

# 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

## **Abbattimento di $\text{NO}_x$ in ambito automotive mediante $\text{NH}_3$ -SCR**



### **Relatori**

Prof. Samir Bensaid

Prof. Fabio Alessandro Deorsola

Prof.ssa Debora Fino

### **Candidato**

Fabrizio Masala

Settembre 2018



# INDICE

1. Introduzione.....	1
1.1 Premessa.....	1
1.2 Specie inquinanti regolamentate dalla legislazione.....	2
1.3 Selective Catalytic Reduction (SCR) .....	5
1.4 Obiettivo del lavoro.....	8
2. Sintesi e caratterizzazione dei catalizzatori.....	9
2.1 Preparazione dei reagenti e sintesi .....	9
2.2 Caratterizzazione .....	10
2.2.1 Fisisorbimento di azoto (BET) .....	10
2.2.2 Diffrazione a raggi X (XRD).....	15
2.2.3 Analisi elementare (EDS e ICP-MS).....	18
2.2.4 Microscopia elettronica a scansione (FESEM) .....	22
2.2.5 Desorbimento a temperatura programmata (NH <sub>3</sub> -TPD).....	24
2.2.6 Riduzione a temperatura programmata (H <sub>2</sub> -TPR).....	28
3. Prove catalitiche .....	33
3.1 Setup del reattore catalitico .....	33
3.2 Esposizione dei risultati.....	34
3.2.1 Standard SCR .....	35
3.2.2 Fast SCR.....	39
3.2.3 Ossidazione di NH <sub>3</sub> e di NO .....	41
3.2.4 Test di avvelenamento con SO <sub>2</sub> .....	45
3.3 Considerazioni sul processo .....	47
4. Conclusioni.....	53
Lista dei simboli .....	55
Bibliografia.....	57
Ringraziamenti .....	61
Appendice.....	I



## INDICE DELLE FIGURE

<b>Figura 1.1</b> Produzione mondiale di unità di autoveicoli (OICA, International Organization of Motor Vehicle Manufacturers). .....	1
<b>Figura 1.2</b> Composizione media dei gas di scarico uscenti da motori Diesel. ....	2
<b>Figura 1.3</b> Tipologie di sito acido presenti nella superficie della ZSM5 (Immagine tratta da De S. <i>et al</i> , 2016).....	6
<b>Figura 1.4</b> Meccanismi di reazione che possono avvenire sulla superficie della ZSM5 con ioni metallici scambiati (Immagine tratta da Nova I., Tronconi E., 2014). ....	6
<b>Figura 2.1</b> Immagini della piastra riscaldante magnetica e del forno per la calcinazione, entrambi utilizzati durante la sintesi. ....	9
<b>Figura 2.2</b> Immagine dell'apparecchio Micromeritics Tristar II 3020.....	10
<b>Figura 2.3</b> Isotherme di adsorbimento per il campione H-ZSM5. ....	13
<b>Figura 2.4</b> Isotherme di adsorbimento per il campione Fe-ZSM5. ....	13
<b>Figura 2.5</b> Isotherme di adsorbimento per il campione Cu-ZSM5.....	14
<b>Figura 2.6</b> Isotherme di adsorbimento per il campione FeCu-ZSM5.....	14
<b>Figura 2.7</b> Risultati dell'analisi XRD per il campione H-ZSM5.....	16
<b>Figura 2.8</b> Risultati dell'analisi XRD per il campione Fe-ZSM5. ....	16
<b>Figura 2.9</b> Risultati dell'analisi XRD per il campione Cu-ZSM5.....	17
<b>Figura 2.10</b> Risultati dell'analisi XRD per il campione FeCu-ZSM5.....	17
<b>Figura 2.11</b> Mineralizzatore “Ethos Easy – Milestone” utilizzato per eseguire il processo di mineralizzazione. ....	18
<b>Figura 2.12</b> Esempio di uno spettro EDS (campione FeCu-ZSM5).....	20
<b>Figura 2.13</b> Immagine del campione FeCu-ZSM5 su cui è stata effettuata l'analisi EDS.....	20
<b>Figura 2.14</b> Microscopio Zeiss MERLIN Gemini II utilizzato per l'analisi FESEM .....	22
<b>Figura 2.15</b> Immagini al FESEM del campione di Fe-ZSM5, sono riportati gli ingrandimenti a 10 $\mu\text{m}$ , 1 $\mu\text{m}$ , 200 nm e 100 nm. ....	23
<b>Figura 2.16</b> Immagini al FESEM del campione di Cu-ZSM5, sono riportati gli ingrandimenti a 10 $\mu\text{m}$ , 1 $\mu\text{m}$ , 200 nm. ....	23
<b>Figura 2.17</b> NH <sub>3</sub> -TPD effettuata sul campione di H-ZSM5. Portata 400 ml/min N <sub>2</sub> . ....	25
<b>Figura 2.18</b> NH <sub>3</sub> -TPD effettuata sul campione di Fe-ZSM5. Portata 400 ml/min N <sub>2</sub> . ....	26
<b>Figura 2.19</b> NH <sub>3</sub> -TPD effettuata sul campione di Cu-ZSM5. Portata 400 ml/min N <sub>2</sub> . ....	26
<b>Figura 2.20</b> NH <sub>3</sub> -TPD effettuata sul campione di FeCu-ZSM5. Portata 400 ml/min N <sub>2</sub> . ....	27
<b>Figura 2.21</b> Immagine dell'apparecchio “Thermoquest CE instruments TPDRO 1100”, utilizzato per le H <sub>2</sub> -TPR.....	29
<b>Figura 2.22</b> Analisi di H <sub>2</sub> -TPR per il campione Fe-ZSM5.....	30
<b>Figura 2.23</b> Analisi di H <sub>2</sub> -TPR per il campione Cu-ZSM5. ....	30
<b>Figura 2.24</b> Analisi di H <sub>2</sub> -TPR per il campione FeCu-ZSM5. ....	31
<b>Figura 3.1</b> Reattore tubolare a letto fisso utilizzato per le prove (contenente Cu-ZSM5 dal colore tipicamente azzurro). ....	33
<b>Figura 3.2</b> Conversione percentuale NO <sub>x</sub> in standard SCR in condizioni stazionarie. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH <sub>3</sub> , 500 ppm NO, 3% O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> a bilancio. ....	35

<b>Figura 3.3</b> Immagine del letto catalitico in configurazione “dual-layer”. Sono facilmente riconoscibili i due strati di catalizzatore: Fe-ZSM5 in alto (colore bianco) e Cu-ZSM5 in basso (colore azzurro). .....	36
<b>Figura 3.4</b> Conversione percentuale NO <sub>x</sub> in standard SCR in condizioni stazionarie. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH <sub>3</sub> , 500 ppm NO, 3% O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> a bilancio. ....	37
<b>Figura 3.5</b> Produzione N <sub>2</sub> O e selettività percentuale in standard SCR in condizioni stazionarie. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH <sub>3</sub> , 500 ppm NO, 3% O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> a bilancio. ....	38
<b>Figura 3.6</b> Conversione percentuale NO <sub>x</sub> in fast SCR in condizioni stazionarie. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH <sub>3</sub> , 250 ppm NO, 250 ppm NO <sub>2</sub> , 3% O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> a bilancio. ....	39
<b>Figura 3.7</b> Produzione N <sub>2</sub> O e selettività percentuale in fast SCR in condizioni stazionarie. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH <sub>3</sub> , 250 ppm NO, 250 ppm NO <sub>2</sub> , 3% O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> a bilancio. ....	40
<b>Figura 3.8</b> Ossidazione dell’ammoniaca in condizioni stazionarie. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH <sub>3</sub> , 3% O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> a bilancio. ....	41
<b>Figura 3.9</b> Produzione di altri gas durante l’ossidazione dell’ammoniaca in condizioni stazionarie. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH <sub>3</sub> , 3% O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> a bilancio. ....	42
<b>Figura 3.10</b> Ossidazione di NO in condizioni stazionarie. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NO, 3% O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> a bilancio. ....	43
<b>Figura 3.11</b> Concentrazioni degli NO <sub>x</sub> durante l’ossidazione di NO in condizioni stazionarie con Fe-ZSM5. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NO, 3% O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> a bilancio. ....	44
<b>Figura 3.12</b> Concentrazioni degli NO <sub>x</sub> durante l’ossidazione di NO in condizioni stazionarie con Cu-ZSM5. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NO, 3% O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> a bilancio. ....	44
<b>Figura 3.13</b> Variazione della conversione percentuale NO <sub>x</sub> in standard SCR con Fe-ZSM5, durante l’avvelenamento con SO <sub>2</sub> . Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH <sub>3</sub> , 500 ppm NO, 3% O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> a bilancio (e ppm SO <sub>2</sub> variabili). ....	45
<b>Figura 3.14</b> Variazione della conversione percentuale NO <sub>x</sub> in standard SCR con Cu-ZSM5, durante l’avvelenamento con SO <sub>2</sub> . Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH <sub>3</sub> , 500 ppm NO, 3% O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> a bilancio (e ppm SO <sub>2</sub> variabili). ....	46
<b>Figura 3.15</b> Conversione NO <sub>x</sub> in standard SCR in condizioni stazionarie al variare del tenore di ossigeno. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH <sub>3</sub> , 500 ppm NO, O <sub>2</sub> variabile e N <sub>2</sub> a bilancio. (Test effettuato con Fe-ZSM5). ....	48
<b>Figura 3.16</b> Produzione N <sub>2</sub> O e selettività percentuale in standard SCR in condizioni stazionarie al variare del tenore di ossigeno. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH <sub>3</sub> , 500 ppm NO, O <sub>2</sub> variabile e N <sub>2</sub> a bilancio. (Test effettuato con Fe-ZSM5). ....	48
<b>Figura 3.17</b> Immagine che mostra gli step che regolano il trasferimento di materia durante il processo catalitico. (Yang D. <i>et al</i> , 2013). ....	49
<b>Figura 3.18</b> Conversione percentuale in SCR standard (in condizioni stazionarie) variando la portata di ingresso per cambiare la velocità spaziale. Ingresso: 500 ppm NH <sub>3</sub> , 500 ppm NO, 3% O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> a bilancio (Test effettuato con FeCu-ZSM5). ....	50
<b>Figura 3.19</b> Conversione percentuale in SCR standard in condizioni stazionarie variando la granulometria del catalizzatore. Ingresso: 500 ppm NH <sub>3</sub> , 500 ppm NO, 3% O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> a bilancio (Test effettuato con Cu-ZSM5). ....	51

## INDICE DELLE TABELLE

<b>Tabella 1.1</b> Limiti di emissioni in Europa per motori ad accensione spontanea e comandata (Piumetti M., Russo N., 2017).....	4
<b>Tabella 2.1</b> Masse molari e concentrazioni dei reagenti per la reazione di scambio ionico.....	9
<b>Tabella 2.2</b> Risultati dell'analisi BET, aree superficiali specifiche e volume dei pori nei campioni...	12
<b>Tabella 2.3</b> Risultati delle analisi EDS e ICP per i tre campioni di ZSM5. ....	20
<b>Tabella 2.4</b> Principali dati necessari per il calcolo del tasso massimo di scambio ionico per il nostro campione di ZSM5. In grassetto, le frazioni in peso, dei metalli, che corrispondono al 100% di scambio possibile.....	21
<b>Tabella 2.5</b> Quantità di ammoniaca adsorbita da ciascun campione durante la TPD.....	28
<b>Tabella 3.1</b> Andamento della concentrazione di NH <sub>3</sub> durante i 5 campionamenti a temperatura costante (300 °C) con il campione Cu-ZSM5.....	47

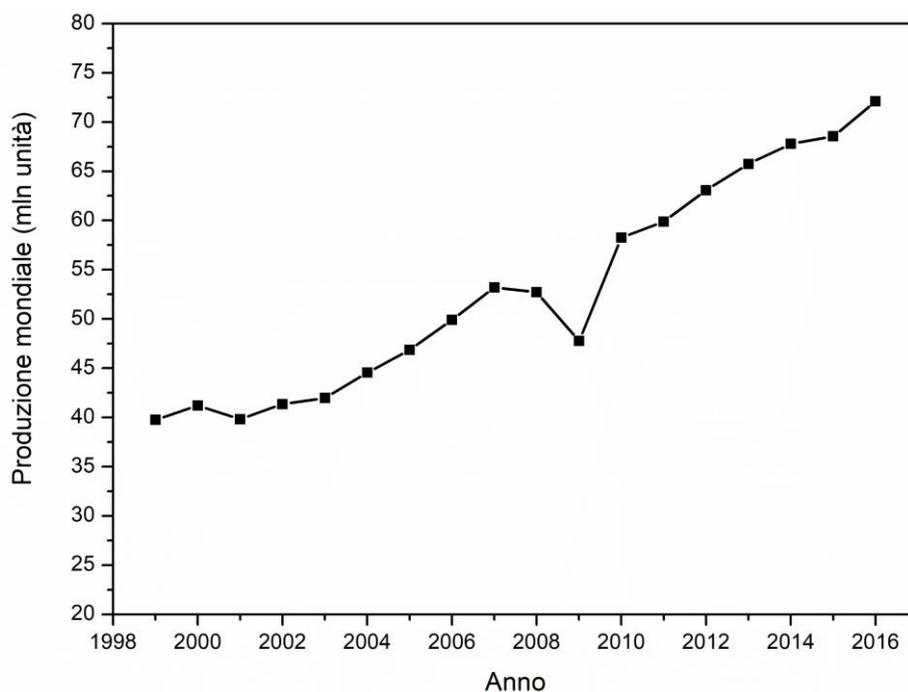


# 1. INTRODUZIONE

## 1.1 Premessa

La normativa denominata “Clean Air Act”, promulgata negli Stati Uniti d’America nel 1970, è la prima di una serie di direttive governative che stabiliscono un quadro di regole sull’inquinamento ambientale derivante dagli scarichi di gas esausti, provenienti da sorgenti mobili e stazionarie (EPA, United States Environmental Protection Agency, b). Nel 1985 la Comunità Europea, sulla falsariga dell’esempio statunitense, offre il proprio contributo a tale processo di regolamentazione: con la normativa “Euro 0” istituisce i primi limiti sulle emissioni dei motori a combustione interna dei veicoli. Queste direttive mirano a tutelare la salute pubblica, in particolare nei centri cittadini, e ridurre gli impatti ambientali di alcuni inquinanti. In particolare, le ripercussioni sull’ambiente riguardano l’aumento di piogge acide, elevati livelli di smog fotochimico nella troposfera e cambiamenti climatici, tra cui soprattutto l’innalzamento della temperatura media globale (Resitoglu I.A. *et al*, 2015). Le piogge acide e gli inquinanti fotochimici sono strettamente connessi alle emissioni di composti organici volatili e ossidi di azoto (EEA, Nitrogen oxides emissions). Le prime possono alterare le proprietà chimico-fisiche del suolo e delle acque; i secondi possono concorrere alla formazione di sostanze tossiche (in particolare l’ozono) per specie animali e vegetali. Il surriscaldamento globale è correlato all’aumento negli ultimi 50 anni dei quantitativi di gas “serra” emessi nell’atmosfera, dei quali la specie più abbondante è l’anidride carbonica (IPCC, 2007). Si stima che circa il 12% della produzione mondiale di questo gas provenga dal settore automotive (Road Transport, European Commission).

Come riportato su (EPA, United States Environmental Protection Agency, a), l’aumento del quantitativo di agenti inquinanti presenti nell’atmosfera è direttamente proporzionale all’incremento produttivo del mercato automobilistico (visibile in Figura 1.1), che ha portato alla necessità di controllare le emissioni attraverso soluzioni legislative progressivamente più restrittive, alle quali le case automobilistiche devono sottostare. Pertanto, è fondamentale la ricerca di tecnologie più performanti in tali applicazioni, soprattutto per quanto concerne le motorizzazioni diesel e benzina.



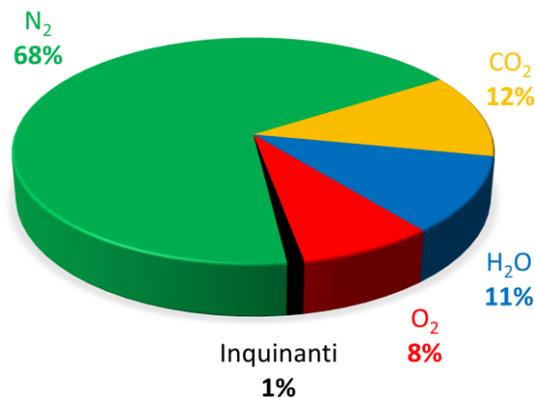
**Figura 1.1** Produzione mondiale di unità di autoveicoli (OICA, International Organization of Motor Vehicle Manufacturers).

## 1.2 Specie inquinanti regolamentate dalla legislazione

Nei motori termici avviene una reazione chimica tra un combustibile e un agente ossidante, l'ossigeno presente nell'aria. La reazione libera energia (aumentando la pressione e la temperatura della camera di combustione) e genera diverse specie chimiche, alcune di queste inquinanti. Un esempio di motore termico è quello a 4 tempi, il cui funzionamento segue un ciclo termodinamico: aspirazione, compressione, combustione e scarico. È proprio nella fase di espansione - causata dalla reazione - che si induce il movimento del sistema biella-pistone, trasformando l'energia chimica in energia meccanica e consentendo il movimento dell'automobile.

I due principali carburanti utilizzati per autotrazione sono il diesel e la benzina, impiegati in tipologie di motore differenti, sia per quanto riguarda il ciclo termodinamico che per la struttura dei componenti meccanici. Il motore Diesel viene definito "ad accensione spontanea" in quanto il combustibile si incendia per semplice compressione (con conseguente aumento di temperatura), e la combustione avviene a pressione costante. Il motore a benzina, al contrario, viene definito "ad accensione comandata", poiché l'accensione del combustibile avviene attraverso una piccola scintilla scaturita da una candela: in questo caso la combustione avviene a volume costante.

I gas di scarico fuoriescono dai motori tramite un collettore e, dopo una serie di trattamenti, possono essere liberati in atmosfera. A valle della combustione si generano principalmente acqua, anidride carbonica e inquinanti. La composizione tipica dei gas di scarico del motore Diesel (Figura 1.2) è pari a circa il 68% di azoto (derivante nella quasi totalità dall'aria comburente), 12% di anidride carbonica, 11% di acqua, 8% di ossigeno (e gas nobili) e 1% di agenti inquinanti (Resitoglu I.A. *et al*, 2015).



**Figura 1.2** Composizione media dei gas di scarico uscenti da motori Diesel.

Nei decreti legislativi sono indicate le seguenti specie chimiche inquinanti soggette a restrizione:

- Monossido di carbonio (CO)
- Idrocarburi incombusti (HC)
- Ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>)
- Particolato (PM)

A queste si aggiungono altre specie: l'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), principale agente chimico nella categoria dei gas "serra" (Resitoglu I.A. *et al*, 2015) regolamentato in base alla quantità emessa per kilometro percorso e gli ossidi di zolfo (SO<sub>x</sub>), presenti attualmente in basse quantità negli scarichi (concentrazione dell'ordine di poche ppm). Presenti in tracce vi sono anche le aldeidi, specie idrocarburiche che saranno probabilmente oggetto di future limitazioni in quanto tossiche per l'uomo (EPA, 2002).

Il monossido di carbonio e gli idrocarburi incombusti sono generati dall'ossidazione incompleta del carbonio contenuto nelle molecole di combustibile. Il particolato è un composto solido formato essenzialmente da una matrice carboniosa, una frazione di idrocarburi solubili (alifatici e aromatici), ceneri (sali di metalli) ed acqua. Infine, vi sono gli ossidi di azoto, che racchiudono una famiglia più estesa di gas. Da questo punto in poi, per tale categoria, si farà riferimento solamente a monossido di azoto (NO) e biossido di azoto (NO<sub>2</sub>). È presente un altro gas classificabile sotto la voce degli NO<sub>x</sub>, l'ossido di diazoto (N<sub>2</sub>O). Quest'ultimo non è attualmente soggetto a restrizioni, ma verrà spesso citato come prodotto indesiderato, che può generarsi durante il processo di trattamento.

Gli atomi di azoto, necessari per la formazione degli NO<sub>x</sub>, derivano da due sorgenti: dalla corrente gassosa dell'aria comburente (circa il 79% in volume) e secondariamente dalla quantità legata all'interno delle molecole di combustibile. A seconda della fonte si presentano a valle del processo diverse tipologie di NO<sub>x</sub> (Piumetti M., Russo N., 2017):

- NO<sub>x</sub> Termici, provocati dalle alte temperature generate dalla combustione, che portano alla formazione di specie radicaliche O<sup>•</sup>. Queste attaccano la molecola di azoto, la quale a sua volta genera delle specie radicaliche N<sup>•</sup> che generano gli NO<sub>x</sub> (step cinetici della catena di Zeldovich).
- NO<sub>x</sub> da combustibile, generati dalla presenza di azoto nel combustibile stesso, ad esempio sotto forma di molecole organiche come la piridina.
- NO<sub>x</sub> prompt (veloci), causati da intermedi cianidrici a seguito di specie radicaliche idrocarburiche.

Nella Tabella 1.1 sono riportati i limiti di ciascuna direttiva per propulsori ad accensione spontanea (diesel) e accensione comandata (benzina).

È evidente come anno dopo anno i valori di soglia siano diventati molto più bassi, soprattutto quelli relativi al particolato, che sono calati di vari ordini di grandezza. Le restrizioni progressivamente imposte per monossido di carbonio, idrocarburi incombusti, particolato e ossidi di azoto, sono calate dal 1992 al 2005 rispettivamente del 66%, 76%, 98% e 95%. Questo fatto ha indotto una movimentazione massiva di capitali economici che permettessero di finanziare l'avanzamento della ricerca, pubblica e privata, sul trattamento dei gas di scarico (Resitoglu I.A. *et al*, 2015). Ad esempio, per limitare il numero e la quantità di particelle solide uscenti dagli scarichi è stato introdotto, a partire dagli anni 2000 (ma ufficialmente con la normativa Euro 4), il filtro antiparticolato (Diesel Particulate Filter, DPF) (Resitoglu I.A. *et al*, 2015). È un componente installato a valle del catalizzatore ossidativo (Diesel Oxidation Catalyst, DOC) e permette di intercettare e intrappolare le particelle carboniose. Dopo un certo lasso di tempo il filtro necessita di una pulizia, che si effettua tipicamente mediante la post iniezione di combustibile, che brucia all'interno del filtro portando alla combustione quasi totale del pulviscolo intrappolato.

Consultando la Tabella 1.1, si nota anche che la voce relativa ad idrocarburi incombusti e ossidi di azoto ha subito importanti modifiche nel tempo: inizialmente era sotto un'unica restrizione, mentre a partire dalla direttiva Euro 3, i due indici sono stati separati e diminuiti.

**Tabella 1.1** Limiti di emissioni in Europa per motori ad accensione spontanea e comandata (Piumetti M., Russo N., 2017).

Stadio	Data	CO	HC	HC+NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	PM	PM
		g/km					#/km
<b>Motori Diesel</b>							
<b>Euro 1</b>	1992/07	2,72	-	0,97	-	0,14	-
<b>Euro 2, IDI</b>	1996/01	1	-	0,7	-	0,08	-
<b>Euro 2, DI</b>	1996/01	1	-	0,9	-	0,1	-
<b>Euro 3</b>	2000/01	0,64	0,56	-	0,5	0,05	-
<b>Euro 4</b>	2005/01	0,5	0,3	-	0,25	0,025	-
<b>Euro 5a</b>	2009/09	0,5	0,23	-	0,18	0,005	-
<b>Euro 5b</b>	2011/09	0,5	0,23	-	0,18	0,005	6·10 <sup>11</sup>
<b>Euro 6</b>	2014/09	0,5	0,17	-	0,08	0,005	6·10 <sup>11</sup>
<b>Motori a benzina</b>							
Stadio	Data	CO	HC	HC+NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	PM	PM
		g/km					#/km
<b>Euro 1</b>	1992/07	2,72	-	0,97	-	-	-
<b>Euro 2</b>	1996/01	2,2	-	0,5	-	-	-
<b>Euro 3</b>	2000/01	2,3	0,2	-	0,15	-	-
<b>Euro 4</b>	2005/01	1	0,1	-	0,08	-	-
<b>Euro 5</b>	2009/09	1	0,1	-	0,06	0,005	-
<b>Euro 6</b>	2014/09	1	0,1	-	0,06	0,005	6·10 <sup>12</sup>

Focalizzando l'attenzione sull'inquinamento atmosferico generato da sorgenti antropiche, le regolamentazioni riportate nella Tabella 1.1 hanno permesso di ridurre gli effetti che colpiscono sia l'uomo (malattie respiratorie o cardiovascolari) che l'ambiente (squilibrio degli ecosistemi, danneggiamento della flora con risvolti anche in campo agricolo) (Resitoglu I.A. *et al*, 2015).

Tra le odierne tecnologie di post-trattamento degli NO<sub>x</sub>, le più diffuse ed efficaci sono quelle che sfruttano reazioni SCR (Selective Catalytic Reduction) con ammoniaca e secondariamente i sistemi LNT (Lean NO<sub>x</sub> Trap). Nell'ambito industriale degli ultimi decenni sono stati sfruttati catalizzatori del tipo V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>(MoO<sub>3</sub>)/TiO<sub>2</sub>, che tramite le reazioni SCR riducono efficacemente le emissioni inquinanti. Questi catalizzatori presentano una composizione media in peso pari ad 80% di titania, 1-2% di vanadia, 10% di ossido di tungsteno e la percentuale restante altri ossidi di metalli, come silicio o molibdeno (Piumetti M., Russo N., 2017).

La vanadia, un ossido composto da vanadio e ossigeno, è un materiale pericoloso che si sta cercando di sostituire nell'ultimo decennio. Come riportato su (Toxnet, U.S. National Library of Medicine) l'anidride vanadica è un composto tossico. Sono state riportate prove scientifiche sugli effetti cancerogeni che può avere sugli animali, mentre sull'uomo non vi sono sufficienti informazioni. Si sospetta comunque che possa avere interazioni con la struttura del DNA, aumentando le probabilità di contrarre malattie tumorali. Gli effetti confermati scientificamente sull'uomo riguardano principalmente disturbi respiratori, infiammazioni nelle vie aeree e irritazioni agli occhi.

I catalizzatori a base di titania/vanadia operano in una finestra di temperature tra i 200 e 400 °C, all'interno della quale consentono di raggiungere elevate efficienze di abbattimento (Bin F. *et al*, 2014), (Piumetti M., Russo N., 2017). Tuttavia, durante la rigenerazione del filtro antiparticolato si possono raggiungere temperature superiori ai 600 °C, che in passato hanno causato l'instabilità strutturale di questi catalizzatori. Tale problematica è stata risolta grazie all'utilizzo dell'ossido di

tungsteno come promotore strutturale. Tuttavia, altri materiali come le zeoliti utilizzate in questo lavoro di ricerca, non sono affette negativamente dalle alte temperature e sono totalmente innocue per la salute umana.

Le condizioni operative a cui sono stati sottoposti i nostri campioni, durante gli esperimenti, sono state scelte per simulare la reale composizione in uscita dei gas generati da propulsori Diesel. Questi motori lavorano in condizioni di eccesso di ossigeno, quindi il rapporto tra aria comburente e combustibile è superiore a quello stechiometrico (definizione di miscela magra). Nei motori a benzina, al contrario, l'aria inviata all'interno del motore viene precisamente dosata per mantenere un rapporto stechiometrico con la portata di carburante. È evidente come sia più complesso effettuare un processo di riduzione degli  $\text{NO}_x$  presenti nei gas esausti Diesel, in quanto l'ambiente è fortemente ossidante. Un reagente comune, utilizzato per tale riduzione, è l'ammoniaca (normalmente generata per idrolisi di urea), poiché garantisce elevate conversioni degli  $\text{NO}_x$ , nonostante i tempi di permanenza nel letto catalitico siano molto brevi in applicazioni automotive (Metkar P.S. *et al*, 2011).

