori volumi in assoluto, compatibilmente con la marcata isteresi.

volume totale pori				
MnOx/TiO2(anatase)	0.024 cm ³ /g			
CuOx-MnOx/TiO2(anatase)	0.025 cm³/g			
CeOx-FeOx-MnOx/TiO2(anatase)	0.042 cm ³ /g			
CeOx-CuOx-FeOx-MnOx/TiO2(anatase)	0.052 cm³/g			
FeOx-MnOx/TiO2(rutile)	0.018 cm³/g			
CeOx-MnOx/TiO2(rutile)	0.036 cm³/g			
MnOx/TiO2(NANO)	0.101 cm³/g			
CeOx-MnOx/TiO2(NANO)	0.106 cm³/g			
FeOx-CeOx-MnOx/TiO2(NANO)	0.113 cm³/g			
CeOx-MnOx/TiO2(anatase)	0.043 cm ³ /g			
FeOx-MnOx/TiO2(anatase)	0.0076 cm³/g			
CuOx-MnOx/TiO2(rutile)	0.0083 cm³/g			
FeOx-CeOx-MnOx/TiO2(rutile)	0.028 cm³/g			
CuOx-FeOx-CeOx-MnOx/TiO2(rutile)	0.024 cm ³ /g			
MnOx/TiO2(rutile)	0.0078 cm³/g			

Tab 3.1 volume totale dei pori per i catalizzatori sintetizzati

In base alle precedenti considerazioni l'isoterma di tipo IV prevede una maggiore area superficiale dei campioni, anche in relazione alle isteresi verificatesi.

	Aree BET [m2/g]
CeOx-MnOx/TiO2(rutile)	17
FeOx-CeOx-MnOx/TiO2(rutile)	14,3
CeOx-MnOx/TiO2(NANO)	56,3
FeOx-CeOx-MnOx/TiO2(NANO)	59,2
CeOx-MnOx/TiO2(anatase)	17,8
MnOx/TiO2(NANO)	44,4
CuOx-FeOx-CeOx-MnOx/TiO2(rutile)	8,3
MnOx/TiO2(rutile)	3,2
CuOx-MnOx/TiO2(rutile)	3
FeOx-MnOx/TiO2(rutile)	6,1
CeOx-CuOx-FeOx-MnOx/TiO2(anatase)	16,3
MnOx/TiO2(anatase)	8,7
CuOx-MnOx/TiO2(anatase)	7,6
CeOx-FeOx-MnOx/TiO2(anatase)	16,11
FeOx-MnOx/TiO2(anatase)	3,6

Tab 3.2 aree superficiali misurate con metodo BET

I catalizzatori più interessanti in seguito della presente analisi sono i campioni della serie NANO.

3.7.2 Risultati analisi XRD:

Si considerano gli spettri di diffrazione dei raggi X dei campioni supportati su titania rutilo.



Fig 3.9 spettri XRD per catalizzatori supportati da TiO₂ rutilo

Per gli spettri riportati in fig 3.5 sono chiaramente riscontrabili le intansità a 27,5°,36°, 54°,56°, 62°, 64° JCPDS 00-021-1272, tipici del rutilo, a maggiore intensità. Non risultano evidenti tracce di altri ossidi sul campione.

Per quanto riguarda i catalizzatori supportati su titania anatasio:



Gli spettri di fig 3.6 invece riportano intansità caratteristici della fase anatasio a 25°, 48°, uguale intensità a 53° e 55°, tripletto 36°, 37°, 38° JCPDS 00-021-1272. Anche in questi campioni non c'è traccia di altri ossidi, difatti le intansità di tutti i campioni si corrispondono, e devono necessariamente essere attribuiti al supporto essendo il medesimo.

Infine i catalizzatori supportati da TiO2 NANO:



Fig 3.11 spettri XRD relativi ai catalizzatori supportati da TiO₂ NANO.

Intensità a 25°, 37°, 48°, 53°, 55° anatasio e 62° anatasio-rutilo, JCPDS 00-021-1272 Quest'ultimo è abbastanza differente per forma ed intensità dei picchi rispetto all'anatasio puro. I picchi di figura 3.7 sono più larghi, ciò si traduce in una minore dimensione dei cristalliti secondo la relazione di Scherrer, il che può essere messo in relazione con una maggiore incorporazione di ioni Mn^{4+} e Fe³⁺ all'interno del reticolo (Deng et al., 2016b). Oltretutto l'assenza del segnale relativo al MnO₂ indica che MnO_x dovrebbe essere altamente disperso oppure esistere in stato amorfo (Deng et al., 2016b). Questo dovrebbe tradursi in una maggiore selettività verso N₂.

3.7.3 Risultati FESEM:

Si riportano i risultati delle mappe EDS dalle quali otteniamo informazioni circa la dispersione degli ossidi sul supporto:

Element	Wt%	Wt% Sigma
С	5.31	0.33
0	27.98	0.46
Mg	0.83	0.07
Al	10.78	0.15
Ti	29.83	0.32
Mn	4.45	0.17
Cu	18.07	0.35
Ce	2.74	0.29
Total:	100.00	

Fig 3.12 Analisi composizione

Electron Image 1



2.5µm

Fig 3.13 Dettaglio cristallo



Fig 3.14 Analisi composizione



Fig 3.15 CeO_x-MnO_x/TiO₂(NANO)

Element	Wt%	Wt% Sigma
С	8.21	0.32
0	33.94	0.59
Al	2.23	0.09
Ti	36.98	0.44
Mn	5.03	0.21
Fe	3.87	0.22
Cu	4.88	0.32
Ce	4.85	0.36
Total:	100.00	

Fig 3.16 Analisi composizione





Fig 3.17 dettaglio cristallo



Fig 3.18 Analisi composizione



Fig 3.19 FeOx-CeOx-MnOx/TiO2 (rutile)

Element	Wt%	Wt% Sigma
С	3.58	0.30
0	40.40	0.69
Ti	40.56	0.56
Mn	4.24	0.24
Fe	4.07	0.26
Cu	3.03	0.36
Ce	4.12	0.42
Total:	100.00	

Fig 3.20-3.21 Analisi composizione e dettaglio del cristallo



2.5µm



Fig 3.22 Analisi composizione



EDS Layered Image 3

Fig 3.23 FeOx-CeOx-MnOx/TiO2(NANO)

Il primo aspetto caratteristico è che anche nelle mappe EDS la specie atomica maggiormente presente è il Ti. Inoltre come ipotizzato dai risultati delle XRD i due campioni NANO risultano effettivamente avere cristalli meno agglomerati; caratteristica facilmente deducibile dagli ingrandimenti in figure 3.21, 3.22, 3.23, 3.24. Ciò fortifica l'ipotesi che l'incorporazione nel reticolo di TiO₂ di ioni Mn⁴⁺e Fe³⁺sia possibile e tale da avere un effetto inibitorio sulla crescita dei cristalli (Deng et al., 2016b). Le differenze morfologiche dei campioni sono evidenti.



