

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

---

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE E DEI MATERIALI

*Decomposizione catalitica di inquinanti organici  
volatili clorurati*

TESI DI DOTTORATO DI RICERCA

**Presentata da:**

Dott. Epoupa Mengou Joseph

**Coordinatore:**

Chiar.mo Prof. Luigi Angiolini

**Relatore:**

Prof. Ferruccio Trifirò

**Co-relatrice**

Dott.sa Albonetti Stefania

Dottorato di Ricerca in Chimica Industriale  
Settore CHIM/04

---

XX Ciclo

---

## **PAROLE CHIAVE**

*DeNOx*

*Diossine*

*Ossidazione catalitica*

*Catalizzatore a base di TiO<sub>2</sub>*

Je dédie cette these de Doctorat à mes  
feux parents:

Epoupa Guillaume

Nyouè Ruth,

Le travaille de ces 3 années est le  
fruit de votre amour et l'esprit  
d'abnégation que vous m'avez transmis.

## **Chapter 1**

### **Background and scope of work**

Catalysts based on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  are generally used in industry for the abatement of  $\text{NO}_x$  produced from energy production plants and incineration processes. These catalysts are used to reduce  $\text{NO}_x$  emissions within the limits imposed by environmental legislation. The mechanism of the abatement consists in the reduction of  $\text{NO}_x$  with ammonia, and takes precisely the name of selective catalytic reduction (SCR). This process has many advantages over other treatment processes, such as high efficiency  $\text{NO}_x$  abatement, extreme ease of operation and non liquid waste to be treated (present in wet processes). The shape of the catalyst most commonly used is a monolithic honeycomb, industrially produced by the extrusion process.

Recent is the use of  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  catalysts for the destruction of dioxins through the total oxidation reaction to  $\text{CO}_2$  and  $\text{HCl}$ . These systems are particularly attractive compared with materials based on noble metals, generally used in the combustion reactions of volatile organic compounds (VOCs) since they are much more resistant to poisoning respect in the presence of chlorine.

The importance of this type of catalyst is demonstrated by the number of industrial applications on the market even if the information provided by commercial producers do not clarify the exact composition of catalysts used. Moreover the catalytic behavior of these materials is not fully understood and the discussion is open to understand the nature of the active phase and the reaction mechanism.

In the context of the collaboration between our Department with a Company involved in the production of De $\text{NO}_x$  catalysts, the aim of this work was to figure out the key aspects of catalyst design for the destruction of chlorinated waste on catalysts based  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ .

The work was organized as following:

- Study of the reactivity of De $\text{NO}_x$  commercial catalysts (with low-vanadium loading) in the total oxidation of chlorinated molecules.

## *Chapter 1. Background and scope of work*

- Identification of the active species and optimizing of catalysts composition in order to increase oxidant properties of the materials.
- Study of the effect of the addition of structural additives such as  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  on the reactivity and on the chemical-physical properties of materials.
- Study of the effect of the addition of additives such  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  on the reactivity and on the chemical-physical properties of materials.
- Study of the effect of different acidity sites on the catalytic performance and identification of a possible mechanism reaction.

The studied catalysts were characterized by:

- A) Surface area measurements;
- B) X ray diffraction analysis;
- C) ICP spectroscopy analysis;
- D) Temperature programmed reduction ( $\text{H}_2$ -TPR) analysis;
- E) Raman and FTIR spectroscopy analysis;
- F) TEM analysis.

The study of the catalyst acidic properties was carried out by FT-IR analysis with pyridine adsorption at the Department of Chemistry of the Catania University.

## **CAPITOLO 1**

### **1.1 PREMESSA E SCOPO DEL LAVORO**

Catalizzatori a base di  $\text{TiO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  vengono generalmente utilizzati nell'industria, per l'abbattimento di  $\text{NO}_x$  provenienti dai fumi di combustione delle centrali termoelettriche e di impianti di incenerimento. Tali catalizzatori vengono sfruttati per ridurre le emissioni di  $\text{NO}_x$  entro i limiti imposti dalla legislazione ambientale. Il meccanismo di abbattimento consiste nella reazione di riduzione degli  $\text{NO}_x$  con ammoniaca; il processo prende, appunto, il nome di riduzione catalitica selettiva (SCR). Tale processo presenta numerosi vantaggi rispetto ad altri processi di trattamento, quali elevata efficienza di abbattimento di  $\text{NO}_x$ , estrema semplicità di esercizio e totale assenza di reflui liquidi da trattare (presenti al contrario in processi ad umido). La forma del catalizzatore più utilizzata per questo processo è quella monolitica a nido d'ape ottenuta industrialmente mediante il processo di estrusione.

Recente è l'utilizzo di catalizzatori  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  per la distruzione delle diossine mediante reazione di ossidazione a  $\text{CO}_2$  e  $\text{HCl}$ . Questi sistemi sono particolarmente interessanti rispetto ai materiali a base di metalli nobili, generalmente utilizzati nelle reazioni di combustione dei composti organici volatili (COV) poiché sono molto più resistenti rispetto all'avvelenamento in presenza di cloro.

L'importanza di questa tipologia di catalizzatori è dimostrata dal numero di applicazioni industriali presenti sul mercato anche se le informazioni commerciali fornite dai produttori non chiariscono esattamente la composizione dei catalizzatori utilizzati. Inoltre, le informazioni presenti nella letteratura scientifica sull'argomento sono abbastanza scarse e mancano studi fondamentali per la comprensione dei meccanismi di

## *Capitolo 1. Obiettivo*

decomposizione di questi composti su ossidi misti a base di vanadio e titanio.

Nell'ambito di una collaborazione di ricerca che coinvolge da anni il Dipartimento di Chimica Industriale con un'azienda produttrice di polveri catalitiche per la realizzazione di catalizzatori DeNO<sub>x</sub>, lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di comprendere i meccanismi dell'ossidazione totale di composti organici clorurati utilizzando catalizzatori a base di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> e di identificare i parametri fondamentali per aumentarne l'efficienza.

Il lavoro si è articolato in questo modo:

- Studio della reattività di catalizzatori commerciali DeNO<sub>x</sub> (a basso contenuto di vanadio) nell'ossidazione totale di molecole clorate.
- Identificazioni delle specie attive e modifica della composizione con lo scopo di aumentarne le proprietà ossidanti.
- Verifica dell'effetto, sulla reattività e sulle proprietà chimico fisiche dei materiali, dell'aggiunta di additivi strutturali quali La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ed ZrO<sub>2</sub>.
- Verifica dell'effetto, sulla reattività e sulle proprietà chimico fisiche dei materiali, dell'aggiunta di additivi quali WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> etc.
- Studio dell'effetto dell'acidità sulle prestazioni catalitiche ed identificazione di un possibile meccanismo di reazione.

I catalizzatori sintetizzati sono stati caratterizzati mediante:

- a) determinazione di aree superficiali secondo il metodo BET;
- b) analisi diffrattometrica ai raggi X;
- c) analisi spettroscopica ICP;
- d) analisi di riduzione a temperatura programmata (H<sub>2</sub>-TPR)
- e) analisi spettroscopica RAMAN e FTIR;

## *Capitolo 1. Obiettivo*

f) analisi TEM;

Lo studio delle proprietà acide dei catalizzatori è stata effettuata mediante analisi FT-IR con adsorbimento di piridina presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Catania.

## **CAPITOLO 2**

### **PARTE I: PROBLEMATICHE NO<sub>x</sub>**

#### **I.2.1. CARATTERISTICHE E FONTI**

Gli ossidi di azoto costituiscono una delle principali classi di contaminanti atmosferici.

Con il termine generale di ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) si intende una classe di composti di ossigeno e azoto, le cui forme più conosciute sono: [1]

N<sub>2</sub>O (protossido d' azoto): gas incolore, analgesico. In seguito a lunghe esposizioni può portare a polineuropatia e mielopatia.

NO (monossido d'azoto): gas incolore e inodore altamente tossico in quanto può legarsi all'emoglobina formando metaemoglobina portando alla cianosi e, al limite, alla morte.

NO<sub>2</sub> (biossido d'azoto): gas irritante che può causare edema polmonare e infiammazione essudativa. A contatto con aria e luce, NO si ossida facilmente a NO<sub>2</sub>.

N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (anidride nitrosa): gas instabile che decompone a NO e NO<sub>2</sub>.

N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (anidride nitrica): gas instabile.

NO<sub>3</sub> (triossido d'azoto): gas molto instabile.

I regolamenti legislativi attuali pongono limitazioni solo per quanto riguarda le emissioni di NO, perché tutti gli altri ossidi derivano dalla trasformazione chimica e fotochimica del monossido nell'atmosfera.

## Capitolo 2. Introduzione alla problematica di NO<sub>x</sub> e delle Diossine

La maggior parte degli ossidi d'azoto deriva dalla combustione di combustibili fossili, come il coke nelle centrali elettriche e il petrolio nei motori dei veicoli. In entrambi i casi, i processi sono così veloci da non raggiungere l'equilibrio termodinamico ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) ed è per questo motivo che i gas esausti contengono prodotti di combustione incompleta come fuliggine e CO. Si formano anche ossidi di azoto, tra i quali NO costituisce il 95 % di tutti quelli emessi.

Gli NO<sub>x</sub> possono essere generati sia da fonti naturali che antropogeniche (vedi tab. 2.1.). La maggior parte deriva dalle prime, principalmente per decomposizione di sostanze contenenti azoto da parte di batteri presenti nel suolo e nelle acque. Infatti tra le fonti naturali più importanti compaiono gli oceani e le foreste pluviali, mentre quantità molto inferiori sono prodotte nell'atmosfera stessa, in cui le scariche elettriche dei temporali permettono la combinazione di N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> per formare NO.

Tabella 2.1. Stima delle fonti antropogeniche e naturali dei principali inquinanti.

Inquinante	Emissione (ton/anno)	
	Antropogenica	Naturale
SO <sub>2</sub>	1.46 x 10 <sup>6</sup>	3 x 10 <sup>6</sup>
H <sub>2</sub> S	3 x 10 <sup>6</sup>	100 x 10 <sup>6</sup>
CO	304 x 10 <sup>6</sup>	33 x 10 <sup>6</sup>
NO/NO <sub>2</sub>	53 x 10 <sup>6</sup>	1088 x 10 <sup>6</sup>
NH <sub>3</sub>	4 x 10 <sup>6</sup>	1160 x 10 <sup>6</sup>
N <sub>2</sub> O	Non stimato	590 x 10 <sup>6</sup>
CO <sub>2</sub>	1.4 x 10 <sup>10</sup>	10 <sup>12</sup>
Idrocarburi	88 x 10 <sup>6</sup>	200 x 10 <sup>6</sup>

Le fonti antropogeniche più importanti sono invece riconducibili a processi di combustione nei quali NO e NO<sub>2</sub> vengono prodotti mediante:

THERMAL NO<sub>x</sub>: è il meccanismo responsabile della produzione del 90% degli NO<sub>x</sub>. Per effetto della elevata temperatura si generano radicali di azoto e

ossigeno che reagiscono tra loro per dare NO. La formazione di NO è quindi favorita dalla elevata temperatura.

FUEL NO<sub>x</sub>: è il meccanismo di ossidazione dei composti azotati presenti nei combustibili. Il traffico veicolare contribuisce al 45-60 % di tali emissioni, mentre, gli impianti che utilizzano carbone o olio come combustibile contribuiscono per un buon 30%. Altre fonti sono rappresentate da raffinerie, impianti industriali (come quello per la produzione di HNO<sub>3</sub>) e da impianti per il riscaldamento domestico.

PROMPT NO<sub>x</sub>: è il meccanismo di ossidazione di HCN, a sua volta formatosi da azoto radicale ed idrocarburi.

#### **I.2.1.1. Effetti sulla salute**

Ogni giorno una persona respira da 15 a 20 Kg di aria. Una qualsiasi alterazione della composizione dell'aria può provocare modificazioni sugli organismi che respirano e sulle sostanze organiche ed inorganiche che sono a contatto con essa.

Un recente studio medico-biologico ha messo in evidenza l'importanza di NO negli organismi viventi. NO è infatti un importantissimo messaggero, in quanto trasmette le informazioni necessarie ai globuli bianchi per distruggere le cellule tumorali e i batteri e, in secondo luogo, ai neurotrasmettitori per dilatare i vasi sanguigni, secondo questo studio, NO è anche un mediatore fisiologico per l'erezione [2]. Nonostante l'attività biologica, NO è un veleno per le trasformazioni enzimatiche dell'amminoacido arginina, e viene quindi mantenuto in basse concentrazioni. Esso risulta altamente nocivo per l'apparato respiratorio poiché provoca infezioni polmonari e allergie respiratorie in virtù della sua capacità a diffondere nelle cellule alveolari e nei capillari dei polmoni, danneggiandone la struttura.

La concentrazione limite di NO<sub>x</sub> costituente un rischio per le persone in buona salute è di 0,05 ppm, o superiore per un'esposizione maggiore di 24 ore.

### **I.2.1.2. Effetti sull'atmosfera**

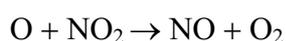
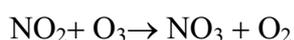
Gli NO<sub>x</sub> immessi nell'atmosfera subiscono una serie di complesse reazioni chimiche e fotochimiche, il cui risultato finale è il ritorno di tali specie o di loro derivati, come contaminanti sul suolo.

La permanenza di NO e NO<sub>2</sub> nell'atmosfera non supera i 20-25 giorni; sono, dunque, contaminanti a ciclo corto. L'N<sub>2</sub>O è, invece, un contaminante a lungo ciclo, che può restare nell'atmosfera anche alcuni anni.

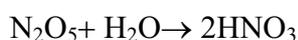
Le principali alterazioni dell'atmosfera prodotte dagli NO<sub>x</sub> sono: [3]

Smog fotochimico: il principale responsabile è l'NO<sub>2</sub> che, irradiato con radiazioni ultraviolette ( $\lambda < 398 \text{ nm}$ ) dello spettro solare, si fotodissocia in NO e ossigeno atomico, che risulta altamente reattivo, accoppiandosi rapidamente con ossigeno molecolare per dare ozono che, a sua volta, può reagire con eventuali composti organici presenti nell'atmosfera, generando, per via radicalica, perossidi e peracidi fortemente tossici.

Distruzione dell'ozono: gli NO<sub>x</sub> reagiscono con O<sub>3</sub>, causandone la sua distruzione



Fenomeno delle piogge acide: gli NO<sub>x</sub>, reagendo con specie radicaliche generate fotochimicamente, producono acido nitrico che, grazie alla elevata solubilità, viene rapidamente incorporato nella fase acquosa dell'atmosfera, dando luogo alle cosiddette deposizioni acide.



Gli effetti negativi provocati dalle piogge acide coinvolgono soprattutto la vegetazione continentale e la flora acquatica. Tali problemi sono stati riscontrati nei paesi

Scandinavi meridionale, nelle regioni industriali dell'Europa centro-occidentale, e in quelle orientali del Nord America. Tali aree sono a rischio perché hanno un suolo a capacità tamponante troppo bassa per poter neutralizzare le grandi quantità di deposizioni acide che ricevono.

In figura 2.1 è riassunta la chimica degli ossidi d'azoto nella parte superiore dell'atmosfera.

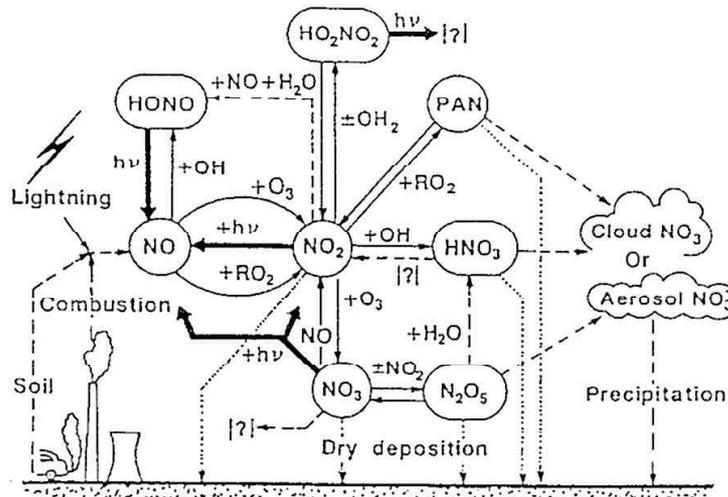


Figura 2.1. Chimica degli ossidi di azoto nello strato superiore dell'atmosfera.

### **I.2.2. GLI OSSIDI DI ZOLFO (SO<sub>x</sub>)**

Gli ossidi di zolfo (SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>) vengono principalmente rilasciati nell'atmosfera da processi di combustione di prodotti fossili contenenti zolfo (petrolio e carbone).

Le reazioni che può dare la SO<sub>2</sub> sono:



Questa ultima è favorita dalla presenza di NO<sub>x</sub>, idrocarburi, metalli e particelle in sospensione.

Per quanto riguarda la SO<sub>3</sub>, essa presenta una grande affinità per l'acqua e dà origine ad una nuvola di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> che riesce ad incorporare altre molecole di acqua ingrandendosi gradualmente. L' H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nell'atmosfera può reagire con HNO<sub>3</sub> e dare origine a (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> che sedimenta, oppure contribuisce alla formazione delle piogge acide.

### **I.2.3. NORMATIVA SULL'INQUINAMENTO ATMOSFERICO**

La produzione di energia delle centrali termoelettriche è accompagnata da emissioni gassose, oltre che dalla generazione di scarichi liquidi e solidi. Questo ha portato all'introduzione di provvedimenti legislativi in materia di qualità dell'aria e di limiti delle emissioni di sostanze inquinanti.