### 1.3 Selective Catalytic Reduction (SCR)

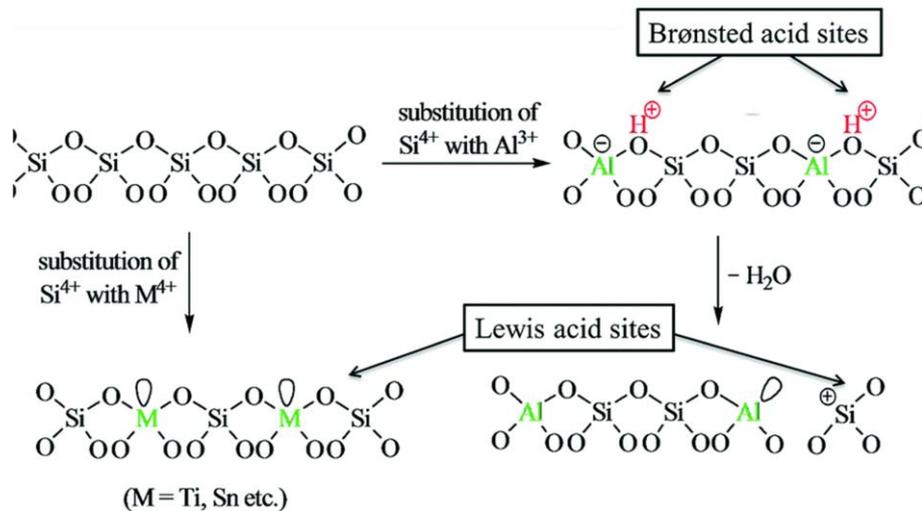
In questa tesi saranno discussi i risultati ottenuti da  $\text{NH}_3$ -SCR su catalizzatori a base di ZSM5 con cationi metallici scambiati all'interno. Questi catalizzatori hanno dimostrato di avere ottime capacità di conversione degli  $\text{NO}_x$  (Metkar P.S. *et al*, 2012), (Metkar P.S. *et al*, 2012), (Saeidi M., Hamidzadeh M., 2016), (Tronconi E. *et al*, 2015), (Yang X. *et al*, 2012), (Paolucci C. *et al*, 2016), in un range di temperature più ampio rispetto ai classici catalizzatori a base di titania (Piumetti M., Russo N., 2017). Inoltre, la ZSM5 ha la capacità interessante di trattenere più ammoniaca rispetto ai catalizzatori a base di titania/vanadia (Paolucci C. *et al*, 2016).

La zeolite ZSM5 è il materiale utilizzato sia come catalizzatore che per supporto. Le zeoliti sono minerali alluminosilicati aventi una struttura cristallina molto ordinata, composta da un'alternanza di atomi di silicio e alluminio nella cella elementare.

La presenza dell'alluminio, avente carica +3, genera delle vacanze anioniche che sono compensate da cationi fuori dal lattice, in questo caso dagli ioni  $\text{H}^+$ . Altra caratteristica fondamentale è l'elevata area superficiale specifica di questi ossidi, dovuta alla presenza di micropori. Un materiale è classificato come microporoso se il diametro del poro è inferiore ai 2 nm e la ZSM5 ha  $D_p = 5 \text{ \AA}$  (Piumetti M., Russo N., 2017).

Per tale aspetto vengono spesso chiamate "setacci molecolari", in quanto permettono il passaggio al loro interno delle specie aventi un ingombro sterico compatibile solo con la luce di passaggio del microporo.

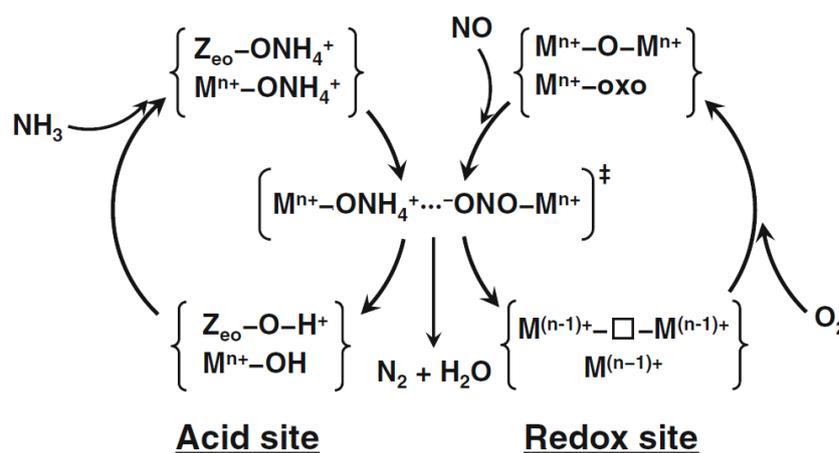
Sono presenti nella superficie dei siti acidi di Brønsted, correlati agli atomi di idrogeno esposti (protoni aventi carica pari a +1), e dei siti acidi di Lewis, correlati agli atomi di silicio a cui manca un legame ( $\text{Si}^+$ ) o agli atomi di alluminio che possono acquistare un doppietto elettronico. Uno schema esemplificativo di questa articolata struttura è consultabile in Figura 1.3.



**Figura 1.3** Tipologie di sito acido presenti nella superficie della ZSM5 (Immagine tratta da De S. *et al*, 2016)

L'ipotesi più accreditata, riguardo il meccanismo alla base dell'attività catalitica svolta dalla ZSM5, è quella basata su un ciclo di ossido riduzione. seppur non si conoscono perfettamente tutti i dettagli (quali siano i siti che si formano nelle celle cristalline, quale sia lo step controllante, etc) (Nova I., Tronconi E., 2014).

In Figura 1.4 è rappresentato lo schema di reazioni che compongono il ciclo redox della standard SCR, che porta alla riduzione di NO verso N<sub>2</sub>. I siti acidi nominati possono essere relativi alla presenza di idrogeni superficiali, classificati come siti di Brønsted, oppure alla presenza di particolari atomi di silicio o alluminio, classificati come siti di Lewis. I siti redox indicati sono associati a specie del tipo metallo/ossido di metallo (Nova I., Tronconi E., 2014). Attualmente, non si dispone di informazioni certe su quali siano le reali specie che si formino e che partecipino ai singoli step.



**Figura 1.4** Meccanismi di reazione che possono avvenire sulla superficie della ZSM5 con ioni metallici scambiati (Immagine tratta da Nova I., Tronconi E., 2014).

Come si può notare, il primo step fondamentale per l'inizio dell'intero ciclo è l'adsorbimento dell'ammoniaca. La scelta di scambiare nel reticolo cristallino della zeolite un determinato metallo è, come verrà dimostrato, un fattore che ha notevoli implicazioni sulla capacità della ZSM5 di adsorbire l'ammoniaca nella superficie.

Dal punto di vista termodinamico sono possibili diversi cammini di reazione che, a seconda della composizione della corrente di ingresso, si articolano in reazioni chimiche differenti:

La “fast” SCR (reazione con velocità più elevata che non coinvolge O<sub>2</sub>):



La “standard” SCR (reazione con velocità intermedia che coinvolge O<sub>2</sub>):



La “slow” SCR (reazione più lenta quando è presente prevalentemente NO<sub>2</sub>):



La combinazione con NO<sub>2</sub> (difficilmente presente):



Tra le quattro reazioni elencate, le più proficue per l’abbattimento degli NO<sub>x</sub> sono le prime due, che consentono di avere un consumo di NH<sub>3</sub> stechiometrico, al contrario delle ultime due reazioni che consumano più moli di NH<sub>3</sub> di quante ne reagiscono di NO<sub>2</sub>.

È stato proposto che il “rate determining step” per la reazione standard sia l’ossidazione dell’NO (Marchitti F. *et al*, 2016), questo confermerebbe perché la (1.1) è la più rapida, in termini di velocità di reazione. Infatti, è l’unica che involve un agente ossidante più potente dell’ossigeno, il diossido di azoto. Inoltre, un rapporto equimolare di NO/NO<sub>2</sub> permetterebbe di raggiungere la massima velocità di reazione (Marchitti F. *et al*, 2016).

Possono anche avvenire durante il processo le seguenti reazioni secondarie:



Le prime quattro reazioni sono indesiderate in quanto consumano ammoniaca. La (1.5) produce ossido di azoto, impattando negativamente sulla conversione. La (1.6) genera azoto molecolare, il che non è un problema dal punto di vista delle emissioni inquinanti, ma comunque porta al depauperamento di reagente. La (1.7) porta alla generazione di un altro ossido di azoto indesiderato, che impatta negativamente anche sulla selettività del catalizzatore. La (1.8) ha come prodotto di reazione NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Il nitrato di ammonio è un sale, di colore bianco, termodinamicamente stabile nella sua forma solida fino a circa i 170 °C. Pertanto, può avvenire la sua formazione nelle fasi iniziali dei test di fast SCR (il primo punto di campionamento è attorno ai 150 °C).

Le ultime reazioni (1.9) e (1.10) partono dalla decomposizione del nitrato di ammonio. La prima via genera acido nitrico, che decomponendosi rapidamente come specie nitrata può partecipare al ciclo redox con l'ammoniaca, in maniera paragonabile al comportamento di NO<sub>2</sub> (Nova I., Tronconi E., 2014). La seconda via porta alla formazione di N<sub>2</sub>O, portando ad un abbassamento della selettività del catalizzatore. Come verrà successivamente approfondito nel Capitolo 3, dai nostri test è stato riscontrato che la formazione del nitrato di ammonio alle basse temperature (sotto i 200 °C) ha portato solo ad un incremento di N<sub>2</sub>O, senza portare significativi benefici alla conversione degli NO<sub>x</sub>, come è stato riscontrato nel lavoro di (Nova I., Tronconi E., 2014).

#### *1.4 Obiettivo del lavoro*

L'obiettivo di questa tesi è lo studio delle zeoliti Fe-ZSM5 e Cu-ZSM5, preparate con la tecnica di scambio ionico. I catalizzatori sono stati caratterizzati e testati per valutarne l'attività nell'abbattimento di NO<sub>x</sub> in ambito automotive, sfruttando le reazioni SCR con ammoniaca.

Nel secondo capitolo sono riportate le procedure adoperate durante la sintesi, che consiste in uno scambio di cationi metallici all'interno della struttura cristallina della zeolite. Successivamente, è riportata la sezione sperimentale di caratterizzazione, la quale si compone di diverse tecniche che consentono di calcolare l'area superficiale e volume delle porosità tramite il fisisorbimento di N<sub>2</sub> a 77 K, analizzare la composizione elementare del campione con le tecniche XRD, ICP-MS e EDS, valutare la riducibilità delle specie in superficie con la tecnica di H<sub>2</sub>-TPR, studiare la morfologia e la dimensione dei cluster interpretando le immagini del FESEM.

Nel terzo capitolo sono riportati i risultati delle prove catalitiche, effettuate su un reattore tubolare a letto fisso. In base ai dati raccolti, sono state calcolate le efficienze di abbattimento degli NO<sub>x</sub> in termini di conversione e selettività, sono state studiate le capacità ossidative nei confronti di NH<sub>3</sub> e NO e la resistenza dei campioni all'avvelenamento da SO<sub>2</sub>. È stato preferito l'utilizzo del catalizzatore in forma di pellets rispetto alle polveri, poiché questi hanno permesso di diminuire le perdite di carico nel letto catalitico, mitigando le fermate – indesiderate - dell'impianto durante i test. Altre scelte, riguardanti la preparazione dei catalizzatori e la disposizione dei medesimi nel reattore, sono state adoperate per massimizzare l'efficienza di riduzione degli NO<sub>x</sub> (selettivamente verso N<sub>2</sub>).

A seconda del catione metallico scambiato nella struttura del supporto, la conversione degli NO<sub>x</sub> varia con la temperatura: il rame è efficiente a basse temperature mentre il ferro ad alte temperature. In relazione alle diverse attività catalitiche dei due campioni, è stata ricercata una configurazione ottimale per il letto catalitico. Sono stati testati 3 diversi campioni: uno composto da zeoliti Fe-ZSM5 e Cu-ZSM5 miscelate fisicamente in parti uguali, uno sviluppato su due strati in serie di Fe-ZSM5 e Cu-ZSM5 nel reattore ed infine uno derivante dalla sintesi con doppio scambio di cationi Cu<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>.

## 2. SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI

### 2.1 Preparazione dei reagenti e sintesi

La zeolite – come approfondito - non ha la sola funzione di supporto strutturale su cui viene depositata la fase attiva, ma anche di partecipare ai primi step del processo catalitico, grazie ai siti acidi che permettono l'adsorbimento dell'ammoniaca nella superficie.

Per tutte le prove della ricerca è stato usato - come materiale di partenza - una ZSM5 commerciale con rapporto Si:Al di 22:1, sintetizzata da un'azienda fornitrice del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (Politecnico di Torino), e consegnata sotto forma ammoniacale ( $\text{NH}_4^+$ ). Tramite un trattamento termico di calcinazione a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , per 5 h in forno, il campione viene portato nella sua forma idrogenata H-ZSM5.

La tecnica di preparazione del catalizzatore è lo scambio ionico in soluzione acquosa, che consente di inglobare nella struttura cristallina del reticolo dei cationi metallici, tramite i quali si sviluppano nuove proprietà, in termini di attività, nel ciclo SCR. Gli step seguiti per la preparazione sono:

- Preparazione dei reagenti sotto forma di ioni disciolti in una soluzione acquosa con concentrazione 50 mM.
- Immersione della polvere di zeolite  $\text{H}^+$  nella soluzione e miscelazione tramite piastra magnetica per 20 h a temperatura ambiente.
- Pulizia del campione tramite centrifugazione e lavaggio (step ripetuto quattro volte).
- Asciugatura in stufa a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  per una notte.
- Calcinazione del campione in forno a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  per 5 h.

Per la Fe-ZSM5 il precursore scelto è stato il nitrato ferrico  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , mentre per la Cu-ZSM5 l'acetato rameico  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , come riportato nella Tabella 2.1:

**Tabella 2.1** Masse molari e concentrazioni dei reagenti per la reazione di scambio ionico.

Reagente	Massa molare, g/mol	Concentrazione durante lo scambio ionico, mM
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	241,9	50
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	181,6	50

I reagenti sono stati disciolti a temperatura costante, in un becher di vetro, mediante una piastra magnetica riscaldate (Figura 2.1). Terminata la fase di lavaggio e asciugatura, la calcinazione è avvenuta all'interno di un forno rivestito in materiale refrattario (Figura 2.1).



**Figura 2.1** Immagini della piastra riscaldante magnetica e del forno per la calcinazione, entrambi utilizzati durante la sintesi.

Terminata la preparazione, si è adoperata una pressa idraulica per compattare la polvere in piccole pastiglie, che successivamente sono state sbriciolate in un setaccio a maglie di acciaio, per regolare la granulometria del campione finito tra 500 e 250  $\mu\text{m}$ . La pressione ottimale esercitata dalla pressa, per questa tipologia di polveri (particolarmente fini e facilmente comprimibili), è pari a 80 bar. Infatti, una pressione maggiore nonostante faciliti la compattazione rende molto più disagiata, in termini di sforzo, lo step di frantumazione nel setaccio a maglia. Inoltre, come si noterà dalle immagini del FESEM nel Capitolo 2, una frantumazione non effettuata delicatamente può portare alla rottura dei cluster formati durante la calcinazione, con conseguenze potenzialmente negative per l'integrità strutturale e l'area specifica del catalizzatore.

## 2.2 Caratterizzazione

### 2.2.1 Fisisorbimento di azoto (BET)

L'analisi BET (che prende il nome dagli scienziati che l'hanno sviluppata, Brunauer–Emmett–Teller) è stata effettuata utilizzando l'apparecchio “Micromeritics Tristar II 3020”, visibile in Figura 2.2.

Il metodo BET è una teoria che permette di utilizzare il fisisorbimento di molecole gassose in una superficie solida, in questo caso il catalizzatore, per raccogliere informazioni sulla porosità e sull'area superficiale esposta dal campione stesso. Nel nostro laboratorio è stato utilizzato azoto, gas comunemente scelto per questo genere di analisi, alla sua temperatura di ebollizione pari a 77 K.



**Figura 2.2** Immagine dell'apparecchio Micromeritics Tristar II 3020.

La teoria, che deriva dallo studio sull'adsorbimento di Langmuir per il “mono-layer”, ha alla base tre assunzioni:

- Possono formarsi una serie infinita di strati di molecole sopra la superficie del solido.
- Sono nulle le interazioni tra ciascuno degli strati sovrapposti.
- È nulla l'interazione tra le molecole di un singolo strato (ovvero è possibile applicare la teoria di Langmuir).

L'equazione (2.1) è il modello matematico, utilizzato dal software dell'apparecchiatura, che consente di calcolare i parametri di interesse:

$$V = V_m \cdot \frac{C \cdot \left(\frac{p}{p^\circ}\right)}{\left[1 - \left(\frac{p}{p^\circ}\right)\right] \cdot \left[1 + (C - 1) \cdot \left(\frac{p}{p^\circ}\right)\right]} \quad (2.1)$$

$V$  = volume di gas adsorbito (ad una determinata pressione  $p$ ),  $m^3$

$V_m$  = volume occupato dalle molecole in un “mono-layer”,  $m^3$

$C$  = costante BET

$\frac{p}{p^\circ}$  = rapporto tra pressione e la pressione di saturazione del componente

Questo modello permette di calcolare il volume di adsorbato (le molecole che sono adsorbite) in ciascun “mono-layer”. Il termine  $V_m$  compare a secondo membro ma, a seguito di alcuni passaggi algebrici, l’equazione può essere rappresentata come una retta nel piano cartesiano. Ottenuto il valore di  $V_m$  si calcola prima la quantità di molecole presenti nel “mono-layer” (ad esempio utilizzando la legge dei gas ideali), ed infine si calcola la superficie specifica del solido mediante l’equazione (2.2).

$$S = n_m \cdot A_m \cdot N_{AV} \quad (2.2)$$

$S$  = superficie specifica del solido,  $m^2/g$

$n_m$  = capacità del monostato,  $mol/g$

$A_m$  = aree che occupa la singola molecola di adsorbato,  $mol/\#$

$N_{AV}$  = numero di Avogadro,  $\#/mol$

L’equazione di Kelvin è una legge che consente di calcolare il rapporto tra pressione e pressione di equilibrio in un sistema, a partire dal raggio di curvatura del cilindro in cui un gas entra. È noto che una fase aeriforme può condensare solo qualora si trovi al di sopra della pressione di equilibrio, tuttavia è possibile che questo fenomeno avvenga anche se la pressione del sistema è al di sotto della pressione di equilibrio, per un processo denominato “condensazione capillare”. Nel nostro caso i capillari sono le porosità presenti nella struttura del catalizzatore.

$$\ln \frac{p}{p^\circ} = \frac{2V\gamma}{rRT} \quad (2.3)$$

$V_m$  = volume molare della fase liquida,  $m^3/mol$

$\gamma$  = tensione superficiale del liquido,  $N/m$

$R$  = costante universale dei gas,  $J/mol/K$

$T$  = temperatura assoluta,  $K$

Correlando per ogni punto sperimentale il volume di gas adsorbito e il raggio del capillare si può ottenere il grafico di distribuzione volumetrica dei pori.

Completato il setup dell’analizzatore le fasi di preparazione sono: pesatura del catalizzatore da inserire nel matraccio in vetro, pretrattamento del campione di 1 h a 250 °C (per la pulizia da eventuali molecole estranee che potrebbero alterare i risultati), collocazione del campione (presente all’interno del matraccio) nell’apposita sede e serraggio con guarnizione, alloggiamento del recipiente contenente azoto liquido nel basamento (come visibile in Figura 2.3), chiusura dell’apparecchio ed inizio dell’analisi.

Nella Tabella 2.2 sono riportati i risultati delle analisi BET sia del campione commerciale che di tutti quelli utilizzati per i test. Si può notare come i quattro campioni sintetizzati presentano un'elevata area superficiale, con valori relativamente simili fra loro.

Questo significa che lo scambio ionico, indipendentemente dal tipo di catione, non influenza sensibilmente la morfologia superficiale. Tuttavia, il processo di calcinazione a 600 °C ha ridotto di circa il 25% l'area superficiale inizialmente disponibile con la zeolite in forma ammoniacale.

La seconda calcinazione viene eseguita a 700 °C per garantire un certo margine di sicurezza rispetto alla temperatura dell'ultimo valore campionato durante i test catalitici (nella maggior parte dei casi pari a 600 °C).

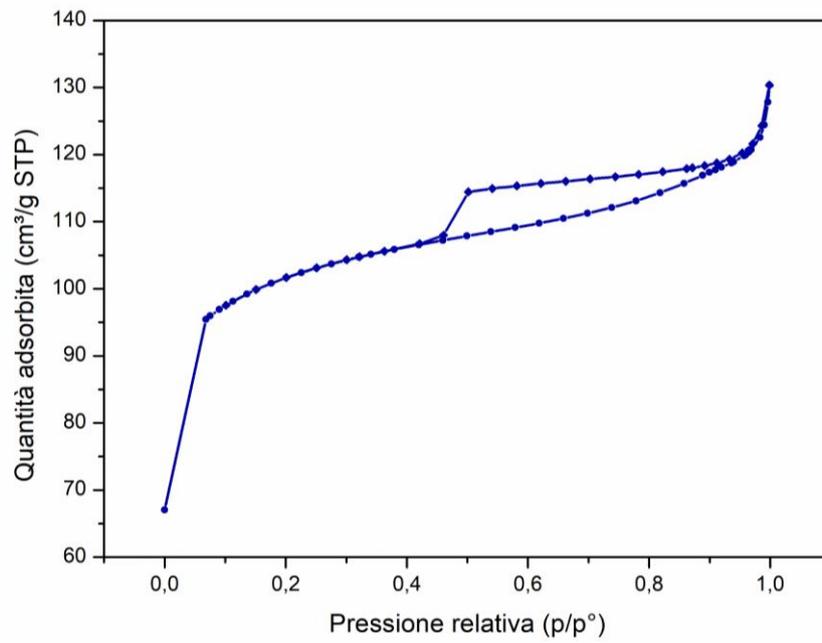
**Tabella 2.2** Risultati dell'analisi BET, aree superficiali specifiche e volume dei pori nei campioni.

	<b>Volume pori, cm<sup>3</sup>/g</b>	<b>Area superficiale BET, m<sup>2</sup>/g</b>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -ZSM5	-	420,0
H-ZSM5	0,1204	322,0
Fe-ZSM5	0,1239	324,9
Cu-ZSM5	0,1107	281,2
FeCu-ZSM5	0,1151	297,6

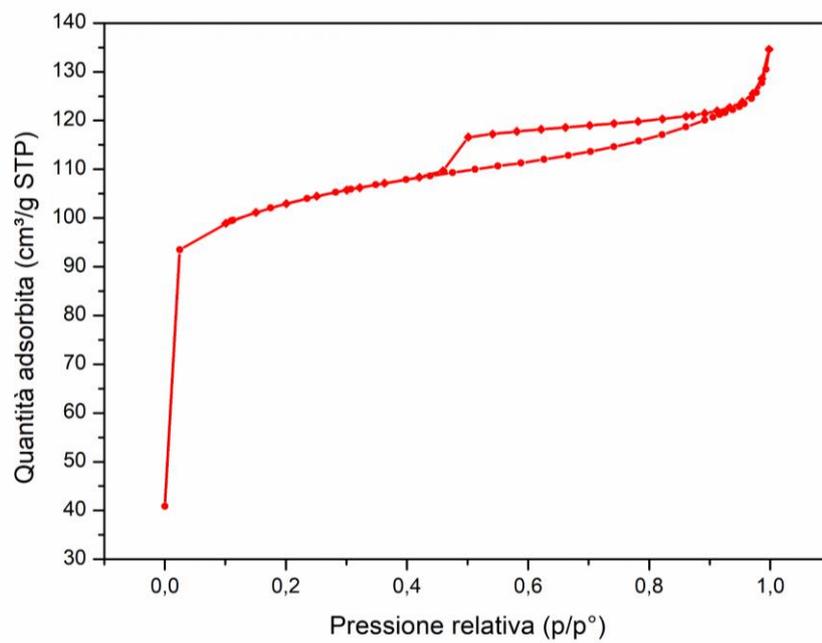
(Shen Y. *et al*, 2018) hanno effettuato la sintesi di Fe-ZSM5 tramite “ion-exchange” su H-ZSM5 con rapporto Si:Al 25:1, ottenendo un'area superficiale di 308 m<sup>2</sup>/g, in linea con i nostri risultati. (Saeidi M., Hamidzadeh M., 2017) hanno lavorato con zeoliti H-ZSM5 aventi rapporto Si:Al pari a 20. L'analisi BET effettuata da questi ricercatori ha riportato un'area superficiale specifica della H-ZSM5 di 356 m<sup>2</sup>/g e un volume dei pori di 0,167 cm<sup>3</sup>/g. L'area superficiale leggermente superiore alla nostra zeolite è presumibilmente dovuta alle condizioni di calcinazione, pari a 450 °C per 3 h. I nostri catalizzatori subiscono il primo trattamento termico per portare la ZSM5 da forma ammoniacale ad idrogenata (forno a 600 °C per 5 h). Dopo ciò si effettua il secondo trattamento a 700 °C per 5 h e possiamo notare nella Tabella 2.2 come non vi sia variazione tra le aree di H-ZSM5 e Fe-ZSM5, per cui tra 600 e 700 °C non avvengono delle variazioni significative nella fase cristallina.

Si può ipotizzare invece, confrontando i valori misurati con quelli riportati da (Saeidi M., Hamidzadeh M., 2017), che una perdita dell'area superficiale della H-ZSM5 avvenga tra i 450 ed i 600 °C, abbassandone di circa il 10% il valore, conseguenza anche della diminuzione di circa il 25% del volume libero dei pori.

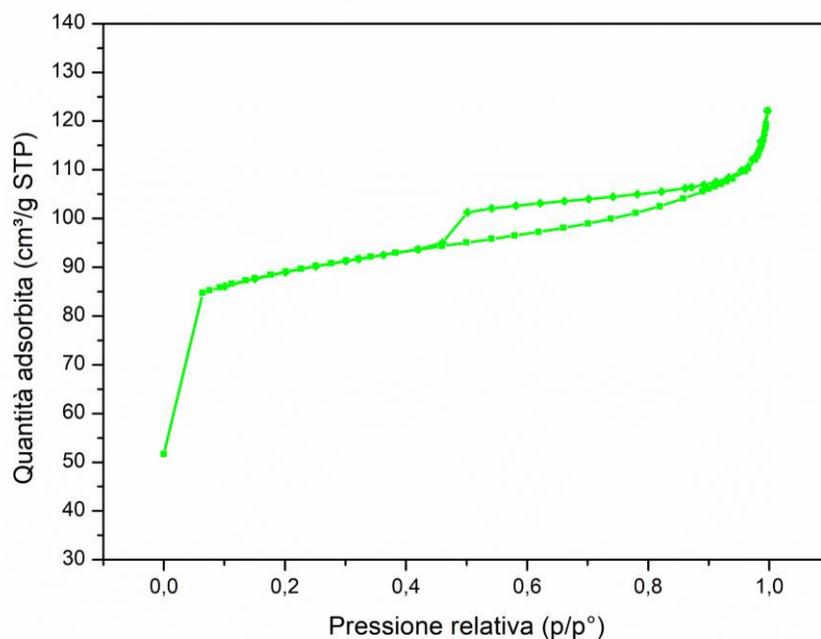
Si riportano dalla Figura 2.3 alla Figura 2.6 le isoterme di adsorbimento ottenute con i diversi campioni, evidenziando con un diverso colore ciascun campione.



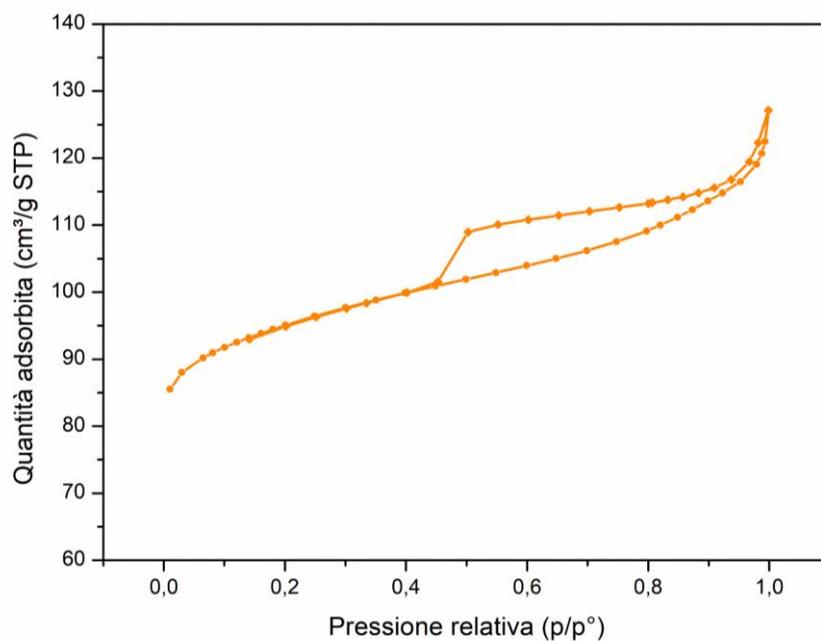
**Figura 2.3** Isotherme di adsorbimento per il campione H-ZSM5.