Fig 3.24 Ce-Mn/RUT



Fig 3.25 Ce-Mn/NANO



Fig 3.26 Fe-Ce-Mn/RUT



Fig 3.27 Fe-Ce-Mn/NANO



Fig 3.28 Ce-Mn/ANA

3.7.4 Risultati H₂-TPR:

Sono riportati nelle figure i valori di segnale TCD in mV in funzione della temperatura, per trarre informazioni sulla riducibilità delle specie presenti su TiO₂ anatasio:



Fig 3.29 H₂-TPR per catalizzatori supportati da TiO₂ anatasio

Su TiO₂ rutilo:



Su TiO₂ NANO:



Fig 3.31 H₂-TPR per catalizzatori supportati da TiO₂ NANO

E' riconosciuto che l'alta stabilità dello ione Mn^{4+} beneficia le performance della SCR a bassa temperatura (Xie et al., 2017). Ciò vuol dire alta stabilità della specie MnO_2 . Nei grafici soprariportati i picchi facilmente distinguibili sono quelli relativi al primo step di riduzione di MnO_2 o Mn_2O_3 a Mn_3O_4 . Da un'attenta analisi è possibile isolare i seguenti campioni, tutti contenenti CeO_x:

Dettaglio interessante dei campioni contenenti cerio:



Fig 3.32 H₂-TPR di campioni contenenti CeO_x

L'andamento riscontrato in fig. 3.29 è molto interessante perchè dà chiare informazioni sulla capacità ossidativa dei catalizzatori. Dall'andamento mostrato deduciamo due cose: la capacità del cerio di preservare MnO2 allo stato non ridotto, e la differente tendenza ossidativa dei catalizzatori. Il secondo aspetto è determinante per la selettività verso N2. Ogni specie pura è caratterizzata da una sua temperatura di riduzione. In questo caso la specie in questione (MnO2) è dispersa con altri metalli che si riducono preferibilmente al posto di Mn⁴⁺ oppure che riossidano il manganese ridotto a Mn⁴⁺. Tale ione resiste di più ad una più alta temperatura, il che è equivalente a dire che ha minore tendenza ad ossidare l'ammoniaca adsorbita. Questo aspetto consente di prevedere non solo gli andamenti di selettività, ma anche quelli di conversione, perché i catalizzatori più ossidativi sono sì meno selettivi, ma sono i più attivi a temperatura minore. Secondo le reazioni tipiche della NH₃-SCR dovremmo ottenere più N₂O ma anche un picco di conversione a temperatura minore. Oltre al cerio, gioca un ruolo fondamentale la dispersione delle specie MnO_x che hanno minore riducibilità rispetto alle specie aggregate (Deng et al., 2016b). Le analisi XRD riportate nel capitolo 3.2 danno ragione di ciò in quanto non è risultato alcun segnale relativo alle specie MnO_x. Nei grafici di figura 3.16 inoltre, si riscontra che anche il secondo picco di riduzione Mn₃O₄ a MnO, è spostato sulla destra, intorno ai 460°C. Le temperature per il primo picco di riduzione risultano essere, in ordine crescente: 355°C, 366°C, 388°C, 396°C, mentre per il secondo picco: 450°C, 473, 477°C, 497°C.

Il CeO₂ puro presenta 2 picchi di riduzione rispettivamente a 518°C e 787°C (Deng et al., 2016b) di cui non si ha un chiaro riscontro dalle analisi sopra riportate.

	totale [µmol/g]
CeOx-MnOx/TiO2(rutile)	1159
FeOx-CeOx-MnOx/TiO2(rutile)	1642
CeOx-MnOx/TiO2(NANO)	1145
FeOx-CeOx-MnOx/TiO2(NANO)	1264
CeOx-MnOx/TiO2(anatase)	1634
MnOx/TiO2(NANO)	2774
CuOx-FeOx-CeOx-MnOx/TiO2(rutile)	3443
MnOx/TiO2(rutile)	2938
CuOx-MnOx/TiO2(rutile)	3851
FeOx-MnOx/TiO2(rutile)	2765
CeOx-CuOx-FeOx-MnOx/TiO2(anatase)	2477
MnOx/TiO2(anatase)	2884
CuOx-MnOx/TiO2(anatase)	3116
CeOx-FeOx-MnOx/TiO2(anatase)	1459
FeOx-MnOx/TiO2(anatase)	2200

Per quanto riguarda il quantitativo dio H₂ consumato abbiamo i seguenti valori:

Tab 3.6 quantitativo di H2 consumato

Questi valori spiegano la ridotta selettività di Fe-Ce-Mn/RUT nonostante il suo picco di riduzione sia spostato a più alta temperatura. In questo caso l'area al di sotto la curva è maggiore il che implica un maggior quantitativo di H2 consumato. I valori riportati in tabella 3.6 sono coerenti con i risultati di selettività ottenuti che vedono per i campioni più selettivi un minor quantitativo di idrogeno consumato.

3.7.5 Risultati TPD

L'aspetto più importante sono i quantitativi adsorbiti nell'intervallo di temperatura 100-300 °C che corrispondono a quelli chemisorbiti. Si noti in tal proposito la tabella 3.7 e la figura 3.33.

	ADSORBED (TOTAL) [µmol/g]	CHEMISORBED [µmol/g]	PHYSISORBED [µmol/g]
Ce-Mn/NANO	148	86	48
Ce-Fe-Mn/NANO	150	92	70
Ce-Mn/RUT	73	21	32
Fe-Ce-Mn/RUT	62	20	38
Ce-Mn/ANA	70	23	33

Tab 3.7 Quantitativi adsorbiti e desorbiti

Tali valori sono stati ottenuti per integrazione numerica partendo dagli estremi di ogni picco. Il metodo utilizzato è quello dei trapezi composto. I valori in ppm sono stati convertiti in µmol/g mediante l'ausilio della legge dei gas ideali.

