

# 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

## **Sviluppo di una metodologia innovativa di sintesi di catalizzatori Fe-SSZ-13 per l'abbattimento di NO<sub>x</sub>**



**Relatore**

prof. Fabio Alessandro Deorsola

**Correlatore**

Ferenc Martinovity PhD.

**Candidato**

Arianna Fava

Dicembre 2022



*Alla mia famiglia, al mio Amore, a Cindy e a Stitch.*



## SOMMARIO

1.	INTRODUZIONE .....	1
2.	OSSIDI DI AZOTO (NO <sub>x</sub> ).....	3
2.1	THERMAL NO <sub>x</sub> .....	4
2.2	FUEL NO <sub>x</sub> .....	5
2.3	PROMPT NO <sub>x</sub> .....	6
3.	IMPIANTI STAZIONARI E NON STAZIONARI .....	7
3.1	IMPIANTI STAZIONARI .....	7
3.1.1	SNCR .....	7
3.1.2	SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION.....	8
3.1.3	SCONO <sub>x</sub> .....	12
3.2	IMPIANTI NON STAZIONARI.....	13
3.2.1	CATEGORIE EURO .....	15
4.	ZEOLITI.....	17
4.1	ZEOLITI NATURALI .....	19
4.2	ZEOLITI SINTETICHE.....	20
4.2.1	SSZ-13.....	21
5.	PROCEDURA DI SINTESI.....	23
6.	TECNOLOGIE PER LA CARATTERIZZAZIONE .....	33
6.1	CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA.....	33
6.1.1	BET .....	33
6.1.2	H <sub>2</sub> -TPR.....	36
6.1.3	NH <sub>3</sub> -TPD.....	38
6.1.4	NO <sub>2</sub> -TPD.....	38
6.2	SPETTROSCOPIA.....	40
6.2.1	DIFFRAZIONE DI RAGGI X (XRD).....	40
6.3	PROVE CATALITICHE.....	42
7.	ANALISI E DISCUSSIONE DEI RISULTATI .....	47
7.1	BET.....	47
7.2	H <sub>2</sub> -TPR .....	48
7.3	TPD.....	50
7.3.1	NH <sub>3</sub> -TPD.....	50
7.3.2	NO <sub>2</sub> -TPD.....	54
7.4	XRD.....	57

7.5 ATTIVITA' CATALITICA .....	59
8. CONCLUSIONI.....	65
9. BIBLIOGRAFIA .....	67
10. RINGRAZIAMENTI.....	71

## ELENCO DELLE FIGURE

<b>Figura 1.1</b> “La conservazione è uno stato di armonia tra gli uomini e la terra”, Aldo Leopold.....	2
<b>Figura 2.1</b> Meccanismi di formazione dei NO <sub>x</sub> , tratta da lavoro di Glarborg P. et al. con modifiche.....	4
<b>Figura 3.1</b> Schema di un impianto SNCR, tratta dal sito <a href="https://www.azotal.it/sistema-sncr-per-la-riduzione-dei-gas-nocivi/">https://www.azotal.it/sistema-sncr-per-la-riduzione-dei-gas-nocivi/</a> con modifiche.....	8
<b>Figura 3.2</b> Schema di un impianto SCR, tratta da <a href="http://kc-cottrell.com.vn/node/828">http://kc-cottrell.com.vn/node/828</a> con modifiche.....	9
<b>Figura 3.3</b> Rappresentazione del meccanismo Eley-Rideal tratta dal lavoro di Sounak Roy et al. <sup>3</sup> con modifiche.....	10
<b>Figura 3.4</b> Impianto High-dust, con modifiche.....	11
<b>Figura 3.5</b> Impianto Low-dust, con modifiche.....	11
<b>Figura 3.6</b> Impianto Tail-end, con modifiche.....	11
<b>Figura 3.7</b> Schema processo SCONO <sub>x</sub> , con modifiche.....	12
<b>Figura 3.8</b> Processo riduzioni emissioni, con modifiche.....	13
<b>Figura 3.9</b> Sistema gas esausti motore Diesel, con modifiche.....	14
<b>Figura 4.1</b> Rappresentazione della formazione degli acidi di Lewis da quelli di Brønsted, con modifiche tratta dal lavoro di Cobzaru C <sup>12</sup> .....	17
<b>Figura 4.2</b> Struttura tridimensionale e chimica della zeolite, tratta dal lavoro di Paulina Florek et al. <sup>38</sup> con modifiche.....	18
<b>Figura 4.3</b> Struttura della Clinoptilolite, Mordenite e Chabazite, con modifiche.....	19
<b>Figura 4.4</b> (a) d6r; (b) cha; (c) framework SSZ-13 tratte da <a href="https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=CHA">https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=CHA</a> con modifiche.....	21
<b>Figura 5.1</b> Schema delle fasi fisico-chimiche, con modifiche.....	23
<b>Figura 5.2</b> Beaker posizionato su un agitatore magnetico.....	24
<b>Figura 5.3</b> Campione Na <sup>+</sup> -SSZ-13 dopo calcinazione.....	25
<b>Figura 5.4</b> Programma di temperatura per la procedura di sintesi.....	25
<b>Figura 5.5</b> Disegno del reattore.....	26
<b>Figura 5.6</b> Reattore di quarzo posizionato nel forno verticale con temperatura programmabile.....	26
<b>Figura 5.7</b> Rappresentazione del FeCl <sub>2</sub> reagito con la zeolite, tratta dal lavoro di Battiston A. et al. <sup>39</sup> con modifiche.....	26
<b>Figura 5.8</b> Campione NH <sub>4</sub> -CVR1 sintesi.....	27
<b>Figura 5.9</b> Campione Na-CVR1 sintesi.....	28
<b>Figura 5.10</b> Campione NH <sub>4</sub> -CVR1.....	28
<b>Figura 5.11</b> Campione NH <sub>4</sub> -CVR2.....	28
<b>Figura 5.12</b> Campione H-CVR1.....	28
<b>Figura 5.13</b> Campione Na-CVR1.....	29
<b>Figura 5.14</b> Campione Na-CVR2.....	29
<b>Figura 5.15</b> Beaker su agitatore magnetico con soluzione.....	30
<b>Figura 5.16</b> Campione NH <sub>4</sub> -CVR2 lavato.....	30
<b>Figura 5.17</b> Campione H-CVR1 lavato.....	31
<b>Figura 5.18</b> Campione Na-CVR2 lavato.....	31
<b>Figura 6.1</b> Micromeritics Tristar II 3020.....	34
<b>Figura 6.2</b> Thermoquest CE instruments TPDRO 1100.....	36
<b>Figura 6.3</b> Reattore con all'interno il catalizzatore e la lana di quarzo.....	36

<b>Figura 6.4</b> Grafico del comportamento di NO e NO <sub>2</sub> nella fase di adsorbimento in funzione del tempo .....	39
<b>Figura 6.5</b> Rappresentazione schematica della diffrazione dei raggi X incidenti, tratta dalle slide del corso di catalisi per l'ambiente e l'energia., con modifiche .....	40
<b>Figura 6.6</b> Schema diffrattometro, tratta dalle slide del corso di catalisi per l'ambiente e l'energia., con modifiche.....	41
<b>Figura 6.7</b> Ramping di temperatura della SCR standard.....	43
<b>Figura 6.8</b> Schema del reattore e come è inserito nel forno verticale con termocoppia ..	44
<b>Figura 6.9</b> Beuta con acqua per generare vapore e analizzatori di gas continuo .....	44
<b>Figura 6.10</b> Schema impianto su Aspen .....	45
<b>Figura 7.1</b> Risultati H <sub>2</sub> -TPR di tutti i campioni.....	49
<b>Figura 7.2</b> Rappresentazione schematica dell'NH <sub>3</sub> legato allo ione NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> che a sua volta è legato all'atomo Al, con modifiche .....	51
<b>Figura 7.3</b> Rappresentazione schematica dello ione NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> legato all'atomo di alluminio con l'aumento della temperatura rimane, con modifiche .....	51
<b>Figura 7.4</b> NH <sub>3</sub> -TPD dei campioni originali.....	52
<b>Figura 7.5</b> NH <sub>3</sub> -TPD dei campioni lavati.....	53
<b>Figura 7.6</b> Confronto NH <sub>3</sub> -TPD .....	53
<b>Figura 7.7</b> Rappresentazione dell'adsorbimento di NO <sub>2</sub> , figura con modifiche .....	54
<b>Figura 7.8</b> Grafico di sinistra fa riferimento alla NO <sub>2</sub> -TPD del campione NH <sub>4</sub> -CVR e quello a destra al campione NH <sub>4</sub> -CVR lavato .....	55
<b>Figura 7.9</b> Grafico di sinistra fa riferimento alla NO <sub>2</sub> -TPD del campione H-CVR e quello a destra al campione H-CVR lavato .....	55
<b>Figura 7.10</b> Grafico di sinistra fa riferimento alla NO <sub>2</sub> -TPD del campione Na-CVR e quello a destra al campione Na-CVR lavato.....	55
<b>Figura 7.11</b> Confronto NO <sub>2</sub> -TPD .....	56
<b>Figura 7.12</b> XRD della zeolite SSZ-13 rappresentata nella scheda tecnica, con modifiche .....	57
<b>Figura 7.13</b> Risultati XRD di tutti i campioni .....	58
<b>Figura 7.14</b> Conversione NO <sub>x</sub> dei campioni originali.....	60
<b>Figura 7.15</b> Conversione NO <sub>x</sub> campioni lavati .....	61
<b>Figura 7.16</b> Confronto conversione NO <sub>x</sub> campioni originali, lavati e campione Fe-BEA	61
<b>Figura 7.17</b> Produzione N <sub>2</sub> O e Selettività N <sub>2</sub> dei campioni originali .....	62
<b>Figura 7.18</b> Produzione N <sub>2</sub> O e Selettività N <sub>2</sub> dei campioni lavati .....	63
<b>Figura 7.19</b> Confronto produzione N <sub>2</sub> O .....	63
<b>Figura 7.20</b> Confronto selettività .....	64



## ELENCO DELLE EQUAZIONI

$NO_2 + hv \rightarrow NO + O \cdot$	<i>Equazione</i>
2.1.....	3
$O_2 + O \cdot \rightarrow O_3$	<i>Equazione</i>
2.2.....	3
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	<i>Equazione</i>
2.3.....	3
$O \cdot + N_2 \rightarrow NO + N \cdot$	<i>Equazione</i>
2.4.....	4
$N \cdot + O_2 \rightarrow NO + O \cdot$	<i>Equazione</i>
2.5.....	4
$HC \cdot + N_2 \rightarrow HCN + N \cdot$	<i>Equazione</i>
2.6.....	6
$4 NH_3 + 4 NO + O_2 \rightarrow 4 N_2 + 6 H_2O$	<i>Equazione</i>
3.1.....	7
$NH_2CONH_2 + 2 NO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 2 N_2 + CO_2 + 2 H_2O$	<i>Equazione</i>
3.2.....	7
$4 NH_3 + 4 NO + O_2 \rightarrow 4 N_2 + 6 H_2O$	<i>Equazione</i>
3.3.....	8
$6 NO + 4 NH_3 \rightarrow 5 N_2 + 6 H_2O$	<i>Equazione</i>
3.4.....	8
$6 NO_2 + 8 NH_3 \rightarrow 7 N_2 + 12 H_2O$	<i>Equazione</i>
3.5.....	8
$NO + NO_2 + 2 NH_3 \rightarrow 2 N_2 + 3 H_2O$	<i>Equazione</i>
3.6.....	8
$4 NH_3 + 5 O_2 \rightarrow 4 NO + 6 H_2O$	<i>Equazione</i>
3.7.....	9
$4 NH_3 + 3 O_2 \rightarrow 2 N_2 + 6 H_2O$	<i>Equazione</i>
3.8.....	9
$2 NH_3 + 2 O_2 \rightarrow N_2O + 3 H_2O$	<i>Equazione</i>
3.9.....	9
$2 SO_2 + O_2 \rightarrow 2 SO_3$	<i>Equazione</i>
3.10.....	10
$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$	<i>Equazione</i>
3.11.....	10
$SO_3 + NH_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)HSO_4$	<i>Equazione</i>
3.12.....	10
$SO_3 + 2 NH_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4$	<i>Equazione</i>
3.13.....	10
$HC + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	<i>Equazione</i>
3.14.....	12
$CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$	<i>Equazione</i>
3.15.....	12
$NO + 1/2 O_2 \rightarrow NO_2$	<i>Equazione</i>
3.16.....	12
$KNO_2 + KNO_3 + 4 H_2 + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + 4 H_2O + N_2$	<i>Equazione 3.17</i>
Equazione 3.17.....	12

$CH_4 + 12O_2 \rightarrow CO + 2 H_2$	<i>Equazione</i>
3.18.....	12
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3 H_2$	<i>Equazione</i>
3.19.....	12
$CO + 2 H_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 3 H_2$	<i>Equazione</i>
3.20.....	12
$Memz \cdot [AlmSinO_2m + n] \cdot qH_2O$	<i>Equazione</i>
4.1.....	17
$NH_4 + -SSZ - 13$	<i>Equazione</i>
5.1.....	24
$NH_4 + -SSZ - 13 \rightarrow +600^\circ C H + -SSZ - 13 + NH_3(gas)$	
<i>Equazione 5.2</i> .....	24
$2 H + -SSZ - 13 + Na_2CO_3 + AQ \rightarrow 2 Na + -SSZ - 13 + H_2CO_3 + AQ$	
<i>Equazione 5.3</i> .....	24
$NH_4 + -SSZ - 13 + FeCl_3 \rightarrow [FeCl_2] + -SSZ - 13 + NH_4Cl$	
<i>Equazione 5.4</i> .....	26
$H + -SSZ - 13 + FeCl_3 \rightarrow [FeCl_2] + -SSZ - 13 + HCl$	<i>Equazione</i>
5.5.....	26
$Na + -SSZ - 13 + FeCl_3 \rightarrow FeCl_2 + -SSZ - 13 + NaCl$	<i>Equazione</i>
5.6.....	26
$FeCl_3 \rightarrow FeO + Cl_2$	<i>Equazione</i>
5.7.....	27
$Va = VmC(pp0)^1 - (pp0)[1 + (C - 1)(pp0)]$	
<i>Equazione 6.1</i> .....	34
$S = nmAmNAV$	<i>Equazione</i>
6.2.....	34
$lnpp0 = 2V\gamma rRT$	<i>Equazione</i>
6.3.....	35
$Z - Fe(OH)_2 + 3 NO_2 \rightarrow Z - Fe(NO_3)_2 + NO + H_2O$	<i>Equazione</i>
6.4.....	39
$n\lambda = 2dsin\theta$	<i>Equazione</i>
6.5.....	40
$D = K\lambda b \cos\theta$	<i>Equazione</i>
6.6.....	41
$GHSV = Portata\ volumetrica * Densità\ del\ letto\ Massa\ catalizzatore$	
<i>Equazione 6.7</i> .....	42
$A = (Di^2)2 * \pi$	<i>Equazione</i>
6.8.....	42
<i>segnale finale = segnale del campione in esame * massa del campione basemassa del campione in esame</i>	<i>Equazione 7.1</i> .....
	48
$O - Fe_3 + -O$	<i>Equazione</i>
7.2.....	48
$Al - O - FeOH_2 + -O - Al$	<i>Equazione</i>
7.3.....	48
$FeOH_2 + -O - Al - O - Si$	<i>Equazione</i>
7.4.....	48
$H_2 + Fe_2O_3 \rightarrow 2 FeO + H_2O$	<i>Equazione</i>
7.5.....	48
$FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O$	<i>Equazione</i>
7.6.....	48

$Fe - NO_3 \rightarrow O_2 + NO$	<i>Equazione</i>
7.7.....	54
$X = NO_{in} + NO_{2in} - NO_{out} + NO_{2out} / NO_{in} + NO_{2in} * 100$	
<i>Equazione 7.8</i> .....	59
$SN_2 = 1 - 2 * [N_2O]_{out} / NO_{xin} - NO_{xout} + NH_{3in} - NH_{3out} * 100$	
<i>Equazione 7.9</i> .....	59
$2 NH_3 + 4 NO \rightarrow 2 N_2 + N_2O + 3 H_2O$	<i>Equazione</i>
7.10.....	59
$4 NO \rightarrow 2 N_2O + O_2$	<i>Equazione</i>
7.11.....	59

## ELENCO DELLE TABELLE

<i>Tabella 3.1</i> Classificazione categorie Euro con rispettive quantità di emissioni per ogni inquinante.....	16
<i>Tabella 4.1</i> Aree e volumi della zeolite SSZ-13 .....	22
<i>Tabella 5.1</i> Quantità delle diverse zeoliti, di FeCl <sub>3</sub> e il nome del campione ottenuto .....	27
<i>Tabella 7.1</i> Valori di 2θ e le corrispettive terne di indici di Miller.....	57

# 1. INTRODUZIONE

Negli ultimi anni c'è una maggiore attenzione verso l'ambiente in quanto la temperatura del pianeta è in continuo aumento. Le prove del cambiamento climatico si possono osservare nell'atmosfera, negli oceani, nella criosfera e nella biosfera grazie a diversi strumenti sempre più avanzati. Nell'oceano si stanno osservando diversi cambiamenti come l'espansione delle acque oceaniche, la quale contribuisce all'aumento del livello globale del mare. A causa dell'assorbimento della  $\text{CO}_2$  dall'atmosfera e dall'evidente perdita di ossigeno aumenta l'acidificazione negli oceani. Inoltre, si osservano cambiamenti significativi nella criosfera in quanto l'area e lo spessore del ghiacciaio marino artico e dei ghiacciai terrestri sono diminuiti. In aggiunta, molti aspetti della biosfera stanno cambiando, si è visto uno spostamento di diverse specie verso il polo e verso altezze maggiori. Questi cambiamenti causano conseguenze anche sulla salute umana, soprattutto nell'apparato respiratorio, ad esempio diminuisce la funzionalità polmonare, aumentano le malattie respiratorie nei bambini e gli attacchi acuti di bronchite.

Le principali cause del riscaldamento globale sono dovute dall'emissioni di particolari inquinanti, i quali si possono classificare in primari e secondari. Gli inquinanti primari vengono immessi nell'ambiente direttamente dal sistema che li ha generati, sia a causa di processi umani sia naturali. Quelli secondari sono le sostanze che si formano dopo modificazione di varia natura chimico-fisiche tra gli inquinanti primari stessi o con i componenti dell'atmosfera. Essi possono essere attivati dalle radiazioni solari e dall'ossigeno atmosferico. Tra gli inquinati che si trovano maggiormente nell'ambiente si hanno ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ), ossidi di zolfo ( $\text{SO}_x$ ), monossido di carbonio (CO), anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ), idrocarburi incombusti, particolato atmosferico (PM) e ozono ( $\text{O}_3$ ).

Una particolare attenzione è rivolta verso l'emissione degli  $\text{NO}_x$  sia dai gas di scarico degli autoveicoli sia dagli impianti stazionari. Gli  $\text{NO}_x$  sono molto tossici e causano vari problemi di salute a livello della cornea degli occhi e dell'apparato respiratorio intensificando gli effetti e sintomi di malattie quali asma, bronchiti ed enfisemi polmonari. L'obiettivo del lavoro di tesi è quello di studiare catalizzatori utilizzando nuove metodologie per lo scambio ionico di ferro in zeoliti, i quali sono stati sintetizzati, testati e caratterizzati nei laboratori del Politecnico di Torino al fine di abbattere gli  $\text{NO}_x$  tramite la SCR (Selective Catalytic Reduction).

La SCR garantisce la riduzione degli  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$  con l'aiuto dell'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ), la quale è un agente riducente. In confronto alle altre tecniche, come la SNCR (Selective Non Catalytic Reduction) e lo  $\text{SCONO}_x$  (riduzione catalitica degli  $\text{NO}_x$  accoppiata all'ossidazione catalitica del CO), la SCR viene effettuata a basse temperature, si hanno elevate conversioni e si ha un basso costo del catalizzatore. Proprio per questi vantaggi questa tecnica viene utilizzata sia negli impianti stazionari sia nel settore automotive.

La tesi è stata divisa in due parti:

La prima riguarda tutta la parte teorica degli  $\text{NO}_x$ , degli impianti presenti sul mercato, delle norme in vigore e dei catalizzatori utilizzati.

Nella seconda parte verrà descritta la sezione riguardante gli aspetti sperimentali del lavoro svolto. Si illustreranno i metodi di sintesi utilizzati per ottenere i vari catalizzatori, i test catalitici sui campioni e le diverse tecniche di caratterizzazione. Infine, verranno mostrati i risultati ottenuti e si farà un confronto con le altre metodologie per lo scambio ionico di ferro e zeolite.

Come zeolite è stata presa in considerazione la zeolite SSZ-13 perché ha avuto un gran successo come catalizzatore nella riduzione selettiva degli NO<sub>x</sub>, nell'abbattimento dei gas di scarico dei motori diesel e nella conversione del metano in olefine. Invece l'uso di ferro, come catione metallico all'interno della zeolite, ha riscontrato un'alta efficienza di conversione degli NO<sub>x</sub> in azoto a basse ed alte temperature, portando miglioramenti nell'ambito degli autoveicoli.

Nella conclusione si esporranno i vantaggi della nuova procedura di sintesi utilizzata e le future analisi che si potranno effettuare per avere un confronto più approfondito con le altre tecniche di sintesi in modo da garantire delle prestazioni e dei risultati ottimali.



*Figura 1.1 “La conservazione è uno stato di armonia tra gli uomini e la terra”, Aldo Leopold*

## 2. OSSIDI DI AZOTO (NO<sub>x</sub>)

L'azoto è un elemento monovalente, bivalente, trivalente e pentavalente, caratterizzato da una grande capacità di accoppiamento. Grazie a questa proprietà gli consente di formare un elevato numero di strutture, inoltre si ricombina in nuove strutture se quella in cui faceva parte viene separata. L'azoto molecolare è molto stabile, ha un'energia di legame di 950 kJ/mol. Quando l'azoto si lega all'ossigeno può formare diversi composti pericolosi:

- **NO (monossido di azoto o ossido d'azoto)**
- **NO<sub>2</sub> (diossido di azoto)**
- **N<sub>2</sub>O (protossido d'azoto o ossido di diazoto)**
- **N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (triossido di diazoto o anidride nitrosa)**
- **N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (tetrossido di diazoto)**
- **N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (pentossido di diazoto o anidride nitrica)**

La loro pericolosità deriva dalla loro tossicità pericolosa per la salute umana, inoltre possono reagire nella troposfera formando acido nitrico responsabile del problema delle piogge acide e formazione dei policiclici azotati. Sono responsabili della distruzione dell'ozono nella stratosfera e livello di 1-2 m l'NO<sub>2</sub>, in presenza di radiazione ultravioletta ( $h\nu$ ), produce O<sub>3</sub> provocando lo smog fotochimico, il quale è molto tossico. Il meccanismo della distruzione/creazione dell'ozono con il biossido d'azoto è spiegato con le reazioni 2.1, 2.2 e 2.3:



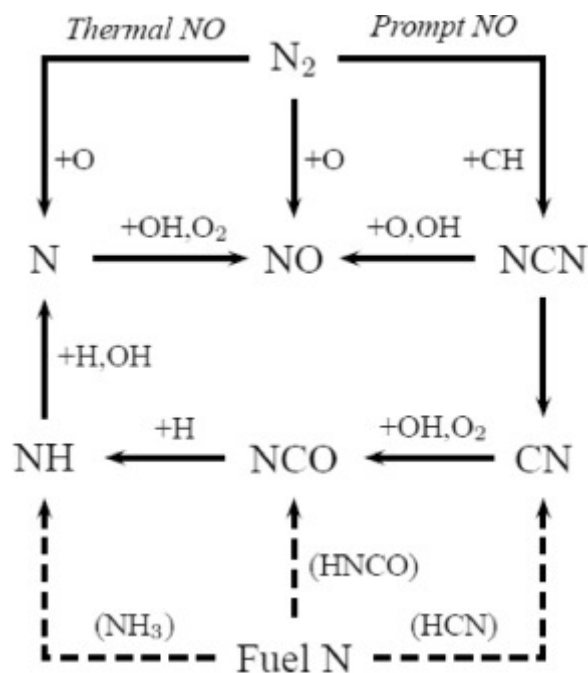
Pertanto, considerando attentamente la cinetica si osserva che non si ha né formazione né distruzione di NO e di NO<sub>2</sub>, al contrario si ha la formazione di ossigeno utilizzando una molecola di ozono. Tale reazione è detta reazione catalitica per la disgregazione di una molecola di O<sub>3</sub>.

Negli ultimi anni si sono studiati molteplici modi per abbattere gli NO<sub>x</sub> attraverso lo studio dei meccanismi della loro formazione, in modo da utilizzare il miglior processo per l'abbattimento.