**Figura 2.4** Isotherme di adsorbimento per il campione Fe-ZSM5.



**Figura 2.5** Isotherme di adsorbimento per il campione Cu-ZSM5.



**Figura 2.6** Isotherme di adsorbimento per il campione FeCu-ZSM5.

Tutte le curve sperimentali presentano il medesimo andamento ad isteresi, confermato dalle immagini riportate nel lavoro di (Losch P. *et al*, 2017). In ciascun grafico la curva più in basso è relativa alla fase di adsorbimento, mentre quella in alto alla fase di desorbimento. L'andamento è correttamente associabile ad un materiale microporoso, avente pori inferiori ai 2 nm, e la forma dell'isteresi è correlabile a materiali aventi struttura a canali cilindrici molto ordinati. In prossimità del rapporto  $p/p^0=1$  compare un asintoto in quanto è avvenuta la condensazione dell'azoto all'interno dei pori (Piumetti M., Russo N., 2016).

## 2.2.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

L'analisi XRD (X-Ray Diffraction technique) permette di misurare la dimensione dei cristalliti ed identificare le diverse fasi presenti anche in miscele complesse. Un fascio di fotoni a radiazione X (quindi con lunghezze d'onda comprese tra 0,05 e 0,2 nm) viene sparato sulla superficie del catalizzatore (dove sono presenti gli atomi della struttura cristallina) generando la dispersione di elettroni a radiazione X. La dispersione avviene poiché gli elettroni urtano contro gli atomi del lattice. La scelta di utilizzare una radiazione X è dovuta al fatto che tali lunghezze d'onda sono comparabili con le distanze interatomiche. L'urto è di tipo elastico quindi l'energia cinetica posseduta dall'elettrone si conserva; l'attributo soggetto a cambiamento è la direzione della particella che stava precedentemente percorrendo.

Grazie al cambiamento di direzione compiuto dall'elettrone, mediante l'equazione di Bragg (2.4), si può calcolare la distanza tra due piani cristallografici. Utilizzando poi la formula di Debye-Scherrer (2.5) si può risalire anche alla dimensione del cristallito.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.4)$$

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (2.5)$$

In cui sono presenti rispettivamente:

n = Numero intero e positivo

$\lambda$  = Lunghezza d'onda della radiazione, nm

d = Distanza presente tra i due piani atomici, nm

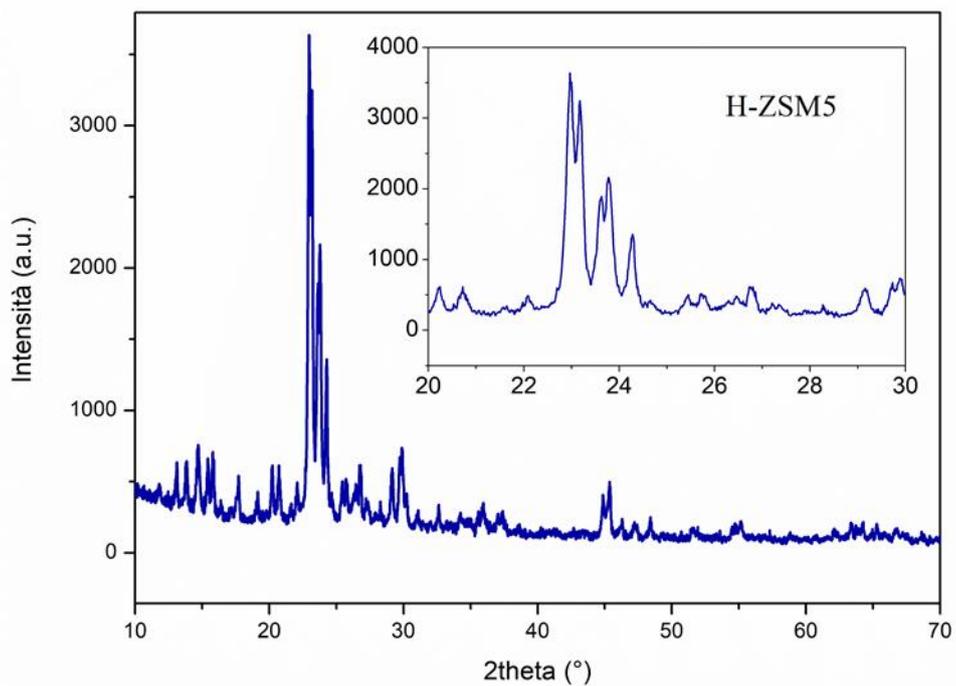
$\theta$  = Angolo di diffrazione del raggio, °

D = Dimensione dei cristalliti, nm

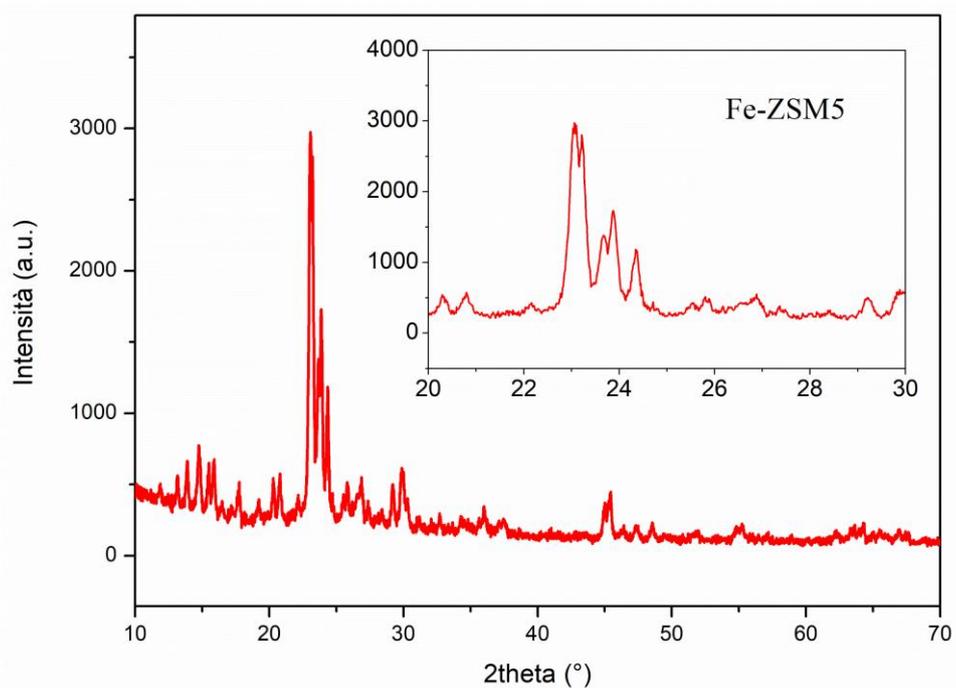
K = Costante legata alla fase cristallina

B = Larghezza a metà altezza del picco del segnale

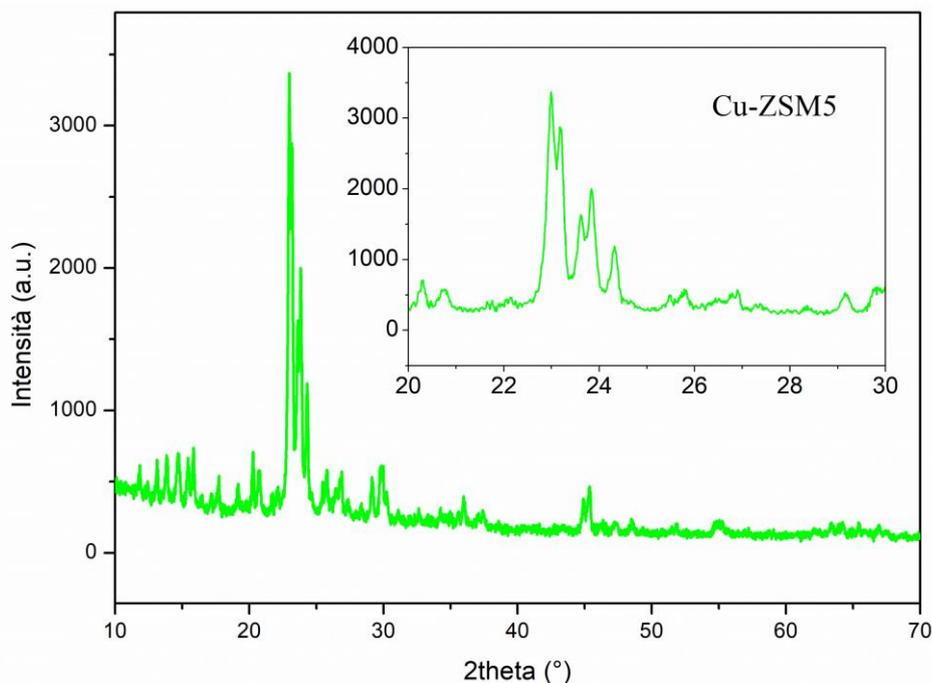
L'esperimento viene eseguito all'interno di una camera che non permette l'uscita dei raggi emessi dal campione. Il campione è esposto alla sorgente di raggi X e il detector, che ne permette la raccolta, può percorrere una traiettoria circolare, che circonda completamente il campione. Grazie allo spostamento del detector possono essere raccolti i raggi in tutte le angolazioni. È poi facilmente correlabile l'angolo generato tra raggio incidente e piano cristallino con l'angolo tra raggio incidente e raggio riflesso. I risultati sono tipicamente diagrammati in un piano cartesiano, in cui l'ascissa è l'angolo  $2\theta$  (l'angolo tra raggio incidente e raggio riflesso) e l'ordinata è l'intensità della radiazione emessa. Ciascun picco presente nel grafico identifica una terna di indici di Miller, che si associano, nella notazione utilizzata in cristallografia, a piani e direzioni nei reticoli di Bravais (Piumetti M., Russo N., 2016). Incrociando questi indici in una banca dati che contiene tutte le specie ad oggi conosciute, si identifica univocamente il campione analizzato.



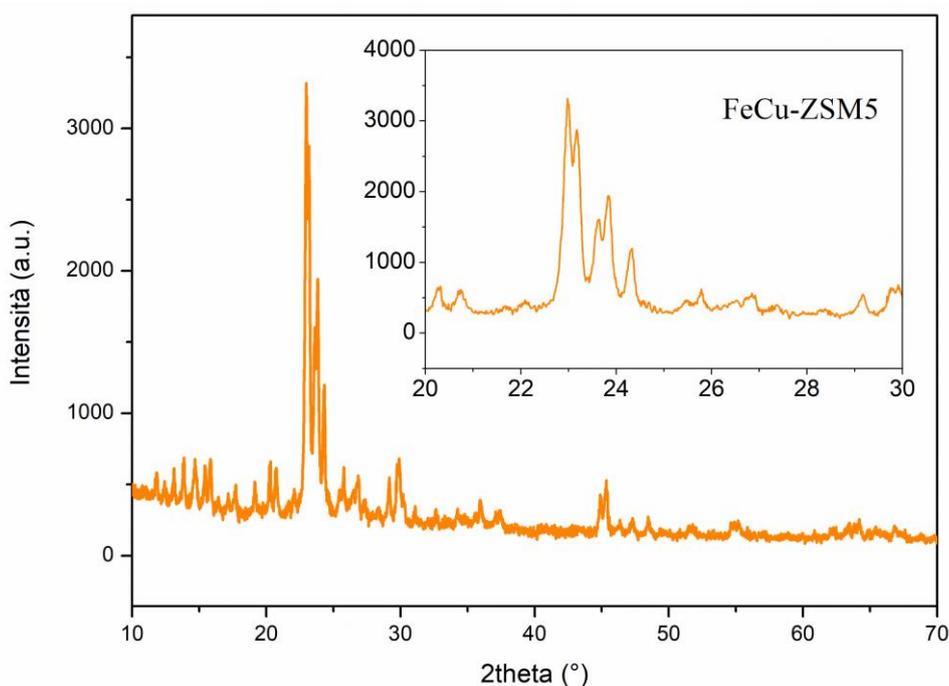
**Figura 2.7** Risultati dell'analisi XRD per il campione H-ZSM5.



**Figura 2.8** Risultati dell'analisi XRD per il campione Fe-ZSM5.



**Figura 2.9** Risultati dell'analisi XRD per il campione Cu-ZSM5.



**Figura 2.10** Risultati dell'analisi XRD per il campione FeCu-ZSM5.

I risultati delle analisi XRD sono identici a quelli ritrovati in letteratura, in particolare agli studi effettuati sulla H-ZSM5 da (Woolery G.L. *et al*, 1997).

Per valori di  $2\theta$  attorno ai  $23^\circ$  è presente la successione di 5 picchi (identificabili con le terne 501, 051, 151, 303, 133) caratteristici della ZSM5 e sono stati riscontrati nei lavori di (Woolery G.L. *et al*, 1997), (Saeidi M., Hamidzad M., 2017), (Bin F. *et al*, 2014) e (Shen Y. *et al*, 2018). Per quanto riguarda l'individuazione di picchi relativi ai metalli scambiati, questi non sono riscontrabili con

l'analisi XRD. I bassi quantitativi di specie metalliche presenti generano segnali difficilmente percepibili, presumibilmente poiché risultano inferiori alla sensibilità dello strumento.

Il medesimo problema è stato riscontrato da (Saeidi M., Hamidzad M., 2017), con zeoliti dopate con ossidi di metalli (<5% m/m) tramite impregnazione. Anche (Bin F. *et al*, 2014) hanno effettuato l'analisi XRD su campioni derivati da "ion-exchange" e non hanno riscontrato altri picchi di diffrazione (per ossidi di rame e zirconio), ipotizzando che tali specie si formano con dimensioni dell'ordine del nanometro e sono ben disperse lungo la superficie.

Si può concludere da questa analisi che il meccanismo di scambio ionico ha permesso un grado di dispersione del metallo molto elevato, per tale ragione i segnali registrati con XRD sono identici con tutti i campioni.

### 2.2.3 Analisi elementare (EDS e ICP-MS)

L'analisi ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spettrometry) è una tecnica analitica che consente di calcolare il quantitativo di elementi chimici (compresi gli isotopi) presenti in un campione. La tecnica di misurazione è basata sulla spettrometria di massa.

Le specie analizzate dallo strumento sono gli ioni metallici depositati nelle zeoliti durante lo scambio ionico. (Fara M., 2016) Il macchinario permette di analizzare campioni solo in forma liquida, in quanto il fascio di plasma deve interagire con uno spray di particelle molto fini, ottenibili con una nebulizzazione. Le zeoliti sono materiali solidi, quindi non possono essere testate direttamente, ma devono previamente subire il processo di "mineralizzazione", Tramite questo trattamento si distrugge il materiale, portando tutti gli elementi che lo compongono a disciogliersi in una soluzione. La mineralizzazione è stata effettuata con il macchinario visibile in Figura 2.11.: un generatore di microonde permette il riscaldamento ad alte temperature del campione immerso in una soluzione concentrata di acidi. Le alte temperature e l'ambiente fortemente corrosivo innescano il processo di "mineralizzazione" durante il quale si dissolve il catalizzatore. Terminata questa fase si ottiene una provetta contenente un liquido limpido, senza corpo di fondo.

All' interno dell'ICP-MS, un forte campo elettromagnetico genera un fascio di plasma ad alta energia (le temperature raggiungono circa i 6500 K) che bombarda il campione nebulizzato e ionizza le particelle presenti. Le molecole ionizzate positivamente vengono captate dallo spettrofotometro di massa, composto da quattro barre metalliche soggette, a coppie, ad una differenza di potenziale. Gli ioni interagiscono con il campo elettrico generato tra le barre in funzione della loro massa e della loro carica. A seguito dell'interazione possono proseguire al di fuori della camera, ed essere misurati, oppure venire deviati rimanendo all'interno (Fara M., 2016).



**Figura 2.11** Mineralizzatore "Ethos Easy – Milestone" utilizzato per eseguire il processo di mineralizzazione.

La tecnica descritta è utilizzabile per misurare - ad esempio - il contenuto di metalli presenti in diversi catalizzatori, ma non consente misurazioni di elementi come l'idrogeno o l'azoto (Cheremisinoff N.P., 1996). Per tale ragione gli atomi di non metalli, presenti nella miscela di acidi forti HCl e HNO<sub>3</sub> per il campione con il ferro, HCl, HNO<sub>3</sub> e HF per il campione con il rame, non sono fonte di disturbo durante la misurazione degli ioni nello spettrofotometro.

L'analisi ICP permette misurazioni molto precise, dell'ordine delle parti per miliardo, ma la concentrazione del campione immerso nella soluzione acida è un fattore cruciale per corretta riuscita del test. Per poter ottenere dei valori sperimentali accurati la concentrazione finale della soluzione, in ingresso all' ICP, non deve superare i 2 mg/L (equivalenti a 2 ppm). Tutti campioni testati sono stati preparati con una concentrazione di massimo 1 mg/L, iniziando dalla soluzione concentrata e portando al valore di soglia a seguito di una diluizione con acqua.

L'analisi EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) è la seconda tecnica analitica utilizzata per uno studio quantitativo della composizione elementare. All'intero dell'apparecchio viene generato un raggio ad alta energia (con intensità di radiazione X) e sparato contro la polvere di catalizzatore, per scaturire un'interazione con gli elettroni degli atomi presenti nella superficie. Un detector permette di intercettare l'elettrone che, a seguito dell'eccitazione causata dal raggio, è stato proiettato al di fuori del proprio orbitale, liberando energia sotto forma di radiazione. Gli elettroni intercettati dal detector causano una differenza di potenziale elaborata da un software, il quale permette di risalire alla quantità e al tipo di atomo da cui è partito l'elettrone.

Tuttavia, diverse problematiche non consentono di ottenere risultati accurati:

- Qualsiasi elemento può emettere raggi X se eccitato da un fascio ad alta energia, quindi possono presentarsi sovrapposizioni del segnale.
- I raggi X si muovono ugualmente in tutte le direzioni (isotropia) e alcuni elettroni sparati non vengono captati dal detector.
- L'area in cui il raggio viene sparato non è facilmente quantificabile, inoltre parte della radiazione diffonde all'interno della superficie stessa, provocando altri disturbi.

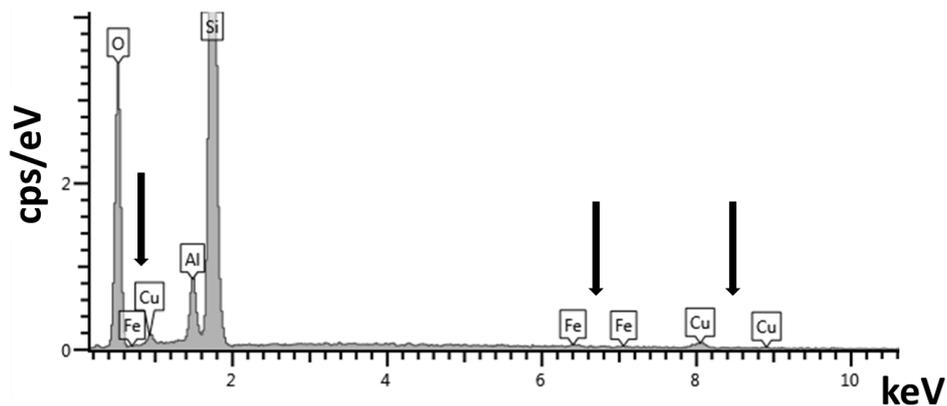
Se il raggio viene puntato su un cluster di dimensioni sufficienti da poter essere identificato al microscopio, è possibile effettuare un'analisi elementare più precisa. Viceversa, qualora non si abbiano riscontri sullo stato della superficie (come in questo caso), il segnale dipende da che tipo di fase incontra il raggio. In questo caso, dai risultati del XRD, si era ipotizzato che nei nostri campioni vi fossero metalli finemente dispersi sulla superficie.

Nella tabella 2.3 sono riportati i risultati delle analisi EDS e ICP:

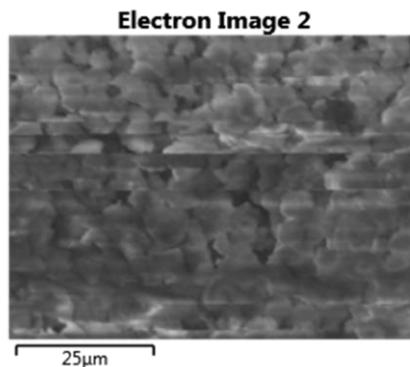
**Tabella 2.3** Risultati delle analisi EDS e ICP per i tre campioni di ZSM5.

Campione	Analisi EDS		Analisi ICP	
	% m/m Fe	% m/m Cu	% m/m Fe	% m/m Cu
Fe-ZSM5	0,23	-	0,19	-
Cu-ZSM5	-	3,94	-	3,74
FeCu-ZSM5	0,81	2,21	0,52	1,80

In entrambi gli esperimenti è stato misurato un contenuto dei metalli simile. Le frazioni massiche misurate non sono identiche, poiché – come discusso – l’analisi EDS non è qualitativa. La quantità in peso del ferro nella Fe-ZSM5 è piuttosto bassa se comparata al contenuto di rame presente nella Cu-ZSM5 e grazie ai dati della FeCu-ZSM5 possiamo affermare che il meccanismo di scambio ionico è competitivo. In altre parole, quando sono presenti più ioni nella soluzione di scambio questi competono per la sostituzione nella superficie. In Figura 2.12 è riportato un esempio di spettro EDS in cui le frecce indicano i picchi dei metalli scambiati. Lo spettro citato deriva dal campione FeCu-ZSM5, raffigurato in Figura 2.13.



**Figura 2.12** Esempio di uno spettro EDS (campione FeCu-ZSM5).



**Figura 2.13** Immagine del campione FeCu-ZSM5 su cui è stata effettuata l’analisi EDS.

Poiché sono stati misurati i quantitativi di metallo presenti in ciascun campione, è stato considerato utile valutare anche il quantitativo massimo che la zeolite ZSM5 può contenere al suo interno. Confrontando questi due dati è possibile valutare se, in fase di sintesi, è avvenuto un “over-exchange”. Con questo termine è comune identificare il fenomeno che comporta una deposizione di metallo (sotto forma di ossido) al di fuori del lattice della zeolite. Infatti, dopo che tutti i siti attivi disponibili per lo scambio ionico sono stati saturati, il processo di scambio si interrompe ma può comunque avvenire una deposizione superficiale del metallo.

Il tasso di scambio ionico massimo è stato calcolato da formule matematiche presenti in letteratura e ha portato i risultati consultabili nella Tabella 2.4:

**Tabella 2.4** Principali dati necessari per il calcolo del tasso massimo di scambio ionico per il nostro campione di ZSM5. In grassetto, le frazioni in peso, dei metalli, che corrispondono al 100% di scambio possibile.

<b>Fe-ZSM5</b>		
Rapporto Si/Al	22	
n (indice Al)	4,2	
96-n (indice Si)	91,8	
Num. ossidazione Cu	2	+
Cu/Al ratio	0,5	
wt% Fe teorico	<b>1,27</b>	%
<b>Cu-ZSM5</b>		
Rapporto Si/Al	22	
n (indice Al)	4,2	
96-n (indice Si)	91,8	
Num. ossidazione Fe	3	+
Fe/Al ratio	0,33	
wt% Cu teorico	<b>2,15</b>	%

Il tasso di scambio calcolato algebricamente, che corrisponde alla saturazione del 100% dei siti disponibili, è diverso da quello misurato nei nostri campioni Fe-ZSM5 e Cu-ZSM5. Per il primo è avvenuto uno scambio molto inferiore al valore di soglia, mentre per il secondo è stato superato abbondantemente, il che dimostra che è avvenuto un “over-exchange”.

Successivamente, saranno mostrati i grafici relativi alle riduzioni programmate con idrogeno. Da quelle analisi sperimentali si avrà un ulteriore conferma di questi risultati calcolati matematicamente.

### 2.2.4 Microscopia elettronica a scansione (FESEM)

La microscopia a scansione FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) è una delle tecniche analitiche più diffuse per raccogliere immagini sulle superfici di un'ampia gamma di materiali, in settori come le scienze dei materiali, la medicina, l'elettronica e l'industria dei polimeri (Zeiss, Gemini SEM). È una tecnica non distruttiva e relativamente rapida, con cui si possono ottenere delle topografie superficiali dei catalizzatori tramite la captazione di fasci di elettroni. Questa analisi è stata effettuata con il Microscopio MERLIN Gemini II, prodotto dall'azienda tedesca Zeiss. In Figura 2.14 è riportata una fotografia rappresentativa dello strumento. A sinistra è visibile il blocco contenente all'interno l'acceleratore del fascio di elettroni, i quali vengono captati da due detector (denominati obiettivi) che inviano il segnale digitale da elaborare al computer, visibile a destra della foto.

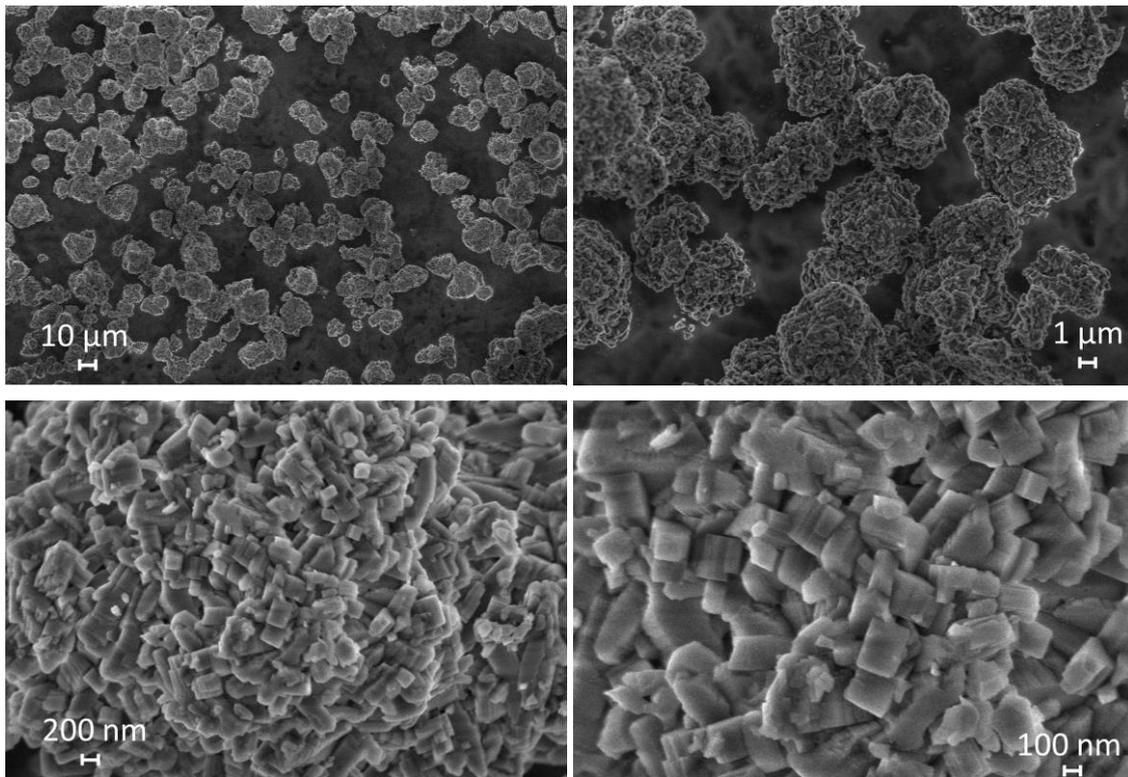


**Figura 2.14** Microscopio Zeiss MERLIN Gemini II utilizzato per l'analisi FESEM

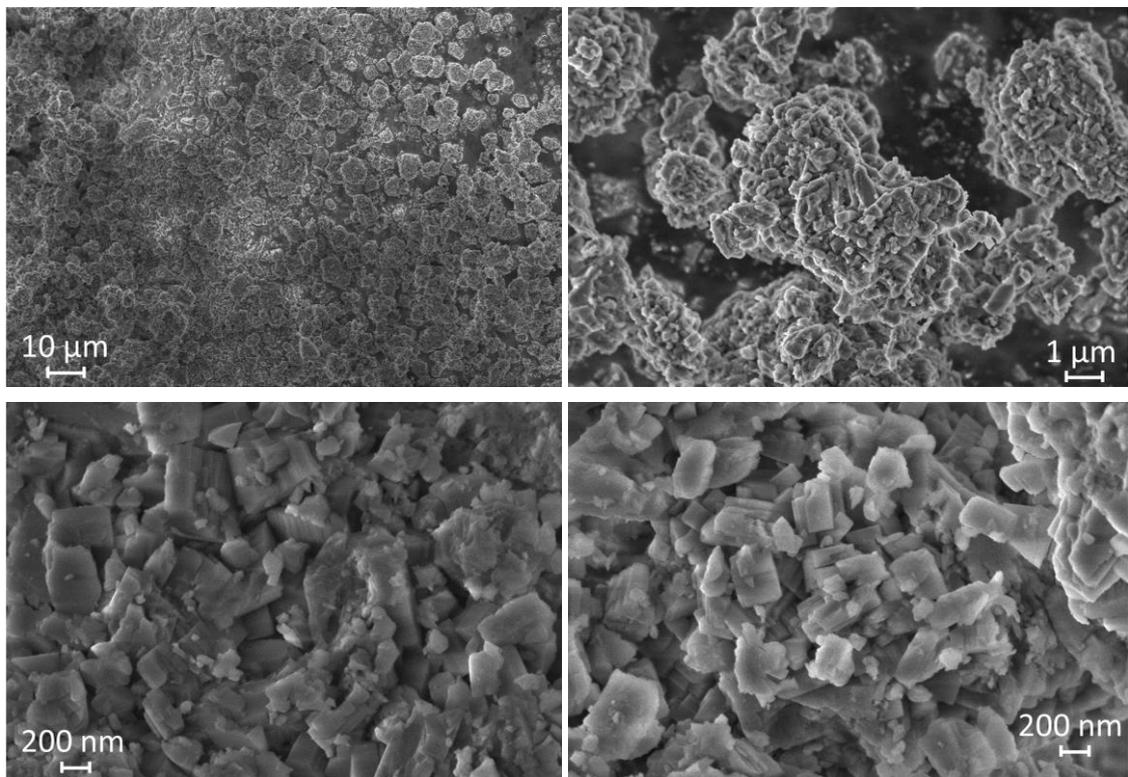
L'immagine che si ottiene è in alta risoluzione, poiché il fuoco su cui convergono i fasci di elettroni primari, inviati per scansionare la superficie, consente una precisione estrema fino all'ordine del nanometro (Piumetti M., Russo N., 2017). Dopo che gli elettroni primari “sbattono” sulla superficie del campione, vengono prodotti e sparati degli elettroni secondari aventi minore energia (in termini di keV). Questi elettroni possono essere raccolti dal detector, che invia un segnale con cui si ricostruisce la morfologia della superficie. L'immagine quindi non è una fotografia reale del campione, come avviene in microscopia ottica, ma una ricostruzione digitale degli impulsi elettrici causati dagli elettroni captati (Fara M., 2016).