I quantitativi chemisorbiti sono quelli più interessanti in quanto avvengono tutti a temperature nel range 120-140°C:



Fig 3.33 picco desorbimento chimico NH₃

3.7.6 Risultati XPS

	Ce-Mn/NANO	Ce-Mn/RUT	Ce-Mn/ANA	Fe-Ce- Mn/RUT	Fe-Ce- Mn/NANO
	Conc %	Conc %	Conc %	Conc %	Conc %
Mn ³⁺	34,45	51,26	59,07	24,06	1,01
Mn ²⁺	12,28	6,73	7,06	14,59	23
Mn ⁴⁺	53,37	42,01	33,88	61,35	75,99
Οβ	69,01	52,9	63,62	60,33	53,01
Οα	30,99	47,1	36,38	39,67	46,99
Ce ³⁺ /(Ce ³⁺ +Ce ⁴⁺)	0,23	0,28	0,45	0,38	0,54
FeO				0	3,41
Fe ² O ³				68,73	2,51
Fe ² O ⁴				31,27	94,07

Si riportano i risultati riguardanti le specie chimiche rilevate dallo strumento:

Tab 3.8 Concentrazioni rilevate XPS

- Cerio=favorisce la dispersione delle specie di ossido di manganese, aumenta la resistenza all'avvelenamento da SO₂, mantiene ossidato Mn⁴⁺ grazie alla coppia redox Ce⁴⁺-Ce³⁺

- Ferro= riduce la dimensione dei cristalli di titania, incrementando il quantitativo di O α Sapendo che le specie Mn⁴⁺ sono quelle più di tutte determinanti l'attività catalitica (Deng et al., 2016b), averne in quantitativo elevato è positivo ai fini dell'attività perché equivale ad avere tanti siti attivi. Fe-Ce-Mn/NANO è senza dubbio il catalizzatore più performante perché combina tutti gli aspetti descritti. Il quantitativo di O α è uguale per Fe-Ce-Mn/NANO e Ce-Mn/RUT nonostante i due catalizzatori si comportino diversamente come selettività. O α infatti favorisce l'ossidazione dell'ammoniaca, ma non in maniera profonda. Interessante invece è il ruolo del ferro che consente di avere un maggior numero di specie Mn⁴⁺ superficiali (Deng et al., 2016b)

3.8 Simboli

 V_m : Volume di gas assorbito in un monostrato durante il sorbimento di N₂ (nm³)

 P/P° : pressione relativa alla P_{max} di assorbimento dell'N₂

N : Numero di Avogadro (molecole/mol)

C : costante BET dipendente dal sistema

Am: area occupata da una molecola (m²/ molecole)

 n_m : capacità del monostrato del solido (mol/g)

 χ : Tensione superficiale del liquido assorbito (N/m²)

R : Costante universale dei gas

 λ : lunghezza d' onda (nm)

n : ordine di diffrazione

k : costante che dipende dalla forma dei cristalli

d : distanza tra i piani atomici del reticolo cristallino (Å)

2 θ : angolo di diffrazione (°)

h: costante di Planck ($1.0551\cdot 10^{-34}~{\rm J\cdot s})$

 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

v: frequenza (1/s)

4. Test catalitici

4.1 Preparazione del reattore e operazioni preliminari

I test catalitici sono stati eseguiti in un reattore di quarzo lungo 60 cm, e di diametro interno 6 mm. Lo strato di supporto al catalizzatore è di vetro sinterizzato. Il reattore è cilindrico e presenta tre aperture rispettivamente per l'ingresso e l'uscita dei gas e per l'alloggiamento della termocoppia. Un forno consente il mantenimento della temperatura al valore desiderato. I gas in uscita attraversano dei rilevatori di NO, NO₂ NH₃, N₂O.

Le polveri di catalizzatore da testare devono essere pellettizzate prima di essere introdotte nel reattore. Questa operazione consiste nell'uniformare le dimensioni delle particelle in un range compreso tra 200 e 500 µm mediante la frantumazione di pellets di polvere su di un setaccio. È principalmente di utilità pratica perché consente di ottenere delle polveri più sottili, meno ammassate e per le quali è più facile valutarne il volume mediante un cilindro graduato. Inoltre sono minori le perdite di carico dei gas attraverso lo strato catalitico. Quest'ultima operazione permette di ottenere la densità apparente che è un parametro importante su cui ci si basa per il calcolo della space velocity (GHSV). Tutti i test sono stati effettuati con la stessa space velocity di 50000h⁻¹ con una discrepanza di massimo 5000h⁻¹. La GHSV è un indice del tempo di contatto della miscela reagente con il catalizzatore. Per poter fare dei confronti tra i campioni è necessario operare con la stessa GHSV. Per ogni test, la massa di catalizzatore introdotta nel reattore si aggira intorno a 0,6 g. Il valore preciso può subire delle variazioni in base alla portata introdotta e al rispettivo valore di densità al fine di ottenere GHSV=50000h⁻¹. Si ricorda che

$$GHSV = \frac{Portata gas*densità apparente}{massa catalizzatore} *60$$

Caricato il reattore lo si dispone nel forno, anch'esso cilindrico con una resistenza lungo buona parte della sua altezza (50 cm). Si procede a fissarlo alla linea di ingresso e uscita dei gas verificando che non ci siano perdite alle giunture dei collegamenti. Si flussano a questo punto i gas reagenti facendone dapprima stabilizzare le concentrazioni in by-pass. Fissata la portata, le concentrazioni dei gas reagenti utilizzate sono 500 ppmvol NH₃, 500 ppmvol NO, 3% O₂ e la restante parte N₂. Nel caso delle prove con SO₂ e H₂O si aggiungono 100 ppmvol di SO₂ alla miscela e il 5 % di H₂O. Le concentrazioni vanno dapprima fatte stabilizzare in by-pass, successivamente introdotte nel reattore agendo su una valvola a quattro vie. I test catalitici avvengono in isoterma, a step di temperature crescenti nel range 75-360 °C. Per ogni temperatura si attende l'instaurarsi dell'equilibrio tra le possibili reazioni che coinvolgono gas reagenti e prodotti sul catalizzatore, ovviamente accelerato dalle alte temperature. L'andamento delle concentrazioni e temperature è stato acquisito mediante un apposito programma su di un computer.