I tre meccanismi sono:

- **Thermal NO<sub>x</sub>**: si formano ad altissime temperature e in presenza di eccessi d'aria;
- **Fuel NO<sub>x</sub>**: si formano dall'azoto proveniente dalla struttura chimica del combustibile trovandosi nei gas di scarico;
- **Prompt NO<sub>x</sub>**: hanno una cinetica molto rapida dipendono dalla stechiometria della reazione.

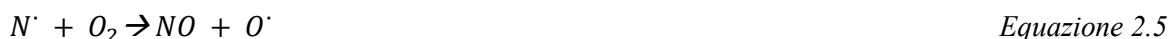
Nella figura 2.1 è rappresentato il diagramma semplificato del percorso di reazione che illustra le fasi principale della formazione dei thermal NO, fuel NO e prompt NO<sup>1</sup>.



*Figura 2.1 Meccanismi di formazione dei NO<sub>x</sub>, tratta da lavoro di Glarborg P. et al. con modifiche*

## 2.1 THERMAL NO<sub>x</sub>

Gli NO<sub>x</sub> termici si formano direttamente per combinazione tra O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> secondo il meccanismo a catena radicalica di Zeldovich<sup>1</sup> ad una temperatura superiore i 1230 °C. Il meccanismo di reazione è composto dall'equazioni 2.4 e 2.5:



I due fattori che influenzano la formazione degli NO<sub>x</sub> termici sono temperatura e aria. Quest'ultima deve presentarsi in grandi quantità per tenere alta la temperatura che dovrà essere massima per attivare la prima reazione. Dalla temperatura dipende la presenza di radicali liberi O' e N'. Aumentando la concentrazione del comburente (O<sub>2</sub>) del sistema aumenta di conseguenza quella di N<sub>2</sub>.

In presenza di condizioni stechiometriche, tutto l'ossigeno va ad ossidare il combustibile rilasciando il massimo del calore con il raggiungimento della massima temperatura adiabatica di fiamma.

Le tecniche per diminuire la formazione degli NO<sub>x</sub> termici consistono in:

- **Stream:** questo processo consiste nella nebulizzazione di acqua all'interno della camera di combustione, di modo che parte del calore sprigionato dalla reazione di combustione venga utilizzato per vaporizzare le particelle d'acqua (calore latente di evaporazione) e la parte restante va ad abbassare la temperatura adiabatica di fiamma;



- **Ricircolo dei gas di scarico (Exhaust Gas Recirculation-EGR):** in questa procedura si compie un ricircolo dei gas esausti portando un abbassamento della temperatura adiabatica di fiamma;
- **Stratificazione della carica:** questo processo viene utilizzato per abbassare gli ossidi di azoto, gli scambi termici con le pareti e per aumentare l'efficienza;
- **Diluizione con aria:** questa procedura prevede l'esecuzione di una combustione in condizioni lean, con eccessi d'aria che arrivano a valori di 30÷50 %. Con quantità così elevate d'aria le temperature diminuiscono drasticamente, comportando un abbattimento degli NO<sub>x</sub> prodotti ma aumenta l'emissione del soot (tecnica adottata sia nei motori a benzina super lean sia nelle turbine a gas);
- **Combustione a stadi:** si utilizza una combustione ricca, dove all'interno della camera di combustione passano dei tubi che generano vapore sottraendo calore alla reazione e abbassamento della temperatura. Questa fase è chiamata fase di estrazione del calore. Successivamente si realizza una post-combustione aggiungendo la restante parte del combustibile, avviene così una seconda combustione con la quale la temperatura si riporta a valori di circa 1430 °C.

## 2.2 FUEL NO<sub>x</sub>

I fuel NO<sub>x</sub> sono gli ossidi d'azoto presenti nel combustibile. L'azoto all'interno di un materiale organico è trivalente e spesso lo si trova nei composti aromatici al posto di un carbonio nell'anello benzenico che forma da un lato un doppio legame e dall'altro un singolo legame con il carbonio, tale legame viene detto piridilico. Questi legami sono presenti sia nell'olio combustibile sia nel carbone mentre sono assenti nel gas naturale. L'ossidazione dell'azoto presente nel combustibile è favorita dalla elevata temperatura e dalla disponibilità dell'ossigeno.

Con l'avanzare del processo di combustione il carbonio si riduce mentre l'azoto si ossida dando luogo alla formazione di NO<sub>2</sub>.

I metodi di riduzione dei fuel NO<sub>x</sub> sono:

- **Post-combustione:** si immette del combustibile nella zona della camera di combustione, la quale si trova subito dopo la fase di ossidazione. In questo modo sarà presente una zona molto ricca di combustibile e tutti gli NO<sub>x</sub> formati verranno ridotti. Inoltre, si avranno degli ossidi di carbonio, perciò si aggiunge dell'altro ossigeno e si completa la combustione riducendo la formazione di quest'ultimi.
- **Immissione di ammoniaca (selective non catalytic reaction):** questa tecnica consiste nell'immettere ammoniaca all'interno della camera di combustione durante il processo. Essa dà origine a reazioni di riduzione che rompono i legami, sia del carbonio sia del NO, provocando così la riduzione degli NO<sub>x</sub>. Questo effetto viene esaltato se l'ammoniaca viene iniettata alla temperatura di 1000-1200 °C.

### 2.3 PROMPT NO<sub>x</sub>

I prompt NO<sub>x</sub><sup>2</sup>, chiamati più comunemente NO<sub>x</sub> veloci, si formano per reazione tra radicali di natura organica, come CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> e azoto attraverso una ossidazione dando origine ad un intermedio HCN (acido cianidrico), il quale viene ossidato a NO<sub>x</sub> in presenza di aria come mostrato nell'equazione 2.6:



La reazione del CH con l'N<sub>2</sub> rappresenta la fase di innesco più importante.

Il meccanismo dei prompt NO<sub>x</sub> è una delle principali fonti di ossidi di azoto nella combustione dei combustibili gassosi, in particolare del gas naturale. La combustione del gas avviene in forni stazionari a pressione atmosferica o in motori e turbine a gas ad alta pressione. Di consuetudine, per lo studio di questi tipi di NO<sub>x</sub> vengono utilizzati condotti in fiamme laminari, premiscelate, tipicamente a bassa pressione.

Al momento il sistema per il loro abbattimento è quello di utilizzare condizioni di lavoro in fase lean.

### 3. IMPIANTI STAZIONARI E NON STAZIONARI

#### 3.1 IMPIANTI STAZIONARI

Per l'abbattimento degli  $\text{NO}_x$  sono state introdotte le tecnologie primarie nel capitolo precedente. A valle di queste procedure, nonché della combustione, vengono adoperate le tecnologie secondarie:

- SCR (Selective Catalytic Reduction)
- SNCR (Selective Non Catalytic Reduction)
- SCONO<sub>x</sub> (Catalytic Adsorbition System)

##### 3.1.1 SNCR

La selective non catalytic reduction<sup>3</sup> è una procedura per convertire gli  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$ , attraverso l'iniezione di un agente riducente come l'ammoniaca o urea o altri composti con un'alta percentuale di azoto all'interno in presenza di ossigeno. Dal momento che le temperature sono comprese tra 870 e 1200 °C, il sistema non necessita l'utilizzo del catalizzatore. Si possono aggiungere degli additivi chimici per andare ad abbassare la temperatura fino a 540 °C.

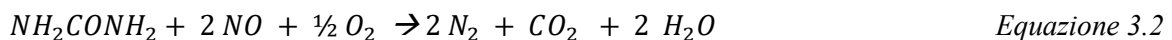
La caratteristica principale di questa tecnologia è quella di non avere un reattore vero e proprio in cui avviene la riduzione, ma si opera per iniezione diretta nella zona di post-combustione. Grazie a ciò si raggiungono temperature molto elevate alle quali si riesce a far avvenire selettivamente la reazione.

L'ordine di conversione può arrivare a valori del 40-70 % che dipendono dall'efficacia dell'iniezione, dalla soluzione di problemi di corrosione e formazione di pennacchi allo scarico. Sfortunatamente l'efficienza è molto bassa ed è insufficiente per sottostare ai limiti di emissione.

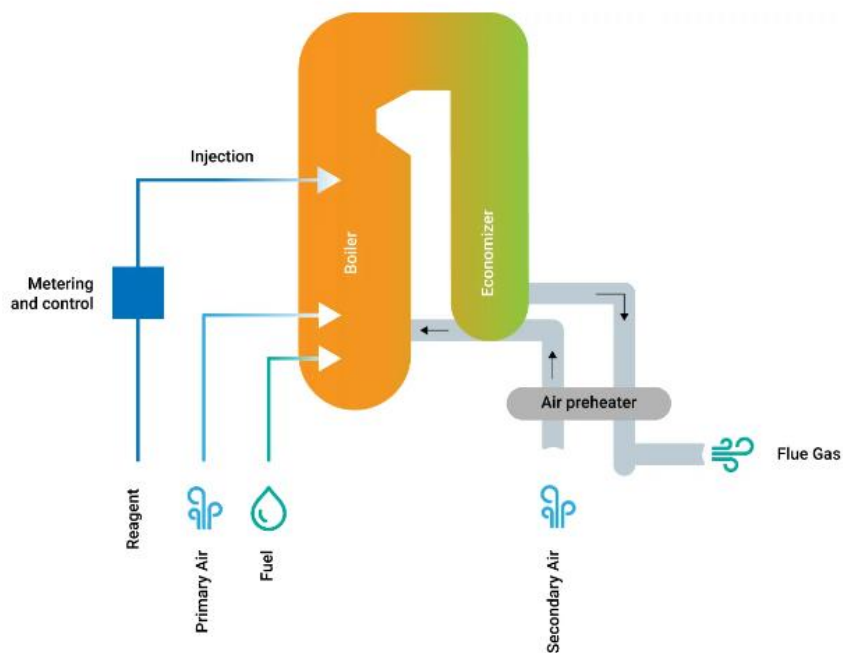
Di seguito si riporta la reazione di riduzione con ammoniaca<sup>4</sup>:



e la reazione di riduzione con l'urea:



La reazione di NO e ammoniaca avviene solo dopo una temperatura di 180 °C, dove l' $\text{NH}_3$  deriva dall'urea e va a reagire con gli  $\text{NO}_x$ . Invece ad alte temperature l'ammoniaca si decompone in NO.



**Figura 3.1** Schema di un impianto SNCR, tratta dal sito <https://www.azotal.it/sistema-sncr-per-la-riduzione-dei-gas-nocivi/> con modifiche

### 3.1.2 SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION

La selective catalytic reduction prevede la presenza di un catalizzatore consentendo il superamento dei limiti della conversione utilizzando la catalisi, in particolare sull'attività del catalizzatore. La riduzione degli NO<sub>x</sub> avviene per mezzo di un agente riducente, uguale per la SNCR, ma a temperature molto inferiori circa 300 – 400 °C.

L'ammoniaca viene iniettata all'ingresso del reattore catalitico costituito da moduli strutturati a nido d'ape (honeycomb) posti in ripiani. L'ordine di conversione arriva al 90 %, ma può arrivare anche al 100 %.

In questa tecnologia entrano in competizione diverse reazioni:

- reazione standard



- reazione slow



- reazione con biossido d'azoto



- reazione fast



La reazione slow non prevede la presenza di ossigeno, mentre avviene la riduzione del biossido di azoto. La reazione fast è quella ideale in quanto prevede la riduzione equimolare del monossido e biossido di azoto con l'ammoniaca per dare azoto e acqua. Il rapporto delle quantità relative prodotte del monossido e biossido di azoto è di 10 su 1, questa reazione è poco sfruttata negli impianti stazionari mentre trova applicazione nel campo automotive.

Un punto a sfavore di questa tecnologia è che se non è presente un buon catalizzatore e si lavora in assenza di NO<sub>x</sub> o con una concentrazione molto bassa, l'ammoniaca può reagire con l'ossigeno in eccesso dando luogo alle reazioni indesiderate:

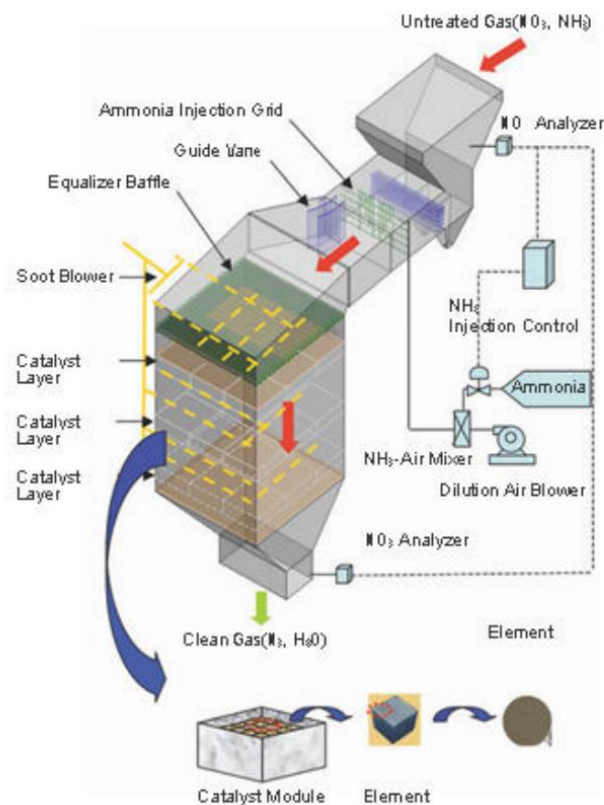
- ossidazione completa a NO



- ossidazione parziale a N<sub>2</sub>



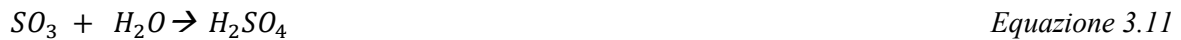
- formazione di N<sub>2</sub>O



**Figura 3.2** Schema di un impianto SCR, tratta da <http://kc-cottrell.com.vn/node/828> con modifiche

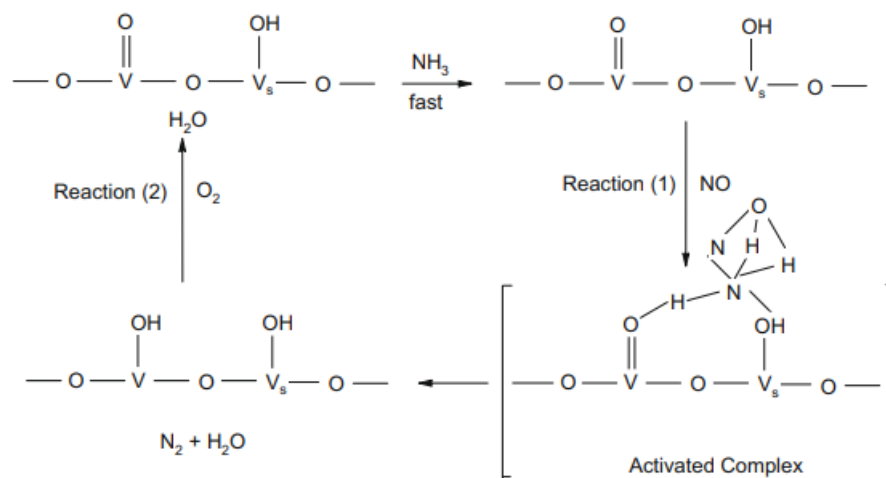
Può succedere che nel combustibile sono presenti elevate quantità di zolfo che possono dare la formazione di anidride solforica e acido solforico. Il principio attivo del catalizzatore usato per la riduzione degli NO<sub>x</sub> è lo stesso che catalizza l'ossidazione dell'anidride solforosa nella sintesi dell'acido solforico. Uno dei problemi che causa la presenza dello

zolfo è la formazione dei sali di ammonio reagendo con l' $\text{NH}_3$ , secondo il meccanismo di reazione:



Il catalizzatore usato maggiormente a livello industriale negli impianti SCR è la Vanadia/Titania ( $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ) in quanto ha un buon recupero del calore. All'interno della struttura del catalizzatore sono presenti l'ossido di tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) e l'ossido di molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) che preservano la stabilità termica della  $\text{TiO}_2$  e ne aumentano l'acidità superficiale per facilitare la reazione di chemisorbimento tra l' $\text{NH}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Si aggiungono anche allumino-silicati e fibre di vetro per migliorare le proprietà meccaniche.

La SCR è un processo redox che si verifica con un meccanismo di tipo Eley-Rideal. L' $\text{NH}_3$  si chemisorbe su  $\text{V}_2\text{O}_5$  o su  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  e si forma il complesso attivato; la specie NO impatta sul complesso attivato e si lega ai due protoni dell'ammoniaca formando un ulteriore complesso attivato. L'azoto e l'acqua si liberano lasciando il catalizzatore in forma ridotta e attraverso l' $\text{O}_2$  presente nel flusso gassoso si va a rigenerare il sito attivo. Il meccanismo è rappresentato nella figura 3.3.



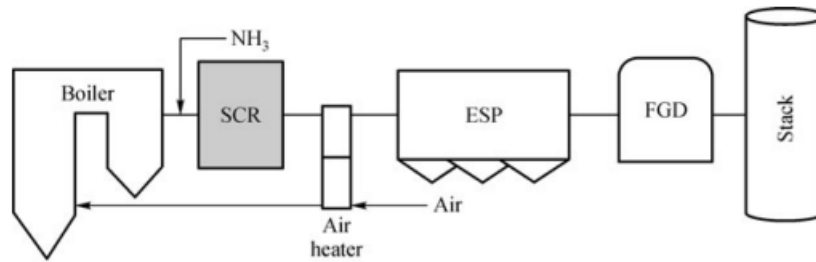
**Figura 3.3** Rappresentazione del meccanismo Eley-Rideal tratta dal lavoro di Sounak Roy et al.<sup>3</sup> con modifiche

Per la SCR vengono utilizzati dei reattori strutturati a nido d'ape dove viene depositato il catalizzatore. Questa struttura porta dei vantaggi tecnici come perdite di carico basse, maggior area superficiale esterna e consentono una maggiore resistenza all'attrito e all'intasamento da polveri.

La collocazione dell'unità SCR può essere di tre tipologie:

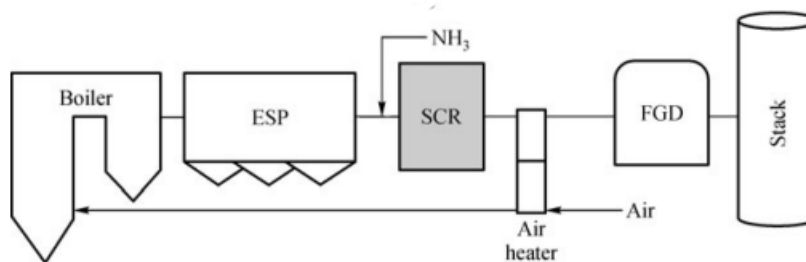
- **High dust:** a valle della caldaia, dove si ha l'immediata iniezione dell' $\text{NH}_3$  e le temperature sono di circa  $300\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ . Dopodiché sia ha la rimozione delle polveri e infine un desolfatore, che ha il compito di eliminare lo zolfo. Uno dei problemi di

questa tipologia è che i fumi potrebbero contenere ceneri volanti e veleni per il catalizzatore, i quali potrebbero provocare la sua disattivazione o il suo avvelenamento.



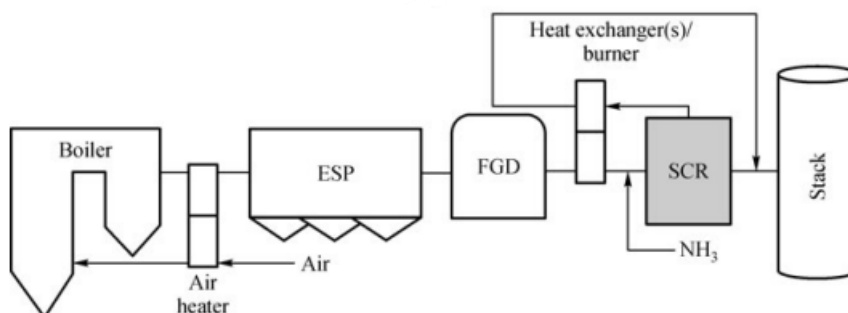
*Figura 3.4 Impianto High-dust, con modifiche*

- **Low dust:** a valle di un precipitatore elettrostatico che rimuove le particelle solide. In questo modo il catalizzatore è più protetto da abrasione, ma bisogna fare particolare attenzione alla scelta del materiale del precipitatore in quanto deve resistere alle alte temperature.



*Figura 3.5 Impianto Low-dust, con modifiche*

- **Tail end:** a valle di tutto il sistema, il problema di questa tipologia è che la temperatura dei fumi che arrivano al catalizzatore sono molto basse e quindi serve un loro riscaldamento per mezzo di una caldaia per attivare il catalizzatore. La Tail end viene spesso utilizzata per i termovalorizzatori.

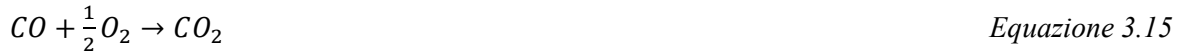


*Figura 3.6 Impianto Tail-end, con modifiche*

Le figure 3.4,3.5 e 3.6 sono tratte dal lavoro Jeremy J. SCHREIFELS et al.<sup>5</sup>

### 3.1.3 SCONO<sub>x</sub>

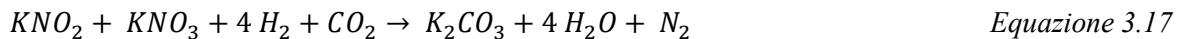
Il processo SCONO<sub>x</sub><sup>6</sup> è un sistema catalitico al platino (Pt) e carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) su  $\gamma$ -allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Il sistema si occupa di abbattere non solo gli NO<sub>x</sub> ma anche il monossido di carbonio (CO) e gli idrocarburi incombusti (HC) mediante il processo di ossidazione. Questo impianto opera in un campo di temperature comprese tra 200 e 350 °C.



Il processo opera in modo ciclico in presenza del catalizzatore alternando una fase di ossidazione/adsorbimento con una di rigenerazione.

Nel corso della fase di ossidazione/adsorbimento, il catalizzatore ossida gli HC a CO<sub>2</sub> ed acqua (equazione 3.14), CO a CO<sub>2</sub> (equazione 3.15) e NO a NO<sub>2</sub> (equazione 3.16). Quest'ultimo viene adsorbito dal catalizzatore sul quale si accumula formando nitriti e nitrati di potassio (KNO<sub>2</sub>/KNO<sub>3</sub>).

Nella fase di rigenerazione il catalizzatore viene trattato in assenza di ossigeno con una corrente diluita di idrogeno (generata in situ):



Il layout del sistema SCONO<sub>x</sub> è costituito da banchi monolitici ricoperti da layer di Pt/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, che in modo alternato vengono isolati dal gas attraverso delle paratie mobili. Quest'ultime chiudendosi permettono ad alcuni moduli di funzionare nella fase di adsorbimento/ossidazione e ad altri nella fase di rigenerazione.

Per mandare l'idrogeno all'impianto si sfruttano le reazioni di ossidazione parziale del metano (reazione 3.18), lo steam reforming (reazione 3.19) e il water gas shift (reazione 3.20).

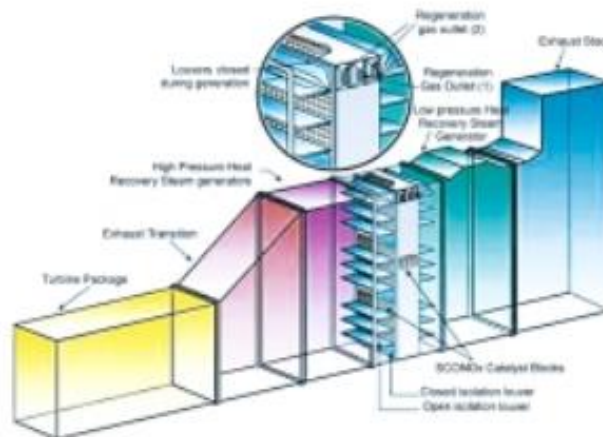


Figura 3.7 Schema processo SCONO<sub>x</sub>, con modifiche

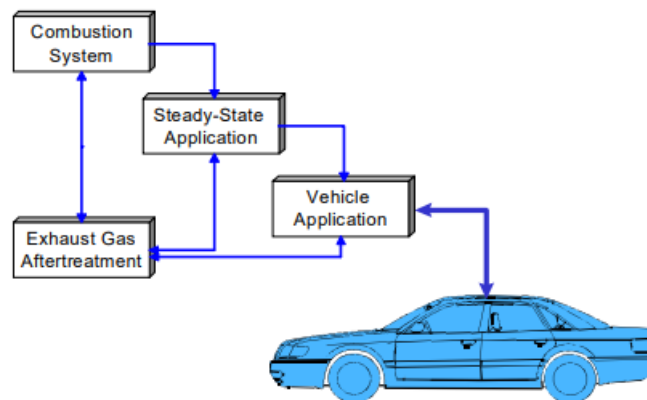


## 3.2 IMPIANTI NON STAZIONARI

Alla fine degli anni '60 si è iniziato a parlare dell'inquinamento causato dalle automobili in quanto si è visto che un motore a combustione interna emetteva molti più inquinanti rispetto a quelli prodotti da altre fonti. Nel 1970 negli Stati Uniti, soprattutto in California, viene emanata la Federal Clean Air Act<sup>7</sup> che si occupa della qualità dell'aria proveniente da qualsiasi fonte.