Dopo l'introduzione della legge n. 615 del 1966, conosciuta come "legge antismog", i principali aggiornamenti a livello nazionale delle normative sull'inquinamento atmosferico, includono: [4]

- D.P.R. n.203 del 24 maggio 1988. Vengono fissati i limiti massimi di concentrazione e di esposizione relativi ai principali inquinanti dell'aria. Sono, inoltre, indicati i valori guida sulla qualità dell'aria per i vari periodi dell'anno;
- D.M. dell'8 maggio 1989. Fa seguito alla Direttiva CEE denominata Large Combustion Plant Directive, LCPD e stabilisce che i limiti di emissione degli NO<sub>x</sub>, per le centrali termoelettriche aventi potenzialità superiore a 160 MW elettrici, devono essere di 200 mg NO<sub>x</sub>/Nm<sup>3</sup>;
- Decreto del Ministero dell'Ambiente del 12 luglio 1990. Reca disposizioni in materia di emissioni inquinanti degli impianti industriali esistenti; fissa valori massimi di emissione di 289 sostanze; prevede piani di risanamento e l'istituzione di una commissione di controllo permanente sulla qualità dell'aria;
- D.M. del 20 maggio 1991. Sono due decreti in cui si indicano, rispettivamente, i criteri per l'elaborazione dei piani regionali per il risanamento e la tutela della qualità dell'aria e le metodologie per la raccolta dei dati. Vengono imposti limiti

## *Capitolo 2. Introduzione alla Problematica di NOx e delle Diossine*

più severi che si ispirano alla legislazione ambientale degli Stati Uniti (espressa dal Clean Air dell'ottobre 1990), che prevede il ricorso a strumenti legislativi ed economici per assicurare il rispetto delle norme sull'inquinamento. Viene affidato all'agenzia federale dell'ambiente il compito di elaborare le linee guida alle quali le industrie devono adeguarsi per la concessione dei permessi di emissione, con l'obiettivo di ridurre nel 2003 le emissioni tossiche del 90 % rispetto ai valori del '90. L'operazione si articola in tre fasi. Prevede, per tutte le industrie, il pagamento di una tassa commisurata alle emissioni provocate.

La legislazione in materia di emissione di sostanze inquinanti ha lo scopo di salvaguardare la salute pubblica nel senso più ampio, imponendo limiti che siano continuamente aggiornati, in base ad analisi di fattibilità tecnica ed economica, tenendo conto delle innovazioni tecnologiche. Recentemente si è rilevata, a livello europeo, anche la necessità di sviluppare una valutazione della qualità dell'aria comune, regolata da precisi criteri facilmente gestibili e soprattutto uniformi (d.lgs. n.626 del 1994 e Direttiva CEE del 27 settembre 1996).

A livello internazionale si è cercato di elaborare una linea comune già nel 1985 con la convenzione di Vienna, seguita nel 1987 dal protocollo di Montreal, dove i 130 paesi firmatari si sono impegnati ad adottare politiche e misure ambientali per limitare la produzione e gli usi di sostanze pericolose per la fascia di ozono stratosferico. Le successive conferenze hanno avuto il compito di coordinare e rendere più severi i limiti e le misure imposte dal protocollo di Montreal. Di fondamentale importanza è lo storico accordo di Kyoto del 1997: oltre 150 paesi si sono impegnati a ridurre del 5% circa, tra il 2008 e il 2012, le emissioni dei gas-serra. Ma a tre anni di distanza, nessuno dei 38 paesi più industrializzati, i maggiori inquinatori, ha ratificato quel protocollo. La conferenza dell'Aja del 2000 poteva rappresentare un punto di svolta ma in realtà tutto si è concluso con un mancato accordo sui meccanismi di riduzione dei gas-serra.

### I.2.4. TECNICHE PER L'ABBATTIMENTO DEGLI NO<sub>x</sub>

L'irrigidimento dei limiti di emissione imposti dalla normativa vigente in fatto di inquinamento ambientale, ha reso necessario lo sviluppo di tecnologie di controllo delle emissioni di inquinanti gassosi. In particolare i sistemi di controllo delle emissioni degli NO<sub>x</sub> prodotti dalle centrali termoelettriche, possono essere raggruppati in due classi principali:

- quelli che riducono la formazione degli NO<sub>x</sub> in caldaia (*interventi primari*)
- quelli che prevedono il trattamento dei gas di combustione per rimuovere gli NO<sub>x</sub> (*interventi secondari*)

In fig. 2.2 è riportato uno schema delle tecniche di controllo delle emissioni degli NO<sub>x</sub>

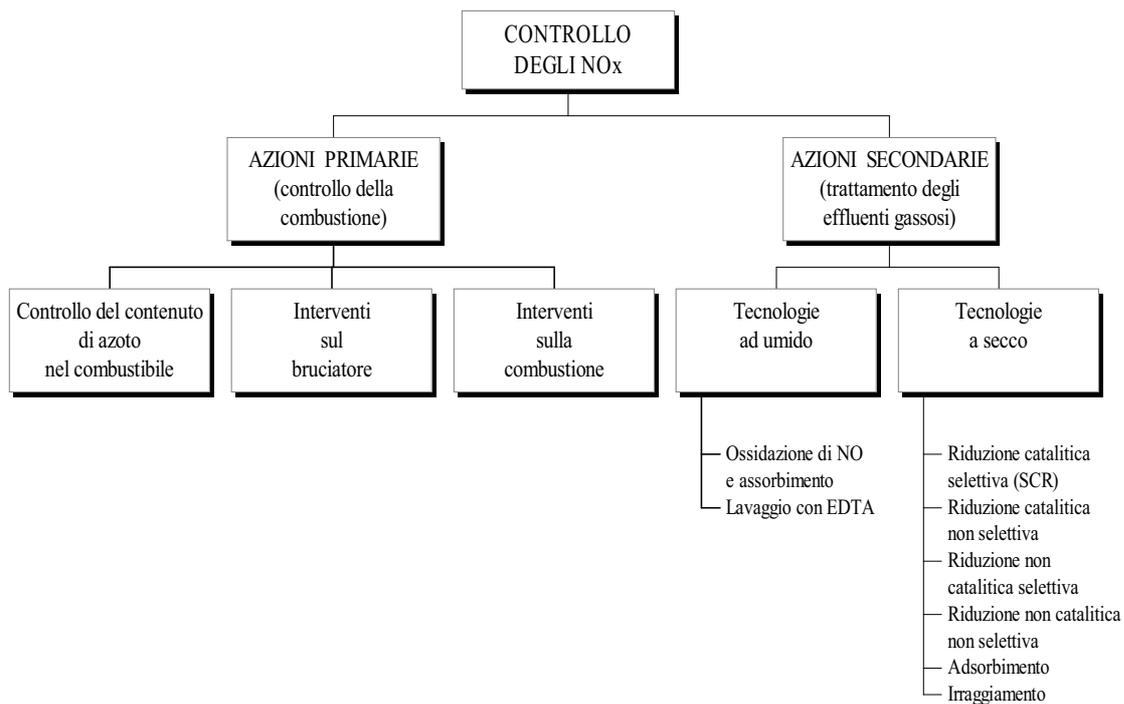


Figura 2.2. Tecnologie di controllo delle emissioni degli ossidi d'azoto

## *Capitolo 2. Introduzione alla Problematica di NO<sub>x</sub> e delle Diossine*

Le misure primarie intervengono mediante modifiche delle condizioni operative di combustione (abbassamento della temperatura di fiamma, diminuzione del tempo di residenza all'interno della fornace o riduzione della quantità di azoto nel combustibile) o dei sistemi stessi di combustione (combustione a stadi, in presenza di acqua o vapore, modifiche di tipo ingegneristico sul bruciatore e sulla camera di combustione). Questi interventi vengono poco usati in quanto, sebbene siano i più economici, presentano bassa resa di abbattimento (< 60 %) e problemi di tipo ingegneristico; di conseguenza vengono associati ad interventi secondari.

I processi che permettono di soddisfare anche i più severi limiti di emissione sono quelli di purificazione dei gas combusti (misure secondarie). Tali metodi vengono suddivisi in (vedi. Tabella 2.2.): **trattamenti ad umido** (basati sull'assorbimento di NO<sub>x</sub> in opportune soluzioni acquose, previa ossidazione di NO ad NO<sub>2</sub>) e **trattamenti a secco** (per lo più basati sulla riduzione ad azoto mediante impiego degli opportuni riducenti). I processi a secco presentano, rispetto a quelli ad umido, numerosi vantaggi, fra cui la maggiore semplicità di esercizio, l'assenza di soluzioni di assorbimento, ricche di nitrati difficili da smaltire ed una più alta efficienza di rimozione. Di conseguenza essi trovano maggiore applicazione e consentono un investimento di capitali inferiore rispetto ai processi ad umido.

I principali processi a secco possono essere distinti in due categorie:

(a) Abbattimento dei soli NO<sub>x</sub> :

1) riduzione non catalitica selettiva

2) riduzione catalitica selettiva

(b) Rimozione simultanea di NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> :

1) riduzione catalitica non selettiva

2) adsorbimento

3) electron beam radiation

## *Capitolo 2. Introduzione alla problematica di NOx e delle Diossine*

La tecnologia più diffusa per l'abbattimento è la riduzione catalitica selettiva (SCR), per merito della elevata efficienza di rimozione (> 90 % a temperature comprese tra i 300 e i 400 °C), dell'elevata selettività, della totale assenza di reflui liquidi da trattare e dell'estrema semplicità d'esercizio.

Tale tecnologia è stata inizialmente sviluppata in Giappone, ed è giunta negli ultimi anni ad una fase di maturità industriale con applicazioni sempre più diffuse anche in Europa.

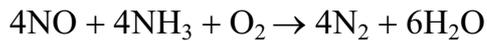
**Tabella 2.2. Processi di purificazione dei gas combust.**

Processi a UMIDO	
TECNICA	PRINCIPIO
Assorbimento-riduzione	Una soluzione di Fe(II)-EDTA assorbe e complessa NO che viene poi ridotto da SO <sub>2</sub>
<i>Ossidazione-assorbimento-riduzione</i>	NO viene ossidato da O <sub>3</sub> (o ClO <sub>2</sub> ) a NO <sub>2</sub> , che viene assorbito e ridotto da solfiti e carbonati
Processi a SECCO	
TECNICA	PRINCIPIO
<i>Adsorbimento</i>	-Ads. su carbone attivo -Ads. su Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /•-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (NOXSO) -Ads. su CuO/ •-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PECT)
<i>Electron beam radiation</i>	Irraggiamento con fascio di elettroni
<i>Riduzione catalitica non selettiva</i>	Processo WSA (wet gas sulfuric acid)
<i>Decomposizione catalitica</i>	NO si decompone a N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> su catalizzatori a base di metalli, ossidi e zeoliti (Cu-ZSM5)
<i>Riduzione non catalitica selettiva</i>	Processo omogeneo in fase gas con NH <sub>3</sub>
<i>Riduzione catalitica selettiva (SCR)</i>	Catalizzatori selettivi (DeNOx)

## **I.2.5. RIDUZIONE CATALITICA SELETTIVA (SCR)**

### **I.2.5.1. Generalità sul processo**

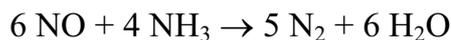
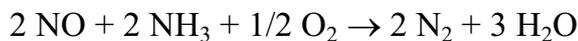
Nel processo di riduzione catalitica selettiva, gli NO<sub>x</sub> vengono ridotti con ammoniaca a N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, in presenza di opportuni catalizzatori. La reazione globale è:



Il termine "selettiva" si riferisce alla capacità dell'ammoniaca di reagire con NO invece di essere direttamente ossidata dall'ossigeno dell'aria. Nelle tipiche condizioni operative viene utilizzato un rapporto NH<sub>3</sub>/NO < 1 per limitare l'emissione di NH<sub>3</sub> non reagita ("slip" di ammoniaca).

Le reazioni coinvolte possono essere classificate in desiderate e non desiderate; queste ultime sono quelle responsabili della disattivazione del catalizzatore, del consumo non selettivo di ammoniaca o dell'aumento del carico inquinante.

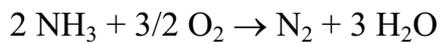
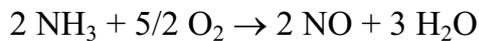
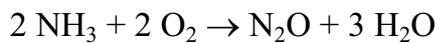
Le reazioni desiderate che avvengono sono:



La prima reazione è quella predominante in quanto la maggior parte degli NO<sub>x</sub> dei fumi di combustione contiene NO (circa 90-95 %).

## Capitolo 2. Introduzione alla problematica di NO<sub>x</sub> e delle Diossine

Fra le reazioni indesiderate troviamo quelle che coinvolgono l'agente riducente, consumandolo o trasformandolo in sostanze inquinanti:



e quelle che riguardano l'ossidazione di SO<sub>2</sub>, prodotta per ossidazione dello zolfo eventualmente contenuto nel combustibile durante il processo di combustione:



Questa reazione è altamente indesiderata, in quanto l'SO<sub>3</sub> formatasi crea potenziali problemi. *Primo*, SO<sub>3</sub> ed acqua reagiscono rapidamente a formare acido solforico, corrosivo nei confronti di vari materiali. *Secondo*, la contemporanea presenza di NH<sub>3</sub> dà luogo alla formazione di solfato e bisolfato di ammonio, che possono depositarsi ed accumularsi sul catalizzatore (se la temperatura di reazione non è sufficientemente elevata) e nelle parti fredde dell'impianto, a valle del reattore catalitico (determinando fenomeni di corrosione).

Esistono tre possibilità per la collocazione dell'unità di abbattimento degli NO<sub>x</sub> (unità DeNO<sub>x</sub>) nell'impianto di controllo, come mostrato in fig.2.3.

Il tempo di vita del catalizzatore e l'efficienza di abbattimento sono funzioni di tale collocazione.

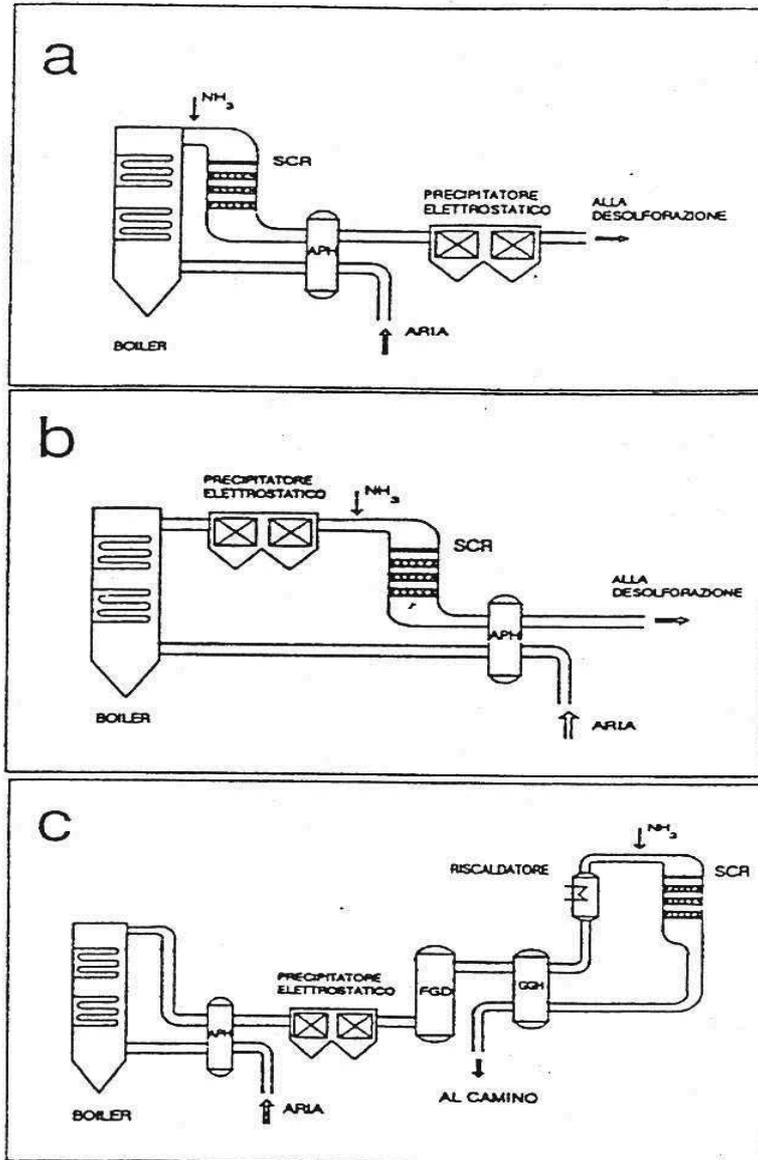


Figura 2.3. Possibili collocazioni dell'unità SCR in un impianto industriale:

**a = High Dust; b = Low Dust; c = Tail End;** (APH = recupero di calore; FGD = abbattitore di SO<sub>x</sub>; GGH = scambiatore di calore gas-gas)

Le tre soluzioni proposte sono le seguenti:

**configurazione High Dust:** prima del precipitatore elettrostatico e dell'unità di desolforazione. In questa posizione i fumi emessi dalla caldaia a 300-400°C sono trattati direttamente prima di rimuovere il particolato. Poiché la temperatura dei fumi di combustione coincide approssimativamente con quella di esercizio dei catalizzatori DeNO<sub>x</sub>, tale collocazione presenta il vantaggio di non dover riscaldare i gas da trattare (minori costi energetici); inoltre, tale configurazione, non richiede precipitatori elettrostatici operanti a caldo. Essendo presenti ceneri e polveri nei gas da trattare, il catalizzatore deve, però, essere in grado di resistere all'abrasione, all'occlusione e all'avvelenamento da parte di specie chimiche contaminanti.

**configurazione Low Dust:** fra l'elettrofiltro e l'unità di desolforazione. Il livello molto ridotto di ceneri e veleni per il catalizzatore porta ad un tempo di vita del catalizzatore più lungo e permette l'uso di catalizzatori a canali di dimensioni più ridotte; il risultato è un aumento dell'attività catalitica per unità di volume del reattore (in quanto a canali più stretti corrisponde una più alta area geometrica). Questa soluzione presenta, però, alti costi, in quanto richiede l'impiego di elettrofiltri che operino a caldo.

**configurazione Tail End:** dopo l'abbattitore di SO<sub>x</sub>. Questa soluzione aumenta ulteriormente la vita del catalizzatore, in quanto il gas da trattare è praticamente esente da particolato ed arsenico, ed il tenore di SO<sub>2</sub> è limitato. Tale configurazione richiede, però, un costo di esercizio aggiuntivo dovuto al riscaldamento dei gas da trattare dalla temperatura di uscita dell'assorbitore (80°C) sino alla temperatura di esercizio del catalizzatore (300-400°C).

## *Capitolo 2. Introduzione alla Problematica di NOx e delle Diossine*

La scelta della soluzione migliore sarà determinata da una valutazione economica dell'intero impianto di controllo: costo dell'elettrofiltro, di riscaldamento dei fumi e del catalizzatore impiegato. Tale valutazione deve anche tenere presenti considerazioni sul tipo di bruciatore e di combustibile.

Gli impianti SCR più diffusi sono quelli del tipo High Dust, mentre le configurazioni Low Dust sono relativamente poco utilizzate.

## PARTE II: PROBLEMATICHE DELLE DIOSSINE

### II.2.1. CARATTERISTICHE E FONTI

Con il termine diossine si vuole indicare un gruppo di contaminanti costituito da 75 congeneri delle policlorodibenzoparadiossine (PCDD), alcune delle quali dotate di un elevato effetto tossico. La più tossica è la 2,3,7,8-tetracloro dibenzop-diossina (2,3,7,8-TCDD).