4.2 Analisi dei risultati

I dati in uscita dall'analizzatore sono delle concentrazioni espresse in ppm. Queste vengono acquisite dopo ogni intervallo di tempo prefissato (tempo di campionamento). Viene così generato un file di testo contenente i valori di concentrazione, temperatura e tempo. Con l'ausilio di fogli di calcolo excel è possibile realizzare dei grafici concentrazione vs tempo caratteristici delle prove catalitiche SCR.. Ogni gradino, quando diventa piatto corrisponde al raggiungimento di un equilibrio tra le concentrazioni ad una certa temperatura. La velocità con la quale si raggiunge l'equilibrio aumenta con la temperatura perché la cinetica è più veloce (costanti cinetiche più elevate).





Fig 4.2 CuOx/MnOx/TiO2(anatasio)

Catalizzatori supportati da TiO2 rutilo



Fig 4.3 CeOx/MnOx/TiO2(rutilo)

Catalizzatori supportati da TiO2 NANO



Fig 4.4 MnOx/TiO2(NANO)

4.3 Ossidazione NH3

Con tale analisi si intende valutare il quantitativo di NH_3 che viene ossidato dall'ossigeno atmosferico, quindi non dal catalizzatore (la capacità di ossidare l'ammoniaca da parte del catalizzatore viene fornita dalle analisi H₂-TPR). L'ammontare di NH_3 ossidato quindi, non è disponibile per la reazione di abbattimento degli NO_x , ma viene convertito in N_2O . Da' così un'indicazione circa la selettività che ci si può aspettare.

Fasi dell'analisi:

Con la stessa procedura utilizzata per i test catalitici di cui al punto 4.1, è stata flussata una corrente di NH₃ con il 3% O₂. In uscita sono stati registrate le concentrazioni dei prodotti

Risultati NH3-ox:

Sono riportati nelle figure sottostanti gli andamenti percentuali dell'ammoniaca convertita e del protossido d'azoto generato



Tutti i campioni presentano un'alta ossidazione di NH₃ a partire dai 200°C.

4.4 Conversione e selettività

La valutazione della conversione e selettività è un fattore chiave per determinare l'attività catalitica nei confronti della SCR a bassa temperatura. Sulla base di questi due valori è possibile dire se un catalizzatore è valido o meno per questa tecnologia.

Le formule utilizzate per il calcolo (Deng et al., 2016b):

conversione NO_x=100*
$$\frac{[NO_x]in-[NO_x]out}{[NO_x]in}$$

selettività verso N₂=100* $(1-\frac{2[N_2O]out}{[NH_3]in+[NO_x]in})$

Come concentrazione in ingresso si intende quella misurata in by-pass. Sostituendo i valori nelle formule sopra riportate si ottengono i valori di conversione e selettività per ogni temperatura di analisi.

Gli andamenti sono i seguenti:



Fig 4.6 Conversione NOx per catalizzatori supportati su TiO₂ anatasio



Fig 4.7 Conversione NOx per catalizzatori supportati su TiO2 rutilo



Fig 4.8 Conversione NOx per catalizzatori supportati su TiO₂ NANO

Selettività:



Fig 4.9 Selettività N₂ per catalizzatori su TiO₂ anatasio



Fig 4.10 Selettività N₂ per catalizzatori su TiO₂ rutilo



Fig 4.11 Selettività N₂ per catalizzatori su TiO₂ NANO

Per quanto riguarda le conversioni ottenute in presenza di H₂O è stato analizzato il comportamento del campione FeO_x -CeO_x-MnO_x/TiO₂(NANO) a 200 °C, con un 5% in volume di H₂O nei gas reagenti.



Fig 4.12 Conversione NOx con H₂O

Come spiegato nel capitolo 1.4 l'acqua a causa della sua condensazione capillare all'interno dei pori di piccola dimensione, ricopre i siti attivi impedendo l'adsorbimento di NH₃. La conversione non viene immediatamente recuperata causa presenza di acqua intrappolata nei pori. Questo fenomeno si spiega considerando le isoterme di adsorbimento del presente campione, che presentano isteresi dovute alla condensazione capillare.

Comportamento simile in presenza di SO₂, anche se in questo caso non c'è una sensibile perdita di conversione dopo l'introduzione di 100 ppm di SO₂



La comunque alta conversione dopo l'introduzione di 100 ppm di SO₂ è dovuta all'adsorbimento preferenziale delle molecole di SO₂ sui siti acidi di Lewis del Ce (Yu et al., 2016). Mentre con l'introduzione di 300 ppm inizia la competizione per i siti attivi con le molecole di NH₃. Anche in questo caso a cessata introduzione di SO₂ la conversione non risale. Bisogna considerare che il meccanismo di adsorbimento di SO₂ è bimolecolare e irreversibile e che la probabilità che hanno le molecole di NH₃ di arrivare sui i siti attivi ancora disponibili è minore. Ciò comporta una ulteriore diminuzione di conversione.

5. Discussione risultati

Dai riscontri ottenuti dai test catalitici e come si poteva in parte prevedere dai risultati delle caratterizzazioni, i catalizzatori migliori risultano i seguenti cinque (fig 5.1):

- 1) FeO_x -CeO_x-MnO_x/TiO₂ (rutilo);
- 2) CeO_x-MnO_x/TiO₂(anatasio);
 3) CeO_x-MnO_x/TiO₂(rutilo);
- 4) FeO_x-CeO_x-MnO_x/TiO₂(NANO);
- 5) CeO_x -MnO_x/TiO₂(NANO).

Sono considerati i migliori per la capacità di ridurre gli NO_x ad azoto molecolare alla temperatura più bassa possibile, ovvero l'estensione del range di bassa temperatura nel quale si riscontrano i migliori risultati di conversione di NO_x e selettività verso N_2 . L'obiettivo della ricerca nel settore è proprio quello dello sviluppo di catalizzatori con tali caratteristiche. Alla luce di quanto detto, tra i cinque catalizzatori il più performante sembra essere il CeO_x-MnO_x/TiO₂(rutilio), in relazione alla sua capacità di rimozione degli NO_x a partire dai 100°C. Di contro i risultati di selettività del campione in esame non sono altrettanto soddisfacenti se comparati agli altri quattro (fig 5.2).