La formazione degli inquinanti dipende molto dal tipo di combustione e di conseguenza dal tipo di motore utilizzato, si suddividono in:

- ❖ Motori a Benzina: sono ad accensione comandata, dove la combustione è innescata dall'accensione della candela, ed emettono CO, HC e NO<sub>x</sub> termici.
- ❖ Motori a Diesel: sono ad accensione per compressione, dove la miscela di combustibile è iniettata e nebulizzata in spray, ed emettono NO<sub>x</sub>, SO, HC e particolato.



*Figura 3.8* Processo riduzioni emissioni, con modifiche

L'uso di sistemi SCR per il controllo degli NO<sub>x</sub> da applicazioni automobilistiche è iniziato con i motori marini grazie alle grandi dimensioni e ai modelli operativi stazionari delle unità marine hanno reso l'adattamento della tecnologia SCR stazionaria relativamente veloce. Le prime due unità sono state installate nel 1989 e nel 1990 su due navi a motore a Diesel.

Dalla metà di quell'anno è stata introdotta la tecnologia SCR all'interno degli autoveicoli e camion. Un esempio è il sistema Compact SCR-Trap, un dispositivo che comprende un filtro antiparticolato a monte del catalizzatore SCR. Un'altra tecnologia è il SINO<sub>x</sub>, il quale è stato accoppiato con un filtro antiparticolato. In definitiva, la SCR ha dimostrato di essere una tecnologia per le emissioni molto più robusta di quella utilizzata antecedente.

Dalla metà degli anni 2000 la tecnologia urea-SCR<sup>8</sup> è stata gradualmente commercializzata per i motori diesel. I passi principali in questo processo sono stati:

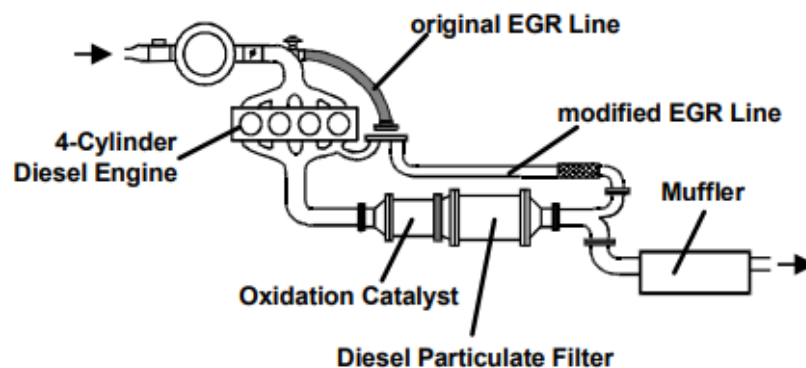
- Urea-SCR è stata selezionata da un certo numero di produttori come la tecnologia di scelta per soddisfare i limiti di NO<sub>x</sub> Euro V (2008)
- Negli Stati Uniti, i sistemi SCR sono stati introdotti dalla maggior parte dei produttori di motori nel 2010, per soddisfare il limite di NO<sub>x</sub> EPA degli Stati Uniti
- Nei veicoli leggeri, SCR è stato introdotto in alcuni veicoli US EPA Tier 2, mentre altri utilizzavano adsorbitori NO<sub>x</sub>. Intorno al 2012-2015, la maggior parte dei modelli di veicoli Tier 2 con adsorbitori NO<sub>x</sub> ha adottato l'urea-SCR.

- In Europa, SCR è stato introdotto su alcuni modelli Euro 5, con un'applicazione molto più ampia della tecnologia nei veicoli Euro 6.
- Nei motori non stradali, la tecnologia urea-SCR è stata introdotta in molti modelli di motori per soddisfare gli standard statunitensi Tier 4i / EU Stage IIIB e successivamente sulle emissioni.

La strategia di emissioni più interessante prevede una calibrazione del motore per un basso PM (fasatura di iniezione, alte pressioni di iniezione) e l'utilizzo del catalizzatore SCR per ridurre l'aumento dei NO<sub>x</sub>. Grazie alla fasatura avanzata dell'iniezione è stato possibile realizzare un miglioramento del risparmio di carburante, rendendo l'urea-SCR più efficiente rispetto alla EGR (Exhaust Gas Recirculation).

Oltre alla tecnologia SCR sono stati introdotti altri sistemi per il trattamento dei gas di scarico nei motori Diesel<sup>9</sup> a causa della elevata varietà di inquinanti, tra cui:

- DOC (Diesel Oxidation Catalyst)
- DPF (Diesel Particulate Filter)
- CUC (Clean-Up Catalyst)
- LNT (Lean NO<sub>x</sub> Traps)



*Figura 3.9 Sistema gas esausti motore Diesel, con modifiche*

Le figure 3.8 e 3.9 sono tratte dal lavoro di Hartmut Lüders et al.<sup>9</sup>.

L'applicazione della tecnologia SCR può richiedere la risoluzione di una serie di problemi tecnici, normativi e di distribuzione, degli esempi sono elencati di seguito:

- Prestazioni a bassa temperatura: i catalizzatori nell'ambito automotive operano in un range di temperatura molto più ampio rispetto agli impianti stazionari. L'attività del catalizzatore a bassa temperatura continua ad essere un problema, sia in termini di efficienza di conversione degli NO<sub>x</sub> sia di durata del catalizzatore (disattivazione da nitrato di ammonio e/o solfato).
- Conformità normativa: il motore diesel può funzionare senza riducente SCR. Per garantire la conformità alle emissioni, i sistemi SCR devono essere progettati in modo da rendere molto difficile il funzionamento senza urea poiché il rifornimento della soluzione di urea è una spesa diretta per l'operatore del veicolo.

### 3.2.1 CATEGORIE EURO

Il 20 marzo del 1970 fu emanata la direttiva 70/220/CEE<sup>10</sup> nella quale vengono trattate le relative misure da adottare contro l'inquinamento atmosferico dovuto ai gas prodotti dai motori ad accensione comandata.

La comunità europea introduce nel 1985 i limiti Euro i quali sono diversi per ciascun tipo di motore, per questo motivo si hanno limiti specifici per le auto a gasolio e per quelle a benzina. Gli autoveicoli vengono classificati e immatricolati come di seguito:

- Euro 0: comprendono tutti i veicoli che utilizzano benzine al piombo e nessun sistema di filtraggio dei gas di scarico.
- Euro 1: dal 1993 con la direttiva europea 91/441<sup>11</sup>, tutte le aziende automobilistiche devono montare sulle macchine a benzina le marmitte catalitiche, mentre per quelle a diesel l'alimentazione a iniezione.
- Euro 2: dal 1997, con la direttiva 94/12, la quale impone un'ulteriore riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> dei veicoli. Le case costruttrici sono obbligate a migliorare le prestazioni, ottenendo una modesta diminuzione della CO<sub>2</sub>.
- Euro 3: dal 2001 le case costruttrici devono installare un sistema chiamato Eobd (European On Board Diagnostic), che segnala tramite spie il malfunzionamento degli apparecchi di filtraggio dei gas di scarico.
- Euro 4: dal 2006 con la direttiva 98/69B, si hanno le stesse tecnologie ma viene richiesta un'ennesima riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub>.
- Euro 5: dal 2009, i veicoli sono attrezzati con i dispositivi per l'abbattimento delle emissioni inquinanti più avanzati.
- Euro 6: dal 2015 negli autoveicoli vengono introdotti i sistemi SCR e le valvole EGR o speciali additivi per ridurre le emissioni. In questa classificazione rientrano anche i motori ibridi ed elettrici. In questa categoria ci sono delle sottocategorie, come ad esempio la classe Euro 6D che prevede un limite per le emissioni di NO<sub>x</sub> molto più restrittivo.

La classificazione delle categorie Euro, con i rispettivi limiti per ogni inquinante a seconda del tipo di motore (benzina e diesel) da rispettare, è elencata nella tabella 3.1.

**Tabella 3.1** Classificazione categorie Euro con rispettive quantità di emissioni per ogni inquinate

<b>CATEGORIE</b>	<b>TIPO DI MOTORE</b>	<b>CO [g/km]</b>	<b>HC [g/km]</b>	<b>NO<sub>x</sub>[g/km]</b>	<b>PM [g/km]</b>
<i>EURO 1</i>	Benzina	2,72	0,97	0,97	
	Diesel				0,14
<i>EURO 2</i>	Benzina	2,2	0,5	0,5	
	Diesel	1	0,7	0,7	0,08
<i>EURO 3</i>	Benzina	2,3	0,2	0,15	
	Diesel	0,66	0,56	0,5	0,05
<i>EURO 4</i>	Benzina	1	0,1	0,08	
	Diesel	0,5	0,3	0,25	0,025
<i>EURO 5a</i>	Benzina	1	0,075	0,06	0,005
	Diesel	0,5	0,23	0,18	0,005
<i>EURO 5b</i>	Benzina	1	0,1	0,06	0,0045
	Diesel	0,5	0,23	0,18	0,0045
<i>EURO 6b</i>	Benzina	1	0,1	0,06	0,0045
	Diesel	0,5	0,17	0,08	0,0045
<i>EURO 6c</i>	Benzina	1	0,1	0,06	0,0045
	Diesel	0,5	0,17	0,08	0,0045
<i>EURO 6d-Temp</i>	Benzina	1	0,1	0,06	0,0045
	Diesel	0,5	0,17	0,08	0,0045
<i>EURO 6d</i>	Benzina	1	0,1	0,06	0,0045
	Diesel	0,5	0,17	0,08	0,0045

## 4. ZEOLITI

Il termine zeolite deriva dalla composizione delle parole greche “ζεῖν” e “λίθος” che hanno il significato di “bollire” e “pietra”, nome fornito dallo svedese Cronstedt 250 anni fa analizzando l’emissione di grandi quantità di vapore nel momento in cui queste pietre venivano riscaldate, manifestando così la loro struttura porosa e adsorbente. Al giorno d’oggi sono conosciute più di duecento tipi di zeolite diverse sia di origine naturale sia sintetica.

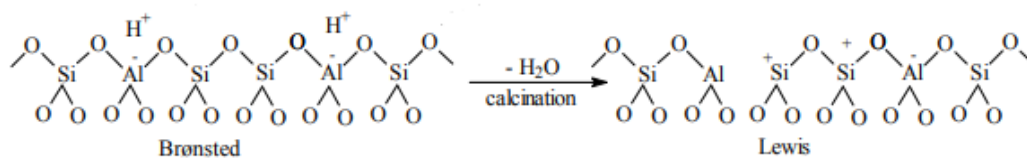
Dal punto di vista chimico le zeoliti sono alluminosilicati cristallini e idratati di metalli alcalini e/o alcalino-terrosi, appartenenti alla classe dei tectosilicati la cui formula è del tipo:



dove  $Me$  rappresenta il catione metallico estraneo alla struttura. Sono presenti molecole d’acqua all’interno delle gabbie e dei canali della zeolite. Nel nostro caso sono presenti  $H^+$ ,  $Na^+$  o  $NH_4^+$ . Il  $[FeCl_2]^+$  o  $Fe^{2+/3+}$  è stato introdotto solo dopo la reazione andando a sostituire i cationi menzionati prima.

Le zeoliti si possono immaginare come una struttura perfettamente ordinata e porosa composta da due unità fondamentali  $[SiO_2/4]$  e  $[AlO_2/4]^+$ . Questi due composti sono tetraedri, i quali possono condividere uno o più atomi per formare strutture mono-, bi- e tridimensionali, che a loro volta ripetendosi nello spazio danno origine a diversi reticoli cristallini. È possibile modificare la struttura cristallina e le proprietà catalitiche incrementando il contenuto di alluminio nella composizione. Attraverso ciò si crea uno sbilanciamento di carica dato dal catione trivalente  $Al^{3+}$  che sostituisce il catione tetravalente  $Si^{4+}$ .

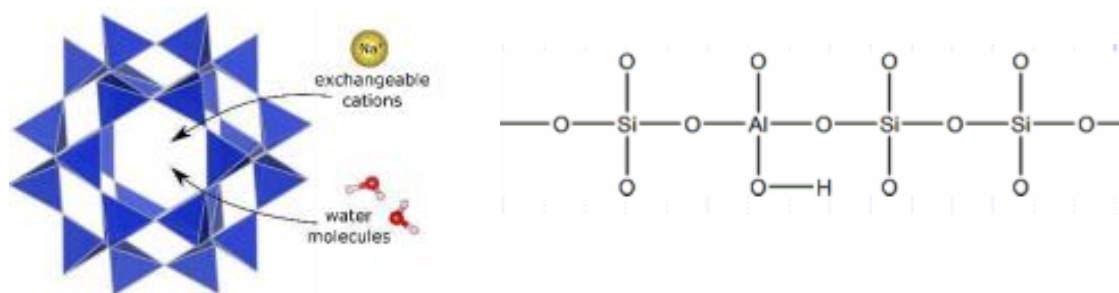
I siti acidi delle zeoliti presentano acidità di Brønsted e di Lewis e sono situati nella superficie. I primi sono correlati agli atomi di idrogeno esposti sottoforma di protoni aventi carica +1 ( $H^+$ ); mentre quelli di Lewis sono legati agli atomi di silicio a cui manca un legame ( $Si^+$ ) o agli atomi di alluminio che possono accettare un doppietto elettronico. I siti di Lewis<sup>12</sup> possono derivare anche da deidrossilazione causata da trattamenti termici a temperature superiori 500 °C dei siti di Brønsted, come si vede in figura 4.1, oppure se si scambia  $H^+$  con cationi metallici come  $Na^+$  o  $Mg^+$ . Invece, se si introducono degli ioni metalli di transizione come metalli alcalini o alcalino-terrosi, si ha la formazione di siti redox.



**Figura 4.1** Rappresentazione della formazione degli acidi di Lewis da quelli di Brønsted, con modifiche tratta dal lavoro di Cobzaru C<sup>12</sup>

Per modificare le caratteristiche chimiche delle zeoliti si va a sostituire un protone con dei cationi attraverso scambio ionico. La capacità di scambio ionico è determinata dal rapporto Si/Al all'interno della struttura. Se è presente troppo alluminio, la zeolite è meno stabile. Il rapporto Si/Al va a identificare la dimensione dei pori della zeolite, più ci sono atomi di Si e più diminuisce la dimensione della cella e quindi della cavità. Si va a ridurre il numero di cationi, è questo porta alla liberazione dei canali rendendo la zeolite più idrofobica. In base a tale criterio le zeoliti vengono di solito distinte in due classi:

- 1) Zeoliti con basso o medio rapporto silice/alluminio ( $\text{Si/Al} \leq 5$ ) e possono essere sia naturali sia sintetiche
- 2) Zeoliti con alto rapporto silice/alluminio ( $\text{Si/Al} > 5$ ) e possono essere solo sintetiche



**Figura 4.2** Struttura tridimensionale e chimica della zeolite, tratta dal lavoro di Paulina Florek et al.<sup>38</sup> con modifiche

Le zeoliti presentano altre proprietà molto importanti, tra cui:

- Bassa densità;
- Setaccio molecolare, grazie alla presenza di canali e camere di dimensione rigorosamente definite permettono l'accesso a determinate molecole (selettività di forma);
- Elevato grado di cristallinità;
- Possibilità di adsorbimento di molecole e ioni;
- Proprietà catalitiche;
- Elevata area superficiale;
- Elevata stabilità meccanica e termica;
- Supporto strutturale su cui viene depositata la fase attiva.

Grazie a queste proprietà le zeoliti vengono utilizzate in molti ambiti e a seconda del campo di utilizzo hanno diverse funzioni:

- Protezione ambientale: adsorbimento di metalli pesanti e decontaminazione dell'acqua di trattamento dei gas di scarico;
- Agricoltura: assorbi-odori, additivo per fertilizzante, additivo per mangimi e acquacoltura;
- Salute e igiene: farmaceutici, produzione di cosmetici e additivo per detersivi;
- Petrochimica: catalizzatori eterogenei, purificazione dei gas ed estrazione dei prodotti del petrolio;
- Adsorbente d'acqua: essiccante e stoccaggio di calore;
- Riempimento attivo: costruzione di materiali, carta e polimeri;
- Conversione delle biomasse.

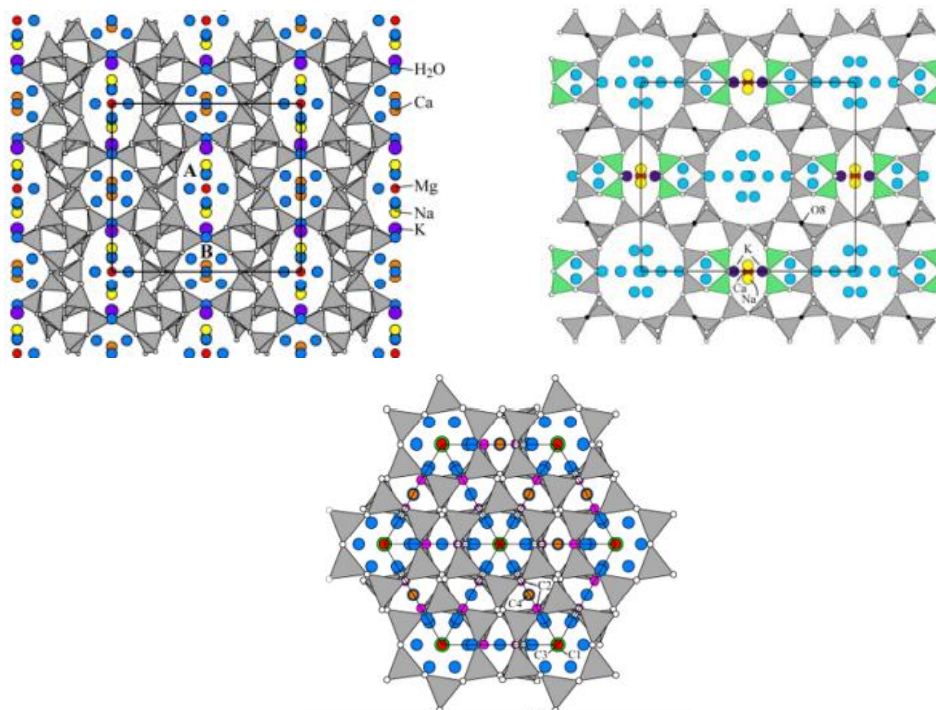
Tramite queste applicazioni si può convalidare la grande importanza delle zeoliti, inoltre si stanno scoprendo altri utilizzi sempre più innovativi.

Per l'abbattimento degli  $\text{NO}_x$  i catalizzatori a base di zeolite sono sempre più utilizzati grazie al loro ampio range di temperatura, all'elevata attività catalitica, alla buona stabilità meccanica e alla loro bassa capacità di ossidazione del  $\text{SO}_2$ . Inoltre, attraverso lo studio di Yijuan Pu et al.<sup>13</sup> è stato riscontrato che le zeoliti a struttura di chabazite a pori piccoli hanno caratteristiche di riduzione del monossido d'azoto migliori rispetto alle zeoliti a pori grandi e medi.

Le zeoliti vengono classificate all'interno di un database<sup>1</sup> a seconda del loro framework di tetraedri.

#### 4.1 ZEOLITI NATURALI

Le zeoliti naturali sono state scoperte nel 1756<sup>14</sup> attraverso scavi geologici e si è mostrato che sono idrotermali e di origine vulcanica. Possono essere presenti in forme cristalline, le quali si trovano nelle rocce magmatiche e metamorfiche, sia di grandi sia di piccole dimensioni accumulate nelle rocce sedimentarie. Si possono trovare anche nei sedimenti del fondo oceanico, ma sono inaccessibili per l'uomo. Finora sono state riconosciute più di 57 specie di zeoliti naturali, ma solo alcune di esse possono essere estratte dai grandi depositi minerari. Le zeoliti più facilmente recuperabili sono la clinoptilolite, mordenite e chabazite e le loro strutture sono raffigurate nella figura 4.3, quest'ultima è tratta dal capitolo 7 del libro Handbook of Natural zeolites<sup>15</sup>.



**Figura 4.3** Struttura della Clinoptilolite, Mordenite e Chabazite, con modifiche

Si è visto che con l'aumento della temperatura queste tre specie di zeoliti possono diventare termodinamicamente instabili e fungere da precursori di specie zeolitiche più stabili, come

<sup>1</sup> Il database delle zeoliti sia sintetiche e sia naturali: <http://www.iza-structure.org/databases/>

l'analcime. Si può osservare che il ruolo della temperatura è un fattore determinante nell'alterazione zeolitica per il fatto che controlla il tipo di specie e la velocità di reazione.

Le zeoliti si formano attraverso un meccanismo di soluzione/precipitazione e la loro genesi è controllata dalla composizione, dalla granulometria, dalla porosità e dalla permeabilità della roccia ospite, dalla temperatura, dalla chimica dell'acqua dei pori, dalla profondità del sedimento e dall'età della formazione geologica.

L'estrazione è relativamente semplice, tramite il metodo a cielo aperto<sup>2</sup>. La loro lavorazione si basa su diverse fasi, tra cui la frantumazione, la vagliatura e la classificazione in varie frazioni dimensionali a seconda della loro applicazione. In alcuni casi, il materiale può essere trattato con soluzioni acide o alcaline per andare a variare la loro composizione chimica.

La zeolite naturale ha un'elevata selettività per gli ioni di metalli pesanti e per quelli di ammonio. Pertanto, ha un forte impiego nella protezione ambientale, nell'agricoltura e nel trattamento dell'acqua. Nel campo dell'industria, invece, ha delle limitazioni perché la sua proprietà dipende strettamente dalla struttura cristallina. Considerato che i diametri dei canali sono troppo piccoli, soprattutto quelli della clinoptilolite, la quale è la più presente in natura. La zeolite naturale non consente l'adsorbimento di molecole di gas e di composti organici più grandi. Questo ha portato alla realizzazione delle zeoliti sintetiche.

## 4.2 ZEOLITI SINTETICHE

Le zeolitiche sintetiche sono prodotte in laboratorio attraverso l'imitazione dei processi idrotermali naturali, utilizzando temperature o pressioni elevate, materie prime e silicati sintetici. Per far avvenire la reazione è necessario avere attrezzature adeguate, substrati puliti e sufficiente energia.

Come substrati si possono utilizzare vari vettori naturali di silice, come minerali argillosi, vetri vulcanici o diatomiti, oppure si possono utilizzare materiali di scarto di alluminosilicati, come le ceneri volanti, buccia di riso o rifiuti di perlite espansa.

Nelle sintesi di laboratorio le zeoliti vengono realizzate mettendo a reagire, in condizioni di temperatura programmata, sotto costante agitazione e a pressioni ottimali, quantità pesate dei vari reagenti in contenitori a perfetta tenuta. I reagenti che vengono comunemente impiegati possono essere: soluzioni alcaline di silicati e alluminio che all'atto della miscelazione danno luogo alla formazione di un gel; sospensioni di silice colloidale ed idrossido di alluminio amorfo in soluzioni alcaline; miscele solido-liquide, in cui il solido è un composto amorfo ottenuto artificialmente o, in alternativa, un minerale come l'argilla, che viene preventivamente calcinato, o un vetro (naturale o sintetico) opportunamente macinato, e il liquido è di norma una soluzione alcalina. Dopo la formazione del gel avviene la nucleazione e successivamente la cristallizzazione della zeolite. Attraverso le procedure di microscopia, diffrazione dei raggi X e adsorbimento selettivo di specie gassose si osserva l'andamento del processo di cristallizzazione della zeolite.

Uno dei motivi per cui le zeoliti vengono impiegate nella catalisi eterogenea è la loro proprietà, nota come selettività di forma, la quale può essere di tre tipi: selettività sui reagenti, selettività sui prodotti e selettività sullo stato di transizione.