Nell'ambiente e nelle condizioni di processo le diossine risultano associate alla presenza dei derivati policlorurati del dibenzo furano (PCDF) (fig. 2.4).

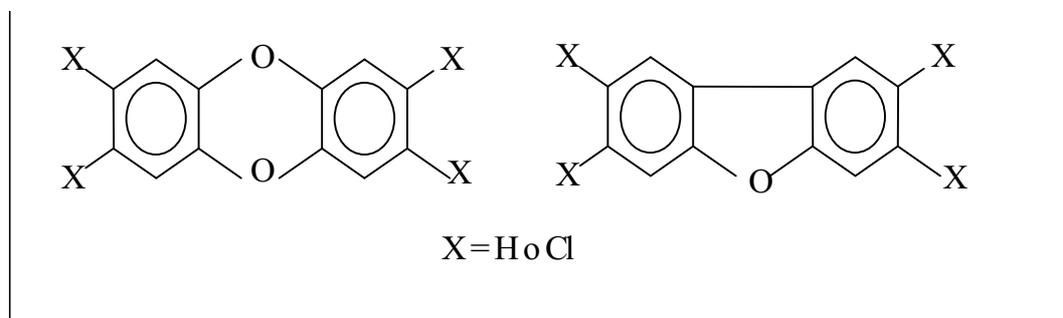


Figura 2.4. Struttura chimica delle policlorodibenzoparadiossina (a sinistra) e dei policlorodibenzofurano (a destra).

Molti di questi inquinanti sono insetticidi, altri sono prodotti industriali come i policlorobifenili (PCB) e l'esaclorobenzene, mentre le policlorodibenzoparadiossine e i policlorodibenzofurani sono sottoprodotti di numerosi processi di produzione, utilizzazione e smaltimento del cloro e dei suoi derivati [5,6]

**Capitolo 2. Introduzione alla Problematica di NOx e delle Diossine**

Tabella 2.3. I più rilevanti contaminanti organici persistenti : Produzione e uso

<b>Pop</b>	<b>Data di introduzione</b>	<b>Produzione mondiale cumulativa (tonnellate)</b>	<b>Uso</b>
Aldina	1949	240.000	Insetticida
Clordano	1945	70.000	Insetticida
DDT	1942	2.300000 <sup>a</sup> 3.000.000	Insetticida
Dieldrina	1948	240.000	Insetticida
Eldrina	1951	3.119 (nel 1977)	Rodenticida <sup>e</sup> insetticida
Eptacloro	1948	900	Insetticida
Esaclorobenzene	1945	1.000000 <sup>a</sup> 2.000.000	Fungicida Sotto prodotti, contaminanti
Mirex	1959	Nessun dato	Insetticidi e ritardanti di fiamma
Toxafene	1948	1.330.000	Insetticidi, miscela di 650 prodotti chimici
PCB	1929	1.000000 <sup>a</sup> 2.000.000	Fluido dielettrico, fluido idraulico, non liquidi
PCDD	<sup>a</sup> (1920) 1976	<sup>a</sup> 10 ITEQ con PCDF	Sotto prodotti di combustione
PCDF			Sotto prodotti di PCB

Il solo esempio noto di commercializzazione di queste sostanze è per scopi scientifici come standard analitici.

## **Capitolo 2. Introduzione alla problematica di NOx e delle Diossine**

In base al più recente inventario (1995), le maggiori fonti industriali di emissione di diossine in Europa, in grado di coprire il 62% delle emissioni totali sono (tabella 2.4)

Tabella 2.4. Fonti industriali di diossine

<b>Fonte</b>	<b>Percentuale di emissione</b>
Inceneritori per rifiuti urbani	26
Fonderie	18
Inceneritori rifiuti ospedalieri	14
Attività metallurgiche diverse del ferro	4
Impianti di riscaldamento a legna, incendi, traffico	30

Le emissioni industriali di diossine possono essere trasportate per grandi distanze dalle correnti atmosferiche, e, in misura minore dalle correnti marine.

Questa è la ragione della presenza delle diossine in tutto il mondo. Anche se la loro produzione cessasse, i livelli già presenti nell'ambiente impiegherebbero anni prima di diminuire. Le diossine infatti sono sostanze persistenti, per la cui degradazione sono necessari decenni o secoli, e che possono essere riciclate continuamente in diversi comparti ambientali

### **II.2.2. EFFETTI SULLA SALUTE E SULL'AMBIENTE**

#### ***Tossicologia***

E' impossibile valutare correttamente la tossicità e l'azione biologica delle diossine sugli umani. Nel corso degli anni sono state tratte molte false conclusioni attorno all'effettiva azione di questi composti sulla base di esperimenti condotti su cavie. Gli esiti ottenuti, infatti, difficilmente sono riconducibili al caso reale umano. L'impossibilità di ottenere informazioni relative agli effetti dei PCDD/Fs deriva dalla non disponibilità di dati se non relativi ad eventi accidentali.

## *Capitolo 2. Introduzione alla Problematica di NOx e delle Diossine*

Almeno riguardo alla tetraclorodibenzodiossina (TCDD, la più tossica tra le diossine e tristemente famosa per l'incidente di Seveso) sono stati accumulati negli ultimi anni i dati necessari per redigere una valutazione dei rischi e stabilire una misura dei livelli di esposizione. Sono stati poi individuati quattro effetti tossicologici: i) alterazione del sistema riproduttivo e della crescita; ii) effetti sul sistema immunitario; iii) cancerogenicità e iv) alterazioni nella morfologia e funzione del fegato [7].

E' stato calcolato che la tossicità della TCDD è superiore di circa 500 volte a quella della stricnina e di 100000 volte a quella del cianuro di sodio.

Veicoli di contaminazione

La più comune reazione all'esposizione di diossine (intossicazione acuta) è il **cloracne**, una persistente e sfigurante malattia della pelle simile all'acne. Numerosi casi sono stati registrati in Vietnam quando enormi quantità di 2, 4, 5 – triclorofenolo, precursore della TCDD, sono state usate come defogliante (nome in codice, Agente Arancio), durante la guerra.

Nel 1997, l'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro pubblicava i risultati sulla valutazione della tossicità della Tetraclorodibenzopara Diossina (TCDD).

### **Dosi tollerabili giornaliere**

L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS), nel 1998, riuniva i suoi consulenti per riesaminare il valore della Dose Giornaliera Tollerabile di diossina che la stessa Organizzazione, nel 1991, aveva fissato a 10 picogrammi (pg).

I nuovi dati sulla cancerogenicità delle diossine suggerirono l'opportunità di un ulteriore abbassamento di questo limite: tra 1 e 4 picogrammi per chilogrammo di peso (pg/kg).

Ciò significa che, giornalmente, una persona di 70 chili, può assorbire al massimo 210 picogrammi di diossine (70 kg x 4 pg/kg), mentre per un bambino di 5 chili la dose giornaliera di diossine non dovrebbe superare 20 picogrammi.

### **Le diossine e la catena alimentare**

Le diossine sono molto stabili e si sciolgono bene nei grassi. A causa di queste caratteristiche le diossine hanno la pericolosa e subdola caratteristica di concentrarsi, anche di migliaia di volte, lungo la catena alimentare, in particolare nei cibi ad alta concentrazione di grassi (burro, oli alimentari, latte, formaggi)

### **Diossine nel terreno e nei sedimenti**

E' stato possibile studiare l'accumulo progressivo di diossine nel terreno analizzando un archivio di campioni di suolo raccolti, a partire dal 1856, nel Sud dell'Inghilterra e provenienti da un campo mai adibito ad uso agricolo. Nel 1856, in un chilo di terreno raccolto in questo campo si potevano trovare 31 nanogrammi di diossine. Nei campioni raccolti negli anni successivi le diossine aumentavano progressivamente (1.2 % all'anno), fino a raggiungere la concentrazione massima nell'1986 (92 ng/kg). Pertanto, in 130 anni, la contaminazione da diossine di questo campo è aumentata del 300%, un risultato che conferma come un terreno contaminato da diossine resta tale molto a lungo, in quanto sono trascurabili fenomeni di decontaminazione naturale.

### **Diossine nell'erba**

Anche l'erba può essere contaminata dalla diossina. Campioni d'erba raccolti sistematicamente in Inghilterra, nello stesso campo in cui si sono analizzate le diossine nel terreno, hanno permesso di verificare che per un intero secolo, dal 1860 al 1960, la concentrazione di diossine è rimasta stabile e pari a circa 12 ng/kg. Successivamente, nei campioni d'erba raccolti nello stesso campo, tra il 1961 ed il 1965 e in quelli tra il 1976 e il 1980, si sono registrati due netti aumenti della concentrazione di diossine, pari a 96 e 85 ng/kg. Questo aumento della concentrazione di diossine pari a circa sette volte rispetto al valore iniziale, è stato attribuito, rispettivamente, al maggior uso di pesticidi clorurati e all'aumento della quantità di rifiuti inceneriti, fatti avvenuti in quello stesso periodo.

## ***Capitolo 2. Introduzione alla Problematica di NOx e delle Diossine***

Anche in questo caso è stato rilevato che la contaminazione misurata non è attribuibile a fatti locali, ma al trasporto degli inquinanti su lunga distanza.

### **Diossine nel latte**

Se l'erba contaminata è mangiata da erbivori, le diossine si trasferiscono dall'erba ai tessuti grassi di questi animali. In questo caso lo strato adiposo funziona come "serbatoio" di diossine, da cui tali sostanze sono "prelevate" durante l'allattamento, per passare nel latte. Ovviamente questo fenomeno riguarda tutti i mammiferi.

### **II.2.3. FATTORI DI EQUIVALENZA PER LE DIOSSINE E I DIBENZOFURANI**

Per permettere il confronto dei dati di esposizione, i risultati analitici vengono espressi in fattore di equivalenza tossica (Toxics Equivalency Factors, TEF), che fa riferimento al più potente membro di questa famiglia, la **2,3,7,8 tetraclorodibenzoparadiossine** (Tab. 2.5).

Tabella 2.5. Fattori di tossicità equivalenti delle diossine e dei dibenzofurani.

Composto		Fattore di equivalenza tossico
2,3,7,8	- Tetraclorodibenzodiossina (TCDD)	1
1,2,3,7,8	- Pentaclorodibenzodiossina (PeCDD)	0,5
1,2,3,4,7,8	- Esaclorodibenzodiossina (HxCDD)	0,1
1,2,3,7,8,9	- Esaclorodibenzodiossina (HxCDD)	0,1
1,2,3,6,7,8	- Esaclorodibenzodiossina (HxCDD)	0,1
1,2,3,4,6,7,8	- Eptaclorodibenzodiossina (HpCDD)	0,01
	- Octaclorodibenzodiossina (OCDD)	0,001
2,3,7,8	- Tetraclorodibenzofurano (TCDF)	0,01
2,3,4,7,8	- Pentaclorodibenzofurano (PeCDF)	0,5
1,2,3,7,8	- Pentaclorodibenzofurano (PeCDF)	0,05
1,2,3,4,7,8	- Esaclorodibenzofurano (HxCDF)	0,1
1,2,3,7,8,9	- Esaclorodibenzofurano (HxCDF)	0,1
1,2,3,6,7,8	- Esaclorodibenzofurano (HxCDF)	0,1
2,3,4,6,7,8	- Esaclorodibenzofurano (HxCDF)	0,1
1,2,3,4,6,7,8	- Eptaclorodibenzofurano (HpCDF)	0,01
1,2,3,4,7,8,9	- Eptaclorodibenzofurano (HpCDF)	0,01
	- Octaclorodibenzofurano (OCDF)	0,001

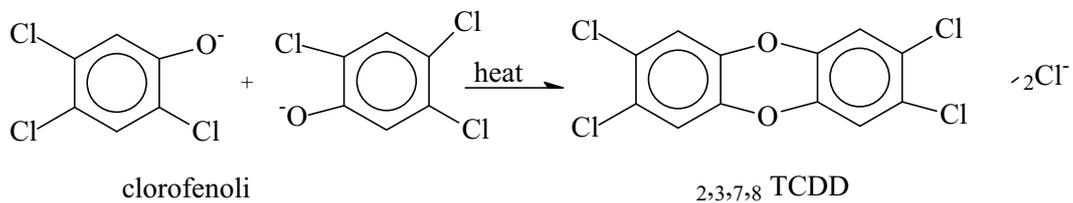
## II.2.4. MECCANISMO DI FORMAZIONE DELLE DIOSSINE

Le principali strade sono:

condensazione dei precursori come clorofenoli in fase gas a 600°C.

I clorofenoli, sono ampiamente usati come materiale di partenza nella produzione di diserbanti (triclorofenoli), ma anche come fungicidi nel trattamento del legno (pentaclorofenoli).

Reazione



Reazione catalitica a  $300 < T < 500^\circ\text{C}$  tra idrocarburi e clorurati. [8]

In generale i meccanismi di reazioni sono riconducibili a: [9]

trasferimento di cloruri al residuo carbonioso con formazione di un legame C – Cl

degradazione ossidativa di strutture macromolecolari a  $\text{CO}_2$  e composti volatili clorurati aromatici come sottoprodotti.

Queste reazioni sono catalizzate o promosse da ioni metallici come ioni Cu(II).

Gassificazione di ceneri a 300°C.

Sorgenti di diossine sono gli inceneritori, ma anche, in misura minore, i bruciatori domestici in cui si creano le condizioni favorevoli alla loro formazione [10].

La formazione di diossine negli inceneritori avviene per:

La loro presenza nei residui

Combustione incompleta dei rifiuti

Sintesi de-novo a  $200 < T < 400^\circ\text{C}$ .

La sintesi de novo sembra essere il meccanismo dominante nei sistemi attuale di combustione. Durante la combustione in fase gas si formano delle particelle fuliginose che in seguito reagiscono tra di loro nella camera di post combustione a bassa temperatura formando le diossine [11].

## **II.2.5. NORMATIVA**

L'introduzione di provvedimenti legislativi atti a salvaguardare l'ambiente e la salute umana dagli effetti delle diossine è stata una conseguenza del famoso incidente di Seveso nel 1976. Per l'esplosione di una caldaia di mescolamento della ditta di cosmetici Icmesa, a Seveso, furono liberati nell'ambiente ca. 2 kg di TCDD (30 kg secondo altre fonti). La regione fu suddivisa in diverse zone. Quella immediatamente vicina all'impianto fu evacuata, ca. 4-5000 persone furono esposte direttamente all'intossicazione. Nelle zone limitrofe è stata riscontrata l'insorgenza di malattie che possono essere state causate dalla diossina trasportata (vento, acqua); 4 persone morirono direttamente; 77.000 animali furono abbattuti o morirono. La quantità di malformazioni nei neonati aumentò considerevolmente [12]. La normativa emanata è generalmente identificata sotto la dicitura di Legge o Direttiva Seveso e si riferisce alla Direttiva 82/501/CEE; ad essa seguono il DPR 175/88 e la recente Legge n. 137/97 che riepiloga e integra tutti i decreti che sono stati emanati tra il 1989 e il 1996. A livello europeo è stata approvata la Direttiva n. 82 del 1996, ancora non recepita, che ha aggiornato la 82/501. Alcuni aspetti della normativa sono anche coperti dal D. Lgs. 626/94. Tale normativa riguarda, in generale, le industrie a rischio di incidente rilevante e stabilisce quali sostanze sono pericolose e in quale misura, quali sono i limiti a cui devono sottostare per ridurre i rischi di contaminazione umana e dell'ambiente.

La TCDD, in questo senso, non è stata ancora classificata riguardo alla sua tossicologia; ne sono stati però stabiliti i limiti di produzione.

Oltre a questa normativa ricondotta al caso Seveso ne esiste un'altra a tutela della qualità dell'aria costituita dal DPR n. 203/88 che fissa i limiti massimi di concentrazione e di esposizione dei principali inquinanti atmosferici. Successivi

sono il DM del 1989 che fa seguito alla Direttiva CEE denominata Large Combustion Plant Directive; il DM del 1990 che reca disposizioni in materia di emissioni inquinanti dagli impianti industriali esistenti e fissa i valori massimi di emissione di 289 sostanze e infine i due DM del 1991 che indicano i criteri per l'elaborazione dei piani regionali per il risanamento e la tutela della qualità dell'aria e le metodologie per la raccolta dei dati e impone limiti più severi che si ispirano alla legislazione ambientale degli Stati Uniti.

L'eliminazione graduale di sostanze inquinanti persistenti, tossiche e bioaccumulative dall'ambiente è stata già affrontata in diverse sedi internazionali. Nel corso della terza Conferenza Internazionale sul Mare del Nord (1990), si convenne sulla necessità di ridurre l'emissione delle diossine ed altri composti del 70% o più; nel 1992 i membri della Convenzione di Parigi riconobbero la necessità di eliminare gradualmente quelle sostanze tossiche persistenti e soggette alla bioaccumulazione provenienti da fonti situate sulla terraferma; la Convenzione di Barcellona (1993), ha raccomandato la cessazione graduale delle immissioni nel Mar Mediterraneo da fonti terrestri di composti organoalogenati entro il 2005; la Commissione Congiunta Internazionale dei Grandi Laghi (IJC), ha esortato gli Stati Uniti ed il Canada ad iniziare una graduale eliminazione del cloro o composti clorurati dai processi industriali (IJC 1992, IJC 1994).

## **II.2.6. TECNICHE PER L'ABBATTIMENTO DELLE DIOSSINE**

La tossicità elevata di alcuni isomeri dei PCDD/F, la loro cancerogenicità e l'effetto mutageno ha condotto l'unione Europea ad imporre il limite di emissione di 0.1ng TEQ/Nm<sup>3</sup> per poter limitare l'impatto ambientale e l'effetto sulla salute.

Gli interventi realizzabili per ridurre o eliminare le diossine possono essere di tipo preventivo o di abbattimento.

Le tecnologie di tipo primario (o preventive) consistono nel modificare le condizioni operative di combustione. Esse includono:

## *Capitolo 2. Introduzione alla problematica di NOx e delle Diossine*

Il mantenimento di un tempo di residenza adeguato ( $> 2s$ ) nella camera di post combustione tenuta a temperatura  $> 800^{\circ}C$  in modo da completare la distruzione delle diossine nei fumi.

Il controllo della quantità di ossigeno nel fuel ossia la riduzione del contenuto in ossigeno mediante diluizione con aria preriscaldata.

Il mantenimento di un elevato grado di turbolenza che permette di avere una miscela di gas omogenea ed evita la creazione di zone a  $T > 400^{\circ}C$  dove la formazione di diossine è favorita.

In generale, la realizzazione di una buona pratica di combustione può evitare la formazione di sottoprodotti e precursori delle diossine.