In linea teorica, oltre agli elettroni secondari, si generano altri tipi di elettroni (retro diffusi, raggi X, etc). Gli elettroni retro diffusi (denominati “backscattered electrons”) sono generati dall'interazione con i nuclei atomici. Tramite un detector specifico possono essere analizzati, consentendo di risalire al numero atomico - degli atomi - con cui hanno interagito, avendo così informazioni qualitative sulla composizione elementare (Fara M., 2016), (Piumetti M., Russo N., 2017).

In Figura 2.15 sono riportate le immagini FESEM del campione di Fe-ZSM5, mentre in Figura 2.16 quelle relative al campione Cu-ZSM5.



**Figura 2.15** Immagini al FESEM del campione di Fe-ZSM5, sono riportati gli ingrandimenti a 10 μm, 1 μm, 200 nm e 100 nm.



**Figura 2.16** Immagini al FESEM del campione di Cu-ZSM5, sono riportati gli ingrandimenti a 10 μm, 1 μm, 200 nm.

Le immagini sono state confrontate con altre fonti presenti in letteratura, riscontrando le note strutture cristalline della ZSM5 (F. Bin *et al.*, 2014). Anche le strutture della FeCu-ZSM5 risultano identiche agli altri campioni.

La dimensione media delle strutture cristalline è circa pari a 200 nm. Si può evidenziare come la morfologia di queste zeoliti non subisca delle modifiche durante la sintesi di scambio ionico, indipendentemente dalla tipologia di metallo scambiato, come hanno riportato anche (Bin F. *et al.*, 2014). Gli agglomerati generati dalla crescita causale dei cristalli presentano la medesima dimensione media di 5-10  $\mu\text{m}$  per entrambe le zeoliti (riquadro in alto a destra dell'immagine). Queste dimensioni caratteristiche sono funzione della temperatura e tempo di esposizione durante la calcinazione: maggiore è la temperatura e il tempo di esposizione al trattamento, maggiore sarà la dimensione caratteristica, poiché si favorisce il fenomeno di accrescimento dei cristalli.

Nell'immagine in basso a destra della Figura 2.16, si può riscontrare la presenza di piccoli grani aventi dimensione molto inferiore a 200 nm. Sono dei piccoli pezzi di catalizzatore Cu-ZSM5, generati dalla eccessiva pressatura delle pastiglie durante la preparazione dei pellets. Come anticipato all'inizio del Capitolo 2, è stato constatato che rompere energeticamente le pastiglie può provocare la distruzione, seppur non catastrofica, della struttura cristallina del materiale poroso.

### 2.2.5 Desorbimento a temperatura programmata ( $\text{NH}_3$ -TPD)

L'analisi TPD (Temperature Programmed Desorption) consente di quantificare la capacità adsorbente di un catalizzatore e di avere informazioni sulla quantità di siti attivi che hanno interagito con delle molecole sonda, le quali si desorbono quando aumenta la temperatura del campione. Per i nostri test è stata utilizzata come molecola sonda l'ammoniaca che – come approfondito precedentemente – può legarsi ai siti acidi della superficie.

Prima del test è prevista una fase di pretrattamento del campione: si invia in ingresso un flusso  $\text{N}_2$  puro con una portata di 100 ml/min, e si porta la temperatura del reattore (in cui all'interno vi è una quantità di campione  $P_0=0,30$  g) dai 25 ai 500  $^\circ\text{C}$  con una rampa di 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ . Tale temperatura viene mantenuta costante per almeno 30 minuti, al fine di garantire il completo desorbimento di molecole estranee, che possono essersi adsorbite nella superficie durante l'esposizione con l'atmosfera.

Terminato il pretrattamento si attende il tempo necessario affinché il reattore passi da 500 a 100  $^\circ\text{C}$ . Successivamente, si invia una corrente contenente 1000 ppm di  $\text{NH}_3$  (e  $\text{N}_2$  a bilancio) con una portata di 400 ml/min e mantenendo costante la temperatura. In questa fase si osserva una repentina diminuzione del segnale relativo all'ammoniaca in uscita, in quanto sta avvenendo l'adsorbimento, dopo circa 2 h il segnale ritorna stabile a 1000 ppm, poiché tutto il campione è stato saturato.

Dopo la saturazione si isola completamente il reattore, chiudendo la valvola di by-pass a quattro vie che regola i flussi e si spegne il forno, per consentire alla temperatura del reattore di scendere a quella ambiente, pari a 25  $^\circ\text{C}$ . In tale momento il letto catalitico si trova a temperatura ambiente ed è completamente saturo di ammoniaca. Per valutare quante molecole siano fisisorbite sulla superficie si inizia ad inviare un flusso di 400 ml/min di  $\text{N}_2$  puro. Il fenomeno dell'adsorbimento fisico consiste nella formazione di deboli interazioni tra adsorbato ed adsorbente. Sono legami di tipo Van Der Waals, quindi non è presente nessun legame chimico forte, ma semplici interazioni di natura elettrostatica. Dopo circa 1 ora il segnale dell'ammoniaca in uscita torna stabile in prossimità dello zero dello strumento, poiché tutte le molecole fisisorbite sono state allontanate.

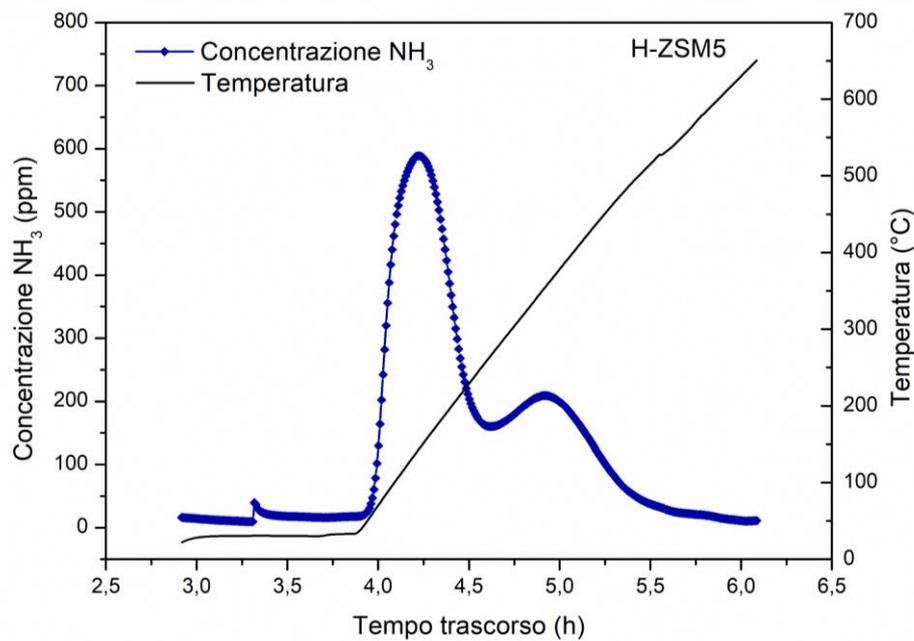
Come ultimo step si imposta un programma di temperatura, con rampa pari a 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$ . Il programma prosegue fino a 600  $^\circ\text{C}$ , temperatura dopo la quale non vi sono segnali rilevanti da registrare. A temperature più elevate di 100  $^\circ\text{C}$  può avvenire la rottura dei legami chimici delle molecole adsorbite chimicamente. L'adsorbimento chimico è un fenomeno che coinvolge la formazione di veri e propri legami, molto più forti e difficili da rompere rispetto alle interazioni di Van Der Waals.

Grazie a questo test si possono ottenere preziose informazioni:

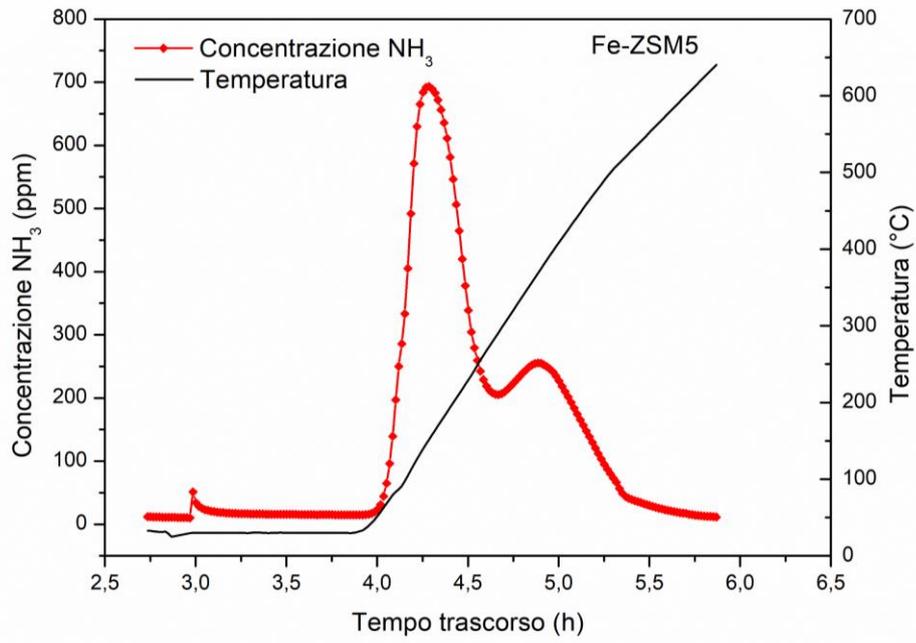
- Quantità dei siti acidi di Brønsted
- Quantità dei siti acidi di Lewis
- Capacità totale adsorbente per unità di volume di catalizzatore

La presenza di due tipologie di siti acidi, che interagiscono con la molecola di ammoniaca (debolmente basica), è riscontrabile dalla presenza dei due caratteristici picchi di desorbimento. Il primo avviene attorno ai 160 °C mentre il secondo attorno i 350 °C.

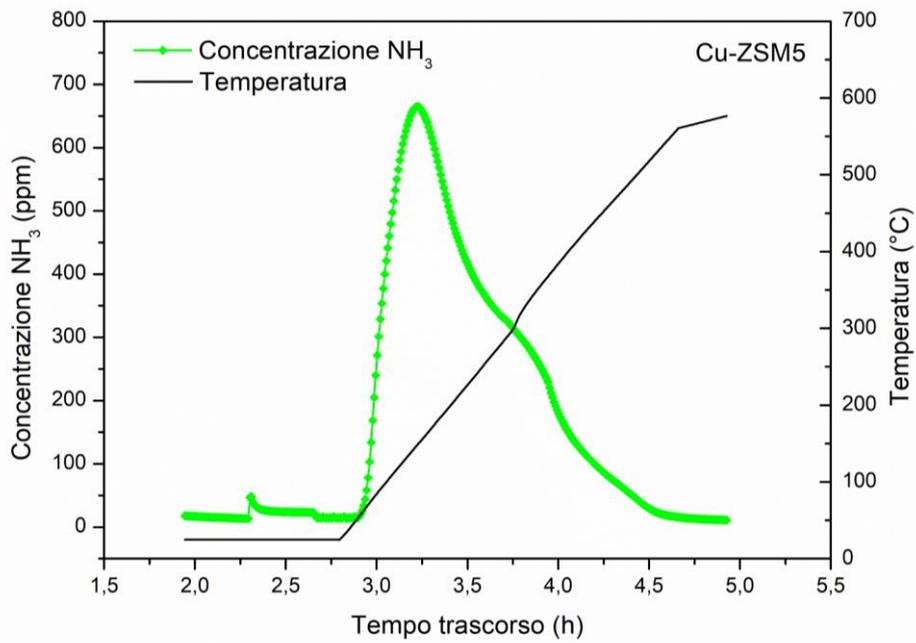
Dalla Figura 2.17 alla Figura 2.20 sono visibili i grafici delle analisi TPD, si precisa che le curve colorate rappresentano le concentrazioni di ammoniaca durante il desorbimento e le rette in nero rappresentano l'andamento della temperatura del reattore.



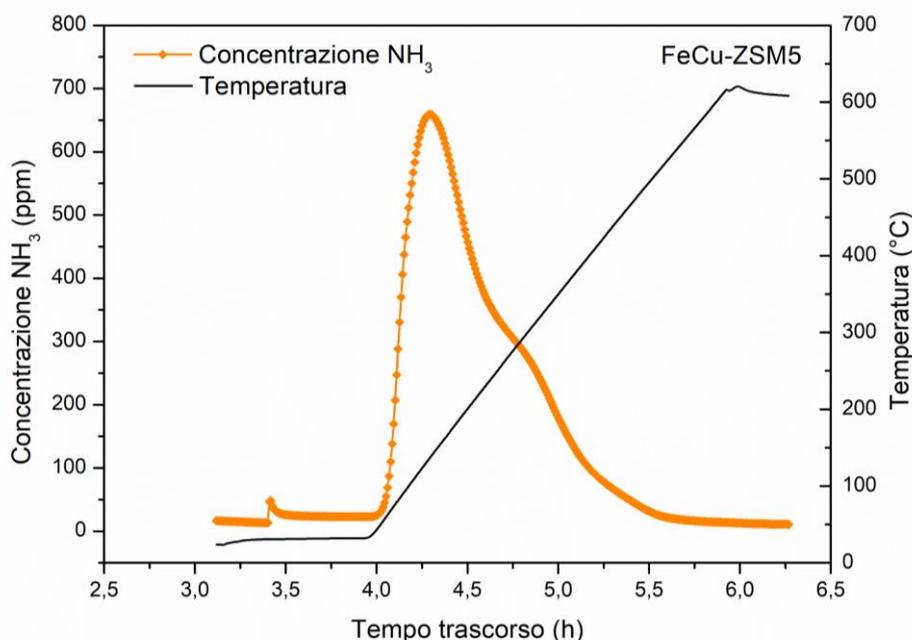
**Figura 2.17** NH<sub>3</sub>-TPD effettuata sul campione di H-ZSM5. Portata 400 ml/min N<sub>2</sub>.



**Figura 2.18** NH<sub>3</sub>-TPD effettuata sul campione di Fe-ZSM5. Portata 400 ml/min N<sub>2</sub>.



**Figura 2.19** NH<sub>3</sub>-TPD effettuata sul campione di Cu-ZSM5. Portata 400 ml/min N<sub>2</sub>.



**Figura 2.20** NH<sub>3</sub>-TPD effettuata sul campione di FeCu-ZSM5. Portata 400 ml/min N<sub>2</sub>.

Per tutti i campioni alle condizioni ambiente (30 °C) si è registrato un picco dell'ordine delle decine di ppm, non appena è stata chiusa la valvola di bypass che ha consentito l'ingresso della corrente di gas di trasporto nel reattore. Questo primo picco è correlato alle molecole fisisorbite, che rappresentano, in tutti gli esperimenti, circa il 2% delle molecole totali incorporate durante la fase di adsorbimento.

Secondariamente, è riscontrabile il primo ampio picco di desorbimento, correlato ai siti acidi di Lewis. Il desorbimento dell'ammoniaca avviene a temperature minori poiché è meno intensa l'interazione, in termini di forza di legame, rispetto a quella presente con il sito di Brønsted. La quantità dei siti di Lewis dipende da una serie di fattori. In primo luogo, è stato dimostrato che sono correlati al rapporto Si:Al. Ma non tutti gli atomi di alluminio corrispondono ad un sito acido, come riporta anche (Woolery G.L. *et al*, 1997) è noto che i livelli di acidità possono essere regolati durante la fase di calcinazione. Il trattamento termico varia il grado di disidratazione della superficie, pertanto solo in prossimità della superficie sono presenti questi siti e non all'interno del lattice.

Infine, si può notare un particolare interessante sul secondo picco correlato ai siti di Brønsted: la H-ZSM5 genera due picchi chiari e distinti a circa 160 e 350 °C. Lo stesso andamento si presenta per il campione di Fe-ZSM5, a conferma di quanto si era scoperto con le prove di analisi elementare, la quantità di ferro è bassissima. Questo significa sia che non vi è stata un'occlusione dei pori, dovuta alla formazione di grossi agglomerati di ossidi (si ricorda - infatti - che area specifica e volume dei pori sono praticamente identici tra i due campioni) sia che gli atomi di ferro non hanno sostituito tutti gli atomi di idrogeno superficiali, lasciando liberi alcuni siti Brønsted che hanno potuto adsorbire ammoniaca. Nel caso dei campioni con il rame quest'ultimo picco è praticamente assente. Questo confermerebbe che il contenuto di rame (superiore al 3,5% m/m secondo le analisi elementari) non è stato omogeneamente disperso su tutta la superficie, ma è avvenuta la formazione extra-lattice di piccoli cluster di ossidi (comunque non riscontrabili al FESEM).

Si possono fare due ipotesi:

- I campioni di Cu-ZSM5 e FeCu-ZSM5 hanno subito un “over exchange”, quindi è stato scambiato più rame di quanto potessero contenere superficialmente, portando alla sua deposizione sotto forma di ossidi.
- Gli abbassamenti – poco rilevanti – di area specifica e volume dei pori dei campioni con il rame possono essere dovuti alla formazione di piccoli cluster di ossidi che hanno occluso una porzione dei pori liberi nella ZSM5.

Nella Tabella 2.5 sono riportate le capacità, massiche e molari, di adsorbimento di ammoniaca. La zeolite con la massima capacità di trattenere ammoniaca è la Cu-ZSM5, mentre quella con le minori capacità è la H-ZSM5.

**Tabella 2.5** Quantità di ammoniaca adsorbita da ciascun campione durante la TPD.

	Unità	H-ZSM5	Fe-ZSM5	Cu-ZSM5	FeCu-ZSM5
NH <sub>3</sub>	μmol / g <sub>cat</sub>	1282,4	1418,7	1806,3	1454,0
adsorbita	g / L <sub>cat</sub>	7,6	8,4	10,7	8,6

I valori presentati nella Tabella 2.5 sono stati calcolati risolvendo numericamente l'integrale dell'area sottesa da ciascuna curva di desorbimento. È stato scelto di utilizzare il metodo dei trapezi per calcolare ciascuna porzione di area infinitesima. Il numero ottenuto con il metodo dei trapezi viene riportato; tramite il fattore di conversione; da parti per milione a moli e moltiplicato per la portata (in condizioni STP), in questo modo si ottiene il numero moli adsorbite nell'intervallo di tempo. Sommando tutti i valori delle aree infinitesime si ottengono le moli totali adsorbite dal campione. Si evidenzia che, nella cella in terza riga e seconda colonna, compare come unità di misura il litro di catalizzatore. Questo valore è stato calcolato moltiplicando il peso del campione testato ( $P_0=0,30$  g) per la densità apparente del letto citata precedentemente.

Da questi dati sperimentali si evince un maggiore incremento dell'adsorbimento di ammoniaca causato dall'incorporazione di atomi di rame rispetto agli atomi di ferro. È ipotizzabile che il rame abbia maggiore attività nelle reazioni SCR alle basse temperature poiché riesce a far adsorbire più ammoniaca rispetto al ferro, permettendo di iniziare prima il ciclo redox. Questa è un'ipotesi che potrebbe essere confutata – ad esempio - effettuando delle analisi di spettroscopia infrarossa (IR), per capire quante molecole sono adsorbite nel catalizzatore ad una determinata temperatura. Tuttavia, come riportato da (Nova I., Tronconi E., 2014) allo stato attuale non si hanno prove certe su quali siano i siti attivi che entrano in gioco durante le SCR con ammoniaca, in particolare nelle zeoliti Fe-ZSM5.

### 2.2.6 Riduzione a temperatura programmata ( $H_2$ -TPR)

L'analisi TPR (Temperature Programmed Reduction) permette di valutare la reattività della superficie dei catalizzatori quando sono investiti da un agente riducente (come l'idrogeno o il monossido di carbonio).

È stato utilizzato per i test il “Thermoquest CE instruments TPDRO 1100” visibile in Figura 2.21. In questo apparecchio sono presenti due alloggiamenti per il posizionamento del reattore. Questo è composto da un tubo di vetro (forato alla base) inserito all'interno di una camicia da cui entra il gas riducente. Il campione si posiziona all'interno del primo tubo, utilizzando della lana di vetro per mantenere nella corretta posizione la polvere di catalizzatore. Il gas inviato in ingresso al reattore ha portata e composizione nota, mentre il gas in uscita viene misurato da un analizzatore TCD.

Il TCD (Thermal Conductivity Detector) è uno strumento che misura la variazione della conducibilità termica tra il gas in entrata e di uscita. Questa variazione viene registrata con la lettura di una differenza di potenziale in un ponte di Wheatstone.

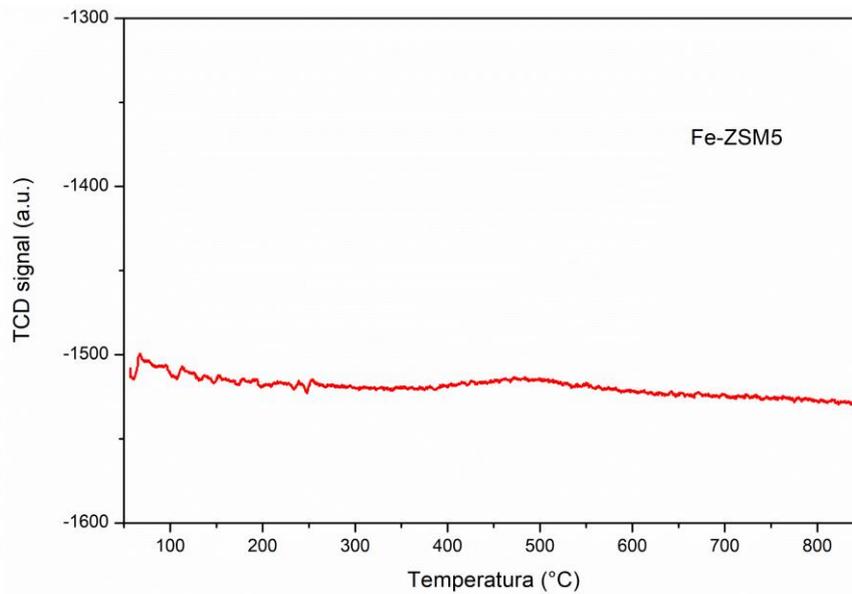
Il ponte di Wheatstone è un dispositivo elettrico composto da due coppie di resistori in parallelo, che vengono investiti dal gas in uscita. Le resistenze inducono una caduta di potenziale e, per effetto Joule, vi è generazione di calore. Quando il gas di uscita attraversa il ponte, genera uno sbilanciamento nella differenza di potenziale precedentemente tarata con quella generata dal gas in ingresso. Mediante un fattore di conversione sperimentale è possibile trasformare la differenza di voltaggio in una differenza di concentrazione del gas. Tipicamente, queste analisi vengono effettuate con gas di trasporto aventi bassa conducibilità termica, come azoto o elio, e percentuali variabili di altri gas (riducenti, ossidanti, etc) che avendo conducibilità termiche maggiori permettono di registrare delle variazioni adeguate alla sensibilità dello strumento.

La temperatura durante il test viene variata per capire quali siano le specie che reagiscono con l'idrogeno nella superficie (o se avvengono fenomeni di adsorbimento e desorbimento). Infatti, la reattività della superficie può variare con la temperatura, permettendo di discriminare le diverse specie chimiche presenti che consumano H<sub>2</sub>. I dati raccolti vengono implementati in un grafico in cui l'ascissa riporta la temperatura, mentre l'ordinata riporta l'intensità del segnale TCD.



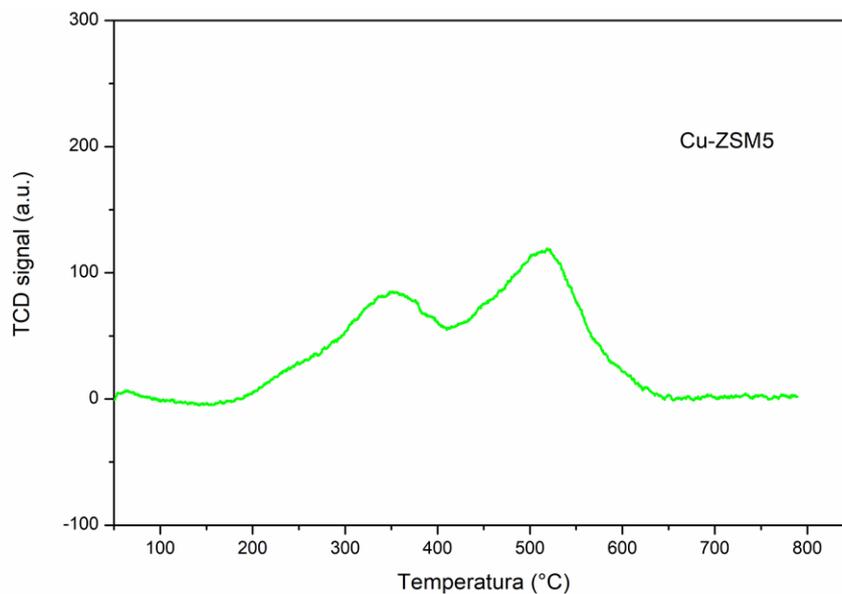
**Figura 2.21** Immagine dell'apparecchio "Thermoquest CE instruments TPDRO 1100", utilizzato per le H<sub>2</sub>-TPR.

Per questa analisi sono stati pesati quantitativi di catalizzatore variabili tra 50 e 100 mg. L'analisi è distruttiva, per cui le polveri non possono essere riutilizzate, a meno di effettuare una nuova ossidazione della superficie. Il test prevede una fase iniziale di pretrattamento a 200 °C in azoto puro, con portata di 30 ml/min. Allontanate le possibili molecole estranee presenti viene tarato il dato misurato con il TCD, attenendo la stabilità del segnale. Infine, viene effettuata l'analisi con un programma di temperatura: partenza a 50 °C fino a 700 °C con 2 °C/min di rampa. Tramite un software vengono elaborati i dati sperimentali e si possono ricostruire le curve presenti in Figura 2.23, Figura 2.24 e Figura 2.25. Si precisa che l'asse delle ordinate riporta i valori del segnale TCD in unità arbitrarie (a.u., arbitrary units), ma la scala rimane invariata.