---

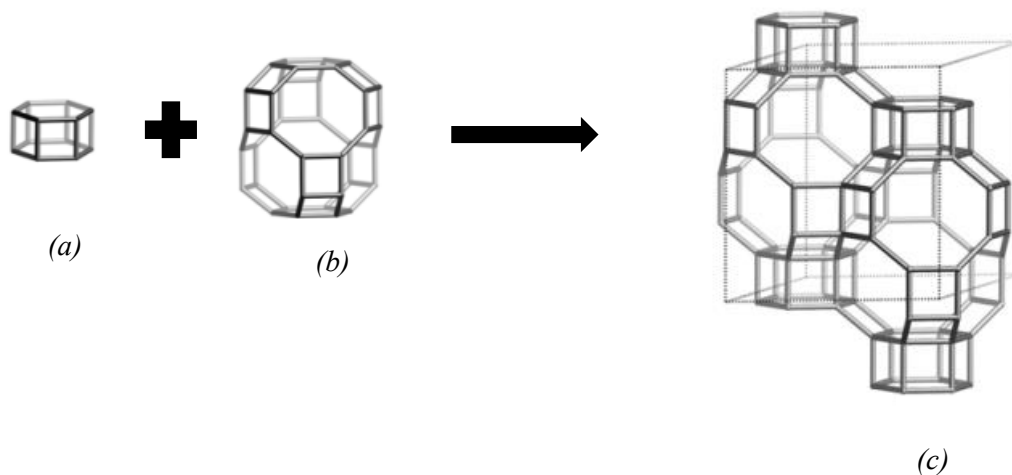
<sup>2</sup> Estrazione a cielo aperto è un tipo di operazione di estrazione che prevede lo scavo di una fossa a cielo aperto come mezzo per ottenere l'accesso al materiale desiderato.



#### 4.2.1 SSZ-13

La zeolite SSZ-13 è della tipologia CHA, significa che fa parte della famiglia della chabazite e che ha grandi cavità. È composta da 4 e 6 anelli organizzati in prismi esagonali (d6r) ed è l'unica zeolite disponibile in commercio con dei pori piccoli ricchi di Si. Viene preparata sinteticamente con procedure sviluppate e brevettate dal 1985 (US patent 4544538<sup>16</sup>). La procedura di sintesi è una conversione interzeolitica<sup>3</sup>, dove viene utilizzata la faujasite come fonte di Al, perché ha un'elevata velocità di cristallizzazione e di selettività. Il ruolo trascurabile delle unità costruttive più grandi specifiche per la topologia di zeolite desiderata nella conversione interzeolitica, indica che la zeolite madre utilizzata nella procedura di sintesi può essere considerata solo come una fonte di piccole strutture lineari di alluminosilicato. Si può affermare che la sintesi della struttura zeolitica desiderata può avere successo anche da zeoliti che non contengono unità strutturali simili a quelle del prodotto.

La concentrazione di Al nella struttura influenza il numero di siti attivi, la loro locazione nel sistema di canali e la loro natura, i quali possono essere cationici divalenti o monovalenti. Infatti, si ha una diversa reattività per i siti acidi di Brønsted isolati o cooperanti.



**Figura 4.4** (a) d6r; (b) cha; (c) framework SSZ-13 tratte da <https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=CHA> con modifiche

La zeolite SSZ-13<sup>17</sup> viene sintetizzata utilizzando le zeoliti X, A e ZSM-5 e come fonte di Al l'ossido  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

<sup>3</sup> Nella conversione interzeolitica, una zeolite già esistente viene utilizzata come fonte di Si e Al per creare un prodotto zeolitico di maggior valore. Si è visto che questa metodologia può portare a nuove strategie sintetiche con il trasferimento di sequenze  $(\text{SiAl})_n$  rilevanti dalle strutture madri al prodotto per una precisa regolazione dell'organizzazione dell'Al nei catalizzatori zeolitici risultanti.

Nella tabella 4.1 sono rappresentati il volume occupabile<sup>4</sup>, volume accessibile<sup>5</sup>, area occupabile<sup>6</sup>, area accessibile, area specifica occupabile, area specifica accessibile e il massimo diametro di una sfera che può essere incluso e diffuso lungo i canali della zeolite. Sono valori recuperati dal database delle zeoliti basandosi su un framework ideale.

**Tabella 4.1** Aree e volumi della zeolite SSZ-13

<i>Aree e volumi</i>	<b>Valori</b>
<i>Volume occupabile</i>	413,35 Å <sup>3</sup>
<i>Volume accessibile</i>	413,04 Å <sup>3</sup>
<i>Area occupabile</i>	530,01 Å <sup>2</sup>
<i>Area accessibile</i>	525,79 Å <sup>2</sup>
<i>Area specifica occupabile</i>	2216,19 m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>
<i>Area specifica accessibile</i>	2198,53 m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>
<i>Diametro massimo di una sfera: che può essere incluso che può diffondere</i>	7,73 Å 3,72 Å

La SSZ-13 è una delle zeoliti migliori per l'abbattimento delle emissioni degli NO<sub>x</sub>. Attraverso lo scambio ionico con protoni metallici, ad esempio Cu, Fe e Mn, all'interno della struttura si è visto che sono eccellenti catalizzatori nella riduzione catalitica assistita dall'ammoniaca (NH<sub>3</sub>-SCR), hanno un'elevata efficienza di denitrificazione, selettività N<sub>2</sub> e stabilità idrotermale. Infatti, grazie alla natura e alla composizione della zeolite, il catione metallico va a formare siti attivi nell'extra-framework.

Nell'elaborato è stato utilizzato FeCl<sub>3</sub> (cloruro ferrico) come fonte di Fe<sup>3+</sup> per lo scambio ionico, perché il ferro è molto efficiente nella riduzione degli NO<sub>x</sub> ad alte temperature (300-600 °C).

<sup>4</sup> Volume occupabile rappresenta la porzione di volume disponibile all'interno della cella che può essere visitata dal centro di una molecola d'acqua sferica. Il volume disponibile è il volume unitario della cella che rimane dopo la sottrazione dei volumi delle sfere atomiche di Van der Waals.

<sup>5</sup> Volume accessibile rappresenta la porzione di volume che può essere occupata dalle molecole, in quanto alcuni pori/canali possono non essere accessibili a causa delle loro piccole dimensioni.

<sup>6</sup> Area occupabile rappresenta l'area della superficie visitata dalle molecole d'acqua.

## 5. PROCEDURA DI SINTESI

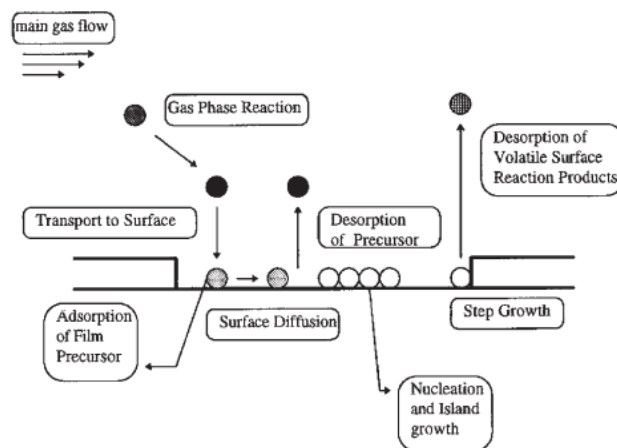
Le procedure di sintesi che vengono effettuate e testate nelle aziende per lo scambio ionico tra  $\text{Fe}^{3+}$  e zeoliti sono:

- Solid-state Ion Exchange;
- Conventional liquid Ion exchange, usando differenti soluzioni saline di ferro<sup>18</sup>;
- Ion Exchange in methanolic solution<sup>19</sup>;
- Idrothermal synthesis;
- Chemical Vapour Deposition (CVD)<sup>20</sup>;
- Sublimation of  $\text{FeCl}_3$ <sup>21</sup>.

Nell'elaborato viene utilizzato il cloruro ferrico come fonte di ioni  $\text{Fe}^{3+}$  perché evapora intorno ai 320 °C, invece per il conventional ion exchange di solito si usa il Fe(II)-acetate o per il solid-state ion exchange il  $\text{FeCl}_2$ .

La procedura di sintesi che è stata utilizzata nella fase sperimentale è stata denominata Chemical Vapour Reaction (CVR), una tecnologia relativamente nuova testata presso i laboratori del Politecnico di Torino. Questa nuova metodologia è molto simile alla chemical vapour deposition; infatti, si basa sulle stesse fasi fisico-chimiche ma invece di avere una deposizione del catione all'interno della struttura zeolitica, si ha una vera e propria reazione. Le fasi fisico-chimiche<sup>22</sup> sono le seguenti e sono rappresentate nella figura 5.1:

- Evaporazione e trasporto dei reagenti (cioè dei precursori) nella regione di bulk del flusso di gas nel reattore;
- Reazioni in fase gas dei precursori nella zona di reazione per produrre intermedi reattivi e sottoprodotti gassosi;
- Trasporto di massa dei reagenti alla superficie del substrato;
- Adsorbimento e reazione dei reagenti sulla superficie del substrato;
- Diffusione superficiale ai siti di crescita, nucleazione e reazioni chimiche superficiali che portano alla formazione del film;
- Desorbimento e trasporto di massa dei frammenti rimanenti della decomposizione dalla zona di reazione.



*Figura 5.1 Schema delle fasi fisico-chimiche, con modifiche*

Per tutte le prove della ricerca è stata utilizzata la zeolite SSZ-13, come spiegato nel precedente capitolo.

Per il primo campione è stata utilizzata la zeolite sotto forma ammoniacale ( $\text{NH}_4^+$ ), la quale viene consegnata dall'azienda fornitrice del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (Politecnico di Torino).



Per il secondo campione è stata utilizzata la zeolite nella sua forma idrogenata; infatti, ha subito un trattamento termico di calcinazione a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  per 5 h in forno.

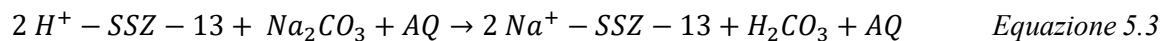


Per il terzo campione, la zeolite nella sua forma idrogenata è stata sottoposta al procedimento di scambio ionico, il quale consiste nello scambiare parzialmente o completamente i cationi assorbiti per trattamento con una soluzione o con un sale fuso. Per far avvenire questa procedura sono stati eseguiti i seguenti passaggi:

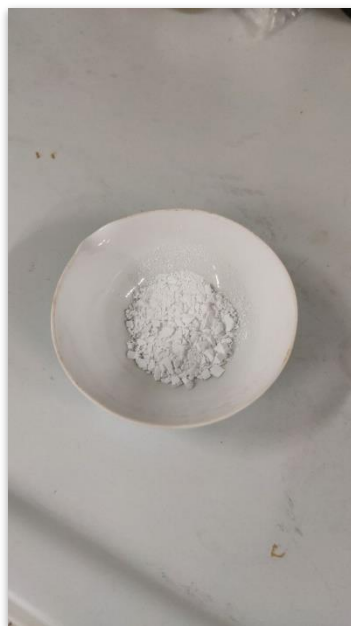
- All'interno di un beaker sono stati inseriti 1 g di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2 g di  $\text{H}^+$ -SSZ-13 e 200 ml di acqua distillata;
- Il beaker è stato posizionato su un agitatore magnetico per 24 h, come si vede nella figura 5.2;
- La reazione di scambio ionico è l'equazione 5.3;



*Figura 5.2 Beaker posizionato su un agitatore magnetico*



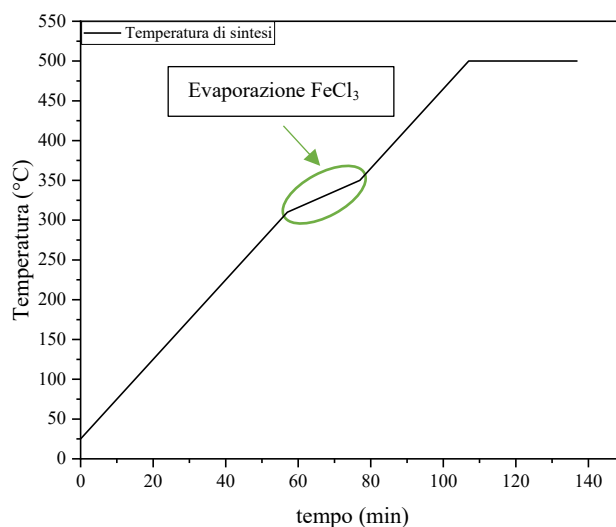
- Attraverso la centrifugazione è stata separata la parte liquida da quella solida;
- La parte solida è stata essiccata in stufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  per 24 h mentre la parte liquida è stata eliminata seguendo le rispettive procedure;
- Infine, al campione è stato applicato il trattamento termico di calcinazione a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  per 5 h in forno.



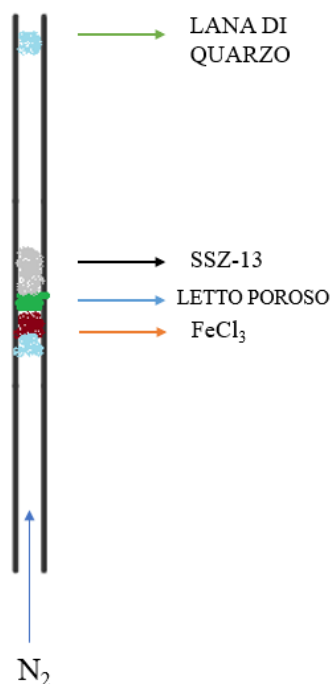
**Figura 5.3** Campione  $\text{Na}^+$ -SSZ-13 dopo calcinazione

Dopo aver preparato i tre differenti campioni di zeoliti, ciascuno è stato sottoposto alla Chemical Vapour Reaction con  $\text{FeCl}_3$ . Per iniziare la procedura di sintesi è stato utilizzato un reattore a letto fisso costituito da un tubo di quarzo con all'interno un letto poroso di materiale ceramico; al suo interno è stata posizionata la zeolite nella parte superiore del letto poroso, mentre il cloruro ferrico è stato collocato nella parte inferiore insieme alla lana di quarzo per mantenerlo nella corretta posizione.

Dopodiché il reattore è stato sistemato all'interno di un forno verticale con temperatura programmabile e si è iniziato a fluire  $\text{N}_2$  dal basso del reattore in modo tale che il flusso passasse prima nel letto di  $\text{FeCl}_3$  e poi nella zeolite. È stato azionato il riscaldamento a temperatura programmata fino a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , con una rampa di  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  da  $25$  a  $310\text{ }^\circ\text{C}$  e da  $350$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , mentre con una rampa di  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  da  $310$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , rappresentato nella figura 5.4.



**Figura 5.4** Programma di temperatura per la procedura di sintesi

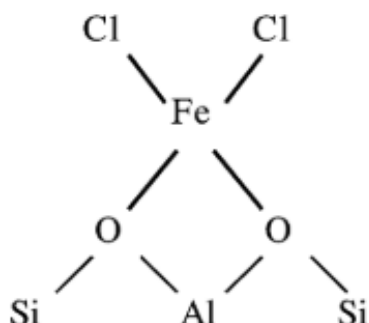
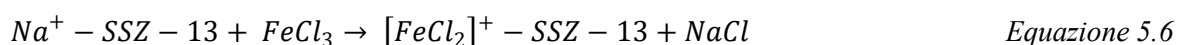
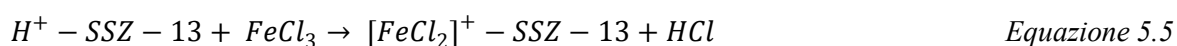
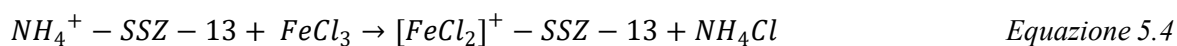


**Figura 5.5** Disegno del reattore



**Figura 5.6** Reattore di quarzo posizionato nel forno verticale con temperatura programmabile

Una volta che il campione si è raffreddato, è stato lavato con acqua distillata utilizzando la centrifuga, successivamente è stato essiccato in stufa a 60 °C per 24 h ed è stato calcinato a 600 °C per 5 h.



**Figura 5.7** Rappresentazione del  $FeCl_2$  reagito con la zeolite, tratta dal lavoro di Battiston A. et al.<sup>39</sup> con modifiche

Nel range di temperatura tra 310 e 350 °C avviene la sublimazione del FeCl<sub>3</sub>; quindi, si ha il passaggio di stato dalla fase solida alla fase aeriforme. Il cloruro ferrico reagisce formando il catione [FeCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, il quale va a legarsi alla zeolite e lo ione di cloro va a reagire con lo ione d'ammonio nella reazione 5.4, formando cloruro d'ammonio; nella reazione 5.5, va a reagire con lo ione d'idrogeno formando acido cloridrico; ed infine, nella reazione 5.6 va a reagire con lo ione di sodio formando cloruro di sodio. Grazie alla presenza del letto poroso, nella zeolite va solamente la parte evaporata di FeCl<sub>3</sub> e non il sale e i solidi che si sono prodotti durante la decomposizione del cloruro ferrico (reazione 5.7).



Nella tabella 5.1 sono stati riportate le quantità esatte di zeolite e di FeCl<sub>3</sub> utilizzate per far avvenire le tre differenti reazioni.

**Tabella 5.1** Quantità delle diverse zeoliti, di FeCl<sub>3</sub> e il nome del campione ottenuto

<b>Zeolite → [g]</b>	<b>FeCl<sub>3</sub> [g]</b>	<b>Nome del campione finale</b>
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – SSZ – 13 →2</b>	0,5	NH <sub>4</sub> -CVR1
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – SSZ – 13 →1</b>	0,5	NH <sub>4</sub> -CVR2
<b>H<sup>+</sup> – SSZ – 13 →1,5</b>	0,5	H-CVR1
<b>Na<sup>+</sup> – SSZ – 13 →1,5</b>	0,5	Na-CVR1
<b>Na<sup>+</sup> – SSZ – 13 →1,5</b>	1	Na-CVR2

Il motivo per cui ci sono più campioni con l'uso della zeolite in forma ammoniacale e con quella con il sodio è perché c'era troppa zeolite nel primo caso e poco FeCl<sub>3</sub> nel secondo portando ad una distribuzione del Fe non uniforme, come si vede nella figura 5.8 e nella figura 5.9. Questo ha permesso di ottimizzare il processo di sintesi e di sintetizzare dei campioni con una distribuzione del Fe più uniforme. Nel primo caso si è andato a ridurre la quantità di zeolite, mentre nel secondo caso si è andato ad aumentare la quantità di FeCl<sub>3</sub>.



**Figura 5.8** Campione NH<sub>4</sub>-CVR1 sintesi





**Figura 5.9** Campione Na-CVR1 sintesi

Si può notare che per il campione Na-CVR1, come si osserva in figura 5.9, il  $[\text{FeCl}_2]^+$  ha creato delle venature nella zeolite, probabilmente causato dalla presenza di sodio all'interno della stessa. Il motivo può essere la poca quantità di cloruro ferrico che ha reagito con una parte di Na che è fuoriuscita dalla zeolite durante la reazione.



**Figura 5.10** Campione  $\text{NH}_4$ -CVR1



**Figura 5.11** Campione  $\text{NH}_4$ -CVR2



**Figura 5.12** Campione H-CVR1





**Figura 5.13** Campione Na-CVR1



**Figura 5.14** Campione Na-CVR2

Come si vede dalle foto dei cinque campioni, dopo la calcinazione il colore della Fe-zeolite passa da un colore “giallo” a un colore arancione-rosso. Questo è dovuto dalla presenza di ferro all’interno della zeolite e dalla evaporazione degli atomi di cloro e acqua nella fase di calcinazione.

La metà della quantità dei campioni NH<sub>4</sub>-CVR2, H-CVR1 e Na-CVR2 è stata lavata con 10 g di acido citrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) e 90 ml di acqua, in modo tale da eliminare il Fe in eccesso che ha reagito con la zeolite. Nella figura 5.15 è raffigurata la soluzione (zeolite, acido citrico e acqua) inserita all’interno di un beaker e quest’ultimo è stato posizionato su un agitatore magnetico per 2 h ad una temperatura di 100 °C. La parte solida è stata separata da quella liquida attraverso l’uso della centrifuga ed è stata sottoposta al trattamento termico di calcinazione a 500 °C per 2 h.



*Figura 5.15 Beaker su agitatore magnetico con soluzione*

I prodotti sono stati nominati nel seguente modo:

- $\text{NH}_4\text{-CVR2} \rightarrow \text{NH}_4\text{-CVR2}$  lavato, rappresentato nella figura 5.16
- $\text{H-CVR1} \rightarrow \text{H-CVR1}$  lavato, rappresentato nella figura 5.17
- $\text{Na-CVR2} \rightarrow \text{Na-CVR2}$  lavato, rappresentato nella figura 5.18



*Figura 5.16 Campione  $\text{NH}_4\text{-CVR2}$  lavato*



*Figura 5.17* Campione H-CVR1 lavato



*Figura 5.18* Campione Na-CVR2 lavato



## 6. TECNOLOGIE PER LA CARATTERIZZAZIONE

Tutti i risultati delle varie procedure di caratterizzazione sono analizzati e discussi nel capitolo 7.

### 6.1 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA

Tutti i catalizzatori presentano delle caratteristiche chimico-fisiche e morfologiche. Per valutare tali caratteristiche sono state utilizzate diverse tecniche di caratterizzazione. È stata dapprima condotta una prova di attività catalitica (SCR), successivamente sono stati eseguiti dei test per determinare l'area superficiale, la natura dei siti attivi, la capacità di adsorbimento ed i componenti presenti. Per le procedure di caratterizzazione sono stati considerati i seguenti campioni:

- NH<sub>4</sub>-CVR2
- H-CVR1
- Na-CVR2
- NH<sub>4</sub>-CVR2 lavato
- H-CVR1 lavato
- Na-CVR2 lavato

#### 6.1.1 BET

L'analisi BET (Brunauer–Emmett– Teller) è stata effettuata utilizzando l'apparecchio "Micromeritics Tristar II 3020", visibile in Figura 6.1. Il metodo BET è una teoria che consente di utilizzare il fisisorbimento di molecole gassose nel catalizzatore per ottenere informazioni sulla porosità e sull'area superficiale esposta del campione stesso. L'apparato di analisi BET è un sistema multistadio costituito da una serie di matracci nei quali si inserisce il solido in polvere, generalmente 0,05 g. Viene inviato azoto ad una temperatura di 77 K e una pressione tra 0 e 1 bar, che si fisisorbe sul catalizzatore formando dei multilayer (più strati); raggiunte le condizioni di equilibrio, si fa uscire il gas e se ne misura il volume. La differenza tra il volume d'ingresso e in uscita determina la quantità di gas che si è fisisorbita sul solido.



**Figura 6.1** Micromeritics Tristar II 3020

Dal punto di vista numerico, il metodo BET prevede che la quantità adsorbita totale rispetto a quella del monolayer (singolo strato) dipenda dalla pressione mediante la formula 6.1, nella quale compare una costante  $C$  legata al calore di adsorbimento. Il metodo BET tratta la formazione di multilayer come una sommatoria integrale di strati che si accumulano, considerando il primo strato differente da quelli successivi, in termini di entalpia di adsorbimento.

$$V_a = V_m \frac{c \left(\frac{p}{p^0}\right)}{\left[1 - \left(\frac{p}{p^0}\right)\right] \left[1 + (C-1) \left(\frac{p}{p^0}\right)\right]} \quad \text{Equazione 6.1}$$

dove:

$V_a$  = volume di gas adsorbito ad una determinata pressione [ $m^3$ ]

$V_m$  = volume occupato dalle molecole in un monolayer [ $m^3$ ]

$C$  = costante BET

$\frac{p}{p^0}$  = rapporto tra la pressione di lavoro e la pressione di saturazione del componente

Dopo aver ottenuto il termine  $V_m$ , si calcola la quantità di molecole adsorbite sul monolayer e dopodiché si calcola la superficie specifica del solido attraverso l'equazione 6.2.

$$S = n_m A_m N_{AV} \quad \text{Equazione 6.2}$$

dove:

$S$  = superficie specifica del solido [ $\frac{m^2}{g}$ ]

$n_m$  = capacità del monostato [ $\frac{mol}{g}$ ]

$A_m$  = aree che occupa la singola molecola di adsorbato [ $\frac{mol}{\#}$ ]

$N_{AV}$  = numero di Avogadro [ $\frac{\#}{mol}$ ]

Oltre all'area superficiale, mediante la correlazione di Kelvin (equazione 6.3) è possibile stimare la dimensione dei pori. All'interno dei pori, a causa della confinazione spaziale, il gas condensa ad una pressione inferiore a quella di saturazione, mediante ciò è possibile correlare la pressione parziale dei pori in cui si ha condensazione con la tensione superficiale del liquido, il volume molare e la temperatura.

$$\ln \frac{p}{p^0} = \frac{2V\gamma}{rRT}$$

*Equazione 6.3*

dove:

$V$  = volume molare della fase liquida [ $\frac{m^3}{mol}$ ]

$\gamma$  = tensione superficiale del liquido [ $\frac{N}{mol}$ ]

$R$  = costante universale dei gas [ $\frac{J}{mol K}$ ]

$T$  = temperatura assoluta [ $K$ ]

Tramite questa correlazione si possono ottenere delle curve porosimetriche con differenti dimensioni.