Il valore limite di  $0.1ng/Nm^3$  non può essere rispettato con il solo utilizzo degli interventi primari. Occorrono tecnologie di tipo secondario per rispettare il limite stringente di emissione.

I **metodi secondari** di rimozione o distruzione di diossine includono:

Sistemi di separazione delle polveri (ad esempio, i filtri catalitici). Le diossine sono legate alla polvere. La frazione di polveri fini non sempre è facilmente separabile con precipitatori elettrostatici, l'utilizzo di filtri può produrre una effettiva riduzione dell'emissione.

Processi di adsorbimento (carbone attivo, sistemi a letto fisso, etc...).

Ossidazione catalitica.

Trattamento termale: Il trattamento dei componenti presenti nei reflui gassosi può essere effettuato termicamente e se necessario con l'aiuto di un catalizzatore, realizzando una combustione completa.

Assorbitori ad alta efficienza ed assorbitori di particelle fini.

Lo stato fisico dei PCDD/F determina il meccanismo di rimozione.

Studi hanno provato la presenza dei PCDD/F sia in fase vapore che assorbiti sulle ceneri volatili, sebbene la gran parte delle diossine è presente in fase gas.

Negli inceneritori, le due tecnologie fondamentali sono: l'adsorbimento con filtri e l'ossidazione catalitica mediante la distruzione diretta degli inquinanti nel flusso gassoso.

I sistemi di rimozione di tipo secondario possono essere classificati, dal punto di vista tecnologico, in sistemi a secco e ad umido. La scelta tra le diverse tecnologie dipende dalle concentrazioni nell'impianto e dalla natura chimica delle diossine.

### **Sistemi a secco**

Il principale vantaggio di tale sistema è che esso non richiede lo stadio di trattamento dei sottoprodotti liquidi; si opera ad alta temperatura rispetto ai sistemi ad umido e il gas uscente non richiede un ulteriore riscaldamento prima dello scarico.

Le principali tecnologie a secco sono:

#### **Adsorbimento su carbone attivo**

Tale sistema è molto efficace per la rimozione delle diossine dai reflui gassosi. L'unico problema è il trattamento del carbone attivo contaminato[13].

E' possibile distinguere tre tipi di processo in base al sistema di addizione di carbone attivo: **Entrained-flow, moving-bed e fixed-bed**.

Dai risultati riportati in letteratura si osserva che l'efficienza di rimozione è > 95% e la concentrazione di PCDD/F nel gas trattato è inferiore a 0,1ng TEQ/Nm<sup>3</sup> limite di emissione. Il consumo di carbone attivo è relativamente basso nei sistemi moving bed e fixed bed.

#### **Carbone attivo con iniezione di Ca(OH)<sub>2</sub>**

L'iniezione di polvere di carbone attivo (PAC) è una delle più convenienti tecnologie per la rimozione delle diossine dai fumi degli inceneritori di rifiuti solidi urbani ed industriali. Le principali caratteristiche del PAC sono un'elevata dimensione dei pori, un'opportuna distribuzione delle dimensioni delle particelle e il requisito della sicurezza.[14]

Non è ancora completamente chiaro se il PAC ha un effetto catalitico sulla formazione delle diossine e furani [15]. A questo proposito sono stati sviluppati

dei PAC speciali aventi un'elevata capacità assorbente e una bassissima attività catalitica.

La capacità di formare PCDD/F da parte del PAC può essere soppressa utilizzando degli inibitori, quali i composti alcalini.

### **Adsorbimento su solidi**

Essendo il carbone attivo un combustibile a causa dell'alto contenuto in carbone, è necessario fare delle considerazioni sulla sicurezza negli impianti le quali vanno ad incrementare i costi operazionali.

Le diossine possono essere selettivamente adsorbite su assorbenti non combustibili [16]. In letteratura è riportato che le diossine possono essere selettivamente adsorbite sui micropori di una zeolite [17] o di un monolita ceramico (fig. 2.5).

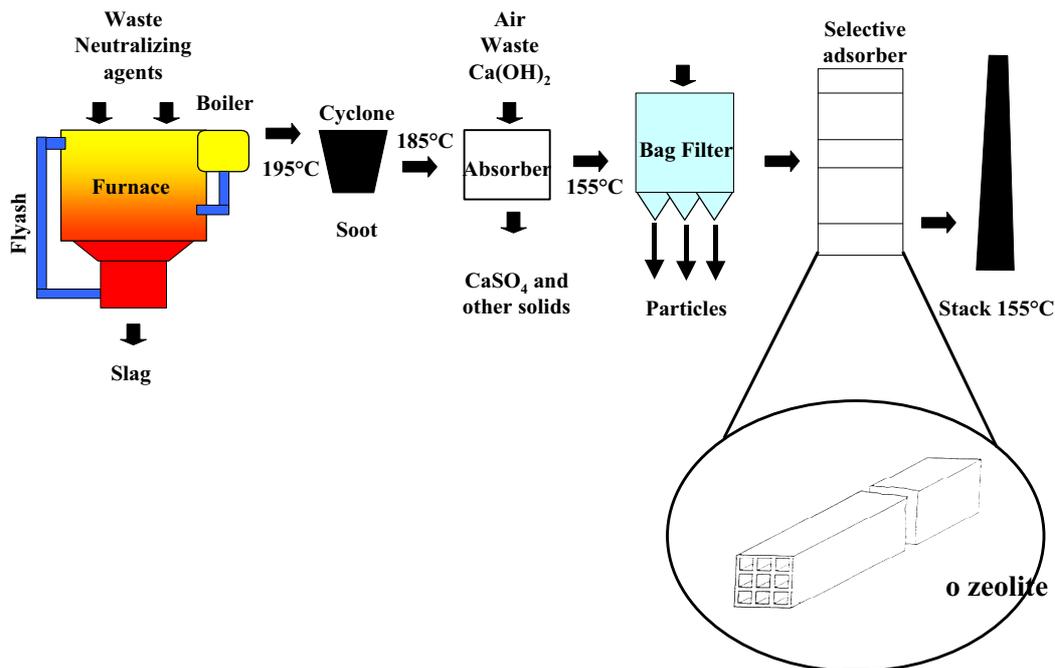


Figura 2.5. Impianto schematico con assorbitore solido.

I principali vantaggi di questa tecnica sono:

- Semplicità di esercizio e di installazione;
- Bassi costi operazionali;
- Assenza di particelle nel gas da trattare;
- Bassa perdite di carico;

Assenza di residui solidi come carbone;

Elevata capacità assorbente.

In fig. 2.6 sono riportate (a sinistra) la struttura del poro di un adsorbente selettivo e (a destra) la polvere di carbone attivo. Le limitazioni spaziali spesso ostacolano l'efficienza del carbone attivo. In generale, le zeoliti modificate sono usate come assorbenti per le loro proprietà idrofobiche, la loro resistenza alle alte temperatura e la loro stabilità agli acidi.

Recentemente è stato sviluppato un sistema, rigenerabile termicamente, che sfrutta le proprietà del polipropilene di assorbire diossine a bassa temperatura (circa 80°C) e di rilasciarle in aria a circa 130°C [18,19].

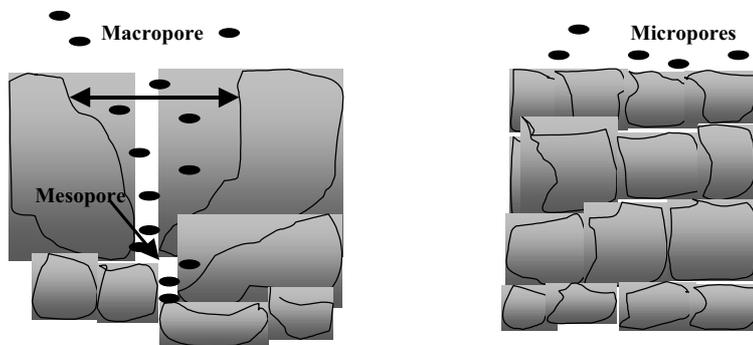


Figura 2.6. A sinistra la struttura del poro di un adsorbente selettivo; A destra polvere di carbone attivo.

### **Tecnologie catalitiche**

L'ossidazione catalitica mediante distruzione diretta di PCDD/F nel flusso gassoso è una delle migliori tecnologie impiegate per la riduzione di questi inquinanti. E' stato mostrato che catalizzatori a base di vanadio - tungsteno supportati su TiO<sub>2</sub> (normalmente impiegati nella riduzione degli NO<sub>x</sub>) sono molto efficienti nell'ossidazione di questi composti, alla stessa temperatura utilizzata per la reazione DeNO<sub>x</sub>.

I principali vantaggi di questi sistemi catalitici sono:

Assenza di prodotti tossici come sottoprodotti della distruzione di diossine e furani (che vengono convertiti a CO<sub>2</sub> + HCl);

Assenza di assorbenti o reagenti;

Bassa perdite di carico;

## *Capitolo 2. Introduzione alla problematica di NOx e delle Diossine*

Facilità di esercizio;

Combinazione con la rimozione degli NO<sub>x</sub>;

L'unico residuo è il catalizzatore esausto.

L'efficienza di rimozione può essere > 75% [20].

I processi commerciali per l'eliminazione di diossine e furani sono riassunti in tabella 2.6; le specie attive sono miscele di vari ossidi di Ti, V, W o Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Capitolo 2. Introduzione alla Problematica di NOx e delle Diossine

Tabella 2.6. Tecnologie catalitiche commerciali per eliminazione delle diossine e furani.

Compagnie	Caratteristiche	Risultati
<b>Allied – Signal (1993)</b>	Laboratorio Catalizzatore: Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – monolita cordierite 36 cells/in <sup>2</sup> (cpsi); test realizzato 30 ppm di o-DCB (ortodichlorobenzene) con 12.0% O <sub>2</sub> e 2.5% H <sub>2</sub> O	> 90% X <sub>o-DCB</sub> Vita media: > 150h Temperature operativa (T <sub>0</sub> ): 350°C
<b>BASF (1993)</b>	Industriale NO <sub>x</sub> – diossine (NH <sub>3</sub> ) Istallato in quattro inceneritori chimici per rifiuti, tre di loro nel 1995 Cat.: V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – WO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> monolita Flusso totale :intervallo ampio Con. diossine in uscita: Intervallo ampio Posizione: Dopo il precipitatore elettrostatico	99% X <sub>diossine</sub> Vita media: 24000h or 3 anni T <sub>0</sub> : 250 – 350°C
<b>Siemens AG (1993)</b>	Industriale NO <sub>x</sub> – Dioxins (NH <sub>3</sub> ) Catalizzatore: TiO <sub>2</sub> monolita Posizione: Dopo il precipitatore elettrostatico Conc. Diossine in uscita: 5 mg TEQ/m <sup>3</sup>	97-99.5% X <sub>dioxin</sub> capacità di trattamento: > ng TEQ/m <sup>3</sup> Vita media: 5000h T <sub>0</sub> : 320°C
<b>Haldor Topsøe (1992)</b>	Industriale NO <sub>x</sub> – Dioxins (NH <sub>3</sub> ) Catalizzatore: Pt monolita Flusso: 125000 Nm <sup>3</sup> /h Conc. diossine in uscita < 5 mg TEQ/m <sup>3</sup>	Capacità di trattamento: 0.1 ng TEQ/m <sup>3</sup> T <sub>0</sub> : 280 – 350°C

x indica la percentuale di materiale distrutto. In questo caso, orto-dichlorobenzene o diossine.

Il Shell Denox System (SDS) è un sistema per la distruzione delle diossine che sfrutta i principi della tecnologia di riduzione catalitica selettiva di NO<sub>x</sub>. Il catalizzatore è un estruso commerciale costituito da una miscela di vanadio / titanio ed altri componenti. Il reattore è basato sul sistema a flusso laterale, come mostrato in figura 2.7.

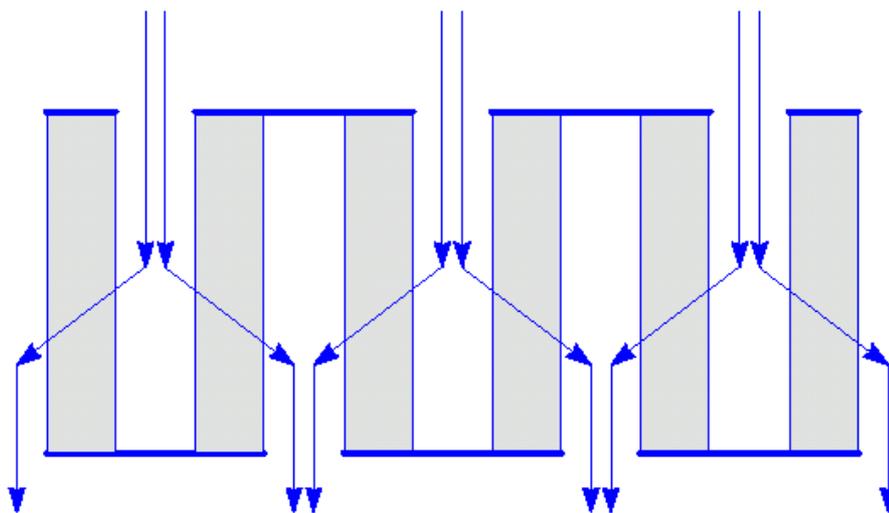


Figura 2.7. Reattore flusso laterale

In questo sistema le diossine sono rimosse e distrutte con efficienze > 98% mentre [21]:

I PCPs (policlorofenoli) e i PAHs (Idrocarburi policiclici) sono rimossi e distrutti con la stessa efficienza delle diossine;

I PCBz (policlorobenzeni) sono parzialmente rimossi mediante distruzione;

I PCB sono rimossi (> 87%) e distrutti (> 69%) successivamente.

Il catalizzatore della BASF è stato sviluppato sulla base delle caratteristiche del catalizzatore DeNO<sub>x</sub>. In tabella 2.7. sono riportate alcune specifiche dei catalizzatori commerciali della BASF per la decomposizione delle diossine e l'abbattimento delle NO<sub>x</sub>.

## Capitolo 2. Introduzione alla Problematica di NOx e delle Diossine

Tabella 2.7. Catalizzatori BASF per la rimozione di diossine e furani.

Cat. BASF	Fase attiva	Forma	Applicazione
O 4-80 O 4-81	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Estrusi, 4 mm	Catalizzatori SCR per applicazioni DeNOx su correnti gassose a basso tenore di zolfo, mediante reazione di riduzione catalitica selettiva con NH <sub>3</sub> . Inizialmente applicato in impianti per la produzione di acido nitrico.
O 4-82	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Monolita a nido d'ape in moduli	Catalizzatori SCR per applicazioni DeNOx su correnti gassose a basso tenore di zolfo, mediante reazione di riduzione catalitica selettiva con NH <sub>3</sub> . Inizialmente applicato in impianti per la produzione di acido nitrico.
O 4-85	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Monolita a nido d'ape in moduli	Include una vasta serie di catalizzatori monolitici SCR per la rimozione di NOx mediante riduzione catalitica selettiva. Per le applicazioni DeNOx su flussi gassosi provenienti da caldaie, turbine, riscaldatori, etc.
O 4-86	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Monolita a nido d'ape in moduli	Distruzione delle diossine e furani in flussi gassosi provenienti da inceneritori di rifiuti organici municipali o chimici. Tipicamente è usato in combinazione con il cat. 0.4-85 per la rimozione di NOx e diossine.
R 0-25/15, R 0-25/30, R 0-25/50	Pd	Estrusi, 6 mm	Catalizzatori per incenerimento catalitico di VOC in fumi di combustione.

Il catalizzatore BASF per le diossine è generalmente utilizzato in un “Joint reactor”, in combinazione con il catalizzatore DeNO<sub>x</sub> (Figura 2.8.). Gli NO<sub>x</sub> sono ridotti nella parte alta del reattore dall'ammoniaca (processo SCR), mentre nella parte inferiore le diossine sono convertite in CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Piccole quantità di HCl sono prodotte.

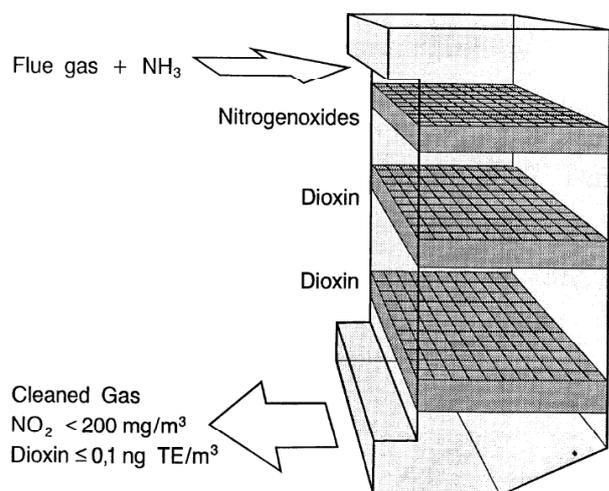


Figura 2.8. Reattore combinato per la rimozione delle diossine e degli NO<sub>x</sub> dai fumi.

### **Filtrazione catalitica**

Il filtro catalitico è costituito da una membrana in GORE-TEX associata ad un feltro cataliticamente attivo. Il feltro è costituito di fibre chimicamente attive contenenti una gran varietà di specie catalitiche. Il gas passa attraverso il feltro, viene indotta una reazione catalitica e diossine/furani sono decomposti in specie gassose innocue. La reazione avviene in un range di temperatura compreso tra 140-260°C.

Comparata con un sistema ad iniezione di C attivo, questa tecnologia garantisce non solo una diminuzione di emissione diossine/furani superiore al 99% ma anche una diminuzione della fase solida contenente i contaminanti superiore al 93% [22].

### **Sistemi ad umido**

Utilizzano uno scrubber liquido e bassa temperatura del flusso del gas. E' possibile realizzare simultaneamente la cattura di Pcd/Fs, metalli pesanti e gas acidi. L'efficienza è superiore al 98% [23].

Un esempio commerciale di un sistema "Scrubber" ad alta efficienza è il processo AIRFINE (Figura 2.9.) [24]

Il processo può essere diviso in tre sistemi:

Sistema di spegnimento per effettuare una grossolana separazione, residuo gassoso raffreddato e saturazione dell'acqua;

Sistema scrubber per una separazione più fine e simultanea pulizia del gas;

Trattamento dell'acqua, facilmente realizzabile per separazione dei sottoprodotti [25].