**Figura 2.22** Analisi di H<sub>2</sub>-TPR per il campione Fe-ZSM5.

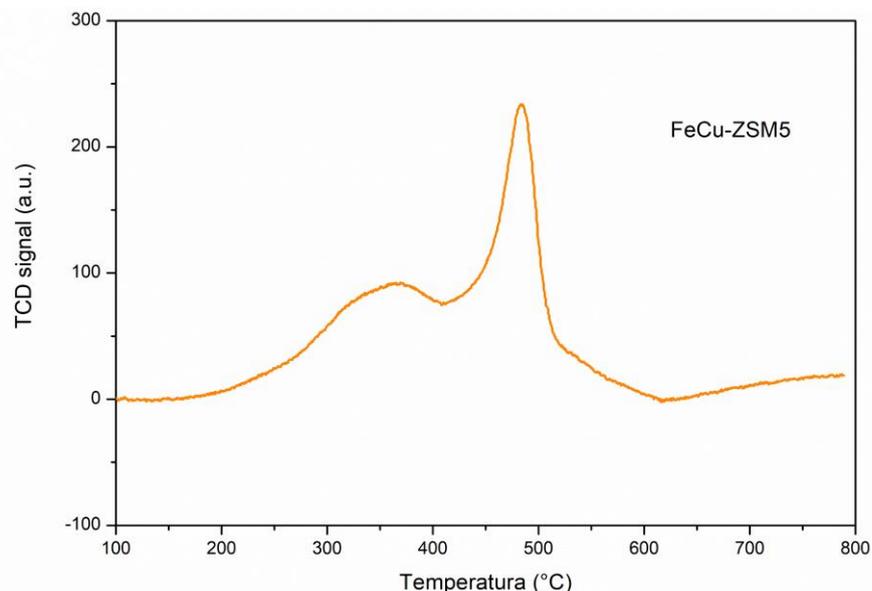
Il segnale in uscita registrato dal TCD è praticamente nullo: ne deriva che la quantità di idrogeno consumata in questo esperimento è pari a zero. Ciò significa che il quantitativo di ferro depositato nella superficie è molto basso, poiché non è avvenuto alcun fenomeno di riduzione. Durante il trattamento termico di calcinazione è presumibile che non sia avvenuta la formazione di ossidi superficiali fuori dal lattice, a conferma dell'elevato grado di dispersione dei siti attivi raggiunto. L'ipotesi appena indicata è stata confutata anche dalle immagini del FESEM, che non mostrano alcuna fase differente dalla ZSM5.



**Figura 2.23** Analisi di H<sub>2</sub>-TPR per il campione Cu-ZSM5.

Come riscontrabile nel grafico in Figura 2.24, il segnale TCD ha registrato due picchi distinti. Uno alla temperatura di circa 350 °C mentre il secondo a circa 520 °C. Il primo picco è probabile che sia generato dalla riduzione del rame  $\text{Cu}^{2+}$  a rame  $\text{Cu}^{1+}$ , mentre il secondo dallo step di riduzione del rame  $\text{Cu}^{1+}$  a rame  $\text{Cu}^0$ . Come riportato da (Chen H.Y., 1998) a seconda del quantitativo di rame scambiato nella zeolite si presentano picchi a temperature molto differenti, durante la riduzione con idrogeno. L'analisi  $\text{H}_2$ -TPR effettuata con un campione contenente il 3,3% m/m di rame (contro il 3,74% m/m del nostro campione) presenta un picco a 240 ed uno a 440 °C. Il contenuto in peso di rame de loro campione è relativamente simile al nostro, ma differisce nel rapporto Si:Al, che nel loro caso è 13:1. Si può ipotizzare che, poiché il delta presente tra le due temperature dei picchi è molto simile a quello presente nella nostra analisi, sia avvenuto uno "shift" dei picchi verso destra, causato dal diverso rapporto Cu:Al del nostro campione come riportato da (Urquieta-González E.A., 2002).

Il quantitativo di idrogeno consumato durante il test è pari 458  $\mu\text{mol/g}$  di catalizzatore. Il quantitativo teorico necessario per ridurre tutto il rame presente nel campione è pari a 588  $\mu\text{mol/g}$  di catalizzatore. Il rapporto tra quantitativo di idrogeno reale consumato con un quello stechiometrico differisce di circa il 20% che, considerate le incertezze su tutte le misurazioni, risulta sufficientemente corretto. Il quantitativo di idrogeno è stato ottenuto tramite integrazione numerica dell'area sottesa nei picchi, utilizzando il metodo dei trapezi e considerando il fattore di calibrazione del macchinario. La stechiometria della reazione è stata valutata dalle reazioni di ossido-riduzione (2.6) e (2.7):



**Figura 2.24** Analisi di  $\text{H}_2$ -TPR per il campione FeCu-ZSM5.

Il comportamento del campione FeCu-ZSM5 non rappresenta una situazione intermedia a quanto accaduto con i precedenti due campioni. Il campione avente il ferro non ha subito praticamente alcun fenomeno di riduzione, poiché il quantitativo presente è troppo basso per essere registrato dal segnale TCD, mentre i campioni contenenti rame hanno subito una riduzione, confermata da alcuni

picchi di segnale. Le analisi EDS e ICP-MS relative alla FeCu-ZSM5 hanno riportato quantitativi di ferro pari a poco più del 0,5% m/m e di rame attorno al 1,8% (questi sono i valori dell'ICP, qualitativamente più precisi). Il primo picco è associabile al primo step di riduzione del rame, il quale passa da  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{1+}$ . Il secondo picco rappresenta un incremento repentino dell'idrogeno consumato e non si riesce a distinguere la compresenza di due segnali sovrapposti. L'ipotesi più convincente è la seguente: il picco registrato a circa 480 °C si suddivide in una quota relativa al rame, ridotto da  $\text{Cu}^{1+}$  a  $\text{Cu}^0$ , e una quota relativa alla riduzione del ferro, da  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  (vedi reazione 2.8). Il meccanismo di scambio ionico è – come discusso – competitivo. Durante il processo una porzione degli atomi di ferro, che non ha effettuato lo scambio ionico, può essersi depositata nella superficie esterna al lattice sotto forma di ossidi con  $\text{Fe}^{3+}$ .



Il quantitativo di idrogeno consumato durante il test è pari a 416  $\mu\text{mol/g}$ . Dai valori dell'ICP è stato calcolato un quantitativo stechiometrico pari a 344  $\mu\text{mol/g}$ , considerando la massa di rame presente ridotta da  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$  (rapporto  $\text{H}_2/\text{Cu}=1$ ) e la quota di ferro ridotta da  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  (rapporto  $\text{H}_2/\text{Fe}=0,5$ ). Il rapporto tra quantitativo reale consumato e il teorico differisce di circa il 18%.

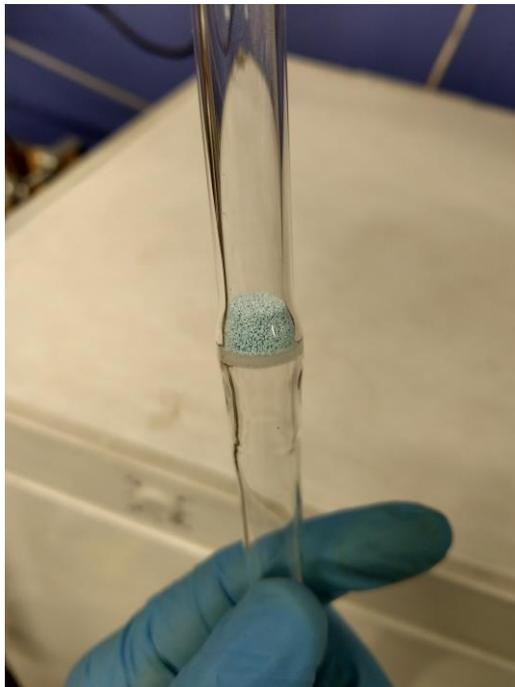
Si evidenzia che il contenuto totale di metalli scambiati nella zeolite può essere controllato dalla molarità della soluzione di scambio (Paolucci C. *et al*, 2016). Questo aspetto insieme al rapporto Si:Al possono inficiare sulla presenza di ossidi a valle del trattamento termico, poiché avviene in presenza di ossigeno (Paolucci C. *et al*, 2016). La formazione di specie “Oxo-Fe” e “Oxo-Cu” è ancora oggi oggetto di investigazione. In base ai risultati di tutte le prove di caratterizzazione, si può affermare che nei campioni di Cu-ZSM5 e FeCu-ZSM5 è avvenuto un “over exchange”. Nel primo è stata riscontrata la formazione di ossidi di rame  $\text{Cu}^{2+}$ , mentre nel secondo si ipotizza che sia avvenuta la formazione anche di ossidi di  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 3. PROVE CATALITICHE

#### 3.1 Setup del reattore catalitico

Il reattore utilizzato è un tubo di vetro con sezione anulare interna pari a 1 cm e lungo 60 cm. Il letto catalitico è situato circa nella mezzeria del tubo e tenuto in sede da un setto poroso di quarzo (mostrato in Figura 3.1). Il reattore presenta tre aperture: due che permettono rispettivamente l'ingresso e l'uscita dei gas che devono essere soggetti al trattamento, ed una per alloggiare la termocoppia.

La termocoppia è collegata esternamente con un cavo dati ethernet al computer, mentre dalla parte posta all'interno del reattore si prolunga un filamento metallico che, terminando a pochi millimetri dal letto catalitico, garantisce delle accurate misurazioni locali della temperatura.



**Figura 3.1** Reattore tubolare a letto fisso utilizzato per le prove (contenente Cu-ZSM5 dal colore tipicamente azzurro).

La corrente di ingresso è regolata per mezzo di una serie di “mass flow meter”. La portata nominale per tutti i test, che coinvolgono le cinetiche di standard e fast SCR, è pari a 460 ml/min. Questo valore è stato calcolato per poter garantire una GHSV pari a 50000 h<sup>-1</sup>. È stato scelto di utilizzare questo valore di velocità spaziale in quanto consente di simulare approssimativamente un punto di funzionamento dei motori Diesel delle comuni autovetture (appartenenti alla classe denominata “Light Duty”). Velocità simili sono infatti state utilizzate nelle prove di abbattimento di NO<sub>x</sub> con SCR da (Bensaid S. *et al*, 2010).

$$GHSV = \frac{\text{Portata volumetrica} \cdot \text{Densità letto}}{\text{Massa catalizzatore}} \quad (3.1)$$

Nell'equazione (3.1) compare al denominatore la massa del catalizzatore, che viene facilmente misurata con una bilancia. Per tutti i campioni è stato misurato una quantità  $P_0=0,30$  g di catalizzatore. Al numeratore invece compare la densità del letto: questo parametro non è direttamente calcolabile conoscendo la densità della zeolite, poiché è presente una certa frazione di vuoto correlata all'impaccamento dei pellets. Utilizzando una riga per calcolare l'altezza e conoscendo il diametro del letto è stato calcolato il valore di densità apparente.

Il reattore è quindi inserito in un forno cilindrico alto 60 cm che presenta un foro di circa 7 cm, il quale permette l'inserimento del tubo. I gas vengono inviati all'impianto da delle bombole poste al di fuori del laboratorio e le portate sono controllate dai "mass flow meter", precedentemente tarati. I gas di uscita passano rispettivamente in un filtro per polveri, le quali potrebbero causare seri danneggiamenti agli analizzatori, in un filtro per la cattura dell'umidità ed infine attraversano 3 analizzatori che permettono di misurare le concentrazioni in ppm di  $NH_3$ , NO,  $NO_2$ ,  $N_2O$ , CO,  $CO_2$  e  $SO_2$ . I dati raccolti sono inviati al computer attraverso cavi dati ethernet e processati con un software specifico per l'acquisizione di dati sperimentali.

### 3.2 Esposizione dei risultati

L'attività catalitica nella letteratura dell'SCR, per abbattimento di  $NO_x$ , viene tipicamente presentata con delle curve di conversione denominate "light-off", che rappresentano le performance di abbattimento in funzione della temperatura (Paolucci C. *et al*, 2016). La conversione, parametro che indica quanto reagente si è convertito durante la reazione, è stata calcolata come segue:

$$X = \left\{ \frac{[NO_x]_{IN} - [NO_x]_{OUT}}{[NO_x]_{IN}} \right\} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Il secondo parametro fondamentale per comprendere se il catalizzatore favorisce certi cammini di reazione, è la selettività. Una delle reazioni più indesiderate durante il processo è la formazione di altri ossidi di azoto, in particolare l' $N_2O$ . Qualsiasi cammino di reazione che non porta alla produzione azoto molecolare è da evitare. La selettività verso  $N_2$  è stata calcolata algebricamente mediante la formula:

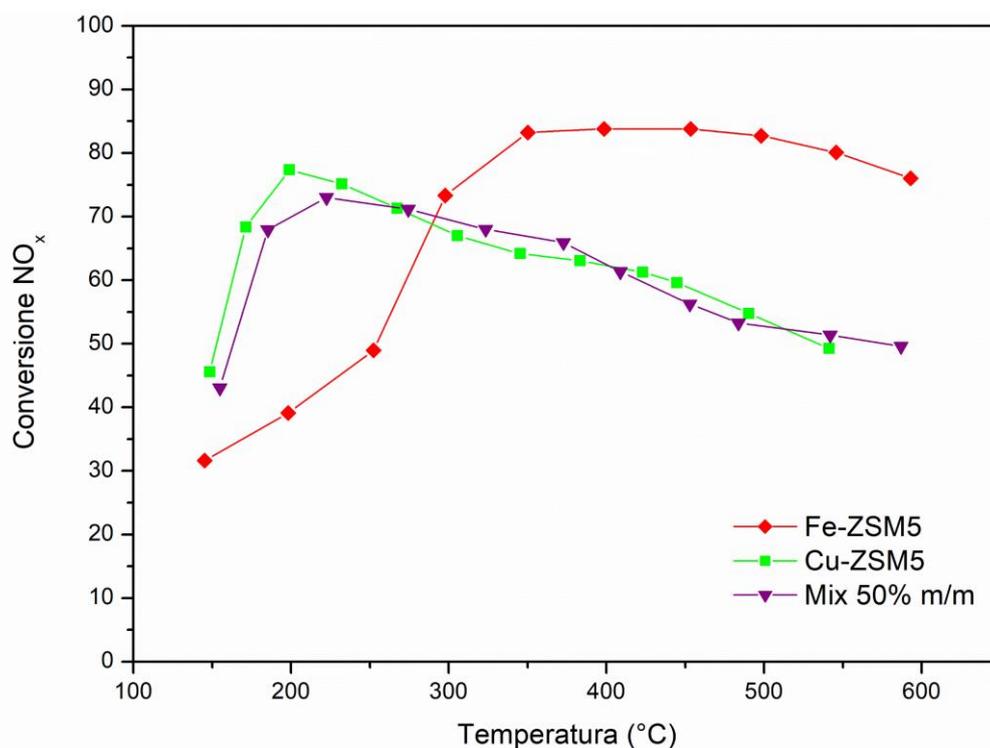
$$S = \left\{ 1 - \frac{2 \cdot [N_2O]_{OUT}}{[NH_3]_{IN} + [NO_x]_{IN}} \right\} \cdot 100 \quad (3.3)$$

È fondamentale, prima di raccogliere ciascun dato relativo alle concentrazioni di uscita della corrente gassosa, che il sistema sia allo stato stazionario, per ottenere informazioni veritiere su quale sia la reale conversione degli  $NO_x$ .

Per tutti gli esperimenti discussi nei successivi paragrafi, è stato necessario attendere la conclusione delle fasi di stato non stazionario, in concomitanza di ciascun cambio – programmato - della temperatura nel reattore. Il test che coinvolge la fast SCR - come già discusso - è il più rapido nel raggiungere lo stato stazionario, a differenza della standard SCR per la quale è necessario attendere tra i 20 minuti e le 2 ore prima di ottenere un andamento costante delle variabili in output.

### 3.2.1 Standard SCR

Per questo test è stata inviata al reattore una corrente di 460 ml/min contenente 500 ppm di  $\text{NH}_3$ , 500 ppm  $\text{NO}$ , 3%  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  a bilancio di materia. I dati sperimentali sono stati raccolti con intervalli di  $\Delta T$  circa pari a 50 °C, solo quando l'impianto era in condizioni stazionarie. In Figura 3.2 sono riportati i risultati per i primi tre campioni testati, rispettivamente Fe-ZSM5, Cu-ZSM5 e una miscela fisica dei due contenente il 50% in peso di ciascuno.



**Figura 3.2** Conversione percentuale  $\text{NO}_x$  in standard SCR in condizioni stazionarie. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm  $\text{NH}_3$ , 500 ppm  $\text{NO}$ , 3%  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  a bilancio.

Per il campione di Fe-ZSM5 è stato osservato il seguente andamento: valori bassi di conversione fino a circa 300 °C, temperatura dopo la quale compare un “plateau” circa pari all’82%, che si abbassa nuovamente superati i 500 °C. Questo comportamento è simile a quello riscontrato nei test di standard SCR di (Shi X. *et al*, 2015), che – diversamente da noi - hanno inviato in ingresso 5%  $\text{O}_2$  e 5%  $\text{H}_2\text{O}$  con una velocità spaziale 6 volte superiore al valore scelto per i nostri test.

La curva relativa al campione con il rame ha andamento opposto rispetto al campione con il ferro: i valori di conversione salgono repentinamente raggiungendo circa l’80% tra i 190 ed i 220 °C, andando poi a decrescere lentamente e portandosi a circa il 50% a 550 °C.

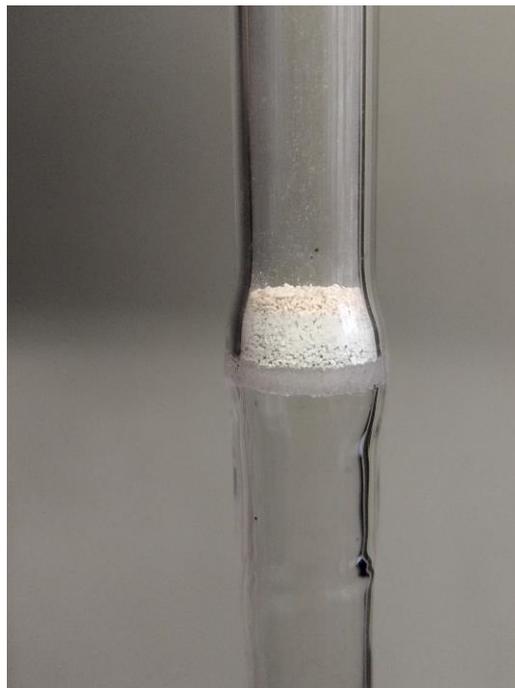
Osservati i comportamenti dei due catalizzatori, è stata studiata una soluzione che permettesse di ottenere un comportamento ibrido rispetto ad entrambi: raggiungere elevati valori di conversione a bassa temperatura grazie all’azione svolta dal rame e ad alta temperatura tramite il ferro. È stato preparato quindi un campione contenente 50% in peso di Fe-ZSM5 e il restante di Cu-ZSM5. È interessante notare che miscelando intimamente le due zeoliti (tramite miscelazione fisica) la conversione non si è praticamente discostata dall’andamento visibile nell’esperimento con la sola Cu-ZSM5. La curva di colore viola ricalca perfettamente quella verde, confermando che i siti attivi degli ioni rame (scambiati nel supporto) dimostrano la capacità di “intervenire” prima di quelli con gli ioni ferro. Verrà dimostrato che questo comportamento dei siti contenenti rame è dovuto al loro potere ossidante, largamente superiore rispetto ai siti attivi contenenti ferro.

È risultato dunque sconveniente effettuare la miscelazione: la spiccata capacità di riduzione che possiede la Fe-ZSM5 viene completamente inibita dall'ossidazione dell'ammoniaca svolta dal rame, che porta una diminuzione del reagente utile per l'inizio del ciclo redox di SCR, approfondito nel Capitolo 1.

Da questi tre esperimenti è stato constatato che lo step di ossidazione dell'ammoniaca, considerato il tempo caratteristico del fenomeno, può influenzare la reazione di standard SCR.

Avendo compreso l'inefficacia di una miscelazione fisica dei due catalizzatori si è pensato ad altre configurazioni che migliorassero le curve di light-off. L'articolo scientifico di (Metkar P.S. *et al*, 2011) ha presentato risultati - interessanti - sulla conversione di NO<sub>x</sub> tramite zeoliti scambiate con ioni Cu<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. I loro campioni sono stati disposti e testati in una configurazione a doppio strato su un monolita a nido d'ape.

Il monolita è una struttura ceramica cilindrica avente dei canali coassiali (o asimmetrici) liberi che permettono il passaggio dei gas. Nelle pareti di queste celle è stato depositato un "washcoat", ovvero la fase attiva composta da zeolite. I risultati migliori sono stati ottenuti con rapporti di Fe-ZSM5:Cu-ZSM5 pari o inferiori a 1:4, ed è stato evidenziato come uno strato molto sottile di ferro nel "top layer", seguito da un ampio strato di rame nel "bottom layer", garantisca sia un aumento della conversione a basse temperature che il mantenimento di valori interessanti anche a temperature più elevate (mitigando la capacità fortemente ossidativa del rame alle alte temperature). È stato quindi preparato un letto catalitico con i medesimi rapporti massici degli strati catalitici, come mostrato in Figura 3.3:

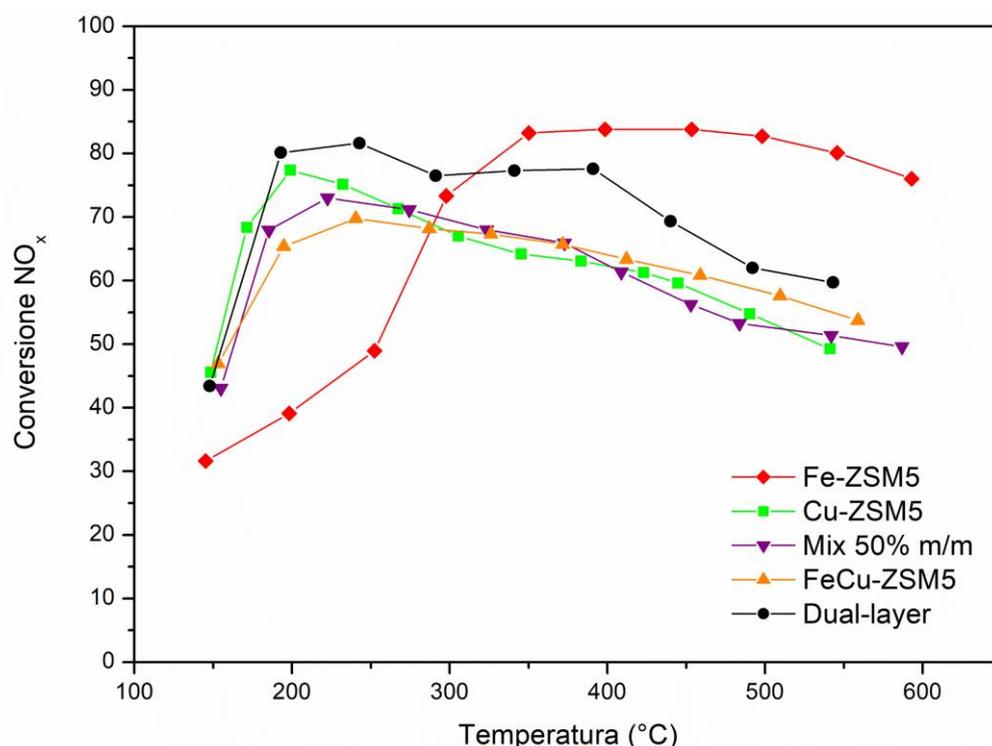


**Figura 3.3** Immagine del letto catalitico in configurazione "dual-layer". Sono facilmente riconoscibili i due strati di catalizzatore: Fe-ZSM5 in alto (colore bianco) e Cu-ZSM5 in basso (colore azzurro).

Oltre a questa configurazione, è stata parallelamente sviluppata l'idea di sfruttare la sinergia delle due zeoliti creando la compresenza degli ioni metallici (ferro e rame) nel medesimo lattice, tramite una sintesi di scambio ionico doppio, disciogliendo nella soluzione di partenza entrambi i precursori, come è stato provato da (Yang X. *et al*, 2012). La concentrazione molare totale è rimasta invariata rispetto alle precedenti sintesi, pari a 0,05 M, ma la quantità di moli degli ioni disciolti è stata calcolata per un rapporto 1:4 di Fe<sup>3+</sup>:Cu<sup>2+</sup> in soluzione.

Naturalmente, sono note le difficoltà nel regolare il tasso di scambio di ciascuno ione (complessità riguardanti fattori come il raggio dello ione da scambiare o le interazioni con il supporto), ma è stata intrapresa comunque questa via. Successivamente, grazie alle analisi EDS e ICP è stato infatti calcolato il tasso di scambio effettivo.

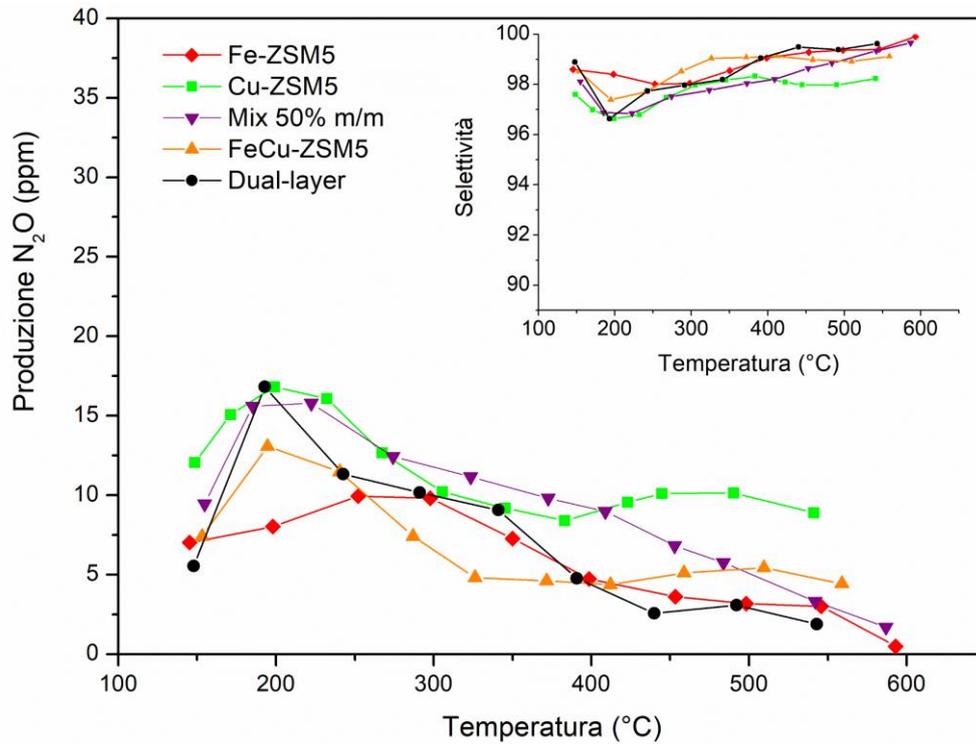
In Figura 3.4 sono riportati i risultati delle standard SCR ottenuti con i due nuovi campioni. Il campione sintetizzato con il doppio scambio ionico consente una conversione poco interessante, con andamento piuttosto simile a quello del solo rame. Si osservano miglioramenti di pochi punti percentuali a temperature più elevate, che non compensano il peggioramento di circa un 10% attorno ai 200 °C. Buoni risultati sono stati ottenuti per la configurazione a doppio strato. Come visibile dall'andamento della curva in nero, la conversione raggiunge valori superiori all'80% a 190 °C, e tale valore rimane pressoché costante fino a 400 °C. A questa temperatura compare un "ginocchio" dopo il quale i valori iniziano a calare gradatamente, mantenendosi comunque sempre superiori alla curva del solo rame.



**Figura 3.4** Conversione percentuale NO<sub>x</sub> in standard SCR in condizioni stazionarie. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH<sub>3</sub>, 500 ppm NO, 3% O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a bilancio.