Come primo step si effettua un pretrattamento del solido, in modo tale che la superficie venga ripulita da qualsiasi sostanza estranea che potrebbe alterare i risultati dell'esperimento. Il solido ha un peso di 0,05 g ed è inserito nelle burette ove è possibile effettuare un tri campionamento. Questa operazione avviene nella outgassing station, per mezzo dell'applicazione del calore (250 °C), o inviando un flusso di gas inerti come elio o azoto oppure creando il vuoto. I campioni nei matracci sono poi stati collocati nell'apposita sede per avviare l'analisi e serraggio con guarnizione, alloggiamento del recipiente contenente azoto liquido nel basamento, chiusura dell'apparecchio ed inizio dell'analisi.

### 6.1.2 H<sub>2</sub>-TPR

L'analisi TPR (Temperature Programmed Reduction) permette di valutare la reattività della superficie dei catalizzatori quando entrano in contatto con un agente riducente (come l'idrogeno o il monossido di carbonio). È stato utilizzato per i test il "Thermoquest CE instruments TPDRO 1100", raffigurato nella figura 6.2.

Il reattore è composto da un tubo di vetro (forato alla base) inserito all'interno di un altro tubo (senza foro) nel quale entra il gas riducente. Il campione viene posizionato all'interno del tubo forato utilizzando della lana di quarzo per mantenere nella corretta posizione la polvere di catalizzatore, come si vede nella Figura 6.3.



*Figura 6.2 Thermoquest CE instruments TPDRO 1100*



*Figura 6.3 Reattore con all'interno il catalizzatore e la lana di quarzo*

Il gas inviato in ingresso al reattore ha una portata e una composizione nota, mentre il gas in uscita viene analizzato tramite un TCD.

Il TCD (Termal Conductivity Detector) è uno strumento di analisi che misura la variazione della conducibilità termica tra il gas in entrata e quello 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 attraversati dal gas in uscita. Le resistenze inducono una caduta di potenziale e per effetto Joule vi è generazione di calore. Quando il gas in uscita attraversa il ponte genera uno sbilanciamento nella differenza di potenziale precedentemente misurata con quella generata dal gas in ingresso. Mediante un fattore di conversione sperimentale è possibile tramutare 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, o con 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 sulla superficie o se avvengono fenomeni di adsorbimento e desorbimento.

La reattività della superficie può variare con la temperatura permettendo di identificare 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.

Per queste analisi sono stati pesati 0,05 g di catalizzatore. L'analisi è altamente distruttiva, pertanto una volta terminato il test, le polveri non possono essere riutilizzate.

Nella fase di montaggio il reattore viene inserito nel forno di sinistra; vengono collegati i connettori della testa del reattore ai bocchelli del pretrattamento. Attraverso il software viene impostata la fase di pretrattamento, dove il campione viene riscaldato ad una temperatura di 400 °C mantenendola per due ore. Finita questa prima parte si collegano i connettori ai bocchelli dell'analisi e attraverso lo stesso software si imposta la fase di analisi in cui si ha un programma di riscaldamento da 50 °C fino a 800 °C con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min.

### 6.1.3 NH<sub>3</sub>-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 le molecole sonda, le quali si desorbono con l'aumentare della temperatura del campione. Per i test è stata utilizzata come molecola sonda NH<sub>3</sub>, che si lega ai siti acidi della superficie. La quantità di catalizzatore presente all'interno del reattore a letto fisso è di 0,15 g.

Per iniziare la procedura si invia una corrente contenente 2500 ppm di NH<sub>3</sub> con una portata di 500 mL/min e mantenendo costante la temperatura a 100 °C per circa 1 h. In questa fase si ha l'adsorbimento di NH<sub>3</sub>. Una volta che il campione è stato saturato si interrompe la corrente di ammoniaca. Per valutare quante molecole si sono fisisorbite sulla superficie viene flussato azoto puro con una portata di 500 mL/min per circa 1 h.

Il fenomeno dell'adsorbimento fisico consiste nella formazione di deboli interazioni tra adsorbato (catalizzatore) ed adsorbente (gas). Sono legami deboli 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 arriva in prossimità dello zero negli analizzatori di gas continuo, poiché tutte le molecole fisisorbite sono state allontanate.

Successivamente si imposta un programma di temperatura con rampa pari a 5 °C/min. Il programma prosegue fino a 680 °C perché dopo tale temperatura non vi sono dati rilevanti da registrare. A temperature più elevate di 200 °C può avvenire la rottura dei legami chimici delle molecole adsorbite chimicamente. A differenza dell'adsorbimento fisico, quello 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 diverse informazioni:

- Quantità dei siti acidi di Brønsted
- Quantità dei siti acidi di Lewis

La presenza di due tipologie di siti acidi, che interagiscono con la molecola di ammoniaca (debolmente basica), è esaminato dalla presenza dei caratteristici picchi di desorbimento.

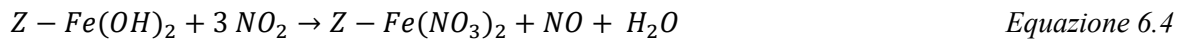
### 6.1.4 NO<sub>2</sub>-TPD

La procedura NO<sub>2</sub>-TPD è la stessa utilizzata per l'ammoniaca ma, questa volta è stato flussato NO<sub>2</sub> per essere fisisorbito al catalizzatore. La quantità di catalizzatore presente all'interno del reattore a letto fisso è di 0,1 g.

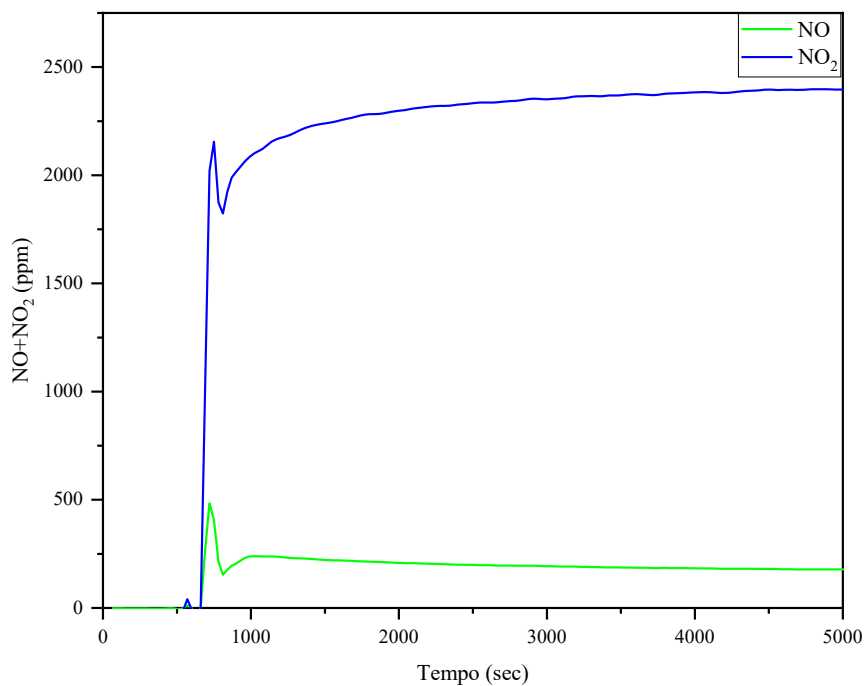
Dal momento che questo procedimento è stato effettuato dopo l'NH<sub>3</sub>-TPD, non è stata eseguita la parte di pretrattamento per pulire il catalizzatore dalle molecole estranee fisisorbite. Il reattore, sempre all'interno del forno verticale, è stato portato ad una temperatura di 200 °C; è stata inviata una corrente contenente 2500 ppm di NO<sub>2</sub> con una portata di 300 mL/min, in modo tale che si adsorbisse sulla superficie del catalizzatore.

È stato scelto il biossido di azoto come molecola sonda perché reagisce fortemente con i siti in difetto di ossigeno nel metallo-ossido, quindi con i siti oxo-Fe<sup>3+</sup>, come è descritto nel lavoro di Iwasaki M.<sup>23</sup>.

Nella fase di adsorbimento della  $\text{NO}_2$ , si ha la reazione di decomposizione del biossido di azoto in una molecola di NO e di acqua, come si vede nella reazione 6.4.



Per tale motivo, gli analizzatori rilevano molecole di NO e di  $\text{NO}_2$  nel gas in uscita. La curva di NO presenta un picco e successivamente decresce fino ad un determinato valore per poi stabilizzarsi, al contrario la curva di  $\text{NO}_2$  aumenta fino ad un certo valore raggiungendo un plateau, come si vede nella figura 6.4.



**Figura 6.4** Grafico del comportamento di NO e  $\text{NO}_2$  nella fase di adsorbimento in funzione del tempo

Una volta che il campione è stato saturato si interrompe la corrente di biossido di azoto e si invia azoto puro, con una portata di 300 mL/min, per valutare la concentrazione delle molecole che si sono fisisorbite sulla superficie. Una volta che il valore di  $\text{NO}_2$  si è stabilizzato, si fa partire il programma di temperatura con rampa pari a 5 °C/min fino ad una temperature di 500 °C.

## 6.2 SPETTROSCOPIA

### 6.2.1 DIFFRAZIONE DI RAGGI X (XRD)

L'analisi XRD (X-Ray Diffraction technique) permette di misurare la dimensione dei cristalliti ed indentificare le diverse fasi presenti anche in miscele complesse. Un fascio di raggi X, i quali hanno lunghezza d'onda comparabile con le distanze interplanari del materiale cristallino tra 0,05 e 0,2 nm, viene inviato sulla superficie del catalizzatore generando la dispersione di elettroni a radiazione X. Le fasi cristalline possiedono un reticolo perfettamente ordinato nello spazio, vengono successivamente irraggiate interagendo con il piano cristallino generando un fenomeno di scattering. La diffrazione è costruttiva e si ottengono informazioni mediante un segnale soddisfacendo la legge di Bragg. Il segnale arriva dal cambiamento di direzione dell'elettrone.

La legge di Bragg è la seguente:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

*Equazione 6.5*

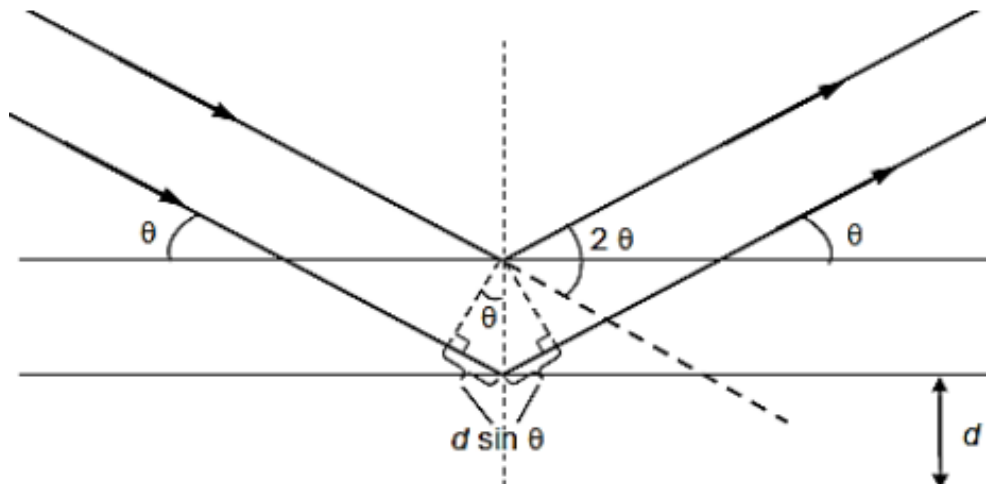
dove:

$n$  = numero intero e positivo (1,2,3...)

$\lambda$  = lunghezza d'onda della radiazione [nm]

$d$  = distanza tra i piani cristallini [nm]

$\theta$  = angolo di diffrazione del raggio [°]



**Figura 6.5** Rappresentazione schematica della diffrazione dei raggi X incidenti, tratta dalle slide del corso di catalisi per l'ambiente e l'energia., con modifiche

Utilizzando l'equazione 6.5, la quale rappresenta l'equazione di Scherrer è possibile ottenere informazioni sulle dimensioni dei cristalliti.

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

Equazione 6.6

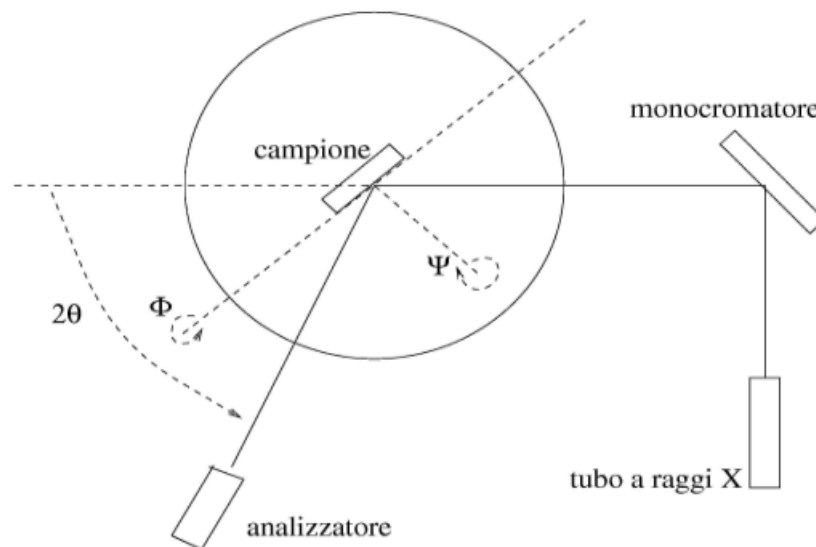
dove:

$D$  = dimensione dei cristalliti [ $nm$ ]

$K$  = costante legata alla fase cristallina

$b$  = larghezza a metà altezza del picco del segnale

La prova viene svolta all'interno di una camera che non consente l'uscita dei raggi emessi dal flusso. Il campione viene esposto alla sorgente dei raggi X e il detector permette la raccolta dei dati. Grazie allo spostamento del detector in modo circolare si possono raccogliere tutte le informazioni inerenti alle angolazioni dei raggi. Nel diffrattometro la sorgente di raggi X è montata su un goniometro insieme al detector, in cui al centro è posizionato il porta-campioni contenente la polvere di catalizzatore, come è rappresentato nella figura 6.6.



**Figura 6.6** Schema diffrattometro, tratta dalle slide del corso di catalisi per l'ambiente e l'energia., con modifiche

I risultati vengono diagrammati su un piano cartesiano e ciascun picco presente nel grafico identifica una terna di indici di Miller, ognuna delle quali può dare luogo a segnali. Una volta ottenuto il diffrattogramma è possibile risalire alla composizione delle fasi, studiare eventuali trasformazioni di fase, determinare i parametri di cella e i difetti presenti nel reticolo cristallino. Tutto questo viene effettuato attraverso l'indicizzazione di ciascun picco con la banca dei dati International Centre for Diffraction Data.

### 6.3 PROVE CATALITICHE

Il reattore utilizzato è un tubo di quarzo con all'interno un setto poroso, situato nella mezzieria del tubo, su cui è stato depositato il letto catalitico. A differenza del reattore utilizzato per le prove di sintesi, il quale era composto da due vie, una per l'ingresso dell'aria e l'altra per l'uscita, presenta tre aperture: due per l'ingresso e l'uscita dell'aria ed una per alloggiare la termocoppia.

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

Per le prove catalitiche è stata effettuata la SCR standard sui vari campioni. Per testare i vari campioni è stata inviata al reattore una portata volumetrica di 450 mL/min composta da 500 ppm NO, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 3% H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub> a bilancio di materia. Tale corrente è regolata da una serie di mass flow controller. Per tutti i campioni sono stati misurati 0,15 g di catalizzatore. È stata calcolata la velocità spaziale oraria del gas attraverso la formula 6.7:

$$GHSV = \frac{\text{Portata volumetrica} \cdot \text{Densità del letto}}{\text{Massa catalizzatore}} \quad \text{Equazione 6.7}$$

Per calcolare la densità del letto sono state considerate le dimensioni del setto del reattore di quarzo su cui è stato posizionato il catalizzatore:

$$D_e = \text{diametro esterno sul setto} = 14 \text{ mm}$$

$$s_t = \text{spessore parete del reattore di quarzo} = 1,1 \text{ mm}$$

$$D_i = D_e - (2 * s_t) = \text{diametro interno sul setto} = 11,8 \text{ mm}$$

È stata calcolata l'area del setto con la formula 6.8:

$$A = \left(\frac{D_i}{2}\right)^2 * \pi \quad \text{Equazione 6.8}$$

La densità calcolata è una densità apparente perché non si conosce la densità della zeolite. L'altezza del letto di catalizzatore ( $h_s$ ) è stata misurata attraverso l'utilizzo di una riga, trovando un valore di 1,6 mm. È stata determinata una velocità spaziale di 150.000 h<sup>-1</sup>.

Il reattore è stato inserito all'interno di un forno verticale, come si osserva nella figura 6.7. Le correnti gassose di NO e NH<sub>3</sub> vengono inviate all'impianto tramite delle bombole situate al di fuori del laboratorio. La corrente NO poco prima di arrivare al reattore si miscela con il vapore acqueo generato dal riscaldamento con una minima quantità di H<sub>2</sub>O ad una temperatura di 70 °C, raffigurato nella figura 6.8. I gas di uscita vengono inviati agli analizzatori, ma prima di raggiungerli passano attraverso un doppio filtro per polveri e per la cattura dell'umidità, in modo da evitare il danneggiamento di essi. Vengono usati gli analizzatori di gas continuo, come per la NH<sub>3</sub>-TPD e la NO<sub>2</sub>-TPD, i quali permettono di misurare le concentrazioni in ppm di NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. I dati raccolti sono inviati al computer attraverso cavi dati ethernet ed elaborati per mezzo di un software specifico per l'acquisizione di dati sperimentali.

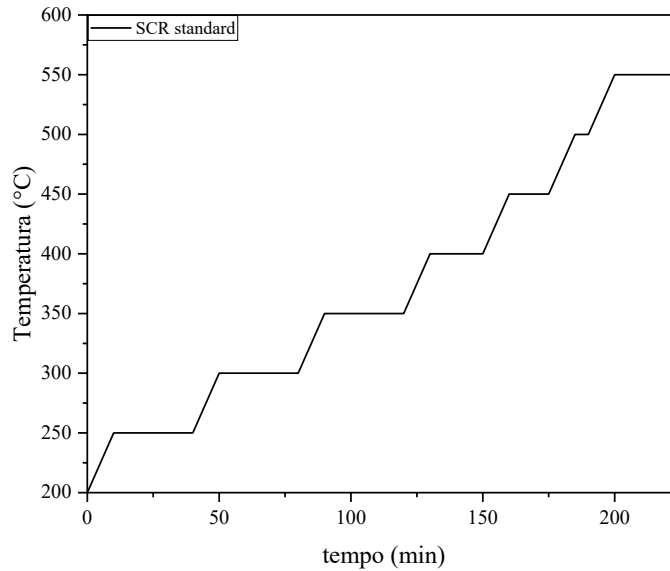
Successivamente, dopo essersi stabilizzata la concentrazione di NH<sub>3</sub>, viene avviata la temperatura programmata del forno con una rampa di 5 °C/min. Nella figura 6.6 si può osservare che il campione è stato sottoposto ad ogni step di temperatura per un definito periodo che permette di osservare la concentrazione del gas di uscita.

Gli step sono:

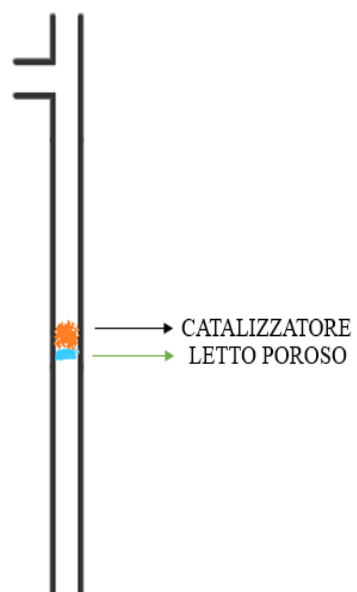
- Da 200 a 250 °C per 30 min
- Da 250 a 300 °C per 30 min
- Da 300 a 350 °C per 30 min
- Da 350 a 400 °C per 20 min
- Da 400 a 450 °C per 20 min
- Da 450 a 500 °C per 5 min
- Da 500 a 550 °C per 1 min

Una volta raggiunti i 550 °C il catalizzatore è stato pulito con una corrente di azoto per 30 min per le successive tecniche di TPD.

Nella figura 6.9 è stato rappresentato attraverso il programma di Aspen Plus V10 lo schema dell'impianto utilizzato.



**Figura 6.7** Ramping di temperatura della SCR standard

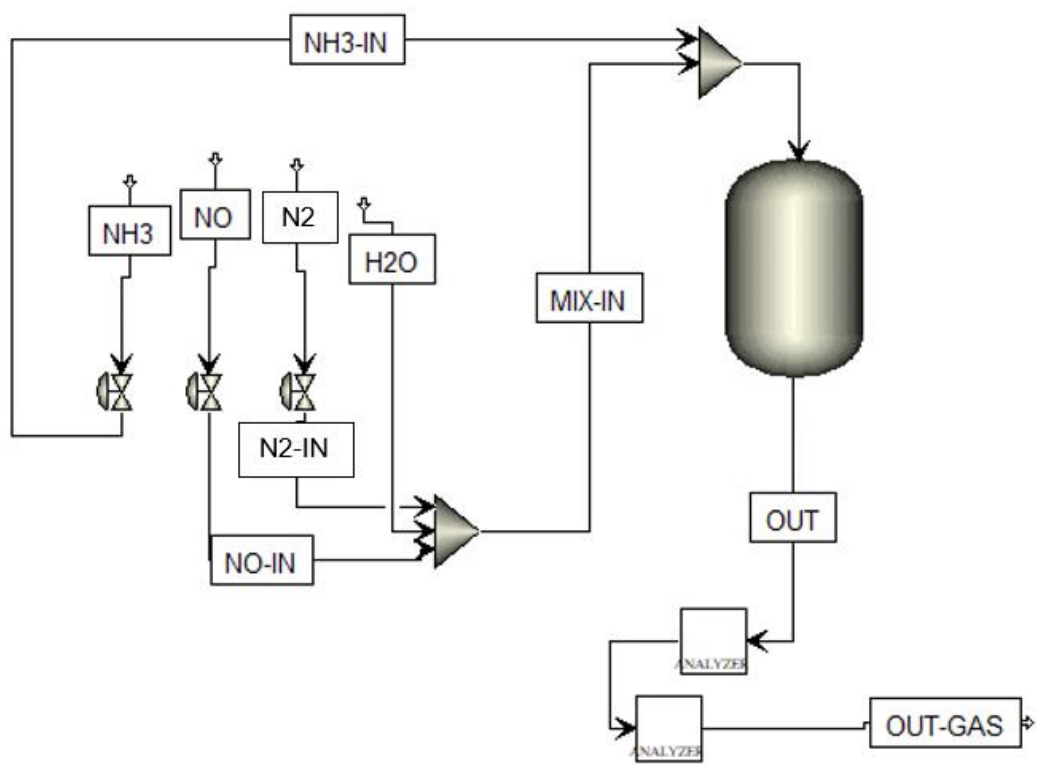


*Figura 6.8 Schema del reattore e come è inserito nel forno verticale con termocoppia*



*Figura 6.9 Beuta con acqua per generare vapore e analizzatori di gas continuo*





*Figura 6.10* Schema impianto su Aspen



## 7. ANALISI E DISCUSSIONE DEI RISULTATI

### 7.1 BET

I risultati sono stati confrontati con la zeolite Na<sup>+</sup>-SSZ-13, che riporta un'area superficiale di  $491 \frac{m^2}{g}$  e un volume dei pori di  $0,23 \frac{cm^3}{g}$ . I campioni che non hanno subito il lavaggio con l'acido citrico presentano un'area superficiale di  $364 \frac{m^2}{g}$  e un volume dei pori pari a  $0,169 \frac{cm^3}{g}$ ; invece quelli lavati mostrano un'area superficiale di  $436 \frac{m^2}{g}$  e un volume dei pori di  $0,179 \frac{cm^3}{g}$ .

Dalla scheda tecnica<sup>24</sup> della NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-13 il valore dell'area superficiale è di  $671 \frac{m^2}{g}$  e comparando tale valore con i risultati soprastanti, si può osservare come l'area superficiale diminuisca di molto con l'utilizzo di procedure di sintesi differenti. Non è stata effettuata l'analisi dopo calcinazione di tale zeolite, ma si suppone che si avvenuta una diminuzione dell'area superficiale e del volume dei pori.