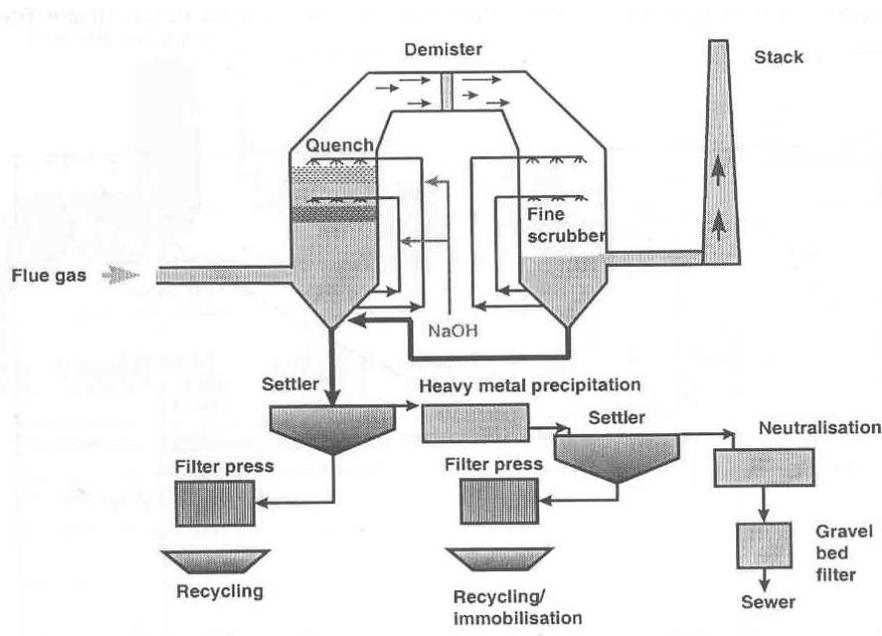


Figura 2.9. Schema del sistema AIRFINE

La scelta ottimale del sistema per la rimozione delle diossine è in relazione alla loro concentrazione, alla loro natura chimica e alla loro struttura.

### **Tecnologie alternative per la distruzione di inquinanti organici persistenti**

Le tecnologie alternative sono:

Distruzione con arco al plasma;

Decomposizione con catalizzatori basici (ad esempio, NaOH + Catalizzatore, T= 300°C) [26]

Idrodeclorurazione: Idrodealogenazione con idrogeno in fase liquida con catalizzatore Ni-Pd/C a 50°C[27,28]

Incenerimento.

## *Capitolo 2. Introduzione alla problematica di NOx e delle Diossine*

La scelta della tecnologia migliore per la rimozione delle diossine è legata a diversi aspetti, quali:

La presenza e la concentrazione di altri inquinanti che possono interferire con la rimozione delle diossine;

La disponibilità di sistemi per il trattamento delle acque o di sistemi per il recupero e il trattamento del carbone attivo esausto;

la necessità del retrofitting di impianti esistenti o di costruirne nuovi;

la concentrazione, la natura chimica e la struttura delle diossine.

## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] G.Centi, S. Perathoner , Appl. Catal.,132(1995) 179.
- [2] A. L.Burnett, C.J.Lowenstein, D. S. Bredt, T.S.K. Chang, S.H.Snyder, Science, 257 (1992) 401.
- [3] S.E.Manham,Environmental chemistry, Sixth Edition (1994) 338.
- [4] A.Postiglione, Codice dell’Ambiente con direttive comunitarie e leggi regionali, IV Edizione.
- [5] K. Olie, P.L. Vermeulen and O. Hutzinger, Chemosphère, 6(1977) 455.
- [6] L.F.Lin, W.J.Lee, G.P. Chang-Chien, Journal of Air and Waste Management Association, 56 (2006) 1707.
- [7] Y. Masuda, Journal of Health Science, 49 (2003) 333.
- [8] L.C. Dickson, D.Lenoir, O. Hutzinger, Environ. Sci. Technol., 26 (1992) 1822.
- [9] P. Weber,E. Altwicker, E. Dinjus, L. Stieglitz, Organohalogen Compounds, 41(1999)11.
- [10] E.R. Altwicker, J.S. Schonberg, R.K.N.V. Konduri, M.S. Milligan, Hazard. waste and Hazard. Mater., 7(1990) 73.
- [11] H. Huang, A.Buekens Chemosphere ,9 (1995) 4099.
- [12] Atlante di ecologia – Hoepli.
- [13] A. Buekens, H. Huang, Jour. of Hazard. Mater., 62 (1998) 1.
- [14] M Reimerink et al, Organo Halogencompound, 27 ( 1996) 177.
- [15] K.Durkee, J. Eddinger, 12th Inceneration Conference, 3 (1993) 81.
- [16] P. Neumann et al.,Orgonohalogen Coumpounds, 40 (1999) 543.
- [17] O. Petzoldt et al. Organohalogen Coumpound, 27 (1996) 88.
- [18] S. Kreis et al.Chemosphere, 34 (1997) 1045.
- [19] S.Kreis, H.Hunsingerand, H.Seifert, Chemosphere, 40 (2000) 1029.
- [20] W.Schuttenhelm, R. Wemhoner, H.Hartenstein, K.Werner,

## *Capitolo 2. Introduzione alla problematica di NOx e delle Diossine*

- Dioxin99, 40 (1999) 453.
- [21] P.Anderson et al. Organohalogen Coumpounds, 36 (1998) 109.
- [22] J. L. Bonte, M.Plinke ,R.dandaraw, G. Brinckman,M.Waters,K.Van Overberghe,H. Van Den Heuvel, Dioxin 99, 40. 459.
- [23] A. Bassetti M. Bodini, M.Donegà, R.Miglio,L.Pistone, W. Tirlar, Dioxin 99,40 (1999) 455.
- [24] A. Smit T.H.P. Leuwerink, A.L.J. Van Der Panne,W. Gebert, Organohalogen compound, 40(1999) 441.
- [25] W.Schuttenhelm,R.Wemhoner,H.Hartenstein,K.Werner, 40, 453, C.Lanzerstorfer,H.Riepl,Khofstadler, Diossine 99, 40 (1999) 441.
- [26] C.Hubner et al., State of the art measures for dioxin reduction in Austria, Wien, 2000, Monographien, band 116, Umweltbundesamt Gmbh/Federal Environ.Agency Ltd.,Auatria([www.ubavie.gv.at](http://www.ubavie.gv.at)).
- [27] V.I:Simagina et al. Organohalogen Compound, 40 (1999) 441.
- [28] P.Tundo e al. .Organohalogen Compound, 40(1999),563.

## **CAPITOLO 3. SISTEMI CATALITICI**

### **3.1. CARATTERISTICHE DEL CATALIZZATORE**

Le caratteristiche del catalizzatore DeNO<sub>x</sub> dipendono dalla sua collocazione nell'impianto di trattamento dei gas.

In generale, un catalizzatore DeNO<sub>x</sub> commerciale deve possedere le seguenti caratteristiche, soprattutto se impiegato in una configurazione High Dust:

#### ***Stabilità***

(a) **Resistenza termica.** Il catalizzatore deve conservare la sua attività fino a 500°C per lungo tempo.

(b) **Resistenza ai veleni.** Sia gli elementi presenti nelle ceneri che i componenti presenti nel gas da trattare possono avvelenare il catalizzatore, quindi il sistema deve essere formulato o arricchito con determinati additivi in modo tale da resistere all'azione dei veleni.

(c) **Resistenza all'abrasione.** Quando il gas contiene particolato, la fase catalitica può venire asportata. E' dunque necessario che un sistema catalitico commerciale contenga opportuni additivi che gli conferiscano un'adeguata resistenza meccanica.

#### ***Alta attività in un ampio intervallo di temperatura***

La temperatura del gas dipende dal tipo di carica dell'inceneritore, per tanto l'efficienza del catalizzatore deve essere mantenuta in un largo intervallo.

#### ***Bassa attività per la reazione di ossidazione di SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>***

SO<sub>2</sub>, eventualmente presente nel gas da trattare, reagisce con l'ossigeno sul catalizzatore SCR per formare SO<sub>3</sub>; composti, quali ammonio solfato e ammonio bisolfato, possono formarsi per reazione di quest'ultima con ammoniaca, qualora la temperatura scendesse sotto i 260°C. I sali formati provocano due tipi di problemi: il primo a livello di catalizzatore, causandone la disattivazione per occlusione dei pori; il secondo a livello impiantistico, creando problemi di corrosione. Quindi è importante che un catalizzatore commerciale abbia alta

conversione per l'abbattimento degli  $\text{NO}_x$  e bassa conversione nei confronti dell'ossidazione di  $\text{SO}_2$ .

#### *Basse perdite di carico*

La perdita di pressione è un importante fattore da tenere in considerazione per valutare i costi di un processo. Per questo motivo il tipo di catalizzatore  $\text{DeNO}_x$  più utilizzato industrialmente è l'"honeycomb", che è costituito da canali paralleli, di adeguate dimensioni e spessore, che permettono un flusso parallelo di gas. Tale catalizzatore è in grado di funzionare per lungo tempo, senza intasamento dei canali, anche quando l'unità  $\text{DeNO}_x$  è nella versione High Dust.

Il catalizzatore per la rimozione delle diossine è stato sviluppato sulla base delle conoscenze acquisite sui catalizzatori  $\text{DeNO}_x$ . Il Shell Denox System (SDS) ed il catalizzatore della Basf sono due esempi classici.

#### *Proprietà chimiche del catalizzatore $\text{DeNO}_x$*

Molti sistemi catalitici sono stati studiati e testati per il processo SCR. In genere, sono catalizzatori a base di metalli come Fe, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, supportati su  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{SiO}_2$ . Molti di essi presentano un'elevata attività catalitica ma la loro applicazione industriale dipende da numerosi fattori. Ad esempio, i catalizzatori a base di metalli nobili (Pd, Ru, Pt), supportati su  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (o altri supporti), sono per lo più usati per la rimozione degli  $\text{NO}_x$  provenienti da sorgenti mobili, in quanto l'impiego di metalli nobili in sorgenti fisse risulterebbe economicamente svantaggioso; inoltre sarebbero applicabili solo in configurazioni tail end, perché l'allumina interagisce con  $\text{SO}_3$ , formando  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Infine, pur essendo intrinsecamente più attivi dei catalizzatori a base di ossidi, risultano meno selettivi. Un altro esempio di difficile applicazione è rappresentato dal  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , che può essere utilizzato solo nelle configurazioni tail end (favorisce l'ossidazione della  $\text{SO}_2$ ), o in centrali alimentate a metano.

Considerando i vari inconvenienti presentati dalle altre classi di catalizzatori, particolare attenzione è stata posta su quelli composti da ossido di vanadio supportato su  $\text{TiO}_2$  in fase anatase.

I catalizzatori  $\text{DeNO}_x$ -SCR commerciali più utilizzati sono costituiti da  $\text{TiO}_2$  anatase, ad alta area superficiale, come supporto e da ossidi di vanadio e tungsteno (o molibdeno), dispersi sulla superficie come elementi attivi.

Gli ossidi di Ti, V, W e Mo sono stati selezionati in considerazione della resistenza all'avvelenamento da composti solforati e della loro attività.

#### ***Proprietà acide***

I siti vanadilici e wolframilici possiedono caratteristiche acide sia di tipo Lewis che di tipo Brönsted, l'esistenza delle quali è stata dimostrata studiando spettri FT-IR di molecole sonda basiche adsorbite, quale ammoniaca: come sui catalizzatori binari, si osservano tanto specie coordinate, quanto specie protonate, le prime dovute a siti di Lewis, le seconde a siti di Brönsted. L'acidità di tipo Lewis può essere spiegata in base all'ipotesi proposta da Tanabe et al. [1], secondo la quale l'introduzione di piccole quantità di un ossido metallico in un altro ossido metallico, che rappresenta la matrice, può dare origine ad un eccesso di carica positiva, responsabile dell'acidità di Lewis. Questa considerazione, applicabile già ai catalizzatori binari V-Ti e W-Ti, si può estendere ai sistemi V-W-Ti per spiegare la formazione di nuovi siti acidi nel caso in cui si ha la combinazione di due ossidi in superficie sul supporto: un eccesso di carica positiva dovuto alla presenza del tungsteno nella struttura mista dei due ossidi produce siti acidi di Lewis.

I siti di Brönsted, invece, sono dovuti a gruppi vanadilici e wolframilici idrati di tipo V-OH e W-OH, che si possono formare se molecole di acqua sono presenti in superficie e vengono chemiadsorbite su siti di Lewis.

I siti tungsteno, nella forma di wolframili coordinatamente insaturi, hanno una acidità di Lewis maggiore di quella dei siti vanadio, ed anche l'acidità di Brönsted risulta maggiore per i catalizzatori contenenti tungsteno [2].

### *Capitolo 3. Sistemi catalitici*

Grazie alle sue proprietà acide l'aggiunta di ossido di tungsteno fa rilevare un significativo aumento della resistenza ai veleni, quali gli ossidi dei metalli alcalini, alcalino-terrosi e l'ossido arsenioso [3,4].

#### *Proprietà redox*

La caratterizzazione del potere ossidante della superficie è stata effettuata utilizzando una molecola sonda ossidabile, l'alcol isopropilico, della quale è stato studiato lo spettro FT-IR dopo adsorbimento sul sistema.

Si è osservato che sul catalizzatore tungsteno-titanio è presente alcool adsorbito non dissociativamente, insieme con alcossidi superficiali.

Tutte queste specie scompaiono rapidamente per riscaldamento (anche a basse temperature), senza formazione di ulteriori composti ossidati.

Su vanadio-titanio, invece, l'alcool è adsorbito solo dissociativamente ed è facilmente ossidato ad acetone già a temperatura non elevata. Tali comportamenti trovano conferma anche da analisi TPD, anche queste effettuate impiegando alcol isopropilico ed indicano che il tungsteno, benché riducibile, presenta capacità ossidative inferiori a quelle del vanadio.

L'utilizzo di un supporto come  $\text{TiO}_2$  in forma anatase, rispetto ad altri ossidi, tipo allumina o silice, favorisce un'elevata attività redox del vanadio.

#### *Effetto $\text{WO}_3$*

L'ossido di tungsteno viene aggiunto in quantità relativamente elevate (ca. 10% in peso) in quanto aumenta il numero e la forza dei siti attivi sul catalizzatore e, contemporaneamente, ne riduce l'attività nei confronti dell'ossidazione di  $\text{NH}_3$  e di  $\text{SO}_2$ , perché i centri wolframilici sono meno attivi dei centri vanadilici nei cicli redox [2].

In uno studio condotto su catalizzatori a base di W/Ti ossidi, a diverso contenuto di  $\text{WO}_3$ , è stato messo in evidenza il ruolo dell'ossido di tungsteno nei processi di sinterizzazione a carico del  $\text{TiO}_2$  in fase anatase e nella trasformazione di fase da anatase a rutilo. Cristiani ed al. [5], hanno caratterizzato tali sistemi, tentando una correlazione tra proprietà macroscopiche (come area superficiale, composizione

della fase) e proprietà microscopiche (come la dimensione media dei cristalliti). I risultati ottenuti sono che  $\text{WO}_3$  inibisce l'iniziale sintering di  $\text{TiO}_2$  anatase e la trasformazione da anatase a rutilo. (I risultati sulle aree superficiali hanno dimostrato che i valori di area superficiale aumentano all'aumentare del contenuto di  $\text{WO}_3$ ).

Il modello assunto per spiegare l'iniziale sintering si basa sull'assunzione che il meccanismo dominante per il trasporto di materia è la diffusione superficiale da regioni ad alta area superficiale ad altre dotate di "buche" di materia. Tale modello è costituito da una sequenza di stadi elementari.

Il primo stadio è la formazione di vacanze di O, che si formano dalla reazione tra Ti e O reticolari (in forma di ioni  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , rispettivamente), che producono una vacanza di O,  $\text{O}_{2(\text{gas})}$  e Ti in forma  $\text{Ti}^{3+}$ , che serve a bilanciare la carica sul cristallo. Il secondo stadio consiste nella diffusione di specie OH, formate per adsorbimento di  $\text{H}_2\text{O}$  sulle vacanze di O in superficie.

Il ruolo del W è quello di limitare la diffusione degli OH superficiali, interagendo con le vacanze di ossigeno.

Ciò è confermato da evidenze sperimentali che indicano che la cristallizzazione del  $\text{WO}_3$  ad alta temperatura avviene prima della transizione anatase-rutilo; ciò suggerisce che le vacanze di O possono diffondere liberamente se non sono trattenute fortemente da W; l'entità della transizione aumenta all'aumentare del contenuto di W; ciò è, probabilmente, dovuto alla più alta concentrazione di vacanze di O nei campioni con più W.

#### ***Caratteristiche $\text{TiO}_2$***

E' importante precisare che anche  $\text{TiO}_2$  svolge una funzione attiva durante la reazione e non è quindi da considerarsi un supporto inerte. La fase anatase fornisce un'estesa area superficiale e favorisce un'elevata attività redox del catalizzatore, interagendo con l'ossido di vanadio in modo da favorire l'esposizione dei gruppi  $\text{V}=\text{O}$ , orientandoli perpendicolarmente alla superficie (*distribuzione monolayer*). La driving force del processo di migrazione di  $\text{V}_2\text{O}_5$  sul supporto è la differenza di energia libera di superficie fra i due ossidi. Questo

fenomeno non accade con  $\text{TiO}_2$  in fase rutilo [6] e con altri supporti (come allumina o silice).

#### ***Ruolo del $\text{TiO}_2$***

I catalizzatori  $\text{DeNO}_x$  impiegati, come già detto in precedenza, sono costituiti da un sistema ternario di  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$  in cui il diossido di titanio è presente in fase anatase. Uno dei motivi della disattivazione dei catalizzatori  $\text{DeNO}_x$  è la sinterizzazione del supporto, che si esplica nella transizione di fase da anatase, forma metastabile, a rutilo, forma stabile, transizione che si realizza ad elevata temperatura. Durante questa trasformazione l'ossido di vanadio è in forma ridotta (stabilizzato come vanadio tetravalente) e viene incorporato nel supporto, con conseguente perdita di attività. La trasformazione di fase da anatase a rutilo, accelerata dalla presenza di  $\text{V}_2\text{O}_5$ , provoca una perdita di attività e selettività, ed è proporzionale alla quantità di vanadio presente nel catalizzatore [7].

Il diossido di titanio esibisce tre forme polimorfiche: anatase, brookite e rutilo. L'anatase ed il rutilo sono sintetizzate commercialmente mentre la brookite si trova in natura come cristalli singoli. Le forme brookite e anatase sono due forme metastabili e la trasformazione esotermica ed irreversibile a rutilo avviene in un range di temperature compreso tra 750-1000°C [8].

#### ***Transizione anatase → rutilo***

Le cinetiche di trasformazione dell'anatase sintetico sono legate a fenomeni di nucleazione e crescita. Assumendo una cinetica di primo ordine, si ottiene un'energia di attivazione per mole che varia da 800 kcal per il  $\text{TiO}_2$  puro a 110 kcal per il  $\text{TiO}_2$  relativamente impuro commerciale.