La configurazione a doppio strato si è dimostrata quindi la più efficace. La simbiosi dei due catalizzatori è performante in un ampio range di temperature, il che garantisce interessanti prospettive per le applicazioni reali sviluppate su monolita. Infatti, nelle reali applicazioni di ingegneria viene preferita la configurazione con un supporto strutturato poiché l'utilizzo diretto delle polveri (come nel nostro caso) potrebbe generare perdite di carico molto superiori (associate al grado di vuoto e alle tortuosità incontrate dai gas). Inoltre, durante il funzionamento del motore si generano intense vibrazioni meccaniche, che si propagano lungo la struttura metallica e possono provocare fenomeni di abrasione delle particelle catalitiche (Piumetti M., Russo N., 2017). Tuttavia, anche questa scelta presenta delle complessità, che insorgono durante la deposizione del "washcoat". Dopo la deposizione della matrice nel quale è presente il principio attivo, è difficoltoso riscontrare quanto materiale attivo ha effettivamente aderito sul supporto.

In Figura 3.5 sono diagrammati i dati sulla produzione di N<sub>2</sub>O e nel riquadro più piccolo a destra, il grafico sulle diverse selettività raggiunte:



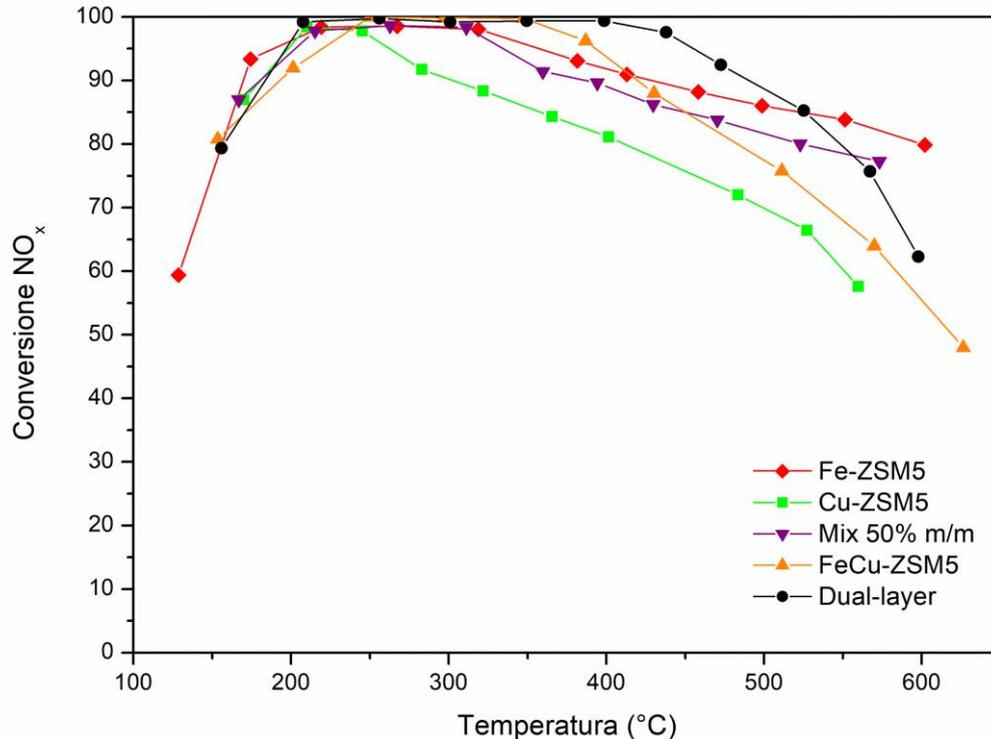
**Figura 3.5** Produzione N<sub>2</sub>O e selettività percentuale in standard SCR in condizioni stazionarie. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH<sub>3</sub>, 500 ppm NO, 3% O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a bilancio.

Come si può notare, le curve di selettività si sovrappongono attorno al 98%. I massimi discostamenti percentuali di selettività apprezzati tra tutte le prove sono di circa il 3% e non sono stati osservate anomalie nella produzione di N<sub>2</sub>O.

In conclusione, i risultati riguardanti le selettività dei vari catalizzatori sono stati tutti particolarmente positivi. Queste zeoliti, indipendentemente da quale ione metallico sia scambiato o dalla compresenza di più specie insieme, sono estremamente selettive verso la produzione di azoto molecolare

### 3.2.2 Fast SCR

È noto che la presenza di  $\text{NO}_2$  permette di aumentare sensibilmente la conversione degli  $\text{NO}_x$  (Metkar P.S., 2013). Come già enunciato precedentemente un rapporto equimolare di  $\text{NO}/\text{NO}_2$  consente di massimizzare la conversione negli esperimenti di fast SCR. Per questo test è stata inviata al reattore una corrente di 460 ml/min contenente 500 ppm di  $\text{NH}_3$ , 250 ppm  $\text{NO}$ , 250 ppm  $\text{NO}_2$ , 3%  $\text{O}_2$  ed azoto a bilancio di materia. In Figura 3.6 sono visibili le curve di conversione:



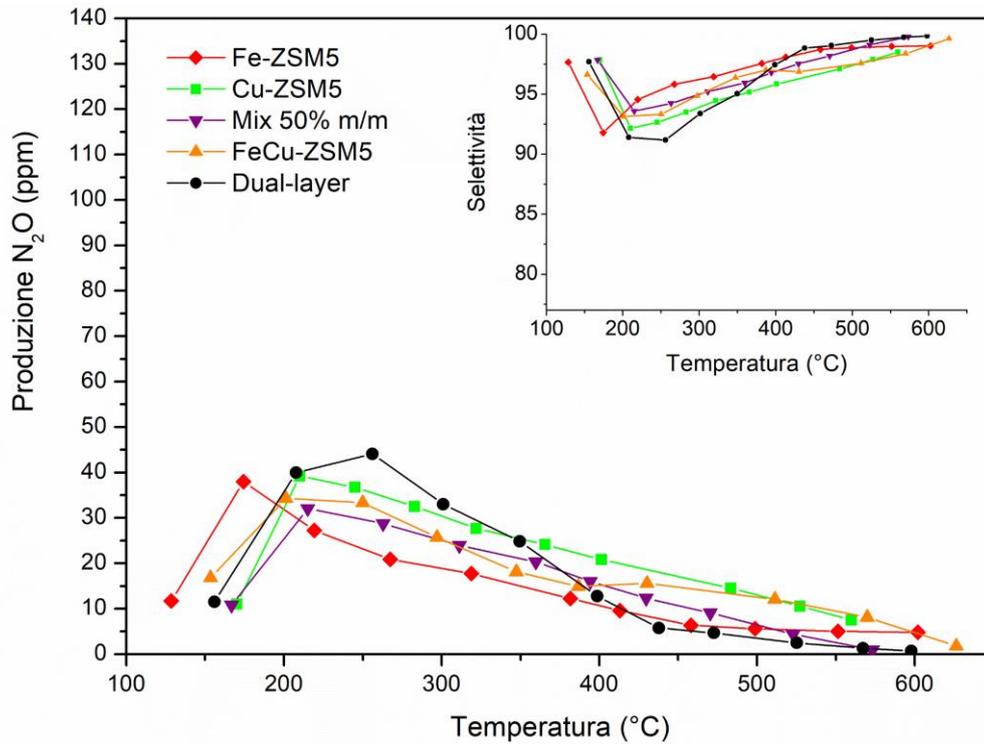
**Figura 3.6** Conversione percentuale  $\text{NO}_x$  in fast SCR in condizioni stazionarie. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm  $\text{NH}_3$ , 250 ppm  $\text{NO}$ , 250 ppm  $\text{NO}_2$ , 3%  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  a bilancio.

Grazie alla presenza di  $\text{NO}_2$  in rapporto equimolare a  $\text{NO}$ , si possono ottenere conversioni prossime al 100% in un ampio intervallo di temperature. La Fe-ZSM5, visibile in rosso, non ripercorre esattamente il trend della standard SCR e la massima efficienza di rimozione è nell'intervallo tra 200 e 400 °C. La Cu-ZSM5 visibile in verde, ripercorre - al contrario - proprio il trend della standard SCR, in cui la massima efficienza è alle basse temperature e il calo avviene a temperature elevate, in questo caso si raggiunge il 60% dopo i 500 °C.

Nonostante i risultati poco promettenti del campione miscelato fisicamente, è stato effettuato il test. Si può notare un particolare interessante: se nella standard SCR compare una quasi completa sovrapposizione delle curve relative al rame e al campione miscelato, in questo esperimento il comportamento è differente. Come si vede in figura, la curva viola è spostata maggiormente verso quella del ferro, non verso quella del rame. Una plausibile spiegazione è che le cinetiche che coinvolgono la fast SCR sono paragonabili, in termini di velocità di reazione, a quelle dell'ossidazione dell'ammoniaca operata dal rame.

È questo un motivo per il quale si apprezzerrebbe, con il campione miscelato, un livello di conversione buono anche alle alte temperature (dove sicuramente lo step controllante non riguarda una cinetica di reazione ma il trasporto diffusivo di materia). Quindi, lavorare in condizioni di fast SCR permetterebbe di limitare le perdite per ossidazione di  $\text{NH}_3$ .

Anche le selettività di tutti i campioni sono soddisfacenti, in particolare il “dual-layer” si mantiene costantemente a valori  $\geq 90\%$  fino a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , approssimando il  $99,5\%$  a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 3.7).



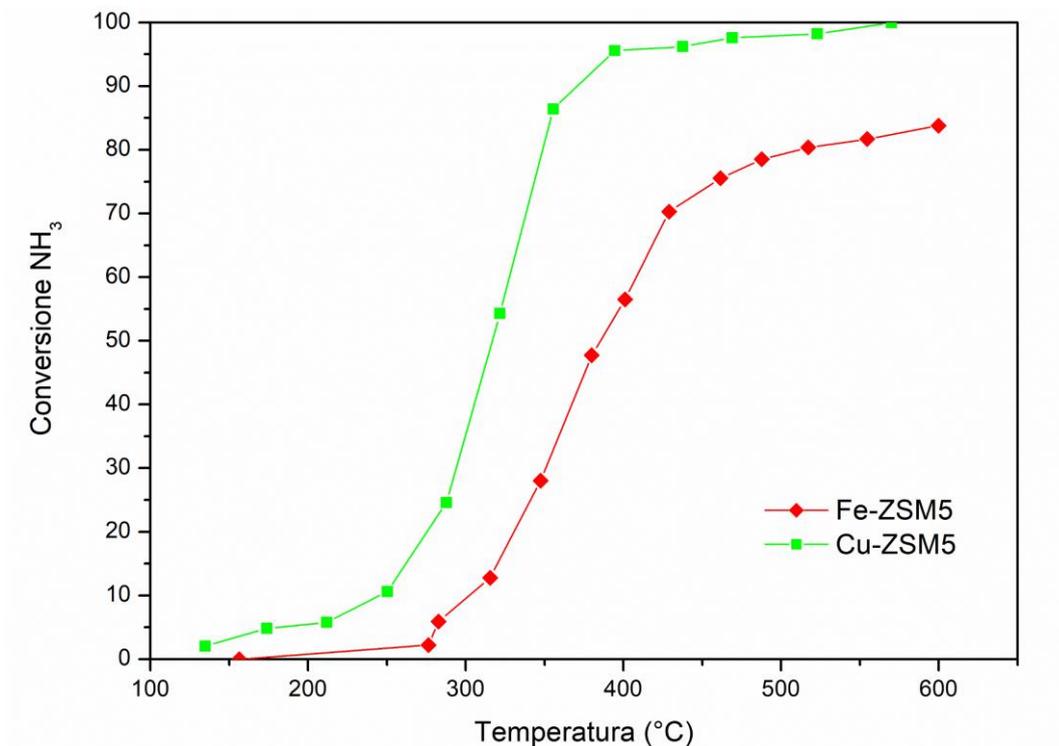
**Figura 3.7** Produzione  $\text{N}_2\text{O}$  e selettività percentuale in fast SCR in condizioni stazionarie. Portata =  $460\text{ ml/min}$  (STP), ingresso:  $500\text{ ppm NH}_3$ ,  $250\text{ ppm NO}$ ,  $250\text{ ppm NO}_2$ ,  $3\% \text{ O}_2$  e  $\text{N}_2$  a bilancio.

La presenza dell' $\text{NO}_2$  ha portato un aumento della conversione degli  $\text{NO}_x$  senza incidere sensibilmente sulla produzione di  $\text{N}_2\text{O}$ . Tuttavia, se è presente  $\text{NO}_2$  nella corrente di ingresso, a temperature inferiori ai  $160\text{-}170\text{ }^{\circ}\text{C}$  avviene la formazione del nitrato di ammonio, come discusso nel Capitolo 1. La formazione di questa sostanza è confermata dall'incremento anomalo della produzione di  $\text{N}_2\text{O}$  alle basse temperature. L'andamento della concentrazione di  $\text{N}_2\text{O}$  prodotto, in funzione della temperatura, è approssimativamente lineare e decrescente.

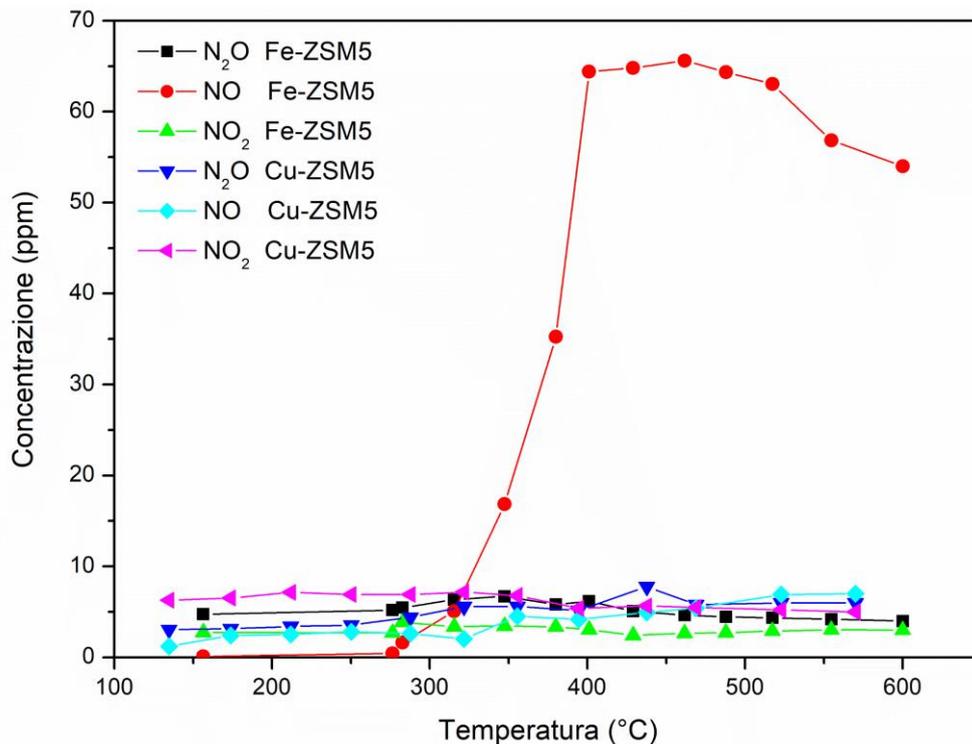
### 3.2.3 Ossidazione di $NH_3$ e di $NO$

Una problematica cruciale per il raggiungimento di elevate efficienze di conversione consiste nel preservare l'ammoniaca da ogni attacco ossidativo. La reazione di ossidazione – indesiderata - è un percorso secondario chiave nel consumo dell' $NH_3$  durante le reazioni SCR (Metkar P.S. et al, 2013). Questo attacco non permetterebbe la partecipazione della molecola al ciclo redox di riduzione degli  $NO_x$  (che dovrebbe portare alla generazione di azoto molecolare).

Per ottenere informazioni sulla capacità ossidante delle nostre zeoliti sono stati condotti dei test di ossidazione dell'ammoniaca, nelle stesse condizioni operative degli altri esperimenti catalitici. Al reattore è stata inviata una corrente di 460 ml/min contenente 500 ppm di  $NH_3$ , 3%  $O_2$  ed azoto a bilancio di materia. In Figura 3.8 e in Figura 3.9 sono diagrammati i risultati:



**Figura 3.8** Ossidazione dell'ammoniaca in condizioni stazionarie. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm  $NH_3$ , 3%  $O_2$  e  $N_2$  a bilancio.



**Figura 3.9** Produzione di altri gas durante l'ossidazione dell'ammoniaca in condizioni stazionarie. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH<sub>3</sub>, 3% O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a bilancio.

La Cu-ZSM5 ha un potere ossidativo superiore rispetto alla Fe-ZSM5, come era logico aspettarsi dalle curve di conversione nelle standard SCR. La Cu-ZSM5 ha il picco di efficienza di rimozione a circa 200 °C poiché il consumo di ammoniaca della reazione parassita è molto basso, circa il 6%. Appena si superano i 250°C compare un repentino aumento del consumo di ammoniaca e, in un intervallo di circa 100 °C, il quantitativo consumato dalla reazione parassita passa dal 20% al 90%.

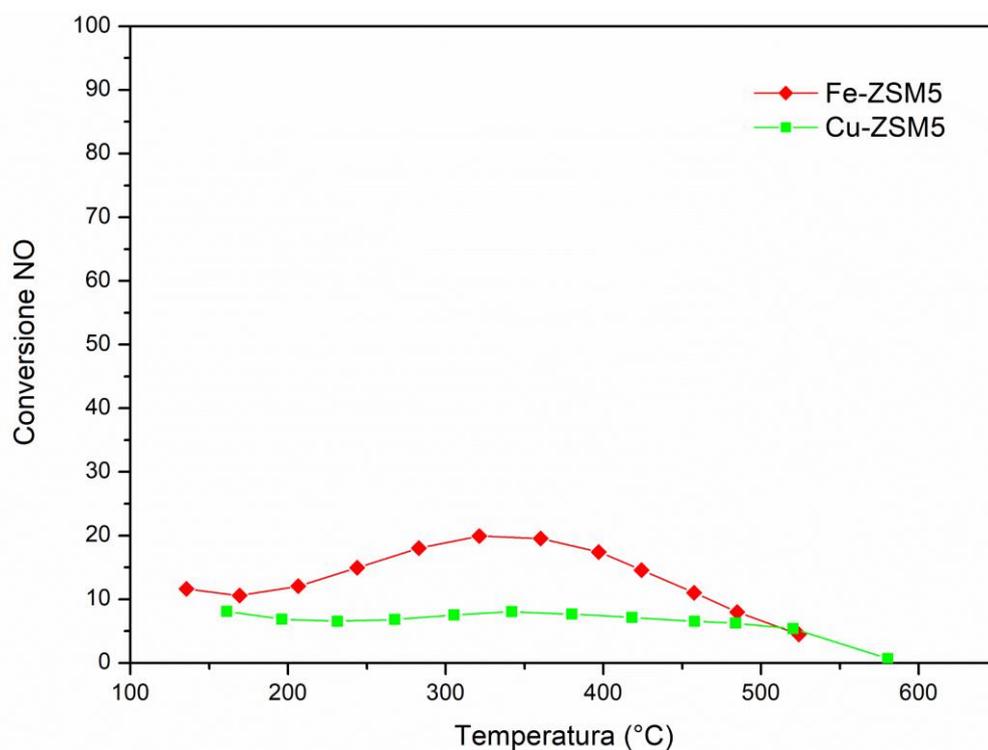
È stato osservato che l'ossidazione di ammoniaca e standard SCR sono reazioni competitive con velocità di reazione relativamente paragonabili: solo se la reazione parassita avesse una velocità di reazione molto superiore a quella della standard SCR si registrerebbe una conversione degli NO<sub>x</sub> pari o inferiore a 10% a 400 °C, poiché circa il 90% di reagente sarebbe "sottratto" con l'ossidazione. In realtà ciò non avviene perché la velocità della standard SCR è comunque superiore all'ossidazione di NH<sub>3</sub>, infatti la conversione a 400 °C approssima il 62%.

Con la Fe-ZSM5 è stata riscontrata un'ossidazione di NH<sub>3</sub> minore di circa un 20-30% comparata con la Cu-ZSM5, ma gli andamenti delle curve ricalcano entrambi la classica forma a sigmoide. Un aspetto positivo riguarda il comportamento della Cu-ZSM5, che ha dimostrato di avere capacità di ossidare selettivamente verso N<sub>2</sub>. Questo fatto – seppur sconveniente - è da considerare accettabile, poiché la produzione di nuovi inquinanti, che non potrebbero essere abbattuti prima del rilascio in atmosfera, è bassissima. Al contrario, la Fe-ZSM5 ha fatto registrare un incremento anomalo della produzione di NO a partire dai 300 °C. Le cause sono sconosciute ma si è ipotizzato che il comportamento dell'ammoniaca in presenza o in assenza di NO nella corrente di ingresso sia differente.

La seconda tipologia di test ossidativi eseguiti è l'ossidazione di NO. In letteratura sono presenti molteplici ricerche che supportano differenti ipotesi su quale sia il "rate determining step" del ciclo SCR. Richiamando il lavoro svolto da (Nova I., Tronconi E., 2014), si è ancora incerti su quali differenze ci possano essere tra l'ossidazione dell'NO in presenza di NH<sub>3</sub>, ed in sua assenza. Lo step di ossidazione dell'NO è sicuramente fondamentale in quanto durante la standard SCR è l'unico che porterebbe alla generazione di NO<sub>2</sub>.

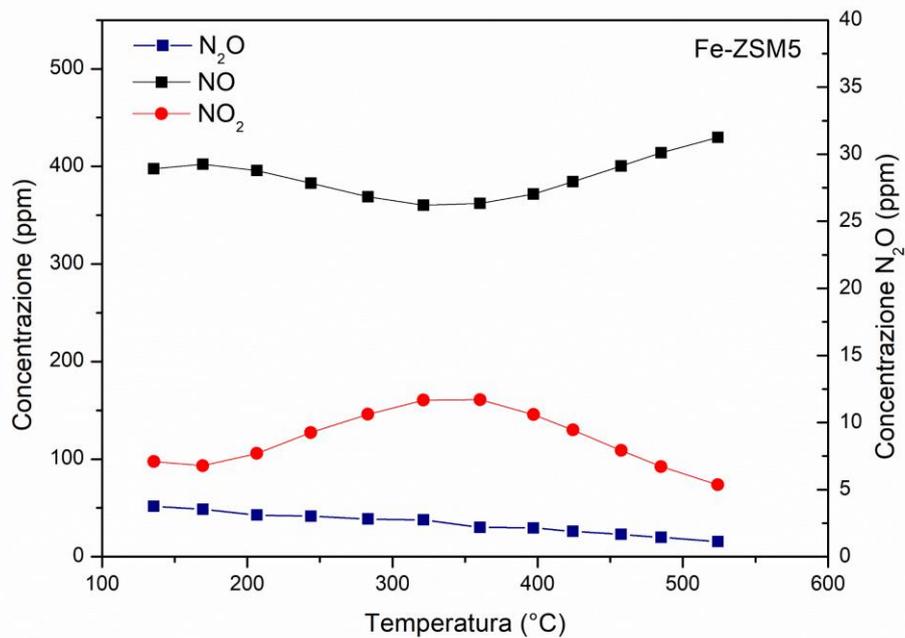
Secondo questa via, la molecola di NO non parteciperebbe tramite una diretta combinazione con l'ammoniaca, bensì prima deve adsorbirsi, subire un'ossidazione da parte dell'O<sub>2</sub> e la molecola di NO<sub>2</sub> formata deve desorbire dal sito attivo prima di interagire con una molecola di NH<sub>3</sub>. In conclusione, durante la reazione la specie che si combina con l'NH<sub>3</sub> adsorbita nei siti acidi è la molecola di NO<sub>2</sub>.

In Figura 3.10 sono riportate le conversioni di NO per i due campioni, mentre in Figura 3.11 e 3.12 gli andamenti delle concentrazioni di ossidi di azoto.

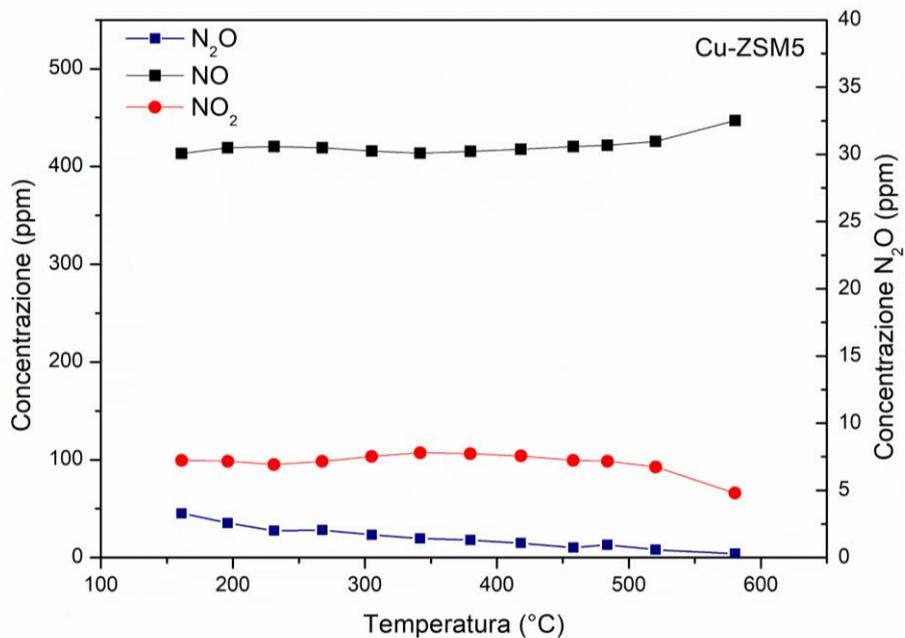


**Figura 3.10** Ossidazione di NO in condizioni stazionarie. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NO, 3% O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a bilancio.

Il campione di Fe-ZSM5 ha potere ossidante leggermente superiore del campione di Cu-ZSM5. Il primo catalizzatore genera un picco di conversione attorno ai 300-350 °C, che corrisponde ad un aumento di produzione di NO<sub>2</sub> visibile nel grafico in Figura 3.11. Per quanto riguarda il secondo campione la conversione è costante e prossima al 7%. Una possibile spiegazione è riportata nel capitolo 8 di (Nova I., Tronconi E., 2014): la scarsa attività delle Fe-Zeolite (come anche delle Cu-Zeolite) in presenza di solo NO, non è causata da una bassa interazione con i siti attivi ma – al contrario – dalla loro forte interazione con la molecola di NO<sub>2</sub>, precedentemente formata per disproporzionamento dell'NO in presenza di O<sub>2</sub>. Le molecole di NO<sub>2</sub> sono adsorbite nei siti attivi e i calori di desorbimento (l'energia necessaria affinché si rompino i legami tra la molecola e il sito attivo) sono elevati, il che rende difficoltoso il suo allontanamento dal sito attivo (principio di Sabatier).



**Figura 3.11** Concentrazioni degli NO<sub>x</sub> durante l'ossidazione di NO in condizioni stazionarie con Fe-ZSM5. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NO, 3% O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a bilancio.



**Figura 3.12** Concentrazioni degli NO<sub>x</sub> durante l'ossidazione di NO in condizioni stazionarie con Cu-ZSM5. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NO, 3% O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a bilancio.

In entrambe le prove i catalizzatori hanno portato alla formazione di tracce trascurabili di N<sub>2</sub>O e a temperature più elevate cresce la concentrazione di NO rispetto a NO<sub>2</sub> poiché è termodinamicamente quella favorita (Piumetti M., Russo N., 2017).

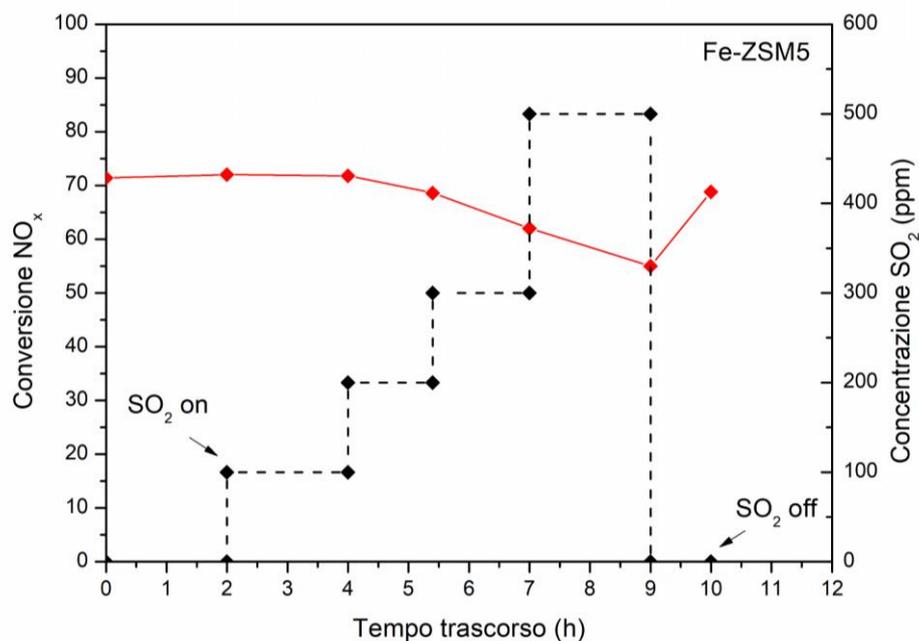
### 3.2.4 Test di avvelenamento con $SO_2$

Per valutare la resistenza della ZSM5 all'avvelenamento da  $SO_2$  è stato condotto un test di standard SCR, durante il quale è stata cambiata a gradino la concentrazione di  $SO_2$  inviata.