Si può osservare che attraverso la procedura della chemical vapour reaction con il cloruro di ferro l'area superficiale diminuisce del 26 % dalla zeolite Na<sup>+</sup>-SSZ-13, mentre dopo il lavaggio con l'acido citrico si ha una diminuzione del 11 %, indicando che gli agglomerati di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> causino una diminuzione dell'area superficiale. Analogo andamento si osserva per il volume dei pori, in quanto diminuisce con la metodologia di sintesi e aumenta con il lavaggio con l'acido citrico.

L'analisi BET effettuata nel lavoro di Gao F.<sup>25</sup> sul catalizzatore a base di Fe-SSZ-13, sintetizzato attraverso la tecnica di scambio ionico in una soluzione, ha riportato un'area superficiale di  $518 \frac{m^2}{g}$  e un volume dei pori di  $0,282 \frac{cm^3}{g}$ . Comparando i risultati della tecnica di sintesi più comune e quella studiata nel lavoro di tesi, si può osservare che quest'ultima presenta un'area superficiale e un volume dei pori minori, presumibilmente dovuto alle condizioni di calcinazione e alla quantità di ferro.

I campioni hanno subito differenti trattamenti termici:

- NH<sub>4</sub>-CVR ha subito un solo trattamento termico dopo la CVR (forno a 600 °C per 5 h);
- H-CVR ha subito due trattamenti termici alla stessa temperatura, il primo per portare la SSZ-13 da forma ammoniacale ad idrogenata e il secondo dopo la CVR (forno a 600 °C per 5 h);
- Na-CVR ha subito due trattamenti termici a due temperature diverse, il primo viene effettuato dopo lo scambio ionico (forno a 500 °C per 5 h) e il secondo dopo la CVR (forno a 600 °C per 5 h);
- I tre campioni lavati sono stati sottoposti ad un ulteriore step di calcinazione (forno a 500 °C per 2 h).

Pertanto, si può ipotizzare che i campioni non lavati abbiano l'area superficiale e il volume dei pori minori rispetto a quelli lavati perché le fasi di calcinazione hanno provocato l'aumento di agglomerati di particelle di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bloccando l'accesso di N<sub>2</sub> nella struttura zeolitica.

## 7.2 H<sub>2</sub>-TPR

Tramite un software sono stati elaborati i dati sperimentali e costruite le curve presenti nella figura 7.1. Sull'asse dell'ordinata sono riportati i valori del segnale TCD in unità arbitrarie, ma la scala rimane invariata. Per riuscire a comparare i risultati del segnale TCD di tutti i campioni, è stata effettuata la normalizzazione sulla base del peso considerando uno dei sei catalizzatori come campione base, attraverso l'equazione 7.1.

$$\text{segnale finale} = \text{segnale del campione in esame} * \frac{\text{massa del campione base}}{\text{massa del campione in esame}} \quad \text{Equazione 7.1}$$

L'idrogeno reagisce con il Fe<sup>3+</sup> presente nel sito acido attraverso le reazioni 7.2, 7.3 e 7.4:

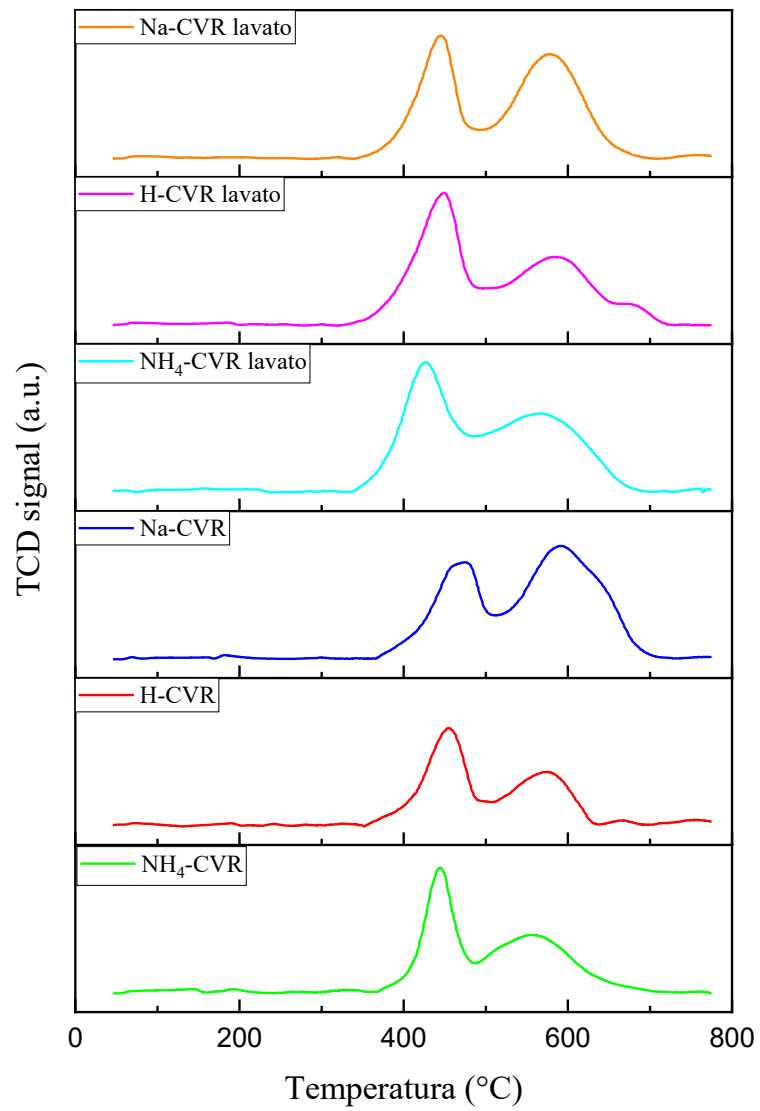


L'ossido di ferro viene ridotto attraverso le reazioni 7.5 e 7.6:



Come descritto nel capitolo 6, tramite l'utilizzo di questa procedura si osservano gli elementi che legano con l'idrogeno. Osservando la figura 7.1, tutti i sei campioni presentano due picchi ben distinti nel range di temperatura tra 400 °C e 600 °C, che possono essere attribuiti alla riduzione delle specie di ferro in due siti diversi<sup>18</sup>. Tenendo in considerazione che il primo picco per tutti i campioni è a circa 430 °C, questo potrebbe indicare che il ferro viene ridotto da Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>. Invece la seconda spalla presente alla temperatura di 580 °C potrebbe evidenziare che una quantità di ossido di ferro, più precisamente Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, è ridotto a ferro metallico Fe<sup>0</sup>.

Per i campioni Na-CVR e Na-CVR lavato l'intensità del secondo picco è molto elevata, questo potrebbe significare che l'ossido di ferro è presente in grandi quantità, probabilmente perché tale catalizzatore è stato sottoposto a un primo scambio ionico e successivamente alla chemical vapour reaction, favorendo così l'aumento di concentrazione di atomi di Fe.



**Figura 7.1** Risultati  $H_2$ -TPR di tutti i campioni

## 7.3 TPD

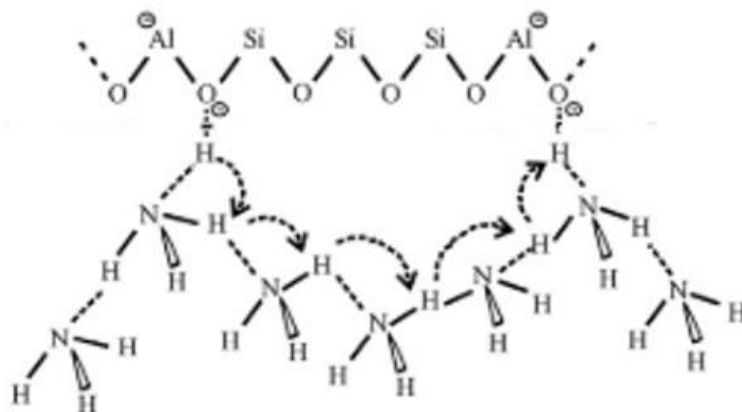
### 7.3.1 NH<sub>3</sub>-TPD

I risultati dell'NH<sub>3</sub>-TPD sono riportati nelle figure 7.4 e 7.5, e la figura 7.6 rappresenta il confronto delle prime due. Come spiegato nel capitolo 6, tramite l'utilizzo di questa tecnica di caratterizzazione si va a identificare la quantità di siti acidi di Lewis e di Brønsted. I siti acidi di Lewis svolgono un ruolo molto importante nel meccanismo della SCR perché gli intermedi chiave nella reazione, come le specie NH e NH<sub>2</sub>, si formano quando l'NH<sub>3</sub> si adsorbe su di essi, mentre i siti acidi di Brønsted sono indispensabili perché l'NH<sub>3</sub> viene attivato a NH<sub>4</sub><sup>+</sup> per far in modo che le specie gassose NO e NO<sub>2</sub> reagiscono con l'ione d'ammonio per formare azoto e acqua. Tutti i sei campioni presentano due picchi ben distinti, il primo tra 100 e 250 °C e il secondo tra 400 e 500 °C a seconda del campione.

Il primo picco di desorbimento è correlato ai siti acidi deboli di Lewis, mentre il secondo alla formazione dei siti acidi di Brønsted formati da Al e Fe nella struttura della zeolite e nelle posizioni extra-struttura, in quanto il desorbimento dell'ammoniaca richiede molta più energia. La quantità di entrambi i siti acidi dipende dal rapporto di Si/Al presente nella zeolite. Da questo rapporto si riesce a capire quanti atomi di alluminio sono presenti all'interno della zeolite e quanti di essi corrispondono ad un sito acido. Il grado di acidità dipende dalla variazione del grado di disidratazione durante il trattamento di calcinazione.

La natura delle specie di Fe dipende fortemente dalla procedura di calcinazione applicata, come riportato nel lavoro di Bitter J.<sup>26</sup>. Un blando trattamento di calcinazione dà come risultato un campione con una dispersione di Fe molto elevata. Le specie di ferro formate da questa procedura controllata sono per la maggior parte binucleari e si trovano all'interno dei canali della zeolite. Al contrario, un trattamento di calcinazione più severo determina la migrazione e l'agglomerazione di una frazione significativa dei complessi binucleari verso grandi cluster di Fe sulla superficie esterna della zeolite. In questo caso è stata applicata una calcinazione severa portando il catalizzatore ad una temperatura di 600 °C per 5 h.

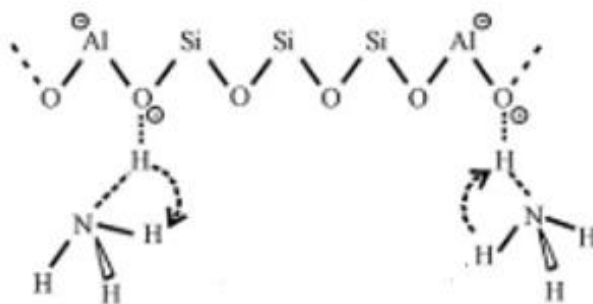
Tra 100 e 200 °C, l'NH<sub>3</sub> può legarsi all'atomo di alluminio oppure allo ione NH<sub>4</sub><sup>+</sup> che si è formato con l'adsorbimento dell'ammoniaca nella fase di saturazione. L'adsorbimento avviene sulla superficie del catalizzatore perché l'NH<sub>3</sub> non riesce ad entrare all'interno dei canali della zeolite a causa della presenza di agglomerati di Fe che ostacolano il suo ingresso. Una rappresentazione di quello che avviene è riportata nella figura 7.2.



**Figura 7.2** Rappresentazione schematica dell' $\text{NH}_3$  legato allo ione  $\text{NH}_4^+$  che a sua volta è legato all'atomo Al, con modifiche

Quest'ultima considerazione potrebbe spiegare il comportamento del catalizzatore Na-CVR, in quanto presenta una concentrazione di  $\text{NH}_3$  desorbito molto elevata rispetto agli altri due.

Nel range di temperatura tra 200 e 400 °C si può determinare quanto alluminio è presente all'interno dell'anello zeolitico indicando la presenza dei siti acidi di Brønsted attraverso l'aumento di energia per il desorbimento dell'ammoniaca, come si può vedere per i campioni  $\text{NH}_4$ -CVR e H-CVR. Con l'aumento della temperatura si ha lo ione  $\text{NH}_4^+$  legato all'atomo di Al, come è raffigurato nella figura 7.3.



**Figura 7.3** Rappresentazione schematica dello ione  $\text{NH}_4^+$  legato all'atomo di alluminio con l'aumento della temperatura rimane, con modifiche

La figure 7.2 e 7.3 sono tratte dal lavoro di Rodríguez-González L. et al.<sup>27</sup>.

L'andamento delle curve Na-CVR,  $\text{NH}_4$ -CVR lavato, H-CVR lavato e Na-CVR lavato è molto simile a quello riportato nel lavoro di Sugawara et al.<sup>28</sup>, dove il catalizzatore Fe-MFI è stato preparato attraverso il metodo dello scambio ionico in una soluzione acquosa di  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e come supporto la zeolite Na-MFI. Nel lavoro si è osservato che l'intensità del picco di desorbimento dell'ammoniaca aumenta con l'aumentare del contenuto di Fe, ed è stato supposto che questo picco si riferisca al desorbimento delle specie binucleari del Fe.

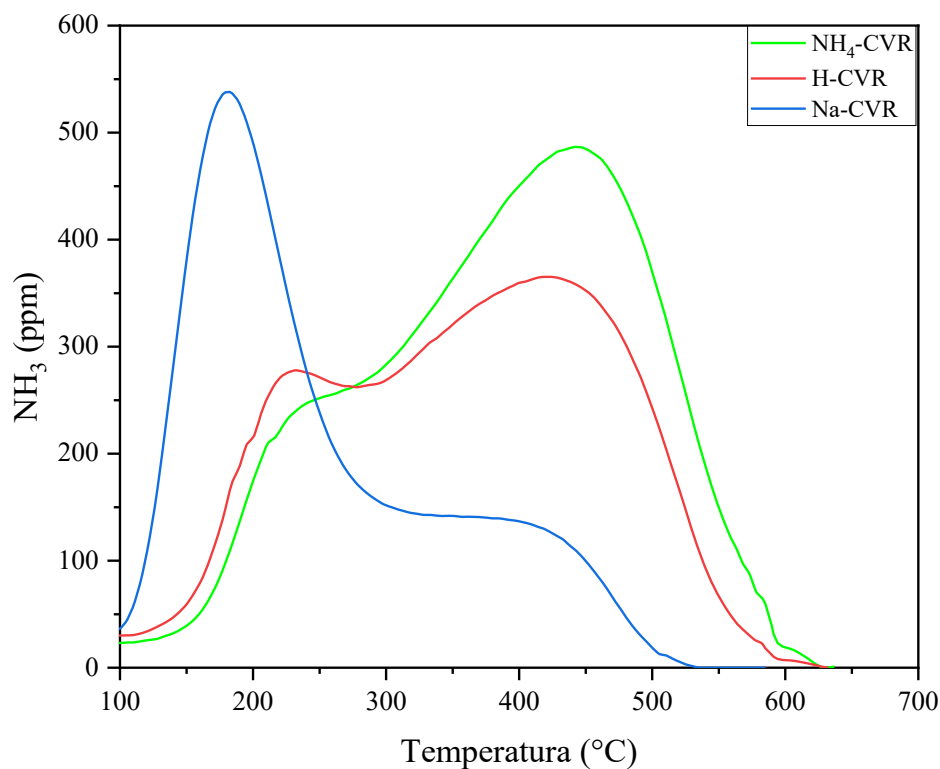
Nella figura 7.6 vengono messi a confronto tutti e sei i catalizzatori. Si può osservare la differenza di intensità dei vari picchi legata alla quantità di ferro presente nella zeolite.

Infatti, tra Na-CVR e Na-CVR lavato si ha una differenza di 100 ppm a 200 °C, mentre negli altri casi si nota un andamento completamente diverso tra i catalizzatori originali e quelli lavati. Un'ipotesi potrebbe essere legata alla posizione degli atomi di Fe, considerato che i campioni lavati hanno meno ferro all'esterno del framework della zeolite, perché grazie al lavaggio sono state eliminate le grosse particelle del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> che bloccavano i pori. Nel caso dei catalizzatori originali ci vuole più energia per desorbire l'NH<sub>3</sub> perché è legata per la maggior parte ai siti acidi di Brønsted rispetto a quelli lavati.

Dalla figura 7.6 si possono elencare in ordine crescente i catalizzatori in base al rapporto Si/Al in funzione dell'intensità del picco riferito ai siti acidi di Brønsted. Si ha che il campione NH<sub>4</sub>-CVR presenta il rapporto maggiore, mentre il campione Na-CVR quello minore. Questo potrebbe significare che all'interno della struttura di quest'ultimo ci sono molti più atomi di ferro che hanno diminuito il rapporto di Si/Al.

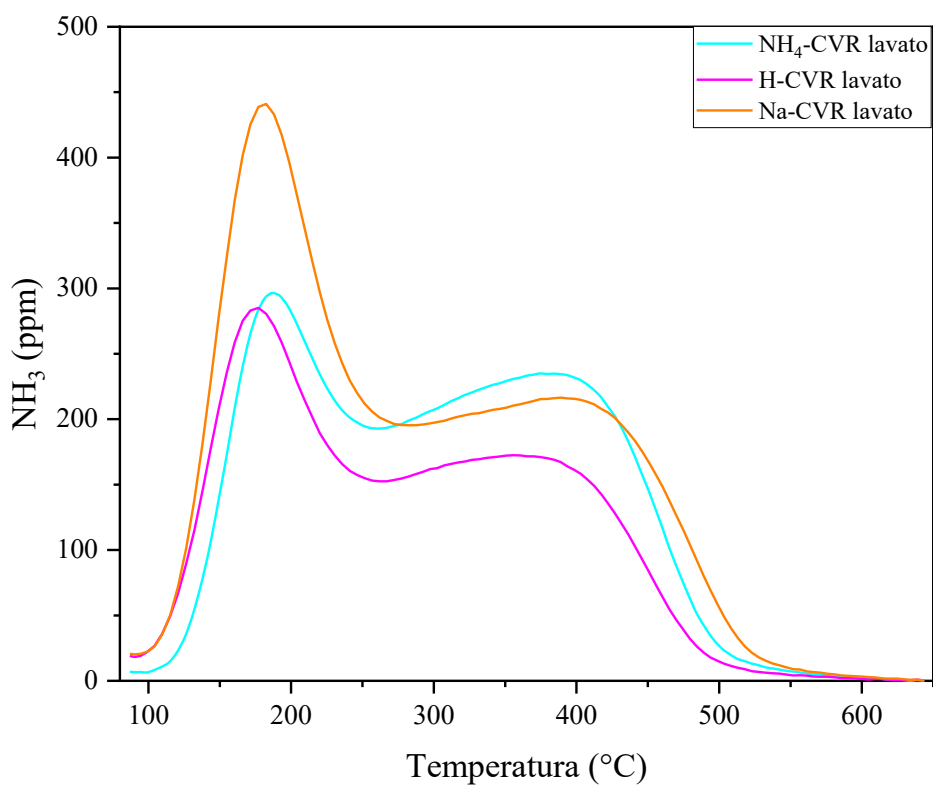
Per il catalizzatore Na-CVR manca il picco alle alte temperature perché l'NH<sub>3</sub> non riesce a legare ai siti della zeolite già occupati dal Na.

Si potrebbe concludere che i catalizzatori Na-CVR e Na-CVR lavato presentano un comportamento migliore rispetto agli altri e come si vedrà in seguito anche una conversione degli NO<sub>x</sub> altamente efficiente.

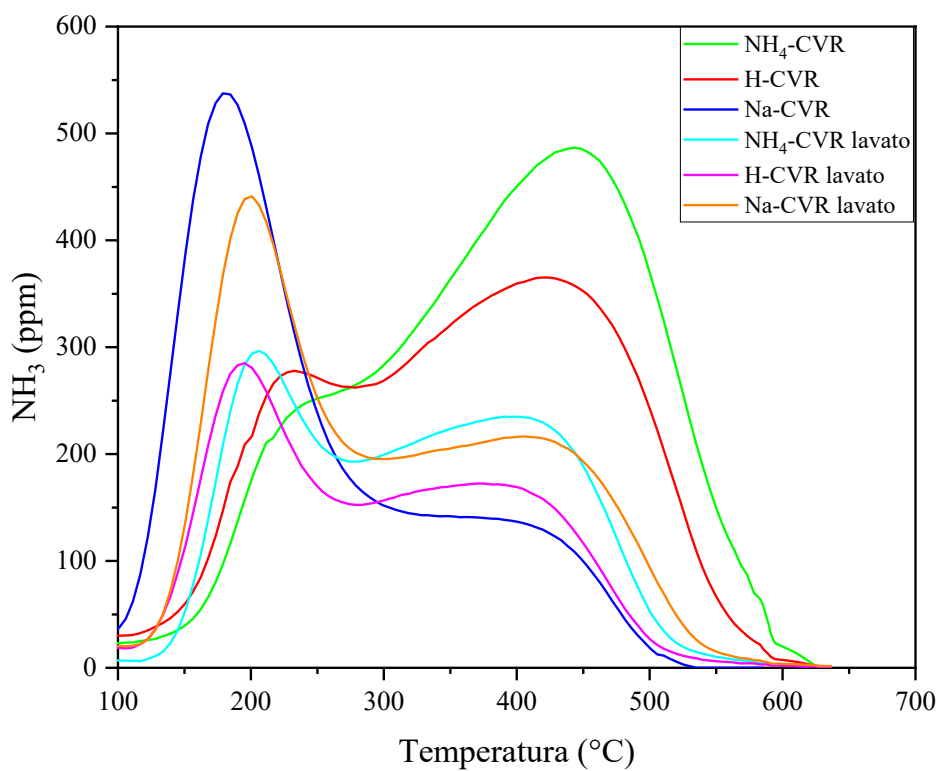


*Figura 7.4 NH<sub>3</sub>-TPD dei campioni originali*





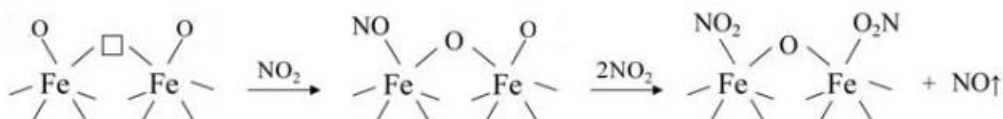
**Figura 7.5**  $\text{NH}_3$ -TPD dei campioni lavati



**Figura 7.6** Confronto  $\text{NH}_3$ -TPD

### 7.3.2 NO<sub>2</sub>-TPD

I grafici riportano il desorbimento concomitante di NO<sub>2</sub> e di NO. L'NO<sub>2</sub> adsorbendosi sui siti attivi della zeolite forma NO<sub>3</sub> e aumentando la temperatura si ha il desorbimento di NO a temperature inferiori a 250 °C e successivamente la sua decomposizione rappresentata come un picco a 280 °C. Avviene la decomposizione termica di NO e la formazione di una molecola di ossigeno secondo la reazione termodinamica:



**Figura 7.7** Rappresentazione dell'adsorbimento di NO<sub>2</sub>, figura con modifiche

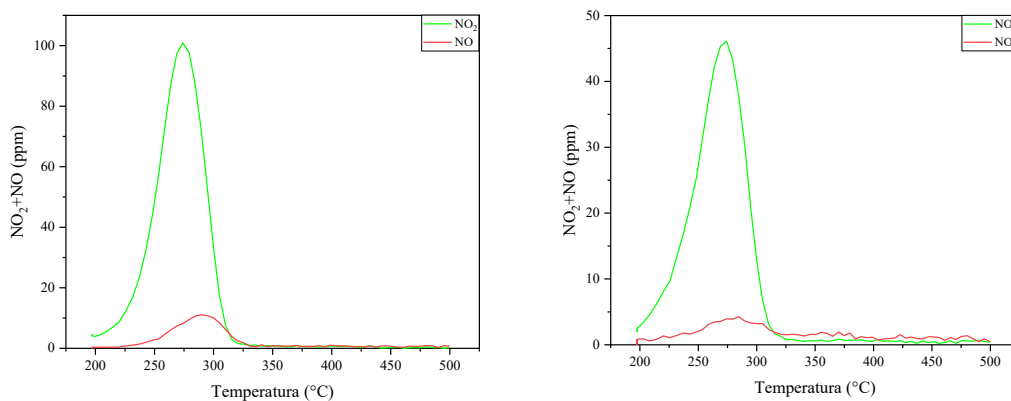
La figura 7.6 è tratta dal lavoro di Iwasaki M.<sup>29</sup>.