Fig 5.1 Conversione NOx catalizzatori migliori



Fig 5.2 Selettività N₂ catalizzatori migliori



Fig 5.3 Rese N₂

Bisogna a questo punto fare chiarezza sul perché di tali andamenti di conversione e selettività, ovvero del perché si ottengono dei picchi si conversione a temperature diverse e delle selettività più elevate per più ampi intervalli di temperatura. Si può spiegare ciò tenendo presente le seguenti reazioni che avvengono nel reattore catalitico (Deorsola et al., 2016):

 $[1] \qquad 4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$

$$[2] \qquad 4NO_2 + 4NH_3 + O2 \rightarrow 4N_2O + 6H_2O$$

$$[3] \qquad 4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2O + 6H_2O$$

$$[4] \qquad \qquad 2NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O$$

$$[5] \qquad \qquad 3NO \rightarrow N_2O + NO_2$$

Le ultime quattro reazioni portano ad una riduzione della selettività verso N_2 . Tali reazioni possono bilanciarsi in diverso modo e portare ad un'alta conversione con un'alta selettività, ad una buona conversione con una bassa selettività oppure ad una bassa conversione con bassa selettività. Considerando le conversioni dell'ammoniaca e in base ai risultati dei test di caratterizzazione è possibile capire quali siano le reazioni preponderanti per ogni catalizzatore.

Ad esempio per CeO_x-MnO_x/TiO₂(rutile) a 150 °C si ha il 96% di conversione degli NO_x con 80 % di selettività. Questo significa che tutta l'ammoniaca ha reagito con la quasi totalità degli NO_x per dare N₂ in maggior misura. La frazione di N₂O generatasi può dipendere dall'ossidazione dell'ammoniaca [4], dalla conversione di NO in N2O [2] e [3] oppure dalla reazione di dismutazione di NO [5]. È così evidente che la reazione desiderata [1] è anche la principale a 150 °C. Per investigare sulla frazione di N2O generatasi, si possono dapprima considerare i valori dell'ossidazione dell'ammoniaca, successivamente quelli dell'analisi H₂-TPR e di seguito le altre caratterizzazioni effettuate. Questo discorso è valido per tutti i catalizzatori esaminati. Ad esempio per i catalizzatori con minore selettività si verifica un'ossidazione di NH3 a partire da temperature minori (fig. Si noti la netta differenza tra i valori riportati nelle tabelle 5.1 di CeO_x-MnO_x/TiO₂(rutile) e FeO_x-CeO_x-MnO_x/TiO₂(NANO) che attestano i risultati delle selettività riscontrate in fig 5.2. Questo dà ragione del fatto che la bassa selettività del campione CeOx-MnOx/TiO2(rutilo) è dovuta ad una più spinta ossidazione dell'ammoniaca a temperature minori, reazione [4]. È ovvio che la cinetica di tutte le reazioni presentate sia favorita dalla temperatura. Anche in questo caso però alcune specie favoriscono determinate reazioni piuttosto che altre.

I due catalizzatori più selettivi favoriscono la reazione di standard SCR ad una temperatura più alta e in un range più ampio. Per tutti i quattro catalizzatori con questa caratteristica si nota (fig 3.29 H₂-TPR) un grafico che presenta due gobbe, più spanciato e con uno spostamento del primo picco di riduzione del MnO₂ a Mn₃O₄ ad una temperatura via via maggiore. Questo attesta la maggiore stabilità dello ione Mn⁴⁺ con la temperatura (Deng et al., 2016b). Questo aspetto è fondamentale in quanto Mn⁴⁺ è la specie determinante l'attività catalitica (Xie et al., 2017). La diversa posizione del primo picco di riduzione di MnO₂ spiega la differente temperatura del picco di massima conversione degli NO_x che si riscontra tra il campione CeO_x-MnO_x/TiO₂(rutile) e gli altri quattro. Se il primo step di riduzione del MnO_x si verifica ad una temperatura minore questo è più ossidativo ad una temperatura minore e quindi darà una

conversione maggiore a temperatura più bassa. Al contrario gli altri campioni hanno picchi di riduzione spostati ad una temperatura maggiore e di conseguenza massimo di conversione a temperatura più alta. La diversa forma delle curve di riduzione ci dà informazioni sia sul range di conversioni, ma soprattutto sulla tendenza che ha il catalizzatore ad ossidare l'H₂ Infatti una più spinta ossidazione di H₂ si traduce in una maggiore ossidazione di NH₃ adsorbita che sfavorisce la selettività secondo le seguenti reazioni:

Reazione indesiderata

 $NH_3 \rightarrow NH_2$ $NH_2 + NO \rightarrow N_2 + H_2O$ $2NH_2 \rightarrow N_2$

Reazione desiderata

NH3 → NH NH + NO → N2O NH + O^{2-} → HNO

È importante evidenziare che il cerio assume un ruolo fondamentale in questi campioni in quanto mantiene il Mn allo stato di ossidazione 4+ formando con esso una coppia redox (Andreoli et al., 2015). CeO₂ si riduce a Ce₂O₃ consentendo stabilizzando lo ione Mn al valore 4+. È proprio questo uno degli aspetti fondamentali dell'accoppiamento dei due ossidi, che consente di stabilizzare la specie più attiva consentendole di essere meno ossidativa nei confronti di NH₃ e quindi più selettiva verso N₂. Nei grafici TPR tale comportamento si traduce in uno spostamento del primo picco di riduzione di MnO_x ad una temperatura maggiore. Per dare una stima quantitativa della capacità ossidante dei catalizzatori esaminati ci si può avvalere del quantitativo di H₂ consumato nelle analisi H₂-TPR e riportato in tabella 3.6.

I 5 campioni migliori, sono quelli che presentano le maggiori selettività e pertanto presentano i minori quantitativi di H₂ ossidato. Tra questi i minori in assoluto riguardano i campioni più selettivi in assoluto (serie NANO) mentre il campione FeO_x -CeO_x-MnO_x/TiO₂(rutilo) ha minore selettività tra i cinque perché è in grado di ossidare un maggior quantitativo di H₂ (area maggiore del picco).

In seguito a questa prima analisi, i campioni più validi sono senza dubbio quelli della serie NANO. Questi hanno un quantitativo di specie attive più stabile con l'alta temperatura che consente di avere ottime conversioni e selettività.