Il range di temperature per la trasformazione varia da 400 a 1200°C e dipende dal **metodo di sintesi**, dall'atmosfera e dalla presenza di specie ioniche estranee.

Iida and Ozaki [9], studiando gli effetti del metodo di preparazione sulla trasformazione, hanno concluso che la causa più importante del diverso range di temperatura, è il grado di cristallinità del precipitato.

Contrastanti sono i dati concernenti l'effetto dell'atmosfera sulla velocità di trasformazione. Alcuni autori riportano che la velocità resta inalterata quando la trasformazione avviene sottovuoto. Iida and Ozaki trovano che la velocità dipende dalla pressione parziale di ossigeno.

La velocità di trasformazione anatase-rutilo è fortemente influenzata dalla presenza di impurità. Un'azione accelerante è legata all'aggiunta di CuO, CoO, Li<sub>2</sub>O, e Na<sub>2</sub>O e alla presenza di un'atmosfera riducente. Un effetto inibitore è legato alla presenza di specie ioniche come solfati, fosfati, e fluoruri. Questi effetti suggeriscono che la natura dei difetti di TiO<sub>2</sub> possono essere responsabili della varietà delle velocità di trasformazione.

La velocità di trasformazione e l'energia di attivazione sono governate dalla natura e dalla quantità di impurità che determinano i difetti nella struttura del TiO<sub>2</sub>, come la concentrazione di vacanze di ossigeno o di ossigeno interstiziale. Viene suggerito che le vacanze di ossigeno, in genere, accelerino la trasformazione, mentre l'ossigeno interstiziale la inibisca.

#### *Effetto V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*

L'ossido di vanadio presenta un'elevata attività specifica nella riduzione degli ossidi di azoto: è stato dimostrato che l'energia di attivazione nella reazione DeNO<sub>x</sub>-SCR, diminuisce all'aumentare della concentrazione superficiale di ossido di vanadio. Tuttavia esso mostra un'elevata attività anche nella reazione indesiderata di ossidazione di SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>. Pertanto, la composizione percentuale dei catalizzatori varierà in funzione del contenuto di SO<sub>2</sub> nei fumi da trattare e quindi in funzione della loro applicabilità in centrali a carbone, ad olio o a metano ed in funzione della collocazione dell'unità DeNO<sub>x</sub> nell'impianto. In generale, vengono proposti catalizzatori ad alto tenore di vanadio per centrali a metano e per configurazioni Tail End e catalizzatori a basso tenore di vanadio (0,3 - 1,0 % in peso) per centrali a carbone e ad olio e per configurazioni High Dust e Low Dust.

L'efficienza catalitica aumenta con la **quantità di vanadio**. Tuttavia deve essere imposto un limite alla sua massima quantità per prevenire la perdita di selettività

causata dalle ossidazioni collaterali di  $\text{SO}_2$  e di  $\text{NH}_3$ . Per questo motivo, in genere, i catalizzatori commerciali contengono meno dell'1% in peso di  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

#### *Distribuzione monolayer della $\text{V}_2\text{O}_5$ sulla superficie del supporto*

Si assume che quando il contenuto di  $\text{V}_2\text{O}_5$  è ca.  $\leq 2\%$ , questo è disperso sul  $\text{TiO}_2$  sotto forma di un sottile strato bidimensionale chiamato monolayer. Il monolayer teorico è definito come la quantità di unità  $\text{VO}_{2.5}$  necessaria a ricoprire completamente la superficie del  $\text{TiO}_2$  (0.1466% in peso di  $\text{V}_2\text{O}_5$  per  $\text{m}^2$  di supporto) [10,11].

Ipotesi contrastanti e varie interpretazioni sono sorte riguardo al modo in cui l'ossido di vanadio si disperde sul titanio. In particolare Vejux e Courtine [12] hanno suggerito l'esistenza dell'interazione favorevole che si ha tra i piani (010) della  $\text{V}_2\text{O}_5$  e quelli (001) del supporto  $\text{TiO}_2$  anatase. Ciò comporta un aumento della densità, in superficie, dei gruppi  $\text{V}=\text{O}$ , considerati essere i centri attivi per la reazione  $\text{DeNO}_x$ .

Kozlowski ed altri [13] e Haber [14] affermano invece che la dispersione dell'ossido di vanadio è la conseguenza di una reazione chimica tra l'ossido di vanadio e l'ossido di titanio, con la formazione di specifiche specie mono- e polimeriche di vanadio, come ad esempio unità  $\text{VO}_4$ , con due ossigeni terminali  $\text{V}=\text{O}$  e due a ponte  $\text{V}-\text{O}-\text{Ti}$ .

Recentemente, Honicke e Xu [15] hanno mostrato, con la spettroscopia Raman, che lo strato di monolayer di  $\text{V}_2\text{O}_5$  su  $\text{TiO}_2$  anatase può essere ottenuto con un contenuto di  $\text{V}_2\text{O}_5$  del 3.5% circa.

Busca ed altri [16] hanno rivelato che inizia a depositarsi  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristallino quando la quantità di vanadio è anche solo leggermente superiore a quella del corrispondente monolayer.

Il titanio, quindi, ha la funzione di promuovere la "amorfizzazione" e la dispersione dell'ossido di vanadio, per formare clusters bidimensionali (ossido di vanadio idrato ed amorfo) caratterizzati da eccellenti proprietà redox. Al contrario siti specifici di vanadio con ridotte proprietà redox si formano dall'interazione del vanadio con i gruppi ossidrilici sulla superficie del titanio.

La forma anatase risulta migliore, secondo tutti i dati presenti in letteratura, in quanto ha la caratteristica di promuovere un'uniforme deposizione della fase attiva stessa.

### **3.2. FORMA DEL CATALIZZATORE**

Le forme dei catalizzatori in commercio (che consentono le minori perdite di carico, la più elevata superficie geometrica per unità di volume e la minore tendenza all'occlusione) sono:

**3.2.1 Nido d'ape** ("honeycomb"). I monoliti a nido d'ape sono costituiti integralmente da materiale catalitico e sono ottenuti per estrusione da una pasta ceramica, utilizzando canali a sezione quadrata.

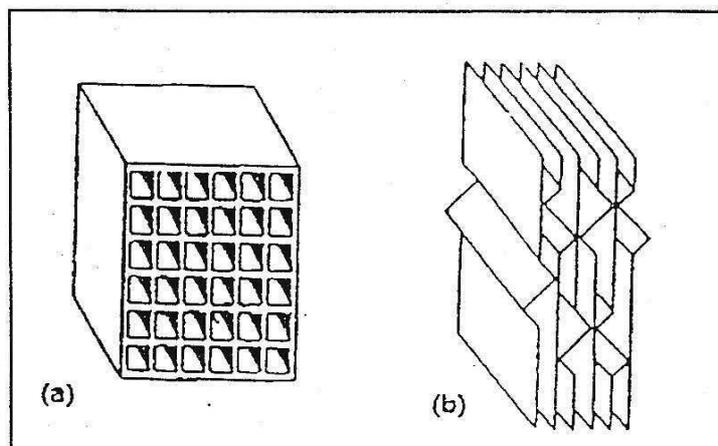
Questo formato è ottimale nei processi SCR per configurazioni Low Dust o Tail End, ma è efficiente anche in configurazioni High Dust.

Il passo dei canali è di 6-7 mm per configurazioni HD, e di 3-4 mm per configurazioni LD e TE.

**3.2.2 Lastre** ("plate"). Nei catalizzatori a piastre lo strato cataliticamente attivo viene applicato sui lati di un supporto metallico costituito da una rete o da una lastra forata che funge, appunto, da supporto fisico. Tali elementi vengono poi assemblati in modo da generare canali che consentono il flusso parallelo dei gas.

È la forma ottimale per la configurazione High Dust in centrali a carbone, in quanto mostra una più alta resistenza all'erosione, una minore sensibilità ai veleni ed una più elevata resistenza meccanica.

In fig. 3.1 sono rappresentati le forme e le caratteristiche dei catalizzatori commerciali più utilizzati.



	Catalizzatori a nido d'ape	Catalizzatori a piastre
Geometria degli elementi (mm)	150 x 150 x 150 – 1000	500 x 500 x 500 – 600
Numero di celle	20 x 20 – 40 x 40	-
Apertura dei canali (mm)	7.4 – 3.7	7 – 3.8
Spessore di parete (mm)	1.4 – 0.6	1.2 – 0.8
Area superficiale specifica (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	430 – 860	280 – 500
Grado di vuoto	0.64 – 0.72	≈ 0.80
Perdite di carico (hPa/m)*	2.3 – 6.2	1.0 – 2.7

\*Calcolate per una velocità di flusso pari a 5 m/s.

Figura 3.1. Forme e caratteristiche dei catalizzatori commerciali:(a) struttura a nido d'ape, (b) piastre.

I catalizzatori monolitici a nido d'ape presentano una maggior superficie geometrica esposta per unità di volume. Nel caso della reazione SCR, ciò va a favore di una maggiore efficienza DeNO<sub>x</sub> e di una minore attività ossidante della SO<sub>2</sub>. Infatti, la reazione di riduzione degli NO<sub>x</sub>, per via delle limitazioni diffusionali a cui è soggetta, è maggiormente influenzata dalla superficie geometrica del catalizzatore, mentre la reazione di ossidazione della SO<sub>2</sub>,

essendo sotto controllo cinetico, è più sensibile al volume del catalizzatore. Quindi, una riduzione dello spessore catalitico non diminuisce l'efficienza di riduzione degli  $\text{NO}_x$  ma riduce proporzionalmente l'ossidazione di  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ .

I catalizzatori a lastre dispongono, però, di una luce netta di passaggio superiore, quindi consentono minori perdite di carico ed inferiore tendenza all'occlusione dei canali.

I catalizzatori sono assemblati in opportuni moduli aventi dimensioni standard ( $\sim 1\text{m}^3$ ) e disposti a strati all'interno del reattore (fig. 3.2):

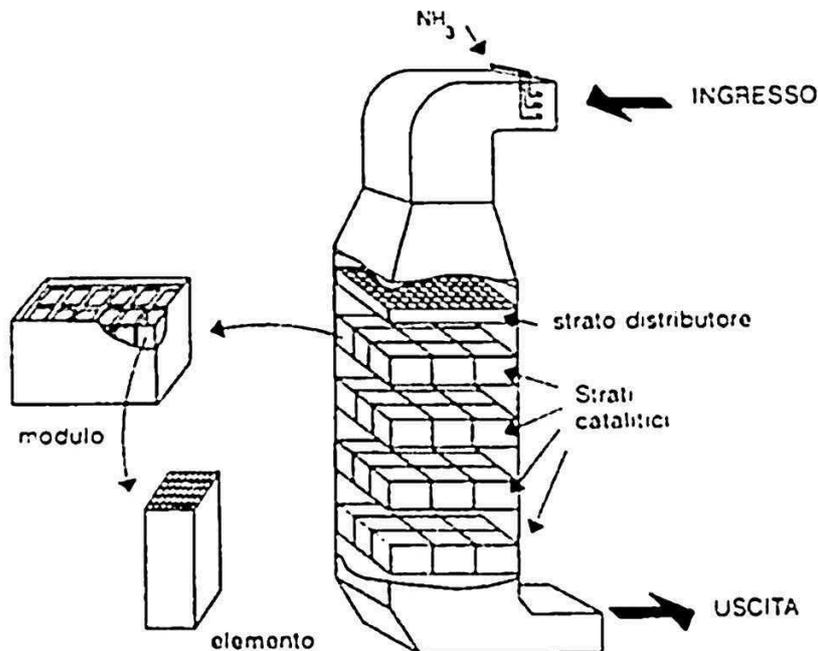


Figura 3.2. Disposizione dei monoliti all'interno del reattore.

### 3.3. MECCANISMO DI REAZIONE : PROCESSO SCR

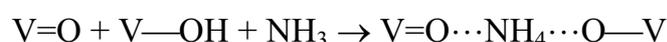
Per il meccanismo della reazione  $\text{DeNO}_x$  sono state avanzate molte ipotesi, sulla base di informazioni di natura cinetica e spettroscopica, riassumibili in due tipi di meccanismo: il meccanismo di tipo **Langmuir-Hinshelwood** prevede uno stadio di adsorbimento di  $\text{NO}$ , che però i dati sperimentali non hanno confermato [17], mentre il meccanismo di tipo **Eley-Rideal**, coerente coi dati sperimentali,

prevede un'interazione fra ammoniaca adsorbita sui siti attivi del catalizzatore e NO gassoso o debolmente adsorbito [2,18,19].

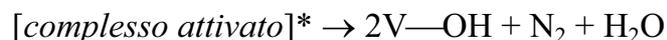
Riguardo a quest'ultimo meccanismo sono state fatte diverse ipotesi sul tipo di siti attivi (acidi di Brönsted o di Lewis), sulla specie di ammoniaca adsorbita ( $\text{NH}_4^+$  o  $\text{NH}_2^*$ ) e, di conseguenza, sulla struttura dei complessi attivati.

Miyamoto et al. [20] hanno proposto un meccanismo articolato nei seguenti stadi:

1) adsorbimento di ammoniaca su un sito acido di Brönsted  $\text{V}^{5+}\text{—OH}$  associato ad un sito adiacente  $\text{V}^{5+}=\text{O}$ , con formazione di uno ione ammonio  $\text{NH}_4^+_{(\text{ad})}$ :



2) reazione di NO gassoso con  $\text{NH}_4^+_{(\text{ad})}$ , attraverso un meccanismo tipo Eley-Rideal, per formare azoto, acqua ed un sito  $\text{V—OH}$ :



3) riossidazione con ossigeno gassoso della specie  $\text{V—OH}$  a  $\text{V}^{5+}=\text{O}$ :

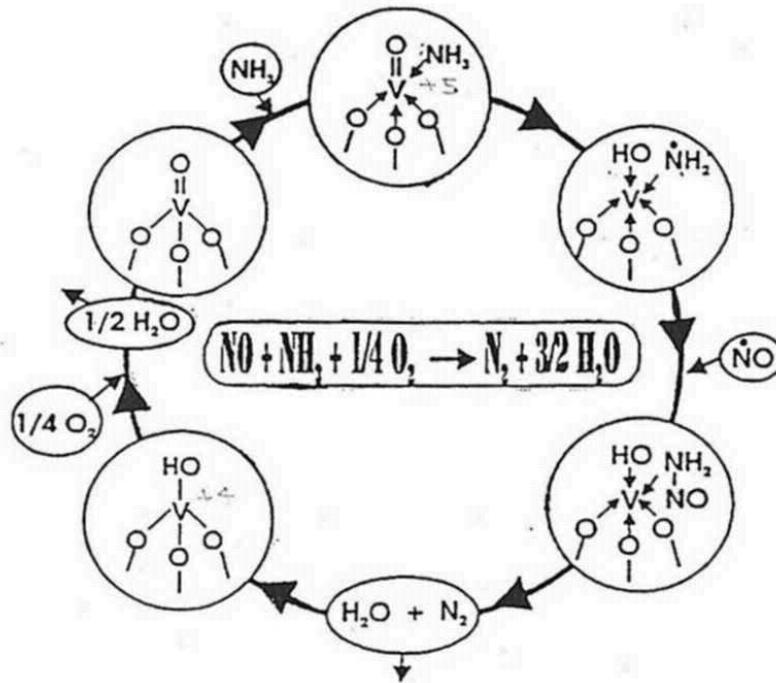


Un meccanismo differente è stato elaborato da Ramis et al. [2]. Il meccanismo proposto consiste in:

1) un primo stadio di attivazione dell'ammoniaca attraverso un'assorbimento di tipo coordinativo sui siti acidi di Lewis  $\text{V}^{5+}=\text{O}$ , con formazione di un intermedio, che potrebbe essere una specie ammidica.

2) La specie ammidica reagisce con NO gassoso (o debolmente adsorbito), producendo un intermedio di reazione labilissimo (tipo nitrosammide), che si decompone immediatamente ad azoto ed acqua.

3) Infine l'ossigeno riossida il sito ridotto del catalizzatore, rigenerandolo.



I diversi meccanismi proposti nella letteratura scientifica concordano nell'indicare che la reazione DeNO<sub>x</sub> avviene per reazione tra NH<sub>3</sub> adsorbita e NO in fase gas o debolmente adsorbito. Tuttavia, essi differiscono in relazione alla natura della specie di ammoniaca coinvolta nel processo (specie NH<sub>3</sub> molecularmente adsorbita o specie NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Nel caso della specie molecularmente adsorbita è stato proposto che la reazione proceda attraverso la formazione di un intermedio tipo NH<sub>2</sub>NO che si decompone successivamente ad azoto ed acqua.

Nel caso della specie protonata, invece, la natura dell'intermedio che si forma per reazione tra NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ed NO non è stata ancora chiarita completamente.

In generale, quindi, secondo il meccanismo di Eley-Rideal, il catalizzatore deve possedere siti attivi aventi una duplice funzione:

- ① proprietà acide per coordinare l'ammoniaca;
- ② proprietà redox per ridurre gli intermedi coordinati.

I meccanismi proposti da Miyamoto et al. e Ramis et al., correlano l'attività dei catalizzatori nella reazione DeNO<sub>x</sub>-SCR, rispettivamente, alla presenza di siti

acidi di Brönsted o di Lewis. L'introduzione dell'ossido di tungsteno nel sistema catalitico, provoca un aumento dei siti acidi di Lewis e di Brönsted. Questo può assicurare una maggiore superficie di ricoprimento per l' $\text{NH}_3$ , ad alta temperatura.

Si osserva che la concentrazione e la natura dei siti attivi nelle condizioni di reazione è fortemente influenzata dalla presenza di  $\text{H}_2\text{O}$  e di solfati superficiali (già presenti sul catalizzatore o formati per la presenza di  $\text{SO}_2$  in fase gassosa).

#### 3.4. EFFETTO SINERGICO TRA $\text{V}_2\text{O}_5$ E $\text{WO}_3$

E' stato dimostrato che sia l'ossido di tungsteno che l'ossido di vanadio sono attivi nella reazione SCR [21] ma i sistemi che contengono entrambi mostrano una reattività maggiore a parità di quantità [22].

Per spiegare la più alta reattività esibita dai sistemi ternari rispetto a quelli binari è stato suggerito un sinergismo fra vanadio e tungsteno sulla superficie del supporto  $\text{TiO}_2$ , dovuto ad interazioni elettroniche fra gli ossidi che porterebbero ad una maggior riducibilità del sistema [22].