Nelle figure 7.8, 7.9 e 7.10 sono stati messi a confronto i risultati dei catalizzatori originali riportati nei grafici di sinistra e di quelli lavati nei grafici di destra. Si osserva che la concentrazione fisisorbita di NO<sub>2</sub> nei catalizzatori NH<sub>4</sub>-CVR e H-CVR è doppia rispetto ai corrispettivi campioni lavati. Al contrario, per Na-CVR e Na-CVR lavato la differenza dei due picchi è di 20 ppm.

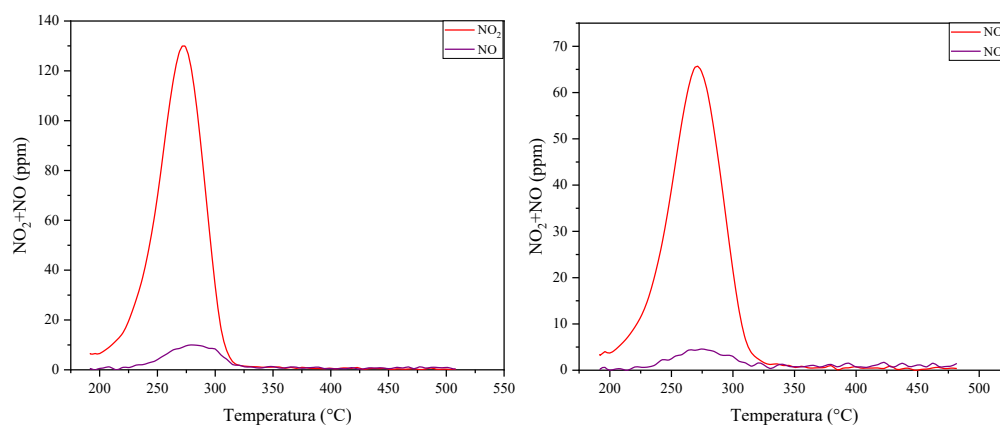
Una giustificazione del fatto che i catalizzatori originali presentano concentrazioni elevate, potrebbe essere che la quantità di NO<sub>2</sub> adsorbita dipenda dalla quantità di Fe presente nella struttura zeolitica. Tale assunzione potrebbe dimostrare che nel catalizzatore Na-CVR lavato la quantità di Fe è elevata nonostante il lavaggio con acido citrico.

Nella figura 7.11 sono messe a confronto tutte le curve di desorbimento di NO<sub>2</sub>. Si osserva che il desorbimento dai siti attivi avviene in un range tra 260 °C e 290 °C. Per i campioni NH<sub>4</sub>-CVR e NH<sub>4</sub>-CVR lavato avviene tuttavia verso 290 °C differenziandosi dagli altri. Una ipotesi di tale comportamento può essere legata al fatto che questo catalizzatore, il quale non ha subito nessun tipo di trattamento prima della chemical vapour reaction con il FeCl<sub>3</sub>, ha formato dei siti attivi che hanno bisogno di più energia per desorbire le molecole di NO<sub>2</sub>.

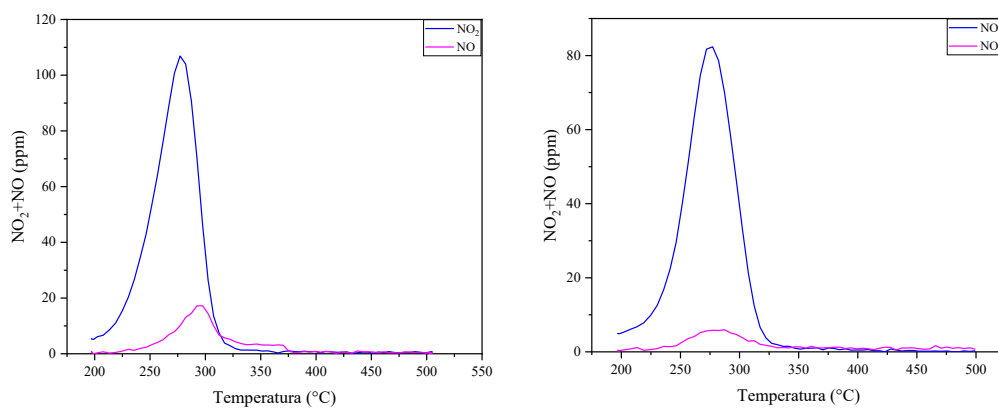
Si potrebbe ipotizzare che per tutti i campioni l'energia di desorbimento di NO<sub>2</sub> dai siti di Fe risulti essere relativamente intensa, il che potrebbe indicare l'esistenza di forti interazioni tra la specie di NO<sub>x</sub> adsorbito e i siti di Fe.



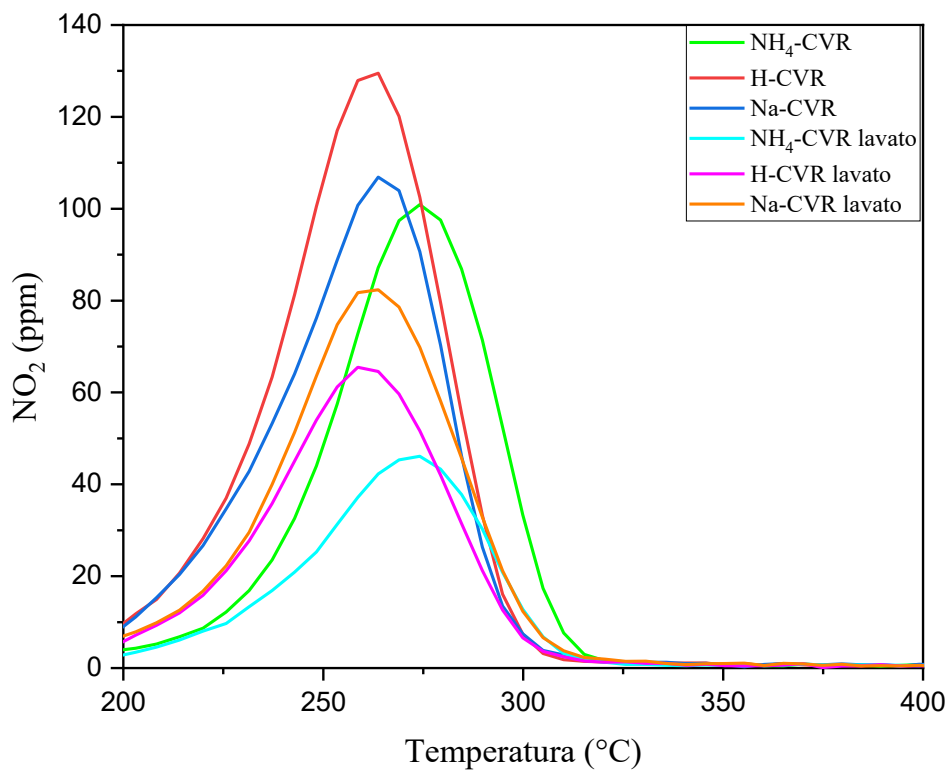
**Figura 7.8** Grafico di sinistra fa riferimento alla NO<sub>2</sub>-TPD del campione NH<sub>4</sub>-CVR e quello a destra al campione NH<sub>4</sub>-CVR lavato



**Figura 7.9** Grafico di sinistra fa riferimento alla NO<sub>2</sub>-TPD del campione H-CVR e quello a destra al campione H-CVR lavato



**Figura 7.10** Grafico di sinistra fa riferimento alla NO<sub>2</sub>-TPD del campione Na-CVR e quello a destra al campione Na-CVR lavato

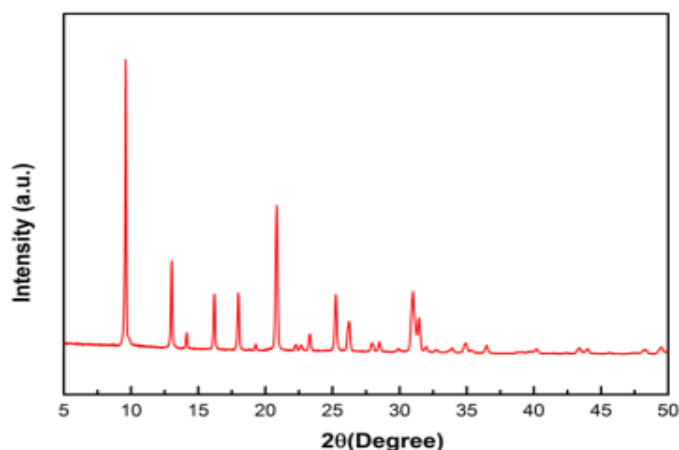


**Figura 7.11** Confronto NO<sub>2</sub>-TPD

## 7.4 XRD

I risultati delle analisi XRD sono mostrati in figura 7.13. I sei campioni sono stati comparati con lo spettro della zeolite Na<sup>+</sup>-SSZ-13 per individuare i segnali inerenti al ferro. Attraverso la ricerca in modo manuale e in letteratura sono stati identificati tutti i picchi.

Tutti i catalizzatori hanno mostrato le linee tipiche del framework della zeolite SSZ-13 indicando che la struttura è rimasta intatta anche dopo la calcinazione, lo scambio ionico con il sodio e la sintesi con il ferro. Tuttavia, l'intensità della struttura della zeolite SSZ-13 è diminuita a causa della presenza del ferro, il quale ha un maggior coefficiente di assorbimento dei raggi X.



*Figura 7.12 XRD della zeolite SSZ-13 rappresentata nella scheda tecnica, con modifiche*

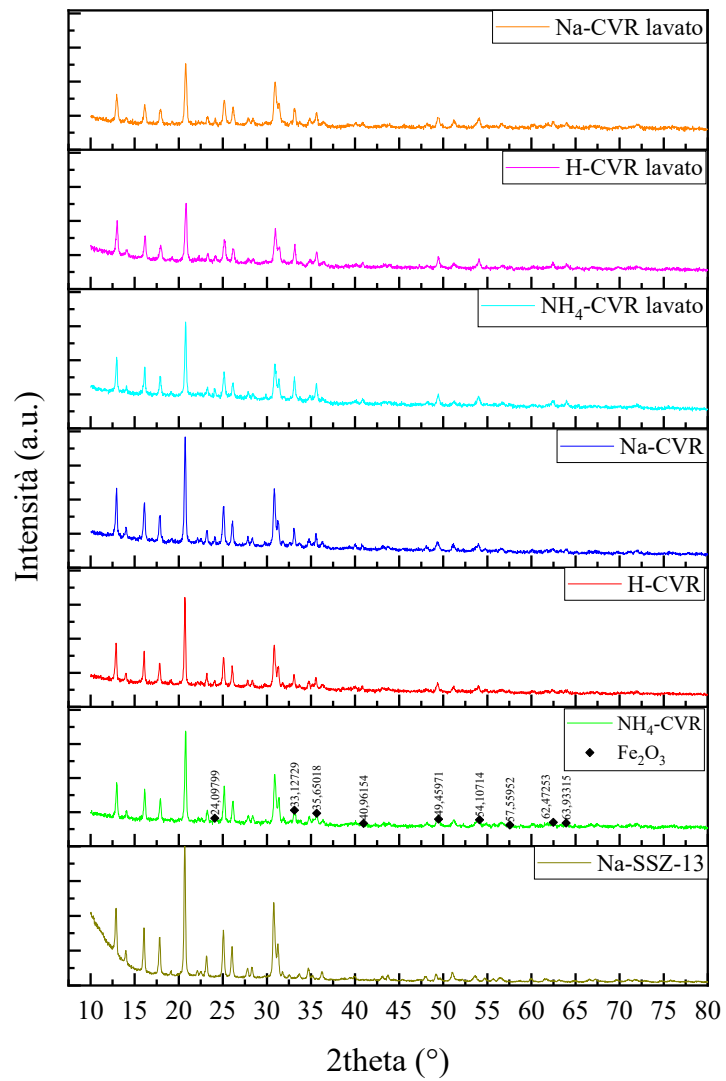
Sono stati identificati nove picchi di diffrazione che sono caratteristici dell' $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> come riscontrato in letteratura nei lavori di Chen F.<sup>30</sup> e Qiang L.<sup>31</sup>. L'intensità di tali picchi è differente nei campioni originali e in quelli lavati data dalla quantità di Fe presente nella struttura. Infatti, più aumenta la quantità di ferro e più aumenta l'intensità del segnale.

Avendo trovato picchi inerenti al Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si è provato che nella zeolite è presente l'ossido di ferro come esaminato nei risultati della H<sub>2</sub>-TPR e quindi elevate concentrazione di Fe<sup>3+</sup>.

Nella tabella 7.1 sono riportati i valori di 2θ e le terne di indici di Miller corrispondenti dell' $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

*Tabella 7.1 Valori di 2θ e le corrispettive terne di indici di Miller*

<b>2θ (°)</b>	<b>Terna di indici di Miller</b>
24,12	(0 1 2)
33,14	(1 0 4)
35,64	(1 1 0)
40,86	(1 1 3)
49,46	(0 2 4)
54,06	(1 1 6)
57,58	(1 1 8)
62,44	(2 1 4)
64,00	(3 0 0)



**Figura 7.13** Risultati XRD di tutti i campioni

## 7.5 ATTIVITA' CATALITICA

Come è stato descritto nel capitolo 6, per le prove catalitiche è stata utilizzata la reazione di standard SCR.

Per rappresentare i risultati dell'attività catalitica per l'abbattimento degli NO<sub>x</sub>, vengono utilizzate delle curve di conversione in funzione della temperatura. La conversione è un parametro che indica quanto reagente si è convertito durante la reazione ed è stata calcolata con l'uso della formula 7.8:

$$X = \left\{ \frac{([NO]_{in} + [NO_2]_{in}) - ([NO]_{out} + [NO_2]_{out})}{[NO]_{in} + [NO_2]_{in}} \right\} * 100 \quad \text{Equazione 7.8}$$

È stata poi determinata la selettività per comprendere se il catalizzatore favorisca certi cammini di reazione. Per questo studio è stata diagrammata la produzione di N<sub>2</sub>O. Qualsiasi reazione che non porta alla formazione di N<sub>2</sub> è da evitare. La selettività verso N<sub>2</sub> è stata calcolata attraverso la relazione 7.9:

$$S_{N_2} = \left( 1 - \frac{2 * [N_2O]_{out}}{[NO_x]_{in} - [NO_x]_{out} + [NH_3]_{in} - [NH_3]_{out}} \right) * 100 \quad \text{Equazione 7.9}$$

Nelle prove catalitiche è stata utilizzata una corrente composta da 500 ppm di NH<sub>3</sub>, 500 ppm di NO, 3 % di H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub> a bilancio di materia e una velocità spaziale di 150.000 h<sup>-1</sup>. Tramite questa corrente la produzione di N<sub>2</sub>O può avvenire con una delle reazioni 7.10 e 7.11, come osservato nel lavoro di Yang R.<sup>32</sup>:



In figura 7.14 sono stati riportati i primi tre campioni testati, rispettivamente NH<sub>4</sub>-CVR, H-CVR e Na-CVR. Si osserva che il terzo catalizzatore arriva ad una conversione del 91 % ad una temperatura di 300 °C, molto più alta rispetto agli altri due campioni. All'aumentare della temperatura si presenta una diminuzione della conversione fino ad arrivare ad una conversione del 55 %, sempre migliore degli altri due catalizzatori, probabilmente dovuto dalla presenza del sodio. Si può quindi ipotizzare che Na-CVR sia un buon catalizzatore anche a temperature elevate per l'abbattimento degli NO<sub>x</sub>.

Invece, osservando la figura 7.15 dove sono raffigurati i campioni NH<sub>4</sub>-CVR lavato, H-CVR lavato e Na-CVR lavato, le curve presentano un andamento totalmente diverso rispetto alle precedenti. Questo può significare che nei primi catalizzatori c'era una quantità troppo elevata di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> che catalizzava negativamente la reazione standard SCR rendendo la conversione degli NO<sub>x</sub> ad alte temperature poco efficiente.

In questo caso la massima conversione raggiunta da tutti e tre i catalizzatori è a 350 °C, dove il campione H-CVR lavato presenta una conversione dell'80 %, mentre gli altri due

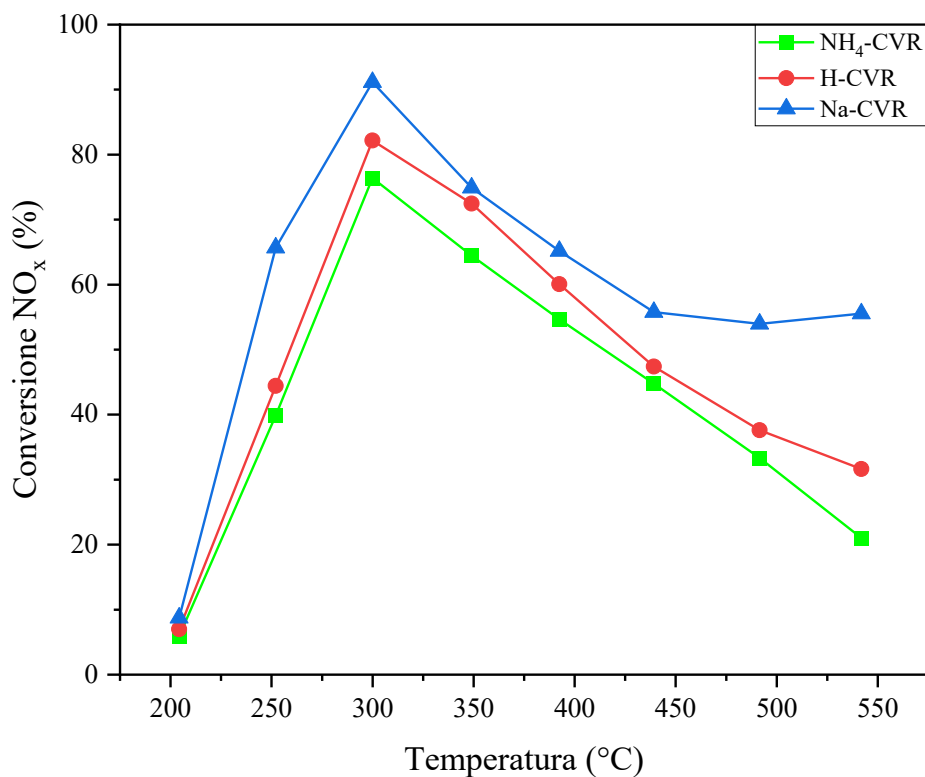
del 73 %. Con l'avanzare della temperatura la conversione rimane pressochè elevata rispetto ai campioni originali.

Gli andamenti dei campioni lavati sono molto simili a quelli mostrati negli articoli utilizzati per lo studio dell'elaborato ma con differenti metodi di sintesi, come ad esempio nei lavori di:

- Feng Gao<sup>33</sup> dove è stata applicata la Fe-exchanged;
- Kangning Niu<sup>34</sup> dove è stato utilizzato un solo step del metodo idrotermale;
- Feng Gao<sup>35</sup> dove è stato impiegato il metodo dello scambio ionico in una soluzione acquosa.

Nella figura 7.16 sono messi a confronto gli andamenti dei sei campioni con la conversione della zeolite Fe-BEA. Quest'ultima è stata sintetizzata attraverso la tecnica di impregnazione, wet ion-exchange. Come si può osservare la conversione è mantenuta costante all'80 % fino alla fine della prova.

I campioni lavati risultano più efficaci ad alte temperature rispetto a quelli originali. Un prossimo studio potrebbe essere quello di utilizzare la fast SCR per investigare quale dei sei catalizzatori presenta migliori prestazioni. Si può aggiungere che questa nuova metodologia di scambio ionico consente un'alta conversione degli NO<sub>x</sub>, quindi molto efficace per l'abbattimento di quest'ultimi.



*Figura 7.14 Conversione NO<sub>x</sub> dei campioni originali*



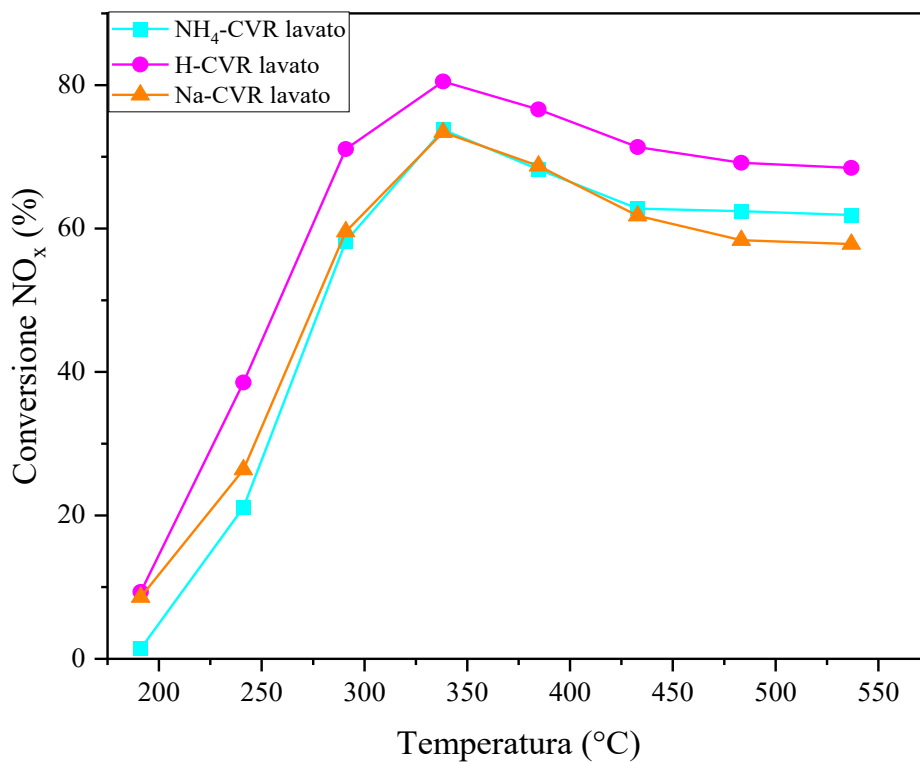


Figura 7.15 Conversione NO<sub>x</sub> campioni lavati

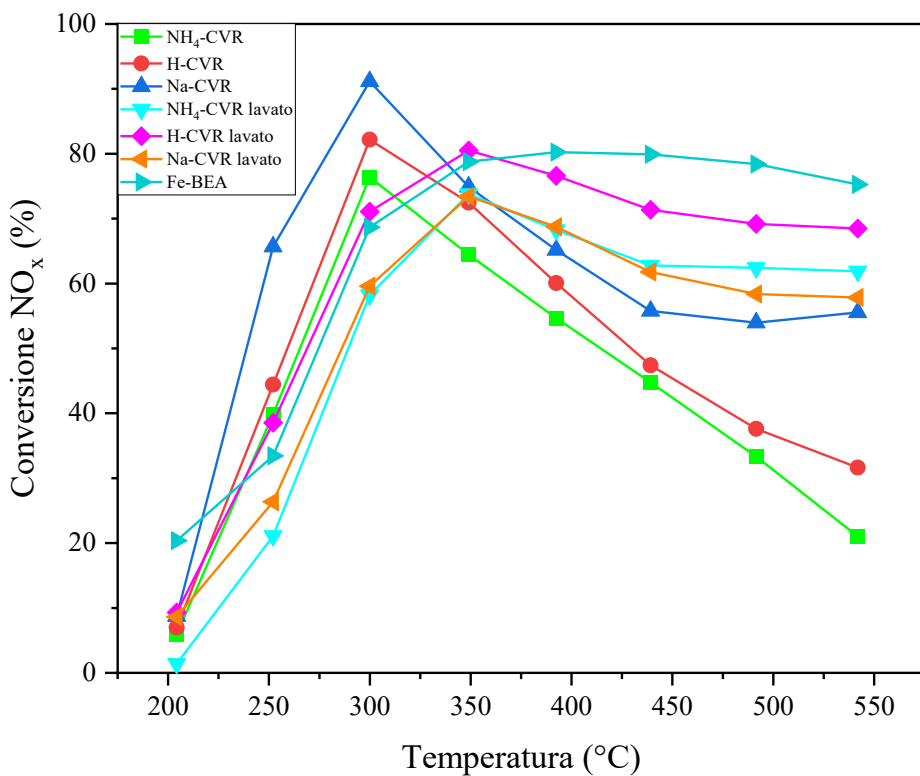


Figura 7.16 Confronto conversione NO<sub>x</sub> campioni originali, lavati e campione Fe-BEA

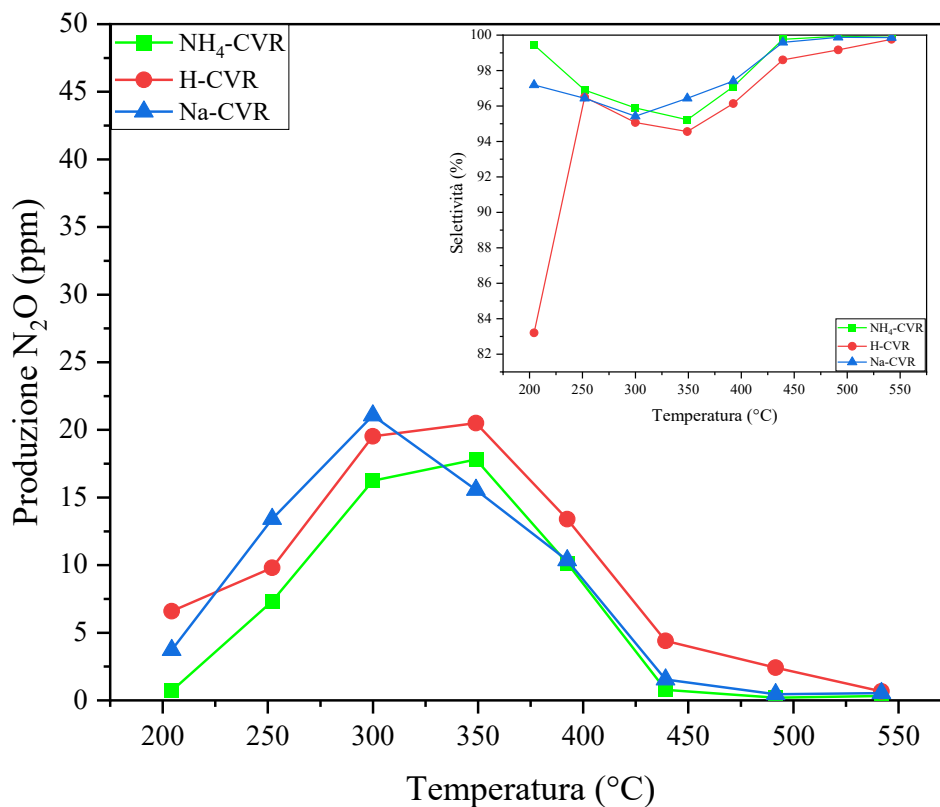
Per quanto riguarda la produzione di  $N_2O$  sono stati riportati i risultati nelle figure sottostanti. Nelle figure 7.17 e 7.18 sono presenti in alto a destra i grafici della selettività per tutti i sei catalizzatori.