Dai database JCPDS si ricavano i valori per l'angolo di diffrazione ed intensità:

MnO₂ signal: JCPDS 00-039-1346

TiO₂ signal: JCPDS 00-021-1272

CeO₂ signal: JCPDS 00-034-0394

La cosa più importante che emerge per la maggior parte dei campioni è la mancanza di picchi che possono essere attribuiti a MnO₂, non c'è infatti nessuna corrispondenza con dati reperiti in bibliografia, il che implica che MnOx dovrebbe essere altamente disperso nei campioni oppure esistere in stato amorfo (Deng et al., 2016b). Questi dati sono in accordo con i valori di selettività ottenuti in quanto le specie MnOx altamente disperse hanno più bassi valori di riducibilità rispetto alle specie aggregate. Ancor meno riducibili sono gli oligomeri di MnOx (Deng et al., 2016b). Un altro aspetto importante riguarda la forma dei picchi. Per i catalizzatori supportati da anatasio e rutilo la forma è stretta ed estremamente appuntita (figure 3.9 e 3.10) mentre quelli supportati da NANO si presentano più larghi e bassi. Questo è indicativo della dimensione dei cristalli. Infatti in base alla formula di Scherrer, i picchi con maggiore larghezza a metà altezza comportano una minore dimensione dei cristalli che in genere si traduce in una maggiore area superficiale. La maggiore area superficiale con dei siti attivi ben dispersi porta ad avere una maggiore attività. Il motivo della ridotta dimensione dei cristalli risiede nella possibilità del reticolo del TiO₂ di incorporare Mn⁴⁺ e Fe³⁺ che ne inibiscono la crescita (Deng et al., 2016b). Questo fenomeno è più marcato nelle specie NANO che evidentemente presentano un reticolo più grande, o semplicemente con una diversa distribuzione delle strutture di anatasio e rutilo che porta ad una dimensione maggiore delle celle cristalline. Come risulta dalle figure 3.21 e 3.24 la struttura di un tipico cristallo NANO si presenta meno agglomerata ed espone una maggiore superficie. Anche la sua porosità è maggiore, al contrario della specie rutilo che è semplicemente più ammassata.

Dalle misure di fisisorbimento di N₂, si ottengono i valori di area superficiale e dimensione dei pori che danno ragione del fatto che il metodo di sintesi del supporto NANO è determinante per le sue proprietà fisiche. Si può concludere ciò dal confronto delle aree BET con gli altri campioni supportati da anatasio e rutilo commerciale. Anche volendo considerare una incorporazione di ioni nel reticolo di anatasio e rutilo, non si arriva ai valori di NANO. Tale ipotesi è sensata in quanto un significativo miglioramento si riscontra quando vengono caricati degli ossidi su anatasio, che raddoppia la sua area superficiale (Tab 3.2). Si nota inoltre che tutte le specie NANO, anche le meno attive, hanno una grande area superficiale il che vuol dire che l'incorporazione di ioni nel reticolo è plausibile ma non è l'aspetto determinante. Per fare chiarezza su questo bisogna considerare i risultati della XPS che da informazioni degli ioni Mn presenti nel bulk del reticolo rispetto a quelli superficiali.

Un'ulteriore conferma della dispersione delle specie MnO_x è data dalle mappe EDS realizzate dal FESEM, nelle quali ci sono solamente tracce di Ti e O (fig 3.14 e 3.17).

Si ribadisce che la buona dispersione del metallo Mn su una più elevata area superficiale comporta un maggior numero di siti attivi. Di conseguenza aumenta il numero di siti acidi totali fondamentali per l'adsorbimento di NH₃. L'acidità totale della superficie del catalizzatore è il fattore chiave per l'adsorbimento dell' NH₃ (Deng et al., 2016b). Da questa dipende la quantità di NH₃ adsorbita. I picchi di desorbimento intorno a 200°C sono attribuiti all' NH₃ chemisorbita sui siti acidi di Bronsted (Deng et al., 2016b). Tali siti sono costituiti dalle specie MnO_x, sulle quali si lega NH₃ per reagire con NO e formare N₂ secondo il meccanismo di Eley Rideal. E'quindi evidente che la dispersione di MnO_x influenza l'acidità superficiale.

I più attivi sono i siti acidi di Bronsted, soprattutto quelli che consentono di desorbire l'ammoniaca in un range di temperatura compreso tra 100-300°C (Deorsola et al., 2016). Questi infatti consentono alle molecole di adsorbirsi reversibilmente, con la giusta forza che serve per liberare il sito a reazione avvenuta e allo stesso tempo evitando che le molecole lascino la superficie prima di reagire. Tali siti nel range di temperatura sopracitato sono costituiti dalle specie Mn⁴⁺. Come mostrato dai risultati delle analisi TPD (capitolo 3.5) i catalizzatori NANO hanno la maggior acidità totale e un maggior quantitativo di NH₃ adsorbita su siti di Bronsted, in accordo con i risultati di conversione e selettività precedentemente presentati, concludiamo che tali siti sono i più attivi e non comportano una profonda ossidazione di NH₃ a vantaggio della selettività verso N₂. Ciò si traduce in un buon bilanciamento tra le reazioni [1]-[5] presentate a inizio capitolo verso la standard SCR [1].

I quantitativi di NH₃ adsorbita sono di gran lunga superiori di quelli riscontrati in altre pubblicazioni. Evidentemente la tecnica di impregnazione utilizzata è stata determinante per i risultati ottenuti, anche in relazione al quantitativo (% in peso) di metallo che si è deciso di disperdere. La dispersione degli ossidi è stata senza alcun dubbio più efficace sulla TiO₂ NANO a causa della sua struttura cristallografica derivante dal processo di sintesi della stessa e dalla temperatura di calcinazione utilizzata che ha consentito una più ampia distribuzione spaziale dei cristalli.