I siti attivi sulla superficie dei catalizzatori V-Ti-O e W-Ti-O sono rispettivamente costituiti da gruppi vanadilici e wolframilici coordinativamente insaturi. Da un'analisi degli spettri FT-IR dei sistemi binari (fig. 3.5) è però risultata evidente la presenza in entrambi i campioni di un ulteriore assorbimento, oltre a quello attribuibile allo stretching del legame V=O ( $950\text{ cm}^{-1}$ ) dei gruppi vanadilici, in un caso, ed allo stretching di W=O ( $980\text{ cm}^{-1}$ ) dei gruppi wolframilici, nell'altro; ciò significa che vanadio e tungsteno non sono presenti soltanto sotto questa forma sulla superficie del catalizzatore. L'assorbimento a frequenza più bassa ( $880\text{ cm}^{-1}$ ) nel catalizzatore  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  è stato attribuito allo stiramento del legame V-O di specie polimeriche di tipo metavanadato, in cui la coordinazione del vanadio può variare da essenzialmente tetraedrica a quasi ottaedrica. Nel caso invece del catalizzatore  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ , il secondo assorbimento ( $700\text{ cm}^{-1}$ ) è dovuto allo stretching W-O di strutture simili a  $\text{WO}_3$  o suoi idrati;

la posizione di questa banda può corrispondere a specie in cui il tungsteno è in un ambiente ottaedrico senza doppi legami W=O, come nel caso di WO<sub>3</sub> polimorfo.

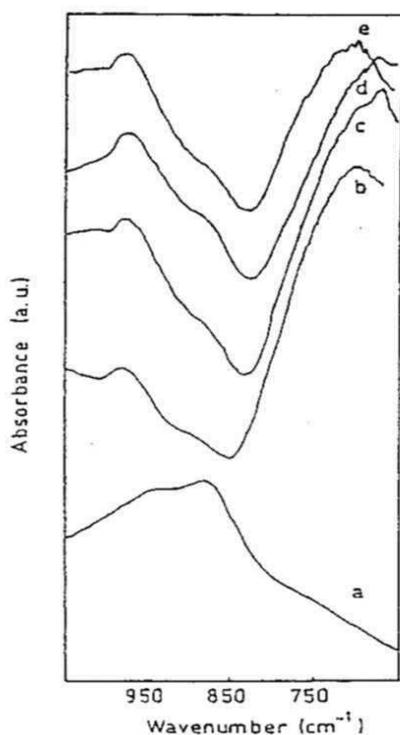


Figura 3.5. Spettri FT-IR, in cui è stato sottratto il supporto, di:

- a)** V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1.4%)/TiO<sub>2</sub>; **b)** WO<sub>3</sub>(9%)/TiO<sub>2</sub>; **c)** V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.3%)-WO<sub>3</sub>(9%)/TiO<sub>2</sub>;  
**d)** V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1.0%)-WO<sub>3</sub>(9%)/TiO<sub>2</sub>; **e)** V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1.4%)-WO<sub>3</sub>(9%)/TiO<sub>2</sub>.

I catalizzatori ternari risultano, all'analisi FT-IR, molto simili ai catalizzatori WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, in linea con il contenuto relativamente alto di tungsteno e basso di vanadio: sono evidenti due assorbimenti principali a 980 e 700 cm<sup>-1</sup>, con una spalla molto debole attorno a 880 cm<sup>-1</sup>.

In questi campioni, se si aumenta il contenuto di vanadio, la banda corrispondente alle specie wolframiche polimeriche si sposta verso frequenze più alte: questo fenomeno può essere interpretato ipotizzando la formazione di specie polimeriche miste W<sub>x</sub>V<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, in cui il vanadio è disperso all'interno di catene W-O-W delle specie W<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Infatti la presenza del vanadio in specie polimeriche W<sub>x</sub>V<sub>y</sub>O<sub>z</sub> può determinare uno spostamento della banda di stretching metallo-ossigeno, se confrontato con le specie W<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, per via del suo più basso peso molecolare. La formazione di queste specie implica un'interazione strutturale fra

i centri vanadio e tungsteno sulla superficie  $\text{TiO}_2$ , che può avvenire tramite ponti ad ossigeno e/o attraverso la banda di conduzione di  $\text{TiO}_2$  [22].

#### **3.4.1. Effetto dell'ossido di tungsteno sull'ossidazione di $\text{SO}_2$**

Considerando che i siti attivi per l'ossidazione di  $\text{SO}_2$  sembrano essere vanadili dimerici e che questa reazione è favorita da un alto grado di ossidazione dei siti attivi, una riduzione più controllata delle specie ossido di vanadio e/o la dispersione degli ioni vanadio all'interno dei gruppi polimerici possono essere responsabili della minore conversione nell'ossidazione di  $\text{SO}_2$  e della maggiore attività nella riduzione degli  $\text{NO}_x$  [22].

#### **3.4.2. Spiegazione della più ampia finestra di temperatura**

I sistemi ternari mostrano un'attività significativa già a bassa temperatura ( $270^\circ\text{C}$ ), dove la reattività non è controllata dall'ammoniaca adsorbita ma è probabilmente governata dalla mobilità dell'ossigeno nel reticolo del catalizzatore. Se ne deduce quindi che siano le proprietà redox del catalizzatore, piuttosto che l'acidità superficiale, a controllare la reattività, almeno a basse temperature. Tuttavia, ad alte temperature, l'acidità gioca certamente un ruolo importante nell'adsorbimento e nell'attivazione dell'ammoniaca [22].

### **3.5. DISATTIVAZIONE DEL CATALIZZATORE De $\text{NO}_x$**

La vita di un catalizzatore De $\text{NO}_x$  è uno dei problemi più importanti da un punto di vista industriale, soprattutto perché esso incide sul costo totale del processo di depurazione per quasi il 50%.

Il sistema catalitico dovrebbe funzionare per il maggior tempo possibile, anche in diverse condizioni operative.

La vita media di un catalizzatore De $\text{NO}_x$  dipende dalla quantità e dal tipo di impurezze che gli arrivano, quindi dal combustibile, dal tipo di forno e dalla localizzazione dell'unità SCR nel processo.

Per prevedere la durata di un catalizzatore occorre prendere in considerazione anche altri fattori, quali l'efficienza imposta di denitrificazione, la strategia di

sostituzione del catalizzatore (sostituzione scaglionata, scambi di posizione, aggiunta di letti catalitici freschi) e la quantità, la forma ed il tipo di catalizzatore utilizzato.

Ci si deve aspettare una vita breve del catalizzatore nel caso in cui si spinga l'efficienza DeNO<sub>x</sub> fino al 90%, in una configurazione High Dust, utilizzando carbone ad alto contenuto di zolfo; è possibile invece prevedere una lunga vita nel caso si accetti una bassa efficienza in una unità Tail End, oppure utilizzando gas naturale come combustibile.

Quantitativamente la vita media del catalizzatore risulta:

- **centrali a carbone:** 3 anni (massimo 6 anni);
- **centrali ad olio:** 4 anni (massimo 6 anni);
- **centrali a gas naturale:** 6 anni (massimo 9 anni).

I motivi che determinano lo scarico del catalizzatore sono:

- aumento della concentrazione di NO<sub>x</sub> oltre i limiti di legge (100, 75, 50 ppm, espressi come NO<sub>2</sub>, rispettivamente per combustibili a carbone, olio e gas naturale) ;
- aumento dello slip di ammoniaca (3 ppm in configurazione High Dust, 20 ppm in configurazione tail end);
- aumento delle perdite di carico (> 7,5 mbar);
- aumento della quantità di SO<sub>3</sub> formata (> 20 ppm).

Le due classi principali di fenomeni che portano alla disattivazione di un catalizzatore DeNO<sub>x</sub> sono:

**disattivazione termica**

**avvelenamento** da parte delle impurezze (solide e gassose) presenti nel flusso di gas;

La disattivazione del catalizzatore, indotta *termicamente* [2], può risultare da diversi fattori:

- (a) sinterizzazione del supporto o della fase attiva;
- (b) trasformazione della fase attiva o del supporto in fasi inattive;

(c) perdita di materiale attivo per sublimazione o vaporizzazione.

Il fenomeno della sinterizzazione si manifesta con la diminuzione dell'area superficiale dovuta alla crescita dei cristalliti. Questi cambiamenti influenzano anche la struttura chimica dei siti attivi alterando, quindi, l'attività del catalizzatore. Quando il collasso del supporto non è molto avanzato, è possibile invertire tale processo di disattivazione: si può operare una ridispersione e divisione dei cristalliti oppure una asportazione della fase catalitica dal supporto seguita da rideposizione [23]. Inoltre, in un catalizzatore DeNO<sub>x</sub>, la sinterizzazione e la drastica perdita di area superficiale che si rilevano a temperatura di esercizio sopra i 700°C, sono accompagnate dalla trasformazione del TiO<sub>2</sub> anatase in rutilo.

Infine, nel catalizzatore preso in esame, ci può essere perdita di ossido di vanadio per volatilizzazione, a temperature superiori a 600°C e per formazione di cloruri di vanadio volatili; anche i solfati, aggiunti come promotori, possono essere persi per vaporizzazione.

Alla normale temperatura di reazione, la causa più comune di disattivazione del catalizzatore DeNO<sub>x</sub> è l'**avvelenamento** [2]. Esso può derivare dal ricoprimento dei siti attivi oppure dall'interazione fra i costituenti del gas da depurare e i componenti del sistema catalitico.

E' soprattutto il particolato, presente nei fumi da trattare, che tende ad accumularsi sul catalizzatore SCR, coprendo gran parte della superficie ed occludendo i pori, rallentando così i fenomeni diffusivi. Inoltre la composizione del particolato influenza molto l'attività catalitica: gli ossidi dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi, l'ossido arsenioso, i composti del fosforo e i metalli pesanti presentano il maggior effetto negativo sulle proprietà del catalizzatore. La forza dell'avvelenamento degli ossidi dei **metalli alcalini ed alcalino-terrosi** segue l'ordine di basicità, perché questi elementi si legano ai siti acidi di Brønsted superficiali formando composti alcali-vanadio; essendo tali siti responsabili del primo stadio della reazione DeNO<sub>x</sub> (adsorbimento di ammoniaca), il catalizzatore perde gran parte della sua attività [24].

Il meccanismo di avvelenamento provocato dall'**ossido arsenioso** non è stato

ancora del tutto chiarito ma sembra che questo composto venga ossidato sulla superficie del catalizzatore a ortoarseniati (V) e che questi blocchino i siti coordinativamente insaturi ed ostruiscano fisicamente i pori [25].

Il **fosforo** nel gas da trattare interagisce con la superficie del catalizzatore causando la formazione di fosfati, i quali modificano la riducibilità dei siti attivi. Inoltre, tali composti si posizionano principalmente negli spazi interstiziali fra i grani di TiO<sub>2</sub>, diminuendone la porosità [26].

Per quel che riguarda la disattivazione dovuta al deposito di **metalli pesanti**, è stato studiato l'effetto dell'ossido di piombo che si forma sul catalizzatore. All'aumentare di questo agente si osserva un progressivo blocco delle capacità redox del vanadio, che si stabilizza come V<sup>5+</sup> [27].

### **3.6. RIGENERAZIONE DI CATALIZZATORI DeNO<sub>x</sub>**

Nella letteratura brevettale [28] sono state proposte diverse strategie di intervento quando le prestazioni del catalizzatore DeNO<sub>x</sub> non sono più sufficienti a garantire i livelli di abbattimento degli NO<sub>x</sub> previsti dalla legge.

#### ***3.6.1 Rigenerazione termica***

Questa tecnica si rivela utile nell'asportazione di veleni depositati sul catalizzatore. Infatti un trattamento a temperature maggiori di quelle d'esercizio, ca. 500°C, in flusso di aria o gas inerte, consente di rimuovere le sostanze carboniose incombuste che occludono i siti attivi, i depositi avvelenanti di SO<sub>x</sub> ed ossido arsenioso (quest'ultimo si asporta con una miscela ricca di vapore acqueo). E' anche possibile rimuovere i depositi di vanadio: reagendo con cloro gassoso, il vanadio forma cloruri, volatili a temperature < 350°C, in seguito il catalizzatore viene liberato dall'eccesso di cloro e riossidato a temperature maggiori.

#### ***3.6.2 Rigenerazione tramite lavaggi***

### *Capitolo 3. Sistemi catalitici*

Si utilizzano lavaggi con acqua deionizzata per asportare polvere e depositi alcalini ma utilizzando altre soluzioni (soluzioni acquose di acidi minerali e organici, di agenti complessanti o chelanti e soluzioni acquose di basi) è possibile rimuovere metalli alcalino e alcalino-terrosi, ossidi di fosforo e alcuni metalli pesanti.

I processi di lavaggio possono essere fatti in situ, nebulizzando le soluzioni e iniettandole in testa al reattore oppure si utilizzano vasche di lavaggio.

Lo svantaggio maggiore consiste nella mancanza di selettività nei confronti delle specie da rimuovere, infatti vengono asportate anche le specie attive, che devono essere introdotte per reimpregnazione del catalizzatore. Si può ovviare al problema lavando il catalizzatore con soluzioni ricche di precursori catalitici.

#### ***3.6.3 Processi di abrasione***

Un processo di abrasione controllato può asportare tutto lo strato superficiale contaminato, riportando la fase attiva in superficie come per il catalizzatore fresco. L'applicazione di questa tecnica può avvenire anche in situ ma richiede l'ottimizzazione di parecchie variabili, quali la composizione del materiale abrasivo, granulometria e concentrazione delle polveri, velocità di fluidificazione e durata del trattamento. Per i catalizzatori honeycomb sono stati proposti processi di abrasione condotti con opportune griglie di spazzole d'acciaio o di barre metalliche ricoperte di carta smeriglia, con la possibilità di automazione del trattamento.

#### ***3.6.4 Processi di rigenerazione in continuo***

Il principio base di tali tecniche consiste nel modificare la composizione chimica dei fumi alimentati ai reattori SCR mediante la rimozione dei veleni presenti e l'immissione dei metalli cataliticamente attivi.

Il vantaggio è quello di non dover interrompere il normale esercizio ma la temperatura di attivazione degli ossidi metallici generati dai rispettivi promotori è più alta della temperatura di esercizio. Inoltre per ottenere una buona nebulizzazione occorre un'alta concentrazione dei promotori; ciò ha come

conseguenza l'aumento del potere ossidante, che provoca una maggior conversione di SO e quindi problemi di corrosione. Per superare questi svantaggi è stato proposto di introdurre composti dei metalli attivi nella fase di macinazione di combustibile nelle centrali termoelettriche a carbone. In tal modo la forte adesione fra carbone e specie attive permette l'attivazione dei precursori alle temperature elevate della camera di combustione.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, *Bull. Soc. Japan*, 47 (1974) 1064.
- [2] L.J.Alemaný, L.Lietti, N.Ferlazzo, P.Forzatti, G.Busca, E.Giamello, F.Bregani, *J. Catal.*, 155 (1995) 117.
- [3] J.P. Chen, R.T. Yang, *Appl. Catal. A: General*, 80 (1992) 135.
- [4] G. Deo, J. Jehng, D. Kim, I. Wachs, M. Wurman, A. Andreini, presented at "Envirommental Catalysis", Pisa (I), Maggio 1995.
- [5] C. Cristiani, M. Bellotto, P. Forzatti, F.Bregani, *J. Mater. Res.*, 8 (1993)2019.
- [6] M. Gasior, J. Haber, T. Machej, *Appl. Catal.*, 33 (1987) 1.
- [7] R.Y. Saleh, I.E. Wachs, S.S. Chan, C.C. Cherish, *J. Catal.*, 98 (1986) 102.
- [8] R. D. Shannon, J. A. Pask, *J.Am.Cer. Soc.*, (1995) 391.
- [9] Y.Iida and S.Ozaki, *J. Am. Ceram. Soc.*,44[3] 120-27 (1961).
- [10] G.C. Bond, K. Bruckman, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 72 (1981) 235.
- [11] F. Roozeboom, C. Mittelmejer-Hazeleger, A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. de Beer, P.J. Gellings, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 2783.
- [12] A. Vejux, P. Courtine, *J. Solid State Chem.*, 23 (1978) 135.
- [13] R.F. Pettifer, J.M. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 87 (1963) 5176.
- [14] J. Haber, A. Kozlowski, R. Kozlowska, *J. Catal.*, 102 (1986) 52.
- [15] D. Honicke, J. Xu, *Chem.-Ing-Tech.*, 61(1989) 750.
- [16] G. Busca, G. Centi, L. Marchetti, F. Trifirò, *Langmuir*, 2 (1986) 568.
- [17] M. Gasior, J. Haber, T. Machej, T. Czeppe, *J. Mol. Catal*, 43 (1988) 359.
- [18] N. Y. Topsoe, J. A. Dumesic, H. Topsoe, *J. Catal.*, 151 (1995) 241.
- [19] M. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J. Catal.*, 62 (1980) 140.
- [20] A. Miyamoto, K. Kobayashi, M. Inomata, Y. Murakami, *J. Phis. Chem.*, 85 (1981) 2366.
- [21] S. Matsuda, A. Kato, *Appl. Catal.*, 8 (1983) 149.
- [22] L.J. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello, F. Bergani, *J. Catal.*, 155 (1995) 117.
- [23] C. H. Barthomew, *Catalysis Deactivation 1994*, "Studies in Surface Science and Catalysis", vol. 88, 1-18, B. Delmon and G. F. Froment (Eds), Elsevier Science B. V.

- 1994.
- [24] J. P. Chen, R. T. Yang, *J. Catal*, 125 (1990) 411.
- [25] F. Hilbrig, H. E. Gobel, H. Knozinger, H. Schmeltz, B. Lengehz, *J. Catal.*, 129 (1990) 168.
- [26] J. Blanco, P. Avila, C. Barthelemy, A. Bahamonde, J. A. Odriozola, J. F. Garcia De Banda, *Appl. Catal.*, 55 (1989) 151.
- [27] R. T. Yang, J. P. Chen, M. A. Buzanowski, J. E. Cichanowics, *EPA EPRI* 1989.
- [28] Obayashi, Yoshiaki , Mitsuoka; Shigeaki , Mitsubishi Jukogyo Kabushiki Kais N°06/719,163, 2/04/1985.

## **CAPITOLO 4. TECNICHE PER IL CONTROLLARE DELLE EMISSIONE DI DIOSSINE/FURANI**

### **4.1. INTRODUZIONE**

Come già menzionato nel capitolo due, il termine diossine include più di 75 policloruratidibenzodiossine e più di 135 policloruratidibenzofurani. La pericolosità di tali composti per la salute ha determinato la necessità d'imporre il limite d'emissione dagli inceneritori a  $0,1 \text{ ng TE/m}^3$ . Per rispettare le normative che fissano livelli sempre più bassi, molte tecnologie sono state sviluppate, tra cui

- Sistemi per la separazione delle polveri
- Processi di adsorbimento (carbone attivo, sistemi a letto fisso, etc...).
- Ossidazione catalitica

A questo scopo sono stati usati sistemi come precipitatori elettrostatici (ESP), Scrubber, filtri a maniche, l'iniezione degli assorbenti e delle combinazioni dei sistemi sopra elencati. In particolare la combinazione tra lo scrubber ed i filtri a maniche accoppiati con l'iniezione del carbone attivo si è rilevata essere una tecnica efficace per il controllo delle emissioni di PCDD/F.