Come si può osservare, la produzione di  $N_2O$  è relativamente bassa o addirittura assente ad alte temperature, il che potrebbe essere il risultato della decomposizione del  $N_2O$  e non si riscontrano anomalie. La produzione di  $N_2O$  è legata alla concentrazione dell' $H_2O$  presente all'interno della corrente in ingresso, come riportato nel lavoro di Yang R.<sup>32</sup>. Come è stato analizzato nella procedura di caratterizzazione  $H_2$ -TPR e poi confermato tramite l'analisi XRD, all'interno della struttura zeolitica è presente il ferro sottoforma di  $Fe^{3+}$  e  $Fe_2O_3$ , dove la prima specie è presente nel framework, mentre la seconda è isolata nell'extra-framework. Si può ipotizzare che le specie di ferro sono le specie attive per la decomposizione dell' $N_2O$ <sup>36</sup>.

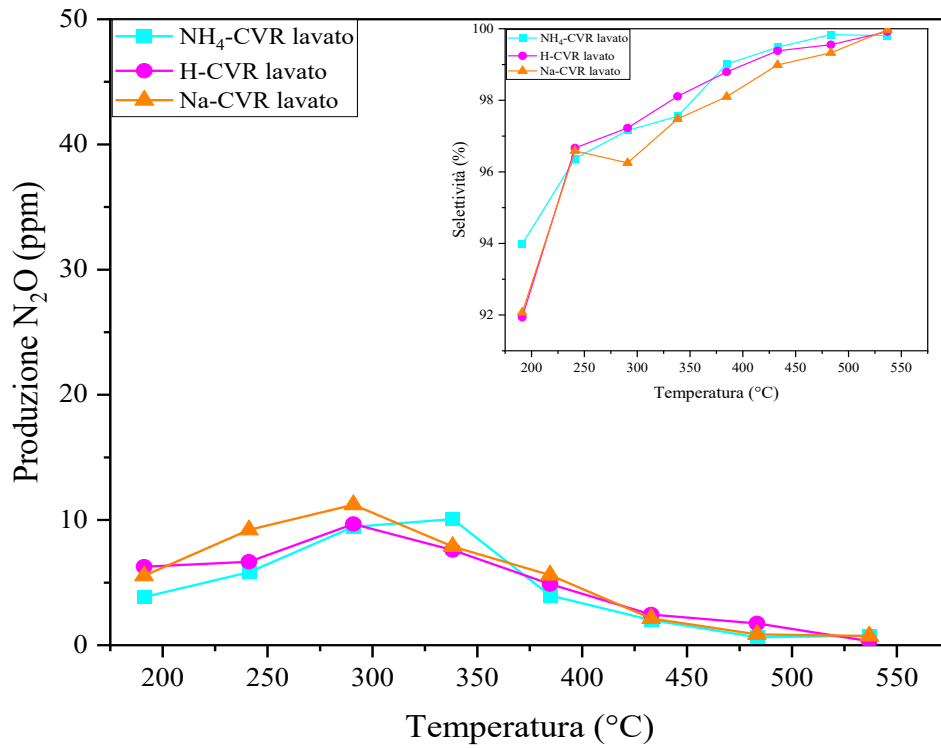
Per quanto riguarda la selettività si può notare come il campione H-CVR presenta all'inizio della prova una selettività del 83 % e all'aumentare della temperatura porta tale valore al 95 % come negli altri due catalizzatori. Tutti e tre i campioni raggiungono il 100 % di selettività alla fine della prova.

Per quanto riguarda i campioni lavati, le selettività di tutti e tre i catalizzatori sono al di sopra del 92 % e arrivano ad una selettività del 100 % ad alte temperature.

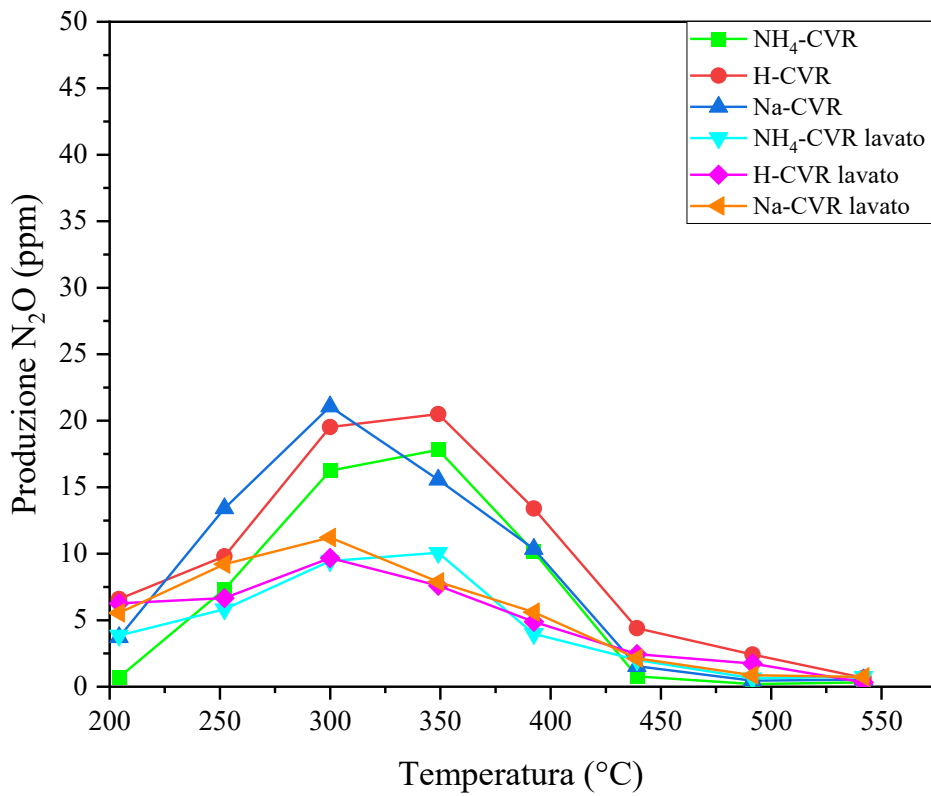
Le figure 7.19 e 7.20 rappresentano i grafici di confronto della produzione di  $N_2O$  e della selettività.



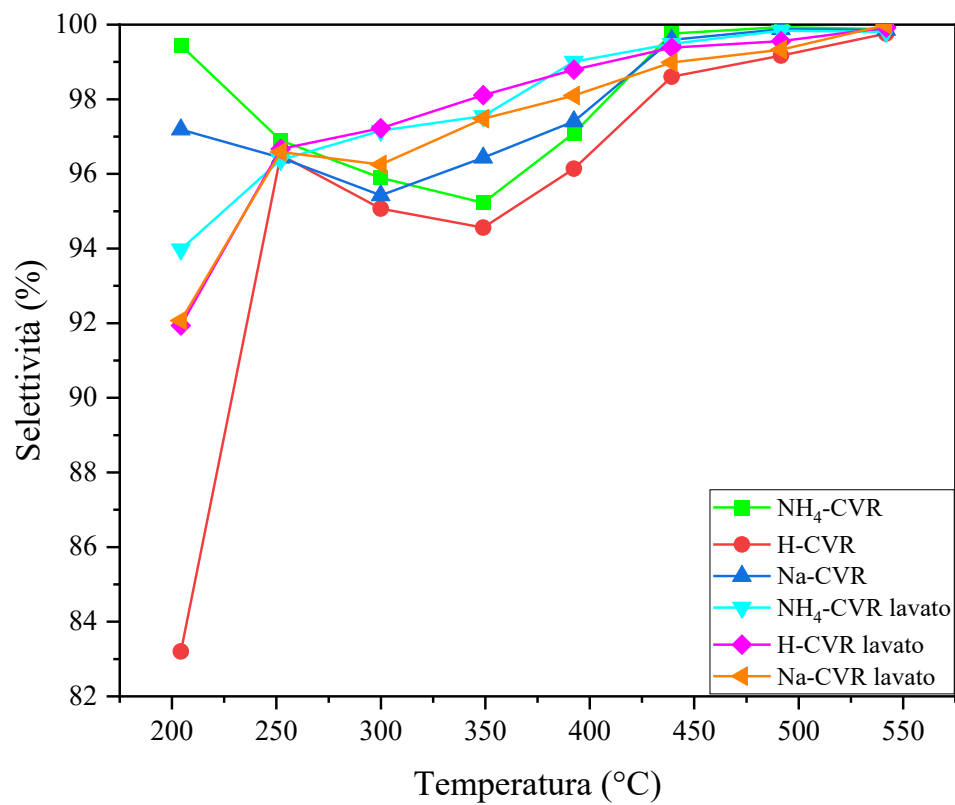
**Figura 7.17** Produzione  $N_2O$  e Selettività  $N_2$  dei campioni originali



**Figura 7.18** Produzione  $N_2O$  e Selettività  $N_2$  dei campioni lavati



**Figura 7.19** Confronto produzione  $N_2O$



**Figura 7.20** Confronto selettività

## 8. CONCLUSIONI

In questo lavoro sono stati sintetizzati catalizzatori a base di zeoliti e ferro attraverso l'utilizzo di una metodologia innovativa, denominata Chemical Vapour Reaction (CVR), per l'abbattimento degli  $\text{NO}_x$ . Come zeolite è stata considerata la SSZ-13 perché si è riscontrato che ha un'alta selettività nella riduzione degli  $\text{NO}_x$  in azoto, mentre come fonte di ioni di ferro è stato utilizzato il cloruro ferrico, perché è resistente alle alte temperature. Per effettuare la tecnica di sintesi sono stati preparati tre campioni differenti con l'utilizzo della zeolite SSZ-13 in tre diverse forme. Per il primo campione è stata utilizzata la zeolite nella sua forma ammoniacale ( $\text{NH}_4^+$ -SSZ-13), per il secondo nella sua forma idrogenata ( $\text{H}^+$ -SSZ-13), e per il terzo la zeolite nella sua forma idrogenata è stata sottoposta a scambio ionico con il carbonato di sodio ( $\text{Na}^+$ -SSZ-13). Una volta preparate le zeoliti, è stata applicata la tecnica di sintesi con il cloruro ferrico e sono stati sintetizzati i catalizzatori:  $\text{NH}_4$ -CVR, H-CVR e Na-CVR. Una parte dei diversi campioni è stata lavata con l'acido citrico per eliminare la quantità di ferro in eccesso. Per le prove catalitiche e le procedure di caratterizzazione sono stati utilizzati questi sei campioni ed è stata osservata la variazione dei risultati a seconda della quantità di ferro presente all'interno della struttura zeolitica.

Sono state riscontrate aree superficiali di circa  $360 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  per i campioni non lavati e di circa  $430 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  per quelli lavati e delle porosità assimilabili a materiali microporosi per tutti i catalizzatori. I grafici relativi alle analisi XRD non hanno mostrato picchi diversi da quelli della  $\text{Na}^+$ -SSZ-13, lasciando ipotizzare un elevato grado di dispersione del ferro lungo tutta la superficie esposta. Sono stati trovati picchi inerenti all' $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dimostrando la presenza di ossido di ferro nella zeolite ed elevate concentrazioni di  $\text{Fe}^{3+}$ , come esaminato nei risultati della  $\text{H}_2$ -TPR. Con le analisi  $\text{NH}_3$ -TPD e  $\text{NO}_2$ -TPD è stato studiato che tutti i catalizzatori presentano una buona capacità di adsorbimento dell'ammoniaca e del biossido di azoto per la riduzione catalitica standard SCR, grazie alla presenza di siti acidi di Lewis e di Brønsted.

Con i test catalitici sono state investigate le capacità di abbattimento degli  $\text{NO}_x$  in termini di conversione e la selettività verso l'azoto molecolare. Queste informazioni sono state raccolte con i test di standard SCR. L'utilizzo di questa nuova tecnica di sintesi ha portato dei risultati molto simili a quelli riscontrati con le tecniche standard di sintesi utilizzate al momento a livello industriale. Si è osservato che i campioni lavati presentano conversioni degli  $\text{NO}_x$  e andamento delle curve simili ai catalizzatori a base di Fe-SSZ-13 descritti negli articoli considerati nel lavoro di tesi.

Analizzando i risultati si è notato come l'attività di reazione dipenda dal carico di Fe e dalla dimensione degli ossidi di Fe presente all'interno dei pori e sull'area superficiale. Inoltre, si è osservato che i campioni Na-CVR e Na-CVR lavato presentano prestazioni migliori, probabilmente dovuto alla presenza di sodio all'interno della zeolite.

Si può concludere che la Chemical Vapour Reaction potrebbe sostituire le tecniche di sintesi utilizzate al momento a livello industriale per diversi vantaggi:

- L'utilizzo di due materiali (la zeolite e il cloruro ferrico);
- Il costo è relativamente basso per effettuare la tecnica di sintesi;
- Grazie alla presenza del ferro si può rigenerare il catalizzatore diminuendo gli scarti;
- La zeolite e il ferro sono presenti in elevate quantità nell'ambiente, quindi sono materiali sostenibili;
- Viene utilizzata l'acqua che è un solvente green per effettuare i lavaggi.

Per studiare meglio la tecnica di sintesi per i catalizzatori a base di Fe-SSZ-13 e osservare dove si sono situate le particelle di ossido di ferro, si potrebbero utilizzare delle tecniche di caratterizzazione più complesse, come nel lavoro di Hensen E.J.M.<sup>37</sup>, il quale ha utilizzato procedure per analizzare la superficie esterna, gli aggregati di ossido di ferro formati durante calcinazione, il quantitativo di elementi chimici presenti nella zeolite e i numeri di coordinazione tra due atomi di Fe.

Per quanto riguarda l'attività catalitica del catalizzatore Fe-SSZ-13 si potrebbe effettuare la fast SCR per analizzare una conversione degli NO<sub>x</sub> probabilmente del 100 % come è analizzato negli articoli. Potrebbe risultare altamente efficiente come è stato dimostrato con l'utilizzo della standard SCR.

## 9. BIBLIOGRAFIA

1. Glarborg, P., Miller, J. A., Ruscic, B. & Klippenstein, S. J. Modeling nitrogen chemistry in combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.* **67**, 31–68 (2018).
2. Klippenstein, S. J., Pfeifle, M., Jasper, A. W. & Glarborg, P. Theory and modeling of relevance to prompt-NO formation at high pressure. *Combust. Flame* **195**, 3–17 (2018).
3. Roy, S., Hegde, M. S. & Madras, G. Catalysis for NO<sub>x</sub> abatement. *Appl. Energy* **86**, 2283–2297 (2009).
4. Van Caneghem, J., De Greef, J., Block, C. & Vandecasteele, C. NO<sub>x</sub> reduction in waste incinerators by selective catalytic reduction (SCR) instead of selective non catalytic reduction (SNCR) compared from a life cycle perspective: A case study. *J. Clean. Prod.* **112**, 4452–4460 (2016).
5. Schreifels, J. J., Wang, S. & Hao, J. Design and operational considerations for selective catalytic reduction technologies at coal-fired boilers. *Front. Energy* **6**, 98–105 (2012).
6. Castoldi, L. & Galbiati, M. Processi catalitici di riduzione di NO<sub>x</sub> da turbine a gas. 57–60 (2002).
7. Cleveland, W. Hazardous air pollutants. *Water Environ. Technol.* **8**, 5673–5965 (1996).
8. Gekas, I., Gabrielsson, P., Johansen, K., Nyengaard, L. & Lund, T. Urea-SCR catalyst system selection for fuel and PM optimized engines and a demonstration of a novel urea injection system. *SAE Tech. Pap.* (2002) doi:10.4271/2002-01-0289.
9. Lüders, H., Stommel, P. & Geckler, S. Diesel exhaust treatment - New approaches to ultra low emission diesel vehicles. *SAE Tech. Pap.* **1999**, (1999).
10. Consiglio, D. D. E. L. visto il parere del Comitato economico e sociale (2),. 1–22 (1972).
11. CEE. DIRETTIVA DEL CONSIGLIO del 26 giugno 1991. **2002**, 1–13 (2001).
12. Cobzaru, C. Chapter\_9c\_Creep. 185–213 (2022).
13. Pu, Y. *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over zeolite catalysts: A review. *Chinese Chem. Lett.* **31**, 2549–2555 (2020).
14. Formation, Z. CHAPTER 3. 28–51 (2022).
15. Inglezakis, V. J. & Zorpas, A. A. ' CHAPTER 7. **40**, 133–146 (2022).
16. Zones, S. I. Zeolite SSZ-13 and Its Method of Preparation. *US Pat.* 4,544,538 (1985).
17. Mlekodaj, K. *et al.* Synthesis of the Zeolites from SBU: An SSZ-13 Study. *Chem. Mater.* **33**, 1781–1788 (2021).
18. Long, R. Q. & Yang, R. T. Characterization of Fe-ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia. *J. Catal.* **194**, 80–90 (2000).
19. Delahay, G., Valade, D., Guzmán-Vargas, A. & Coq, B. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe-ZSM-5 catalysts prepared by different methods. *Appl. Catal. B Environ.* **55**, 149–155 (2005).

20. 1 . 1 Thin Film Technologies. 1–9 (2019).
21. Marturano, P., Drozdová, L., Kogelbauer, A. & Prins, R. Fe/ZSM-5 Prepared by Sublimation of FeCl<sub>3</sub>: The Structure of the Fe Species as Determined by IR, 27Al MAS NMR, and EXAFS Spectroscopy. *J. Catal.* **192**, 236–247 (2000).
22. Jones, A. C. & Hitchman, M. L. Overview of Chemical Vapour Deposition. *R. Soc. Chem.* 1–36 (2009).
23. Iwasaki, M., Yamazaki, K., Banno, K. & Shinjoh, H. Characterization of Fe/ZSM-5 DeNO<sub>x</sub> catalysts prepared by different methods: Relationships between active Fe sites and NH<sub>3</sub>-SCR performance. *J. Catal.* **260**, 205–216 (2008).
24. Protection, P. & Sheet, T. D. Technical Data Sheet ACS Material Graphene Nanoplatelets Table of contents. 4–6.
25. Gao, F. *et al.* Iron Loading Effects in Fe/SSZ-13 NH<sub>3</sub>-SCR Catalysts: Nature of the Fe Ions and Structure-Function Relationships. *ACS Catal.* **6**, 2939–2954 (2016).
26. Bitter, J. H., Battiston, A. A., van Donk, S., de Jong, K. P. & Koningsberger, D. C. Accessibility of the Fe-species in Fe/ZSM-5 prepared via FeCl<sub>3</sub> sublimation. *Microporous Mesoporous Mater.* **64**, 175–184 (2003).
27. Rodríguez-González, L., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A. & Simon, U. Correlation of TPD and impedance measurements on the desorption of NH<sub>3</sub> from zeolite H-ZSM-5. *Solid State Ionics* **179**, 1968–1973 (2008).
28. Sugawara, K. *et al.* The importance of Fe loading on the N<sub>2</sub>O reduction with NH<sub>3</sub> over Fe-MFI: Effect of acid site formation on Fe species. *Appl. Catal. B Environ.* **69**, 154–163 (2007).
29. Iwasaki, M. Special Feature: Automotive Exhaust Catalyst Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by Ammonia: Fe/zeolite Catalyst Development and Reaction Analysis. *R&D Rev. Toyota CRDL* **42**, 21–32 (2011).
30. Chen, F., Li, Y., Cai, W. & Zhang, J. Preparation and sono-Fenton performance of 4A-zeolite supported  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Hazard. Mater.* **177**, 743–749 (2010).
31. Lv, Q. *et al.* Preparation of magnetic zeolite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TS-1 with core/shell structure and application in photocatalytic degradation. *Microporous Mesoporous Mater.* **203**, 202–207 (2015).
32. Zhang, D. & Yang, R. T. N<sub>2</sub>O Formation Pathways over Zeolite-Supported Cu and Fe Catalysts in NH<sub>3</sub>-SCR. *Energy and Fuels* **32**, 2170–2182 (2018).
33. Gao, F. Fe-exchanged small-pore zeolites as ammonia selective catalytic reduction (NH<sub>3</sub>-scr) catalysts. *Catalysts* **10**, 1–33 (2020).
34. Niu, K., Li, G., Liu, J. & Wei, Y. One step synthesis of Fe-SSZ-13 zeolite by hydrothermal method. *J. Solid State Chem.* **287**, 121330 (2020).
35. Gao, F. *et al.* Fe/SSZ-13 as an NH<sub>3</sub>-SCR catalyst: A reaction kinetics and FTIR/Mössbauer spectroscopic study. *Appl. Catal. B Environ.* **164**, 407–419 (2015).
36. Richards, N. *et al.* Investigating the Influence of Fe Speciation on N<sub>2</sub>O Decomposition Over Fe–ZSM-5 Catalysts. *Top. Catal.* **61**, 1983–1992 (2018).
37. Hensen, E. J. M. *et al.* Effect of high-temperature treatment on Fe/ZSM-5 prepared by chemical vapor deposition of FeCl<sub>3</sub>: I. Physicochemical characterization. *J. Catal.* **221**, 560–574 (2004).



38. Florek, P. *Zeolites*.
39. Battiston, A. A. *et al.* Evolution of Fe species during the synthesis of over-exchanged Fe/ZSM5 obtained by chemical vapor deposition of FeCl<sub>3</sub>. *J. Catal.* **213**, 251–271 (2003).



## 10. RINGRAZIAMENTI

*Eccomi giunta alla fine di questa tesi e di questo mio percorso accademico. Vorrei dedicare queste ultime righe a tutti coloro che non hanno mai smesso di credere in me, che mi hanno sostenuta durante i momenti negativi e che hanno gioito con me nei momenti positivi.*

*Colgo l'occasione per ringraziare il prof. Fabio Alessandro Deorsola, relatore di questa tesi di laurea, per la sua disponibilità, il suo appoggio e la collaborazione che mi ha dato per concludere la tesi.*

*Vorrei ringraziare il mio tutor, Ferenc, che mi ha seguito durante tutta l'attività di laboratorio e mi ha spiegato il tutto con molta pazienza. Grazie per l'appoggio, la disponibilità e la fiducia.*

*Ringrazio i miei genitori per avermi insegnato a vedere il lato positivo, soprattutto nei momenti più bui, e per avermi spronato nel sol modo in cui lo sanno fare. Grazie per avermi insegnato a credere in me stessa e ad essere la persona che sono, sorridente e responsabile.*

*Ringrazio i miei fratelli per essere le mie spalle, i miei compagni di avventure e di condividere con me ogni mio traguardo.*

*Un grazie speciale a Daniele, la persona che più di tutte è stata capace di capirmi e di sostenermi nei momenti difficili. Grazie per essere la persona speciale che sei.*

*Ed infine ringrazio tutti gli amici che mi sono stati vicino durante tutto il percorso universitario.*