6. Conclusioni

In questo lavoro di tesi, sono stati sviluppati, sintetizzati e caratterizzati catalizzatori a base manganese supportato su titania per l'abbattimento di ossidi di azoto a bassa temperatura tramite Selective Catalytic Reduction (SCR)in presenza di ammoniaca. In particolare, l'attività sperimentale ha riguardato la deposizione su biossido di titanio di ossidi metallici basati su ossido di manganese MnO_x e contenenti ossidi di cerio, rame e ferro con composizione differente tramite Incipient Wetness Impregnation (IWI). Sono stati utilizzati differenti tipi di TiO2, due micrometrici con fasi diverse (anatasio e rutilo) e uno nanostrutturato ottenuto tramite sintesi Gel Combustion. I catalizzatori sono stati caratterizzati con svariate tecniche di analisi chimico-fisiche e i risultati sono stati correlati con i risultati di caratterizzazione catalitica. In un range di temperatura tra 80 e 350 °C. E' stato concluso che i catalizzatori contenenti cerio hanno mostrato un'attività promettente nella conversione degli NO_x, tra questi il più interessante è certamente Ce-Fe-Mn/NANO, data la sua alta selettività verso N₂ anche alle temperature più elevate. È chiaro quindi come l'aggiunta di altri ossidi a MnO_x siano la chiave per ottenere buoni risultati di conversione e selettività. Come mostrato in altri lavori il cerio è importante sotto diversi aspetti:

- Capacità di fungere da coppia redox passando dallo stato di ossidazione +4 a +3 (CeO₂-Ce₂O₃) che riducendosi stabilizza Mn⁴⁺. Tale comportamento è stato riscontrato nella caratterizzazione H₂-TPR illustrata in figura 3.29. Infatti il catalizzatore Ce-Fe-Mn/NANO ha il picco di riduzione più spostato a destra e risulta il meno ossidante nei confronti dell'ammoniaca.
- Consente di avere più siti acidi perché legandosi preferenzialmente alle molecole di SO2 è in grado di generare ulteriori siti acidi di Bronsted favorevoli all'adsorbimento dell'ammoniaca (Wei et al., 2016). Si può riscontrare tale risultato in figura 3.30.
- Favorisce la resistenza all'SO₂ (meccanismo di figura 1.8) verificata dalla prova di figura 4.13.
- Favorisce la dispersione di MnO_x, infatti non se ne riscontrano tracce evidenti nelle diffrazioni di raggi X.

Ovviamente una maggiore dispersione della specie MnO₂, con una sua più elevata stabilità implica la presenza di più siti attivi, tanto più numerosi se la superficie sulla quale sono dispersi è maggiore. È ragionevole, quindi, che i supporti NANO sono i più efficaci considerata la loro area superficiale. Essendo di sintesi, i due supporti devono le loro proprietà alla tecnica utilizzata e alla temperatura di calcinazione impiegata. È anche plausibile nel catalizzatore Fe-Ce-Mn/NANO gli ioni Fe³⁺ siano entrati a far parte del reticolo della titania contribuendo contribuendo alla crescita del numero di O_a, come tra l'altro riportato nei risultati XPS. Diversamente il catalizzatore Fe-Ce-Mn/RUT sembra possedere molte specie Mn⁴⁺ in superficie, ma la sua selettività è una delle minori della serie. Probabilmente, in questo caso ci sono troppi O_a che contribuiscono alla profonda ossidazione di NH₃ a NH. In aggiunta, gli ioni Fe³⁺, qualora entrino a far parte del reticolo, costituiscono dei difetti a causa del diverso raggio

atomico di Fe³⁺ e Ti⁴⁺ inibendo la crescita dei cristalli. In effetti, dalle micrografie FESEM i campioni risultano essere i meno agglomerati ed è visibile la minore dimensione dei cristalli di Fe-Ce-Mn/NANO rispetto agli altri. I campioni contenenti CuO_x si sono dimostrati i peggiori della serie a causa del loro potere ossidativo e della conversione. Evidentemente in questo caso, le specie CuO_x hanno formato delle strutture particolari con quelle MnO_x che, seppur altamente disperse, risultano inattive perché presenti come aggregati. In conclusione, i catalizzatori a base MnOx supportati da biossido di titanio preparati tramite IWI hanno mostrato una buona attività catalitica, e l'aggiunta di altri ossidi metallici a quello di manganese, soprattutto CeO₂ e anche FeO_x, ha permesso di incrementare il range di temperatura a cui si ha la conversione completa di NO_x e la selettività a N₂, che rimane oltre il 50% per tutto il range di temperatura. Inoltre il supporto più adeguato è stato il biossido di titanio nanostrutturato, che presenta come fase principale l'anatasio ma anche un contenuto non trascurabile di rutilo, e una elevata area superficiale. La dispersione degli ossidi sul supporto e le caratteristiche superficiali (contenuto di ossigeno labile e di ioni tri e tetravalenti, siti acidi ecc.) influenzano le capacità ossidativa del catalizzatore e di adsorbimento dell'ammoniaca, e di conseguenza la performance catalitica. Questi due fattori dipendono fortemente dalla tecnica di sintesi del catalizzatore, e investigando ulteriormente tecniche di preparazione innovative sarà possibile migliorare ulteriormente questi risultati.

Bibliografia

Andreoli, S., F. A. Deorsola, and R. Pirone. 'MnO_x-CeO₂ Catalysts Synthesized by Solution Combustion Synthesis for the Low-Temperature NH₃-SCR'. *Catalysis Today*, Catalysis by ceria, 253 (15 September 2015): 199–206. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.03.036.

Chang, Li-Hsin, Natarajan Sasirekha, and Yu-Wen Chen. 'Au/MnO₂–TiO₂ Catalyst for Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen Stream'. *Catalysis Communications* 8, no. 11 (1 November 2007): 1702–10. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.08.050.

Deng, Shengcai, Tingting Meng, Bolian Xu, Fei Gao, Yuanhua Ding, Lei Yu, and Yining Fan. 'Advanced MnO_x/TiO₂ Catalyst with Preferentially Exposed Anatase {001} Facet for Low-Temperature SCR of NO'. *ACS Catalysis* 6, no. 9 (2 September 2016): 5807–15. https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01121.

Deng, Shengcai, Ke Zhuang, Bolian Xu, Yuanhua Ding, Lei Yu, and Yining Fan. 'Promotional Effect of Iron Oxide on the Catalytic Properties of Fe–MnO_x/TiO₂ (Anatase) Catalysts for the SCR Reaction at Low Temperatures'. *Catalysis Science & Technology* 6, no. 6 (15 March 2016): 1772–78. https://doi.org/10.1039/C5CY01217A.

Deorsola, F. A., S. Andreoli, M. Armandi, B. Bonelli, and R. Pirone. 'Unsupported Nanostructured Mn Oxides Obtained by Solution Combustion Synthesis: Textural and Surface Properties, and Catalytic Performance in NO_x SCR at Low Temperature'. *Applied Catalysis A: General* 522 (25 July 2016): 120–29. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.002.