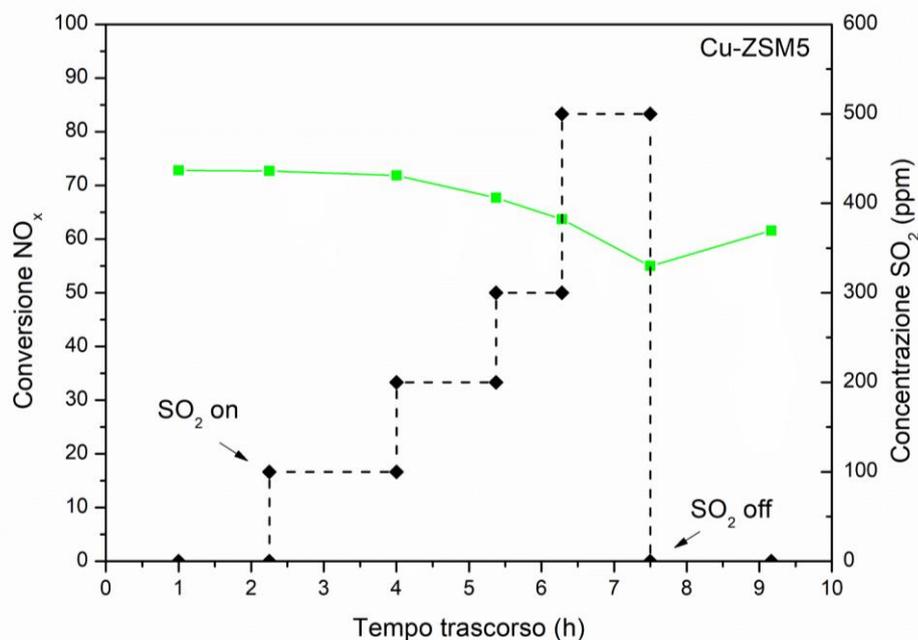
Come discusso nel Capitolo 1, le composizioni di uscita del gas di scarico di un motore Diesel contengono mediamente poche ppm di anidride solforosa (un tipico range è 1-10 ppm). I campioni scelti per questa prova di avvelenamento sono la Fe-ZSM5 e la Cu-ZSM5. Una prima esposizione è stata condotta a 50 ppm di  $SO_2$  per circa 3 h e non sono state riscontrate perdite di efficienza per nessuno dei due campioni.

Tipicamente, un test di avvelenamento è condotto inviando 100 ppm per un tempo di esposizione molto lungo, anche superiore a 4 giorni consecutivi (Bin F. *et al*, 2014). I tempi di attesa, necessari per riscontrare un avvelenamento in tali condizioni, non erano conciliabili con quelli a disposizione, pertanto si è scelto di effettuare un avvelenamento con variazione a gradino della concentrazione da 100 fino a 500 ppm di  $SO_2$ .

La concentrazione dell'anidride solforosa viene modificata con intervalli variabili tra 1 e 2 ore, effettuando una prova accelerata di esposizione. È immediato osservare che 500 ppm di  $SO_2$  siano una concentrazione elevatissima (impossibile da raggiungere nello scarico di un diesel) che porterebbe all'abbassamento repentino dell'efficienza catalitica della maggior parte dei catalizzatori per SCR. In Figura 3.13 e Figura 3.14 sono visibili i risultati: la curva nera ripercorre la variazione di  $SO_2$ , mentre le linee di colore rosso e verde rappresentano la conversione percentuale degli  $NO_x$ :



**Figura 3.13** Variazione della conversione percentuale  $NO_x$  in standard SCR con Fe-ZSM5, durante l'avvelenamento con  $SO_2$ . Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm  $NH_3$ , 500 ppm  $NO$ , 3%  $O_2$  e  $N_2$  a bilancio (e ppm  $SO_2$  variabili).



**Figura 3.14** Variazione della conversione percentuale NO<sub>x</sub> in standard SCR con Cu-ZSM5, durante l'avvelenamento con SO<sub>2</sub>. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH<sub>3</sub>, 500 ppm NO, 3% O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a bilancio (e ppm SO<sub>2</sub> variabili).

L'esperimento iniziale ha portato alle seguenti considerazioni: basse concentrazioni di anidride solforosa (inferiori a 50 ppm) per tempi di esposizione dell'ordine dell'ora non compromettono la capacità di abbattimento dei due campioni. Grazie agli esperimenti successivi è stata riscontrata una sensibilità solo a partire da 200 ppm. Con una concentrazione di 500 ppm, ovvero 5 volte superiore rispetto a quella tipicamente scelta per il test, si nota un calo della conversione attorno al 55% in entrambe le prove sperimentali.

Una stima di massima dell'impatto che ha avuto la SO<sub>2</sub> può essere compiuta come segue:

- Normalizzazione del tempo di esposizione a 100 ppm (ovvero se, ad esempio, l'esposizione è avvenuta per 2 h a 500 ppm, si considerano 10 h a 100 ppm).
- Valutazione del tempo totale di esposizione fittizio a 100 ppm.
- Calcolo dei punti percentuali di conversione persi.

Da queste semplici assunzioni è stato valutato che circa 19 h fittizie di esposizione a 100 ppm hanno causato una perdita di circa il 3% per la conversione della Fe-ZSM5. Mentre circa 13,3 h fittizie di esposizione a 100 ppm hanno comportato un calo della conversione approssimativo del 10% per il campione Cu-ZSM5.

Per investigare sui motivi che hanno causato la perdita di conversione sono stati osservati i dati riguardanti le concentrazioni di uscita degli altri gas. È stato riscontrato un comportamento anomalo relativo alla concentrazione dell'ammoniaca in uscita durante il test con Cu-ZSM5. In Tabella 3.1 sono riportati i dati raccolti dall'analizzatore:

**Tabella 3.1** Andamento della concentrazione di NH<sub>3</sub> durante i 5 campionamenti a temperatura costante (300 °C) con il campione Cu-ZSM5.

Concentrazione SO <sub>2</sub> , ppm	Concentrazione NH <sub>3</sub> , ppm
0	76
100	72
200	25
300	5
500	0

Basandosi su questi dati sperimentali, si è ipotizzato che le molecole di SO<sub>2</sub>, oltre a poter avere delle interazioni con la superficie del catalizzatore, possono interagire attivamente con le molecole di NH<sub>3</sub>. La conversione inferiore registrata potrebbe essere quindi associata – principalmente - non alla perdita di siti attivi per avvelenamento quanto al consumo aggiuntivo di ammoniaca generato dall'anidride solforosa. Nel primo caso si avrebbero delle variazioni sul fattore di frequenza, ovvero il numero di urti efficaci, nell'unità di tempo, per la reazione di riduzione. Nel secondo caso la conversione si abbassa perché è presente meno reagente (NH<sub>3</sub>).

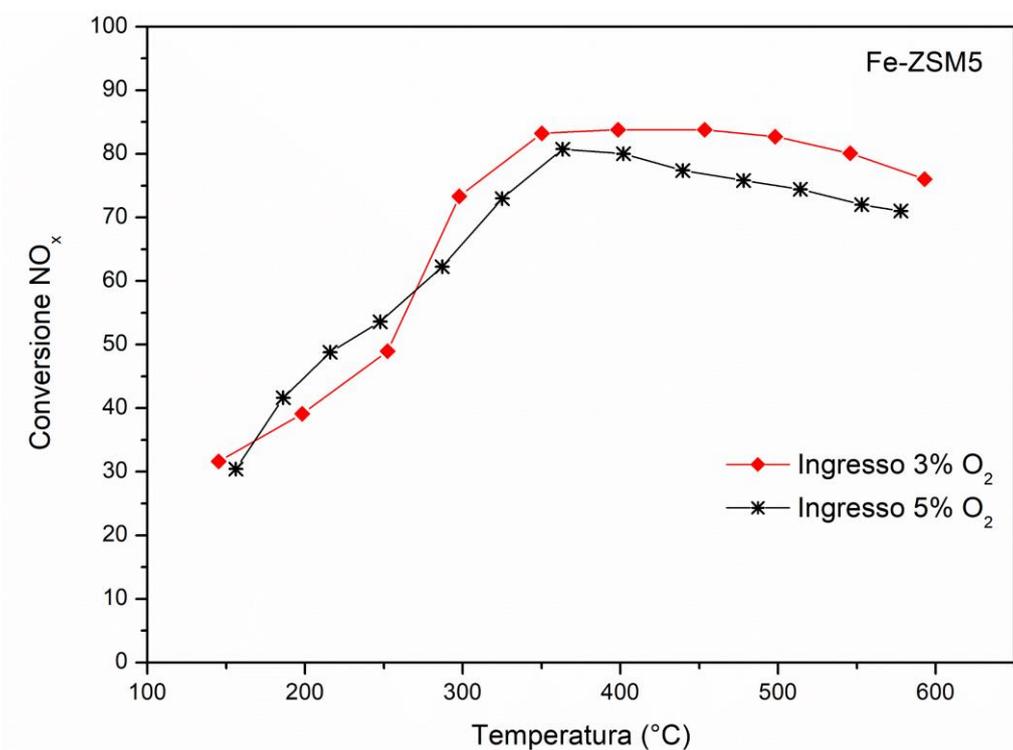
È utile precisare che questo fatto si è marcatamente presentato con concentrazioni superiori ai 100 ppm, si prospetta dunque interessante l'investigazione del consumo di NH<sub>3</sub> ad opera di SO<sub>2</sub> a concentrazioni inferiori a 100 ppm.

### *3.3 Considerazioni sul processo*

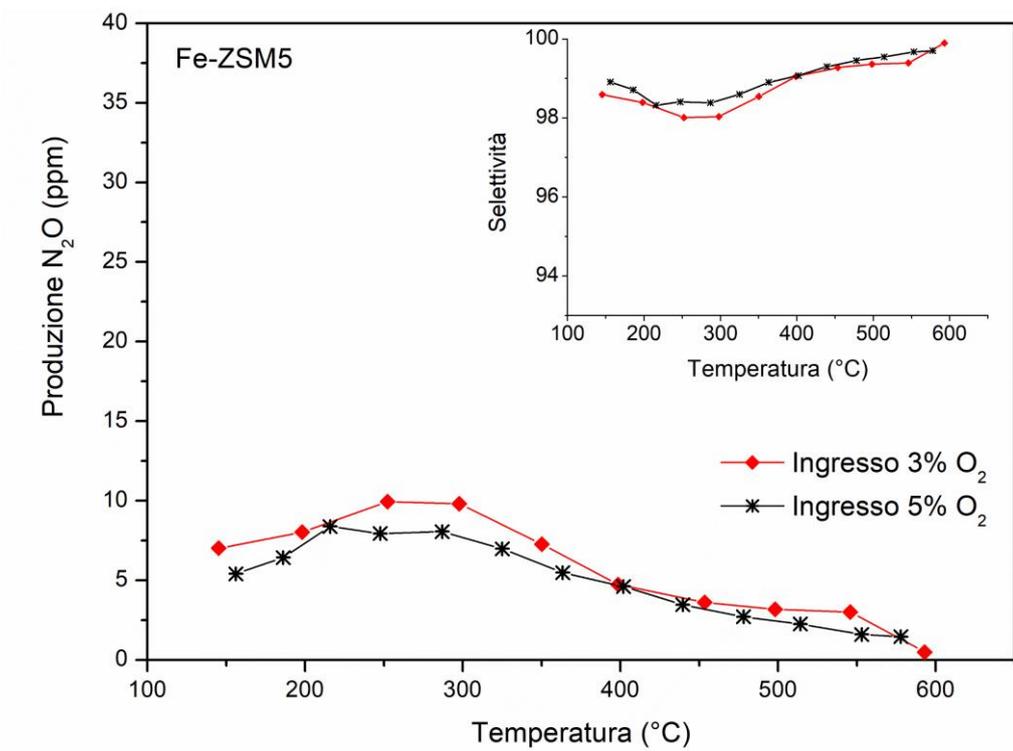
Le considerazioni riportate in questo paragrafo sono un approfondimento di alcune scelte effettuate durante tutto il percorso di ricerca. Queste informazioni, ricavate empiricamente, hanno permesso di avere una conoscenza più approfondita di ciò che accade nel nostro impianto.

È stato valutato l'impatto della variazione del tenore di ossigeno (in ingresso) durante il test di standard SCR. È stato scelto di lavorare con 3% di O<sub>2</sub> poiché rappresenta un valore in linea con quelli tipici riscontrabili in letteratura. Tuttavia, è capitato di consultare degli articoli in cui si sono utilizzate delle percentuali maggiori (variabili tra il 5 e il 10%). Per effettuare un'analisi di sensitività è stato effettuato quindi un test con concentrazione di ossigeno superiore – rispetto a quella solitamente usata - pari al 5% in volume.

Da questa analisi è emerso che l'ossigeno, già al 3% in volume, è in eccesso e per tale ragione non cambiano sensibilmente i valori di conversione, come riscontrabile dai grafici in Figura 3.15 e in Figura 3.16:



**Figura 3.15** Conversione NO<sub>x</sub> in standard SCR in condizioni stazionarie al variare del tenore di ossigeno. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH<sub>3</sub>, 500 ppm NO, O<sub>2</sub> variabile e N<sub>2</sub> a bilancio. (Test effettuato con Fe-ZSM5).



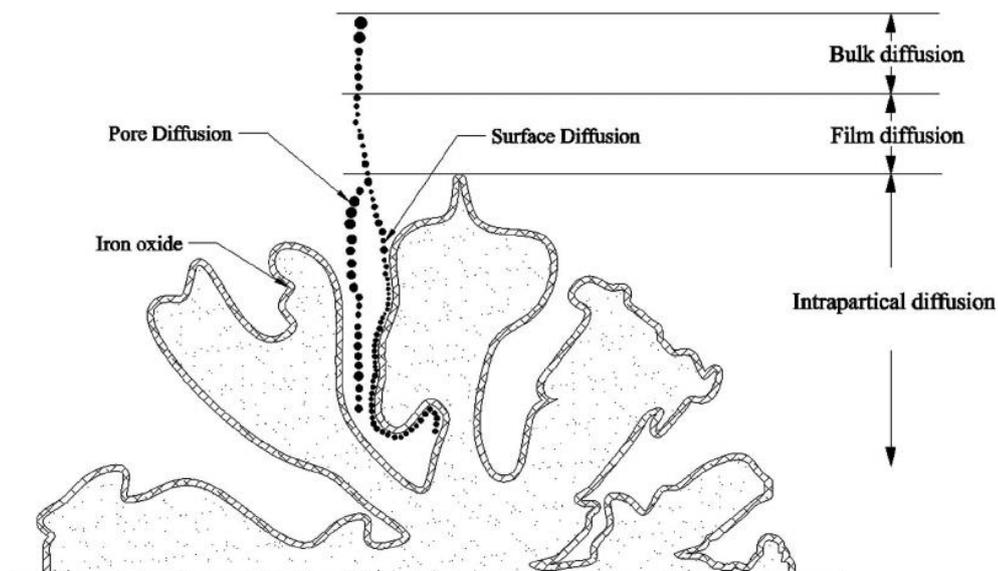
**Figura 3.16** Produzione N<sub>2</sub>O e selettività percentuale in standard SCR in condizioni stazionarie al variare del tenore di ossigeno. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH<sub>3</sub>, 500 ppm NO, O<sub>2</sub> variabile e N<sub>2</sub> a bilancio. (Test effettuato con Fe-ZSM5).

Entrambi i parametri - di conversione e selettività verso  $N_2$  - sono variati marginalmente tra la condizione al 3% e al 5% di  $O_2$ . La discrepanza tra i 400 ed i 550 °C, presente nel grafico della conversione, è poco rilevante. È probabile che sia stata scaturita dal campione di Fe-ZSM5 utilizzato. Il catalizzatore usato in ciascun test è pervenuto da due diverse sintesi, condotte in due momenti diversi ma naturalmente alle medesime condizioni (precursori, concentrazioni, tempi di preparazione e temperature di calcinazione). Inoltre, è ragionevole tenere in considerazione la possibilità di un – minimo - errore dello strumento di misura.

Durante la consultazione della letteratura è stata notata un'altra condizione di esercizio spesso differente: la velocità spaziale del gas, parametro fondamentale nel campo automotive. Da questa velocità deriva il tempo di permanenza dei gas nel letto catalitico, pertanto è un fattore cruciale che può incidere sulla conversione dei reagenti. È stata effettuata un'analisi di sensibilità che permettesse di capire quanto incide la velocità spaziale nelle cinetiche di standard SCR. I meccanismi di trasferimento di materia nell'ambito della catalisi con materiali porosi si suddividono in tre step, ciascuno dei quali può essere il fenomeno controllante:

- diffusione extra-particellare (chiamata anche “di bulk”).
- diffusione nel film.
- diffusione intra-particellare.

Una molecola, prima di partecipare alla reazione chimica in un sito attivo del catalizzatore, deve poterci arrivare in prossimità, superando questa serie di step (vedi Figura 3.17).



**Figura 3.17** Immagine che mostra gli step che regolano il trasferimento di materia durante il processo catalitico. (Yang D. *et al*, 2013).

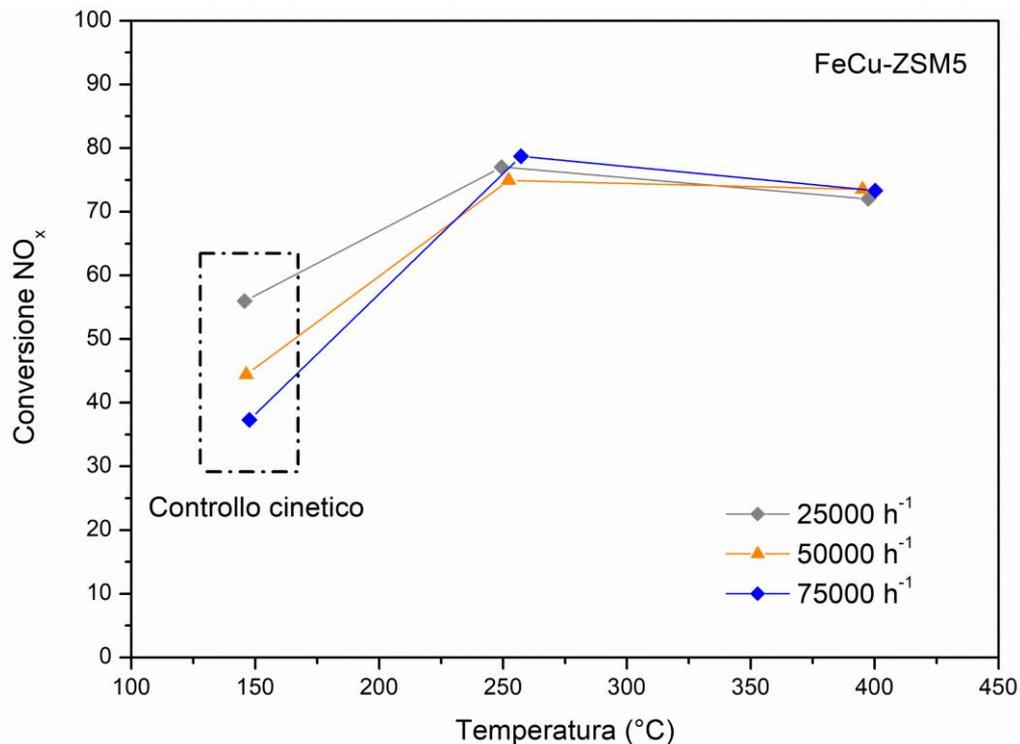
Variando il tempo di permanenza nel letto possono avvenire i seguenti cambiamenti:

- Se il tempo aumenta la molecola di reagente ha più tempo per raggiungere la particella e iniziare il percorso di diffusione interna (e viceversa per la molecola di prodotto).
- Se il tempo diminuisce il gas si muove più rapidamente nel letto, quindi la molecola ha meno tempo per arrivare in prossimità alla particella catalitica.

Per quanto concerne l'ultimo punto, un aumento della velocità, può incidere sullo sviluppo di maggiori turbolenze (variazione nel regime fluidodinamico) con conseguente aumento della miscelazione dei gas. In conclusione, può essere necessario aumentare il tempo di permanenza se il catalizzatore non riesce a convertire “tutto ciò che potrebbe elaborare”; oppure diminuirlo se il

problema è il coefficiente di scambio di materia lato bulk troppo basso (il che limita la miscelazione).

In Figura 3.18 sono riportati i valori di conversione calcolati a 3 diverse velocità spaziali (in termini di GHSV). L'esperimento dura circa 12 h poiché, come già discusso, è necessario attendere uno stato stazionario delle variabili di output. Poiché in questo test non sono le specie chimiche o le concentrazioni in ingresso a variare, ma solamente la portata, è stato constatato empiricamente che la variazione del regime fluidodinamico fa oscillare le concentrazioni in uscita per poco più di 1 h, dopo di che il segnale è sufficientemente stabile.



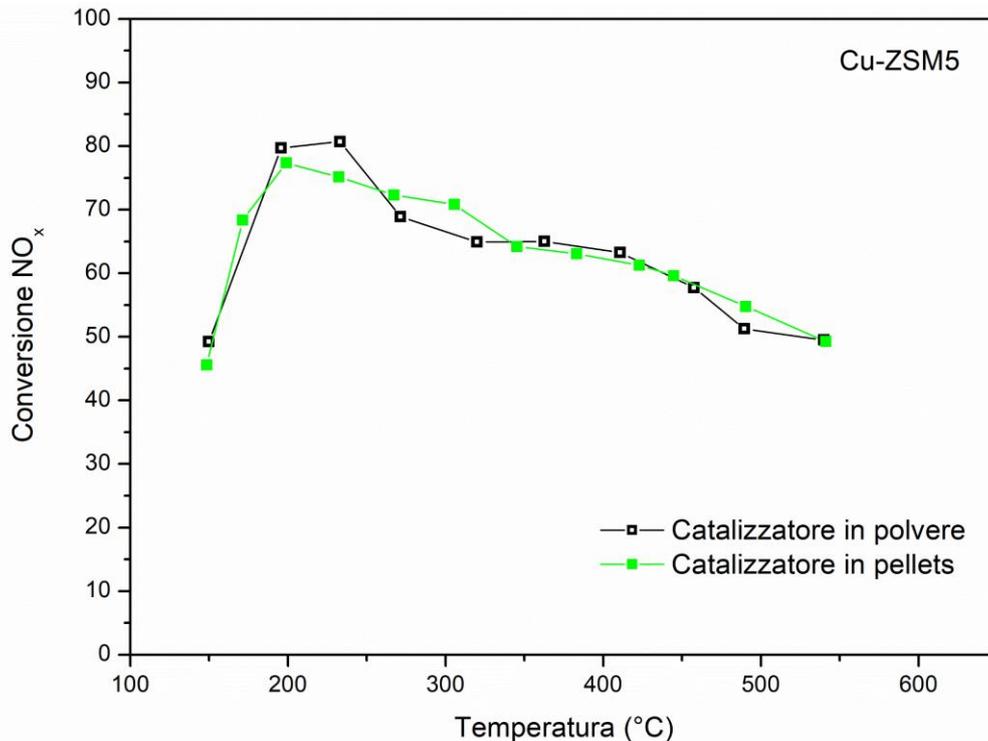
**Figura 3.18** Conversione percentuale in SCR standard (in condizioni stazionarie) variando la portata di ingresso per cambiare la velocità spaziale. Ingresso: 500 ppm NH<sub>3</sub>, 500 ppm NO, 3% O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a bilancio (Test effettuato con FeCu-ZSM5).

Sono stati fatti 3 campionamenti per raccogliere le informazioni necessarie a bassa, a media e ad alta temperatura. Per gli ultimi due punti i valori di conversione sono identici, mentre solo a bassa temperatura vi è una differenza di pochi punti percentuali. È plausibile che a 150 °C il fenomeno limitante sia la cinetica di reazione, per questa ragione la conversione maggiore si ottiene con una velocità spaziale minore, ovvero un maggiore tempo di permanenza. In conclusione, la velocità spaziale tra 25000 h<sup>-1</sup> e 75000 h<sup>-1</sup> non ha particolare influenza sui risultati della standard SCR

È stato scelto di lavorare con pellets di catalizzatore poiché sono comparsi alcuni problemi relativi a eccessive perdite di carico nel letto catalitico. Oltre alle misurazioni dei flussimetri non accurate, l'inconveniente più rischioso è il distacco della flangia che tiene la linea (in cui passano i gas di ingresso) connessa al tubo di vetro, nonostante vi sia un'apposita guarnizione. Richiamando l'equazione di Ergun, le perdite di carico per unità di lunghezza sono anche funzione del diametro della particella. Tale dipendenza segue una legge del tipo  $1/x^2$  quindi raddoppiare il diametro della particella si traduce in una diminuzione di quattro volte delle perdite di carico (a meno delle minime variazioni della frazione di vuoto  $\epsilon$ ). Inoltre, fra i meccanismi diffusivi enunciati il terzo step è la diffusione intra-particellare della molecola. Anche questo aspetto può avere un'influenza sul grado

di conversione, influenza negativa qualora ad esempio sia difficoltoso il passaggio delle molecole negli interstizi.

Per queste due ragioni è stato effettuato un test (vedi Figura 3.19) di standard SCR utilizzando della Cu-ZSM5 in polvere (opportunamente preparata a valle della calcinazione). Con quest'ultimo esperimento si è concluso l'approfondimento su aspetti fluidodinamici del reattore nel nostro impianto.



**Figura 3.19** Conversione percentuale in SCR standard in condizioni stazionarie variando la granulometria del catalizzatore. Ingresso: 500 ppm NH<sub>3</sub>, 500 ppm NO, 3% O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a bilancio (Test effettuato con Cu-ZSM5).

In Figura 3.19 si può notare che le curve di conversione, utilizzando pellets e polveri, sono praticamente identiche. Non vi sono significativi discostamenti nei valori di conversione, per cui l'opzione di utilizzare i pellets non ha alcun risvolto negativo sulle performance di abbattimento, traendo solamente il vantaggio di diminuire a valori accettabili le perdite di carico.

Nell'impianto da noi utilizzato (in cui le linee dei gas in ingresso non sono preriscaldate) è stata riscontrata la formazione di nitrato d'ammonio, sotto forma di sale, all'interno dei raccordi tra le linee di ammoniaca e diossido d'azoto. Questo inconveniente ha causato la quasi totale otturazione della sezione interna del tubo, non permettendo il passaggio dei gas della corrente di ingresso. Questo fatto ha portato la conseguente fermata indesiderata dell'esperimento.

Un primo modo per evitare, o quanto meno ritardare, l'inevitabile formazione del sale è aumentare la portata dei gas, riducendo il tempo di permanenza nelle linee che, essendo esposte esternamente all'atmosfera, sono a temperatura ambiente. Per il nostro impianto si è scelto di effettuare delle manutenzioni periodiche delle linee, smontando le tubazioni e ripulendo i depositi di nitrato di ammonio con acqua distillata, poiché è estremamente solubile. È utile precisare che la formazione di questo sale avviene anche all'interno del reattore e può partecipare alle reazioni SCR come riportato da (Nova I., Tronconi E., 2014).

In conclusione, il nitrato di ammonio è una specie potenzialmente stabile alle temperature iniziali del test di fast SCR. (Nova I., Tronconi E., 2014) hanno condotto alcuni studi, su catalizzatori a base Cu-Zeolite, in cui riscontrano degli aspetti vantaggiosi relativi alla presenza del nitrato di ammonio. Se inviato in forma liquida a temperature superiori ai 200 °C porta un incremento della capacità di abbattimento di NO<sub>x</sub>. Tuttavia, nel nostro caso la sua formazione è avvenuta anche all'interno delle linee dell'impianto, rendendo difficoltosa la gestione delle portate in ingresso.