Hu, Hang, Kaiwen Zha, Hongrui Li, Liyi Shi, and Dengsong Zhang. 'In Situ DRIFTs Investigation of the Reaction Mechanism over MnO_x-MO_y/Ce0.75Zr0.25O2 (M=Fe, Co, Ni, Cu) for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH3'. *Applied Surface Science* 387 (30 November 2016): 921–28. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.022.

Jiang, Boqiong, Boyang Deng, Zhanquan Zhang, Zuliang Wu, Xiujuan Tang, Shuiliang Yao, and Hao Lu. 'Effect of Zr Addition on the Low-Temperature SCR Activity and SO₂ Tolerance of Fe–Mn/Ti Catalysts'. *The Journal of Physical Chemistry C* 118, no. 27 (10 July 2014): 14866–75. https://doi.org/10.1021/jp412828p.

Li, Fengxiang, Junlin Xie, De Fang, Feng He, Kai Qi, and Pijun Gong. 'Mechanistic Study of Ce-Modified MnO_x/TiO_2 Catalysts with High NH₃-SCR Performance and SO₂ Resistance at Low Temperatures'. *Research on Chemical Intermediates* 43, no. 10 (1 October 2017): 5413–32. https://doi.org/10.1007/s11164-017-2937-0.

Lian, Zhihua, Fudong Liu, Hong He, Xiaoyan Shi, Jiansong Mo, and Zhongbiao Wu. 'Manganese–niobium Mixed Oxide Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NOx with NH₃ at Low Temperatures'. *Chemical Engineering Journal* 250 (15 August 2014): 390–98. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.065.

Liu, Chang, Ge Gao, Jian-Wen Shi, Chi He, Guodong Li, Ni Bai, and Chunming Niu. 'MnO_x-CeO₂ Shell-in-Shell Microspheres for NH₃-SCR de-NO_x at Low Temperature'. *Catalysis Communications* 86 (5 November 2016): 36–40. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.08.003.

Meng, Dongmei, Wangcheng Zhan, Yun Guo, Yanglong Guo, Yunsong Wang, Li Wang, and Guanzhong Lu. 'A Highly Effective Catalyst of Sm-Mn Mixed Oxide for the Selective Catalytic Reduction of NOx with Ammonia: Effect of the Calcination Temperature'. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 420 (1 August 2016): 272–81. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.04.028.

Pappas, Dimitrios K., Thirupathi Boningari, Punit Boolchand, and Panagiotis G. Smirniotis. 'Novel Manganese Oxide Confined Interweaved Titania Nanotubes for the Low-Temperature Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO_x by NH₃'. *Journal of Catalysis* 334 (1 February 2016): 1–13. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.11.013.

Park, Eunseuk, Minsoo Kim, Hyounduk Jung, Sungmin Chin, and Jongsoo Jurng. 'Effect of Sulfur on Mn/Ti Catalysts Prepared Using Chemical Vapor Condensation (CVC) for Low-Temperature NO Reduction'. *ACS Catalysis* 3, no. 7 (5 July 2013): 1518–25. https://doi.org/10.1021/cs3007846.

Piumetti, Marco, and Nunzio Russo. Notes on Catalysis for Environment and Energy, 2017.

Qi, Gongshin, and Ralph T. Yang. 'Performance and Kinetics Study for Low-Temperature SCR of NO with NH3 over MnO_x–CeO₂ Catalyst'. *Journal of Catalysis* 217, no. 2 (25 July 2003): 434–41. https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00081-2.

Qi, Gongshin, Ralph T. Yang, and Ramsay Chang. 'Low-Temperature SCR of NO with NH₃ over USY-Supported Manganese Oxide-Based Catalysts'. *Catalysis Letters* 87, no. 1–2 (1 April 2003): 67–71. https://doi.org/10.1023/A:1022809328087.

Wei, Lu, Suping Cui, Hongxia Guo, Xiaoyu Ma, and Liangjing Zhang. 'DRIFT and DFT Study of Cerium Addition on SO₂ of Manganese-Based Catalysts for Low Temperature SCR'. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 421 (1 September 2016): 102–8. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.05.013.

Xie, Aijuan, Xingmeng Zhou, Xiaoyan Huang, Liang Ji, Wenting Zhou, Shiping Luo, and Chao Yao. 'Cerium-Loaded MnO_x/Attapulgite Catalyst for the Low-Temperature NH₃-Selective Catalytic Reduction'. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 49 (25 May 2017): 230–41. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.01.034.

Yao, Xiaojiang, Tingting Kong, Shuohan Yu, Lulu Li, Fumo Yang, and Lin Dong. 'Influence of Different Supports on the Physicochemical Properties and Denitration Performance of the Supported Mn-Based Catalysts for NH₃-SCR at Low Temperature'. *Applied Surface Science* 402 (30 April 2017): 208–17. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.081.

Yu, Shuohan, Ningxin Jiang, Weixin Zou, Lulu Li, Changjin Tang, and Lin Dong. 'A General and Inherent Strategy to Improve the Water Tolerance of Low Temperature NH₃-SCR Catalysts

via Trace SiO₂ Deposition'. *Catalysis Communications* 84 (5 September 2016): 75–79. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.06.001.

Zhang, Xianlong, Peimeng Wang, Xuepingw Wu, Shuangshuang Lv, and Jianjian Dai. 'Application of MnOx/HNTs Catalysts in Low-Temperature NO Reduction with NH₃'. *Catalysis Communications* 83 (5 August 2016): 18–21. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.05.003.

Zhu, Yiwen, Yaping Zhang, Rui Xiao, Tianjiao Huang, and Kai Shen. 'Novel Holmium-Modified Fe-Mn/TiO₂ Catalysts with a Broad Temperature Window and High Sulfur Dioxide Tolerance for Low-Temperature SCR'. *Catalysis Communications* 88 (5 January 2017): 64– 67. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.09.031.

'Smog, Legambiente presenta Mal'Aria 2018 | Legambiente'. Accessed 2 March 2018. https://www.legambiente.it/contenuti/dossier/malaria-2018.

Ettireddy, Padmanabha Reddy, Neeraja Ettireddy, Sergey Mamedov, Punit Boolchand, and Panagiotis G. Smirniotis. 'Surface Characterization Studies of TiO2 Supported Manganese Oxide Catalysts for Low Temperature SCR of NO with NH3'. *Applied Catalysis B: Environmental* 76, no. 1 (30 October 2007): 123–34. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.05.010.