Dal punto di vista impiantistico, una possibile soluzione è posizionare l'attacco della linea che trasporta l'NO<sub>2</sub> quanto più vicino possibile al raccordo di ingresso da cui parte la linea in ingresso al reattore tubolare. Questa disposizione permetterebbe di ridurre il tempo di contatto con l'ammoniaca e conseguentemente di ostacolare la deposizione del sale nelle pareti.

## 4. CONCLUSIONI

È stato presentato un elaborato di ricerca su tecnologie di abbattimento degli NO<sub>x</sub> in ambito automotive, che sfruttassero catalizzatori per NH<sub>3</sub>-SCR. I catalizzatori utilizzati sono zeoliti ZSM5 in cui sono stati sostituiti degli ioni metallici nella struttura cristallina. Tramite la tecnica di scambio ionico, sono state preparate zeoliti Fe-ZSM5, Cu-ZSM5 e un campione ibrido contenente sia ferro che rame, rinominato FeCu-ZSM5. Sono state inoltre studiate e testate diverse configurazioni del reattore catalitico: un letto fisso composto da una miscelazione fisica di Fe-ZSM5 con Cu-ZSM5 e una disposizione - delle medesime - in due strati in serie nel reattore. Tutti i campioni sono stati caratterizzati attraverso diverse tecniche per conoscere le proprietà chimico fisiche del materiale.

Sono state riscontrate aree superficiali dell'ordine dei 300 m<sup>2</sup>/g e delle porosità assimilabili a materiali microporosi. I grafici relativi alle analisi XRD non hanno mostrato picchi diversi da quelli della sola H-ZSM5, lasciando ipotizzare un elevato grado di dispersione dei metalli lungo tutta la superficie esposta. Dalle immagini del microscopio elettronico a scansione (FESEM) sono state osservate le classiche strutture cristalline della ZSM5, con dimensione dei cluster dell'ordine dei 200 nm, senza alcuna presenza di altre fasi extra lattice. L'analisi elementare è stata effettuata con due tecniche analitiche per avere informazioni sia qualitative che quantitative: l'analisi ICP-MS ha confermato la presenza di percentuali in peso del ferro pari a circa lo 0,19% nel campione Fe-ZSM5, 3,74% di rame nel campione Cu-ZSM5 e rispettivamente 0,5% e 1,8% nel campione ibrido. Risultati relativamente simili sono stati misurati con la tecnica EDS. Valutando algebricamente il massimo tasso di scambio possibile all'interno della H-ZSM5, è stato riscontrato che gli ultimi due campioni citati hanno subito il fenomeno di "over exchange", che ha portato alla formazione di piccoli agglomerati di ossidi superficiali, precedentemente non riscontrati. L'analisi H<sub>2</sub>-TPR ha confermato questa ipotesi poiché i quantitativi di rame depositati sono superiori al limite di soglia calcolato algebricamente. È complesso fare elucubrazioni riguardo i picchi registrati durante la riduzione: si suppone che il rame sia presente sotto forma di Cu<sup>2+</sup> mentre il ferro sotto forma di Fe<sup>3+</sup>.

Con i test catalitici sono state investigate le capacità di abbattimento degli NO<sub>x</sub>, in termini di conversione, e la selettività verso l'azoto molecolare. Queste informazioni sono state raccolte con i test di standard SCR e fast SCR, ed è poi stato studiato il comportamento dei catalizzatori nelle prove di ossidazione di NH<sub>3</sub>, ossidazione di NO e avvelenamento da SO<sub>2</sub>.

La zeolite Fe-ZSM5 ha dimostrato, nelle condizioni di standard SCR, buone capacità di abbattimento a partire dai 300 °C, mentre la Cu-ZSM5 consente tali conversioni prima dei 250 °C, temperatura dopo la quale si osserva un costante calo. La configurazione del reattore catalitico candidata al proseguimento della ricerca è sicuramente quella con il doppio strato. Utilizzando un sottile strato di Fe-ZSM5 al di sopra di un più ampio strato di Cu-ZSM5 si possono raggiungere conversioni superiori all'80% in un intervallo maggiore di 250 °C. Tale configurazione è interessante anche perché non dovrebbe essere soggetta a difficoltà correlate al concetto di "riproducibilità" in scala industriale. La deposizione di due strati di materiale catalitico in un monolita del tipo "wall-flow", inserito nel sistema di post-trattamento dei gas a bordo delle auto, non rappresenta lo step più difficoltoso della produzione (P.S. Metkar *et al*, 2013). Contrariamente, effettuare "n" volte le sintesi con più scambi ionici contemporaneamente potrebbe provocare dei risultati eterogenei, in particolare sulla composizione, poiché tale processo di sintesi è influenzabile da diversi fattori (temperature, tempi di trattamento, concentrazioni e pH nella soluzione di scambio, impurezze presenti nei reticoli, etc). La scelta di un doppio strato nel letto catalitico è di più immediato sviluppo, poiché la zeolite stessa è sia catalizzatore che carrier, il quale può essere impregnato nel monolita più volte. Ciò permette di incontrare meno problematiche "aleatorie" o difficilmente riscontrabili, che possono insorgere durante le sintesi.

Dal punto di vista applicativo, la caratteristica fondamentale di questa configurazione è che può garantire buone efficienze di abbattimento in un ampio range di temperature e – soprattutto – con rapporti di NO/NO<sub>2</sub> non necessariamente unitari. Infatti, è stato dimostrato che quando è presente in ingresso NO le conversioni raggiungono l'80% fino a 450 °C, mentre quando sono presenti uguali

quantità di NO e NO<sub>2</sub> si possono ottenere conversioni superiori al 97%, con selettività elevate, fino ai 450 °C.

Osservando questo comportamento, si ipotizza che livellare le concentrazioni di NO e NO<sub>2</sub> in ingresso, con ad esempio la regolazione del catalizzatore ossidativo presente a monte del reattore SCR, può essere una soluzione efficace per mantenere conversioni elevate e costanti in diversi regimi di funzionamento del motore. In questo modo si potrebbe sfruttare maggiormente la fast SCR e allo stesso tempo regolare il quantitativo di NO<sub>2</sub> presente nel reattore SCR.

(Tronconi E. *et al*, 2015), (Marchitti F. *et al*, 2016) hanno effettuato alcuni studi cinetici su un apparecchio chiamato brevemente SDPF, già presente nel settore automotive, costituito da un reattore SCR, composto da Cu-zeoliti, unito ad un filtro antiparticolato (DPF). La combinazione delle due unità in un unico strumento permette sia la riduzione i volumi di ingombro a bordo dei veicoli, che il rapido raggiungimento delle temperature ottimali di funzionamento dopo l'accensione del motore (Marchitti F. *et al*, 2016). Ricordando che le zeoliti ZSM5 possono lavorare a temperature superiori ai 650 °C, senza incorrere in problematiche di instabilità strutturale, si prospettano come candidate ideali in applicazioni con il SDPF, poiché durante la combustione del particolato (soot) si raggiungono picchi di temperatura mediamente superiori ai 600 °C (Fino D. *et al*, 2016).

Questi catalizzatori consentirebbero buone conversioni sia in presenza del solo NO che di NO+NO<sub>2</sub>, ma è oggetto di studio capire come interagiscano con il soot. Come riportato negli articoli di (Tronconi E. *et al*, 2015) e (Marchitti F. *et al*, 2016), NO<sub>2</sub> partecipa attivamente alla combustione del soot, è noto che questa specie possiede una capacità ossidante superiore rispetto a quella di O<sub>2</sub> (Piumetti M., Russo N., 2017). La compresenza di reazioni SCR, che consumano NH<sub>3</sub>, NO e NO<sub>2</sub>, e della combustione del soot, che consuma NO<sub>2</sub>, può – secondo (Tronconi E. *et al*, 2015) e (Marchitti F. *et al*, 2016) – essere regolata per ottimizzare le reazioni SCR (lavorando con rapporti NO/NO<sub>2</sub> variabili) e lasciare disponibile una quota di NO<sub>2</sub> che permette di coadiuvare la combustione del particolato (il quale tuttavia abbassa di alcuni punti percentuali la conversione degli NO<sub>x</sub> poiché ossida dell'ammoniaca).

Le zeoliti ZSM5 scambiate con metalli si dimostrano un materiale interessante per applicazioni di post-trattamento di NO<sub>x</sub> presenti nei gas di scarico dei motori Diesel. Si ipotizza che la combinazione di più strati di zeoliti differenti sia la scelta ottimale dal punto di vista dell'efficienza di rimozione.

Le case automobilistiche della Comunità Europea, Svizzera, Turchia, Norvegia, Liechtenstein, Israele e Irlanda - a partire dall'autunno del 2018 - saranno costrette a rispettare i nuovi standard di omologazione WLTP (Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Procedure) per i veicoli leggeri. Questa nuova procedura sostituisce quella precedentemente introdotta nel 1992 e identificata dalla sigla NEDC (New European Driving Cycle). L'omologazione WLTP, rispetto alla NEDC, aumenta da 20 a 30 minuti la durata del test, incrementa le velocità medie e la lunghezza del percorso, misura la CO<sub>2</sub> in condizioni più realistiche rispetto alle precedenti, aumenta da 2 a 4 i cicli della dinamica di guida e tiene conto di diversi punti di funzionamento ad ogni cambio di marcia della trasmissione (Alphabet, The new test procedure). Un'altra novità riguarda l'obbligo dei test RDE (Real Driving Emissions), relativi alla misura, direttamente a bordo dell'auto, di particolato e ossidi di azoto. Con i dati raccolti dal test RDE si calcola un fattore di conformità e, in base ai risultati delle prove WLTP, si verifica se il veicolo rispetta l'omologazione (Alphabet, The new test procedure).

Nei prossimi anni le tecnologie di abbattimento dovranno permettere di superare test di omologazione più severi e rispettare restrizioni legislative ancora più stringenti. Nonostante in Europa non sia stata ufficialmente discussa la nuova normativa Euro 7, la Cina, prima nazione come volume di mercato nel settore automobilistico mondiale, ha annunciato la revisione delle proprie normative sugli inquinanti per il 2025 (F+L Daily, Regulations).

## LISTA DEI SIMBOLI

$A_m$	Area occupata dalla singola molecola, nm <sup>2</sup>
$B$	Larghezza a metà altezza del picco del segnale
$C$	Costante BET
$Cu-ZSM5$	Zeolite con ioni rame scambiati
$d$	Distanza presente tra i due piani atomici, nm
$D$	Dimensione dei cristalliti, nm
$D_p$	Diametro della particella, mm
$DOC$	Catalizzatore ossidativo per motori Diesel
$DPF$	Filtro antiparticolato
$FeCu-ZSM5$	Zeolite con ioni ferro e rame scambiati
$Fe-ZSM5$	Zeolite con ioni ferro scambiati
$GHSV$	Velocità spaziale del gas, h <sup>-1</sup> .
$h$	Altezza del letto catalitico, mm
$IE$	Ion-exchange
$M$	Molarità, mol/L
$n_m$	Numero di moli del monostrato, mol
$P_0$	Peso del campione, g
$p$	Pressione, Pa
$p^0$	Pressione di equilibrio, Pa
$R$	Costante universale dei gas, J/(mol K)
$S$	Selettività
$T$	Temperatura, °C
$V$	Volume di gas adsorbito, m <sup>3</sup>
$V_m$	Volume del monostrato di gas adsorbito, m <sup>3</sup>
$\Delta T$	Intervallo di temperatura, °C
$\lambda$	Lunghezza d'onda, nm
$K$	Costante legata alla fase cristallina
$X$	Conversione
$2\theta$	Angolo di rifrazione, °
$\gamma$	Tensione superficiale, mN/m
% m/m	Frazione massica



## BIBLIOGRAFIA

- Alphabet, The new test procedure, WLTP & RDE, last view: 14/09/2018, available online at: [https://www.alphabet.com/files/2018-02/wltp\\_and\\_real\\_driving\\_emission\\_flyer-en-ww.pdf](https://www.alphabet.com/files/2018-02/wltp_and_real_driving_emission_flyer-en-ww.pdf).
- Bensaid S., Borla E.M., Russo N., Fino D., Specchia V., 2010, Appraisal of a De-NO<sub>x</sub> System Based on H<sub>2</sub> for Light-Duty Diesel Engine Vehicles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **49(21)**, 10329-10332.
- Bin F., Song C., Lv G., Song J., Wu S., Li X., 2014, Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over zirconium-doped copper/ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **150-151**, 532-543.
- Chen H.Y., Sun Q., Wen B., Yeom Y.H., Weitz E., Sachtler W.M.H., 2004, Reduction over zeolite-based catalysts of nitrogen oxides in emissions containing excess oxygen Unraveling the reaction mechanism. *Catalysis Today* **96**, 1–10.
- Cheremisinoff N.P., 1996, *Polymer Characterization – Laboratory techniques and analysis (chapt. 4)*, 43–81. William Andrew Inc., Norwich, NY, USA.
- De S., Dutta S., Saha B., 2016, Critical design of heterogeneous catalysts for biomass valorization: current thrust and emerging prospects. *Catalysis Science & Technology* **6**, 7364-7385. [DOI 10.1039/C6CY01370H].
- EEA, European Environment Agency, *Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) emissions*, last view: 11/09/2018, available online at: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-nitrogen-oxides-nox-emissions-1>.
- EPA, United States Environmental Protection Agency, 2002, *Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust*, 8-25, Washington DC, USA, May 2002. Web edition: <http://www.epa.gov/ncea>.
- EPA, United States Environmental Protection Agency, a. *Clean Air Act Overview*, last view: 11/09/2018, available online at: <https://www.epa.gov/clean-air-act-overview/progress-cleaning-air-and-improving-peoples-health>.
- EPA, United States Environmental Protection Agency, b. *Law Regulations*, last view: 7/09/2018, available online at: <https://www.epa.gov/laws-regulations/summary-clean-air-act>.
- Fara M., 2016, *Rimozione di metalli pesante da reflui industriali tramite adsorbimento su rifiuti agroalimentari in reattore adsorbente*. Monografia di Laurea, Politecnico di Torino.
- Fino D., Bensaid S., Piumetti M., Russo N., 2016, A review on the catalytic combustion of soot in Diesel particulate filters for automotive applications: From powder catalysts to structured reactors. *Applied Catalysts A: Gen.* **509**, 75-77. [DOI: doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.016].
- F+L Daily, Regulations, 18 April 2018, *ACEA: Euro 7 could be basis for discussion on global heavy-duty emissions standard*, last view: 11/09/2018, available online at: <https://www.fuelsandlubes.com/acea-euro-vii-could-be-basis-for-discussion-on-global-heavy-duty-emissions-standard>.
- Lifshin E., Goldstein J.I., Echlin P., Newbury D.E., Joy D.C., 2003, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis 3th edition*. David C. Joy, Patrick Echlin, Joseph I. Goldstein Dale E. Newbury Charles E. Lyman, 200-240. Springer US, New York, USA.
- Long R.Q., Yang R.T., 1999, Catalytic Performance of Fe–ZSM-5 Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia. *Journal of Catalysis* **188**, 332–339.
- Losch P., Hoff T.C., Kolb J.F., Bernardon C., Tessonnier J.P., Louis B., 2017, Mesoporous ZSM-5 Zeolites in Acid Catalysis: Top-Down vs. Bottom-Up Approach. *Catalysts* **7(225)**, 1-6. [DOI: 10.3390/catal7080225].

- Marchitti F., Nova I., Tronconi E., 2016, Experimental study of the interaction between soot combustion and NH<sub>3</sub>-SCR reactivity over a Cu-zeolite SDPF catalyst. *Catalysis Today* **267**, 110-118.
- Metkar P.S., Harold M.P., Balakotaiah V., 2012, Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> on combined Fe and Cu-zeolite monolithic catalysts: sequential and dual layer configurations. *Applied catalysts B: Environmental* **111-112**, 67-80.
- Metkar P.S., Harold M.P., Balakotaiah V., 2013, Experimental and kinetic modeling study of NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> on Fe-ZSM5, Cu-Chabazite and combined Fe- and Cu-zeolite monolithic catalysts. *Chemical Engineering Science* **87**, 51-66.
- Nova I., Tronconi E., 2014, Urea-SCR Technology for DeNO<sub>x</sub> After Treatment of Diesel Exhausts. *Fundamental and Applied Catalysis*, Springer, 220-330.
- OICA, International Organization of Motor Vehicle Manufacturers, last view: 07/09/2018, available online at: <http://www.worldometers.info/cars/>.
- Paolucci C., Di Iorio J.R., Ribeiro F.H., Gounder R., Schneider W.F., 2016, Catalysis science of NO<sub>x</sub> selective catalytic reduction with ammonia over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34. *Advances in Catalysis* **59**, 7-90. [DOI: 10.1016/bs.acat.2016.10.002].
- Piumetti M., Russo N., 2017, *Notes on Catalysis for Environment and Energy*, 21-170, CLUT Politecnico di Torino, Torino, Italia.
- Resitoglu I.A., Altinisik K., Keskin A., 2015, The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. *Clean Techn. Environ. Policy* **17**, 15–27. [DOI 10.1007/s10098-014-0793-9].
- Saeidi M., Hamidzadeh M., 2017, Co-doping a metal (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) on Mn/ZSM-5 catalyst and its effect on the catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia. *Res Chem. Intermed.* **43**, 2143–2157. [DOI: 10.1007/s11164-016-2751-0].
- Shen Y., Wang F., Liu W., Zhang X., 2018, The preparation of Fe<sup>3+</sup> ion-exchanged mesopore containing ZSM-5 molecular sieves and its high catalytic activity in the hydroxylation of phenol. *Journal of Porous Materials* **1**, 1-9.
- Shi X., He H., Xie L., 2015, The effect of Fe species distribution and acidity of Fe-ZSM5 on the hydrothermal stability and SO<sub>2</sub> and hydrocarbons durability in NH<sub>3</sub>-SCR reaction. *Chinese Journal of Catalysis* **36**, 649–656.
- Toxnet, U.S. National Library of Medicine, Toxicology Data Network, *Report Vanadium Pentoxide*, last view: 07/09/2018, available online at: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+1024>.
- Tronconi E., Nova I., Marchitti F., Koltsakis G., Karamitros D., Maletic B., Markert N., 2015, Chatterjee D., Hehle M., Interaction of NO<sub>x</sub> Reduction and soot oxidation in a DPF with Cu-Zeolite SCR Coating. *Emission Control Science and Technologies* **1**, 134-148.
- Urquieta-González E.A., Martins L., Peguin R.P.S., Batista M.S., 2002, Identification of Extra-Framework Species on Fe/ZSM-5 and Cu/ZSM-5 Catalysts Typical Microporous Molecular Sieves with Zeolitic Structure. *Material Research* **3(5)**, 323-327.
- Woolery G.L., Kuehl G.H., Timken H.C., Chester A.W., Vartuli J.C., 1997, On the nature of framework Brønsted and Lewis acid sites in ZSM-5. *Zeolites* **19(4)**, 288–296. [DOI:10.1016/s0144-2449(97)00086-9].
- Yang D., Gang D.D., Zhang N., Lin L.S., Adsorptive Selenite Removal Using Iron-Coated GAC: Modeling Selenite Breakthrough with the Pore Surface Diffusion Model, 2013. *Journal of Environmental Engineering* **139(2)**, 213-219. [DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000633].

Yang X., Wu Z., Moses M., Mullins D.R., Mahurin S.M., Geiger R.A., Kidder M., Narula C.K., 2012, Heterometal incorporation in Metal-Exchanged Zeolites enables low-temperature catalytic activity of NO<sub>x</sub> reduction. *The journal of Physical Chemistry* **116**, 23322-23331. [DOI: 10.1021/jp3056043].

Zeiss, Gemini SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope, *Overview*, last view: 07/09/2018, available online at: <https://www.zeiss.com/microscopy/int/products/scanning-electron-microscopes/geminisem.html#industry>.



## **RINGRAZIAMENTI**

Desidero porgere i miei più sentiti ringraziamenti ai relatori Prof. Samir Bensaid e Prof. Fabio Deorsola, i quali con impegno e passione mi hanno guidato durante il percorso di ricerca.

Un pensiero lo dedico infine alla mia famiglia e a Giulia. La conclusione di questo percorso di studi è l'inizio di un futuro non mio, ma nostro.

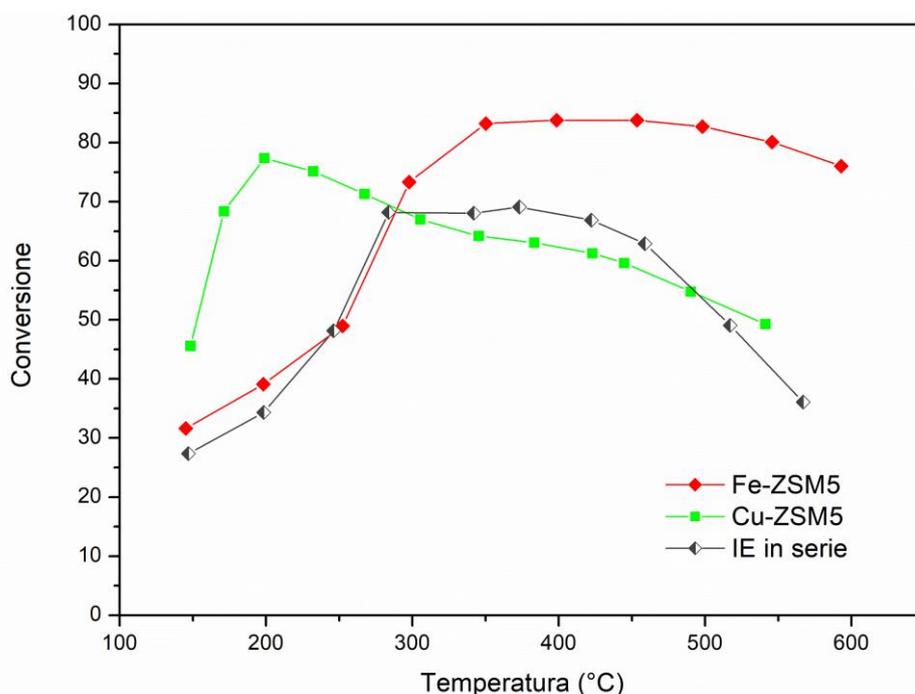


## APPENDICE

In questa sezione si riportano i risultati ottenuti con un campione di ZSM5 che non è stato considerato idoneo durante il percorso della ricerca. Questo catalizzatore è stato il primo tentativo di doppio scambio ionico. È stato creato a partire dal campione di Cu-ZSM5, il quale è stato sottoposto ad un secondo scambio ionico in una soluzione a 0,05 M di nitrato ferrico. Il processo di sintesi è simile rispetto a quanto riportato nella ricerca di (Yang X., 2012). I loro risultati sono stati considerati interessanti, poiché sono riusciti ad ottimizzare la conversione degli  $\text{NO}_x$  in un ampio range di temperature, aspetto presente tra gli obiettivi di questa tesi.

La sintesi – come anticipato - è stata condotta nelle medesime condizioni operative riportate nell'articolo scientifico. Inoltre, è stato riportato un dettaglio riguardo la variazione di colore del campione a valle della calcinazione. A seguito del trattamento termico, anche il colore del nostro campione è cambiato, passando da azzurro a giallo-arancio.

La standard SCR è stato il primo esperimento, con il quale sono stati osservati dei risultati - rispetto agli altri catalizzatori - piuttosto deludenti. Per questa ragione non sono stati effettuati altri test catalitici. In Figura A.1 è riportato l'andamento della conversione del campione denominato "IE in serie" e gli andamenti rappresentativi dei primi campioni, sintetizzati con un singolo scambio ionico di ferro e rame.

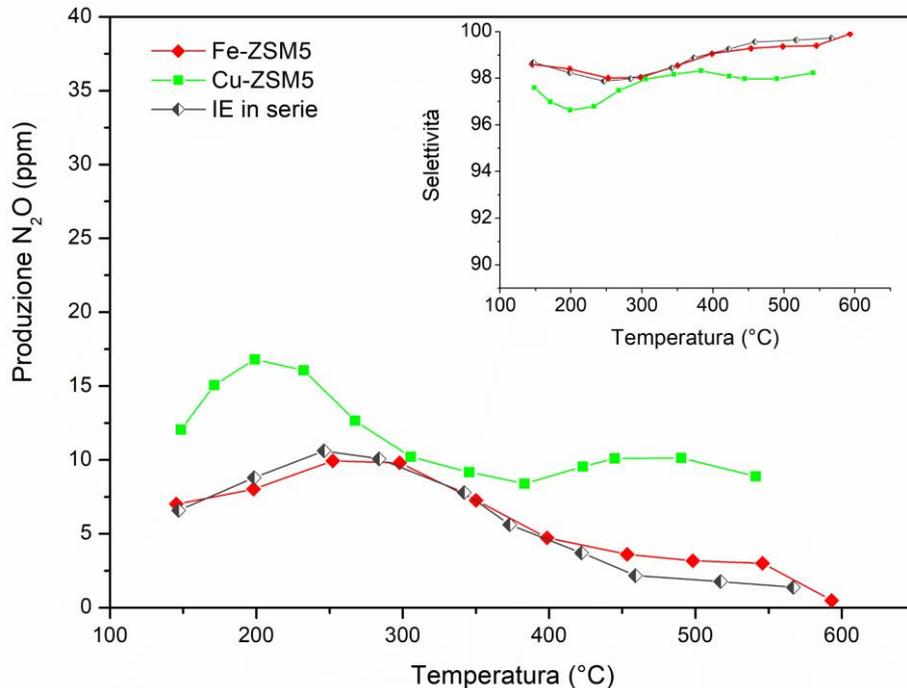


**Figura A.1** Conversione percentuale in SCR standard in condizioni stazionarie. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm  $\text{NH}_3$ , 500 ppm  $\text{NO}$ , 3%  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  a bilancio.

Il comportamento iniziale ricalca fedelmente quello della zeolite Fe-ZSM5, fino a circa 300 °C (fattore svantaggioso in quanto è nostro desiderio raggiungere le efficienze del rame in quell'intervallo). Attorno ai 300 °C compare un ginocchio marcato, la curva cessa di incrementare e si registrano valori costanti, leggermente superiori a quelli della zeolite a base rame, fino ai 450

°C. A circa 490°C la curva “IE in serie” si interseca con quella del rame, per poi divergere. Le efficienze peggiori, dopo l’intersezione, sono quelle relative al nuovo campione.

In Figura A.2 sono riportati gli andamenti della produzione di N<sub>2</sub>O e della selettività verso azoto molecolare:



**Figura A.2** Selettività percentuale in SCR standard in condizioni stazionarie. Portata = 460 ml/min (STP), ingresso: 500 ppm NH<sub>3</sub>, 500 ppm NO, 3% O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a bilancio.

Per quanto riguarda la selettività, sono stati registrati valori elevati, presumibilmente perché non è strettamente influenzata dalla quantità di ioni metallici scambiati nella zeolite.

Dall’analisi dei risultati gli andamenti della conversione sono stati considerati relativamente deludenti, al contrario della selettività, la quale è sempre superiore al 98%. I bassi valori di conversione si ipotizza che siano scaturiti da una diminuzione del numero di siti attivi disponibili, avvenuta durante lo scambio ionico, e dall’ossidazione di NH<sub>3</sub> svolta dal rame.

Con il campione di Cu-ZSM5 è stato dimostrato, in base ai risultati delle caratterizzazioni, che è avvenuto un fenomeno di “over exchange”. Utilizzando il medesimo campione – di cui non si conosceva la composizione elementare durante la sintesi – per effettuare un secondo scambio ionico non ha probabilmente consentito di raggiungere un’omogenea dispersione superficiale dei metalli. La zeolite Cu-ZSM5 era – prima della sintesi - già saturata di ioni nel lattice. I cationi di ferro disciolti nella soluzione, anche se scambiati in piccole quantità, potrebbero aver diminuito il numero di siti acidi (si ipotizza quelli di Lewis) superficiali, utili per lo step iniziale del ciclo redox (l’adsorbimento dell’ammoniaca). Inoltre, alla temperatura di 300 °C la conversione degli NO<sub>x</sub> è pari al 68% ma la conversione di NH<sub>3</sub>, presente con una concentrazione in ingresso di 500 ppm, è pari quasi al 96%. Con il campione di Fe-ZSM5 la conversione di NH<sub>3</sub>, in standard SCR e alla medesima temperatura, è pari all’85%. Questo aspetto è associabile all’elevato quantitativo di rame che, nonostante vi sia il ferro, ossida parte del reagente principale.