In questo capitolo ci soffermeremo sul trattamento del polvere sottile sull'ottimizzazione dei parametri di processo negli inceneritori per evitare o minimizzare la formazione delle diossine.

### **4.2 COMPOSIZIONE E PROPRIETA DEI RIFIUTI**

Il controllo della composizione e delle proprietà dei rifiuti possono fornire i mezzi per controllare l'inquinamento di diossine dagli inceneritori, perché se il precursore della diossina è identificato e separato dal flusso di rifiuti, l'emissione di PCDD/F può essere così eliminata in larga misura.

La relazione tra il PVC e PCDD/F è stata l'oggetto di dibattito per lungo periodo. La presenza del PVC nei rifiuti urbani ha provocato un notevole aumento del contenuto di cloro ed è stato sospettato essere la causa dell'aumento di PCDD/F

#### *Capitolo 4. Le tecniche per il controllare dell'emissione di Diossine /Furani*

negli inceneritore urbani. Gli studi sono stati fatti: (a) a scala di laboratorio o scala reale, aggiustando artificialmente il contenuto di PVC nel combustibile ed osservando il livello di emissioni di PCDD/F; (b) studi di correlazione tra la concentrazione di HCl e l'emissioni di PCDD/F. Circa la meta degli studi passati hanno evidenziato una relazione tra PVC e le diossine, l'altra meta non ha trovato nessuna correlazione [1]. L'opinione attuale tende a non collegare le diossine al PVC, visto che dopo la separazione di questi ultimo nel flusso di rifiuto urbano, la quantità di PCDD/F nelle emissioni non diminuisce a causa della presenza del cloro inorganico nel rifiuto.

I rifiuti solidi urbani possono essere processati utilizzando il concetto del "refuse derived fuel"(RDF). Un tipico impianto di RDF separa e recupera la plastica, il ferro e alluminio metallico, cartone, carta, vetro etc. utilizzando vari strumenti di separazione. Paragonato ad un rifiuto municipale, un RDF è un combustibile relativamente omogeneo in termine di dimensioni, composizione, contenuto energetico e ha un basso contenuto di metalli. È possibile che la combustione del RDF generi meno diossine, rispetto al rifiuto solido municipale a cause delle favorevoli condizioni di combustione e della bassa quantità di metalli. Non sono disponibili però dati sperimentali che lo confermano.

I precursori che portano alla formazione dei PCDD/F negli inceneritori municipali urbani non sono ancora noti con certezza. La concentrazione dei PVC nel rifiuto municipale sembra non essere un fattore significativo. Forse la ragione delle elevate concentrazioni di PCDD/F negli inceneritori municipali urbani è la grande presenza di materiali creati dall'uomo, i quali contengono sempre concentrazioni elevate di composti aromatici che una volta bruciati, vengono liberati in quantità notevole. La grande diversità delle loro proprietà e l'elevata concentrazione di metalli sono altri fattori che contribuiscono a favorire la formazione di PCDD/F. Tutti questi sono fattori che permettono di avere un combustibile omogeneo, come una macinazione a multi-stadi, una buona miscelazione ed una separazione dei metalli dal combustibile potrebbe essere utile per il controllo della formazione di PCDD/F.

### **4.3. OTTIMIZZAZIONE DELLA COMBUSTIONE**

Nonostante sia noto che PCDD/F siano formati nella zona di post combustione degli inceneritori, il loro precursori sono generati nel combustore stesso. Il profilo di temperatura ed il tempo di residenza dei gas di combustione nella zona di post combustione sono influenzati dalla combustione stessa. Così ci si aspetta una correlazione tra le condizioni della combustione e la concentrazione di PCDD/F negli inceneritori, e conseguentemente l'ottimizzazione dei parametri di combustione ed il miglioramento della struttura delle fornaci sono utile per ridurre questi composti.

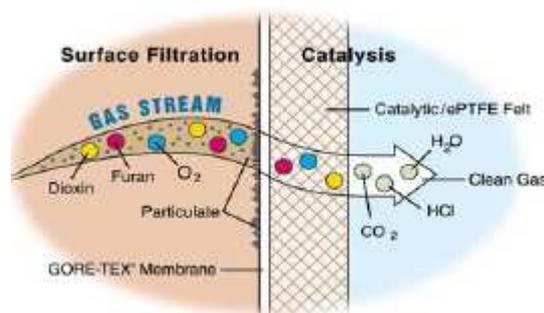
Uno studio comparativo dei dati raccolti in vari inceneritori può portare ad evidenziare un insieme di parametri progettuali che portano a minimizzare la formazione di PCDD/F in un determinato inceneritore. Per un dato inceneritore è possibile paragonare i dati di PCDD/F variando le condizioni operative. Molti programmi sono stati avviati per lo studio dei parametri di processo che hanno portato ad una minore formazione di PCDD/F. Prima di evidenziarli, è meglio sottolineare qualche punto:

- (1) **Errori sperimentali:** Prima degli anni 90 gli errori analitici per PCDD/F erano +/- 100%, e +/- 30% dopo gli anni 90. Considerando anche l'incertezza nella misura dei parametri di combustione, gli errori sperimentali sugli studi fatti in inceneritori sono numerosi.
- (2) **Metodi di analisi dei dati:** La formazione di PCDD/F nel processo di combustione è influenzata simultaneamente da vari parametri. I metodi d'analisi di dati a più variabili come l'analisi del componente principale e l'analisi multipla di regressione sono indispensabili per trovare le condizioni di gestione ottimale con una formazione di PCDD/F minima.
- (3) **Avere una media dei parametri:** Il campionamento viene effettuato ogni quattro ore. In questo spazio di tempo, i parametri di combustione non rimangono costanti pertanto diventa difficile stimare e controllare lo stato d'instabilità della combustione.
- (4) **'Effetto memoria':** questo termine indica un residuo di un effetto di un determinato parametro operativo sulla concentrazione di PCDD/F durante

## CAPITOLO 5. I FILTRI CATALITICI

### 5.1. INTRODUZIONE

La tecnologia per la distruzione simultanea di NOx e di diossine prevede generalmente l'uso di un reattore all'interno del quale sono collocati multi-strati di catalizzatore. Questi sistemi richiedono notevole quantità di spazio e generalmente sono ottimizzati per la decomposizione catalitica degli NOx mediante riduzione catalitica selettiva in presenza di NH<sub>3</sub>. Da diversi anni sono disponibili sul mercato anche sistemi che abbinano alla filtrazione su filtro a manica in fibra sintetica una significativa attività catalitica nella decomposizione delle diossine. In particolare, i filtri catalitici prodotti dalla Gore, sono formati da membrane di PTFE in grado di catturare particolato di dimensione molto fine, impedendo l'avvelenamento del catalizzatore mentre il catalizzatore reagisce con gli inquinanti distruggendoli.



### 5.2. I FILTRI CATALITICI

Generalmente i filtri catalitici possono essere composti da matrici di vario tipo (ceramico, polimerico, metallico, etc...) ed utilizzati per diverse applicazioni. Tipicamente questi filtri contengono diversi tipi di materiali catalitici (per esempio: TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zeoliti etc.) incorporati all'interno della matrice, nel momento in cui il gas passa sopra o attraverso la matrice, gli inquinanti contenuti al suo interno reagiscono con il sito attivo del catalizzatore,

## Capitolo 5. Filtri catalitici

trasformandosi in molecole meno tossiche. Nella tabella 1 sono riassunte alcune reazioni di decomposizione degli inquinanti.

Inquinanti	Catalizzatori	Prodotti risultanti
NO <sub>x</sub> , NH <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O
CO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pt	CO <sub>2</sub>
PCDD/F	TiO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> +HCl
O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>

Tabella 1. Tipiche reazioni di decomposizione degli inquinanti di interesse industriale

Il filtro deve in genere raccogliere quantità notevoli di particolato, come quello generato durante il processo di combustione. Dopo un tempo compreso tra 1 minuto e 6 ore, l'elemento che ha raccolto il particolato provoca un aumento della perdita di carico, pertanto deve essere pulito, generalmente in situ. Durante questo ciclo di pulizia, il deposito di particolato viene eliminato dall'elemento filtrante, che è pronto per un nuovo ciclo di filtrazione.

Generalmente i filtri catalitici sono costituiti da materiale ceramico o da un tessuto a maglie regolari all'interno del quale è inserito il catalizzatore. Le operazioni di pulizia espongono questi elementi filtranti ad alte sollecitazioni meccaniche, di conseguenza, specialmente nel caso del tessuto, le particelle del catalizzatore possono provocare abrasioni alla matrice ospite diminuendone il tempo di vita.

La messa a punto di un filtro catalitico in fibra sintetica è piuttosto complessa, infatti il catalizzatore inserito all'interno delle fibre provoca un aumento della perdita di carico del materiale filtrante. Questa perdita di carico può essere ridotta diminuendo il numero di fibre ma in tale modo il materiale filtrante potrebbe indebolirsi eccessivamente e l'efficienza di filtrazione diventare troppo bassa; al contrario, se vengono usate molte fibre, il materiale filtrante è resistente, l'efficienza di filtrazione è elevata ma si può verificare un aumento di perdita di carico al di sopra della soglia consentita.

Inoltre, se il catalizzatore entra in contatto con grandi quantità di inquinanti, si può verificare un significativo abbassamento di attività dovuta all'occlusione dei siti attivi.

Il filtro catalitico deve, quindi, essere sottile ed aperto per permettere ai gas di entrare in contatto con il catalizzatore ma anche sufficientemente resistente. Molti brevetti giapponesi hanno proposto di rinforzare il filtro con altri materiali, tuttavia tale soluzione comporta una minore efficienza di abbattimento degli inquinanti poiché questo materiale rinforzante diminuisce l'accessibilità di tutti i siti catalitici ed inoltre porta ad un aumento notevole di perdita di carico. È stata inoltre suggerita la creazione di fori all'interno del materiale catalitico per permettere un adeguato flusso di gas [2] ma il risultato in questi casi non è soddisfacente poiché si possono creare dei cammini preferenziali.

### **5.3. CARATTERISTICHE DEI FILTRI CATALITICI PRODOTTI DALLA GORE**

Questi filtri catalitici, chiamati "REMEDIA", vengono prodotti incorporando il catalizzatore a base di  $TiO_2-WO_3-V_2O_5$  in una dispersione di PTFE. La miscela così ottenuta viene estrusa direttamente all'interno della tela "RASTEK PTFE" per formare un feltro coerente. Come ultimo stadio del processo, una membrana microporosa viene laminata al feltro per formare il prodotto finale. Il sistema è quindi composto da una membrana in GORE-TEX laminata ad un filtro cataliticamente attivo.

Durante le operazioni, la parte più esterna della membrana filtrante raccoglie le particelle contenute nel gas, mentre il filtro catalitico reagisce con gli inquinanti. Il filtro catalitico è composto da fibre contenenti fini particelle di catalizzatore, fissate all'interno di una struttura di politetrafluoroetilene (PTFE) espanso (Figura 1), formando una struttura tridimensionale altamente porosa. Diversamente da altri materiali filtranti, questo sistema favorisce un elevato contatto gas-catalizzatore.

Un altro vantaggio di questo sistema è l'alta efficienza di rimozione delle particelle, permessa dalla membrana filtrante (>99%), che protegge il

catalizzatore da eventuali veleni. Tale funzione di filtraggio è particolarmente importante durante le operazioni critiche di accensione e di arresto dell'inceneritore, durante le quali si può avere condensazione dei gas con formazione di gocce di acqua/acido che contengono metalli pesanti ed altri inquinanti. Quelle gocce non penetrano nella struttura idrofoba dei filtri e di conseguenza il catalizzatore non viene avvelenato.

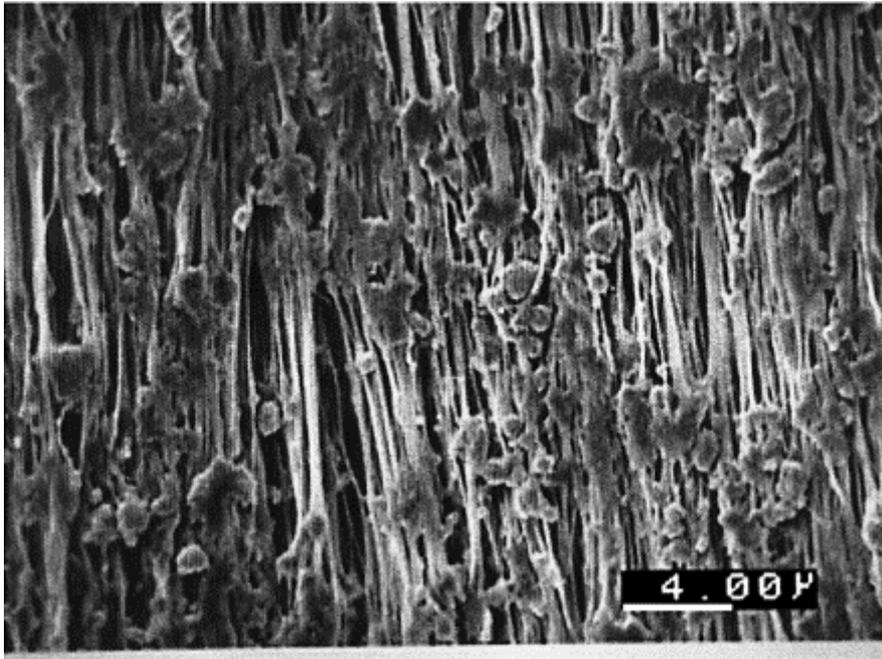


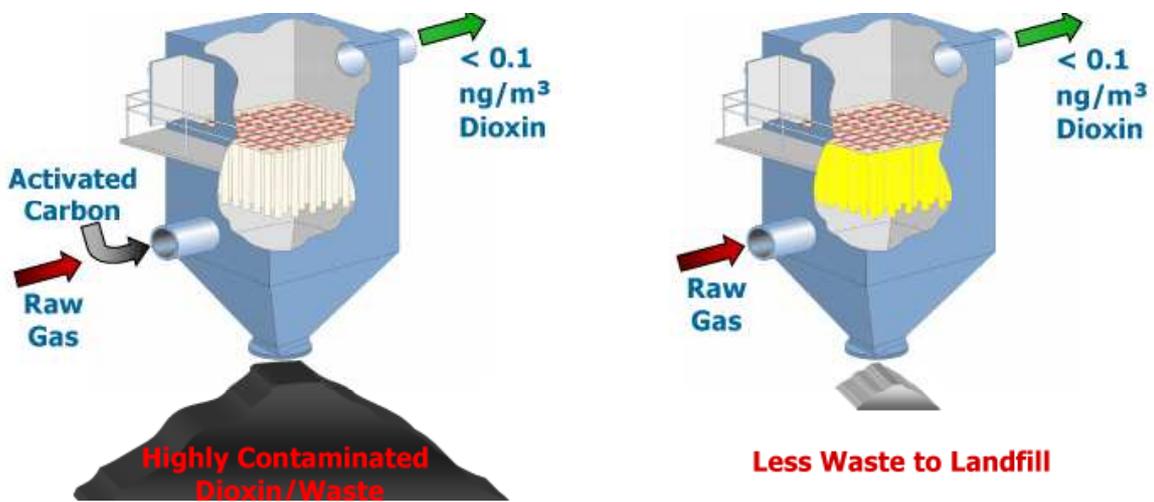
Figura 1 - Immagine SEM del PTFE espanso contenente le particelle di catalizzatore

Il catalizzatore usato è a base di  $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ , specificamente sviluppato per la distruzione di PCDD/F a bassa temperatura. E' stato osservato che l'area superficiale del catalizzatore è generalmente tra 70 e 100  $m^2/g$  e la quantità di vanadio e di  $WO_3$  è maggiore del 8%.

#### **5.4. CONFRONTO CON ALTRE TECNOLOGIE**

**Filtri catalitici REMEDIA Vs Adsorbimento** - Entrambi i sistemi permettono di rispettare la legislazione sul controllo delle emissioni di diossine in uscita dall'impianto, tuttavia l'adsorbimento su carbone attivo è un trasferimento di fase, poiché la diossina nella fase gassosa viene incorporata all'interno del

carbone attivo. La quantità di carbone attivo necessario dipende dal tipo di processo usato (processo a flusso trascinato, processo a letto fluido o processo a letto fisso). Nel caso dell'adsorbimento devono essere considerati i costi legati allo stoccaggio o allo smaltimento del carbone attivo. I filtri catalitici hanno però un costo che è circa 3 volte quello del filtro non catalitico.



**Processo di adsorbimento su carbone attivo**

**Filtri catalitici**

**Filtri catalitici REMEDIA Vs Reattore Catalitico** - Il processo di riduzione catalitico selettivo (SCR) con l'ammoniaca è generalmente usato per il controllo delle emissioni di NOx dalle centrali elettriche e negli inceneritori MSWI. Negli anni '80 è stato osservato anche che i PCDD/F vengono decomposti in quel sistema. Nella tabella 1 sono riassunti alcuni dati importanti relativamente a questi sistemi. Negli inceneritori il reattore SCR è di solito installato in configurazione "tail-end", cioè dopo la torre di lavaggio ed i filtri a manica, per evitare la disattivazione del catalizzatore dovuta ai metalli pesanti presenti nel caso della configurazione "high e low dust". Questo sistema, però, richiede generalmente il riscaldamento del gas uscente dai filtri a manica ( $150^{\circ}\text{C}$ ), poiché

## Capitolo 5. Filtri catalitici

l'abbattimento di PCDD/F avviene a temperature più elevate (250-300°C). In questi reattori è stata evidenziata la possibile formazione di PCDD/F tra 200 e 250°C. E' quindi necessario riscaldare il gas per promuovere la riduzione della concentrazione di PCDD/F.

Per evitare elevati costi di riscaldamento del gas, la ricerca si è spostata verso catalizzatori che possano decomporre le diossine a temperature più basse. Per esempio Sakurai e al. [3] hanno brevettato catalizzatori a base di Pt-Au supportato su ossidi misti di  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Nella pratica, è necessario uno studio approfondito di questi tipi di catalizzatore per distinguere la distruzione dei PCDD/F a bassa temperatura dall'adsorbimento.

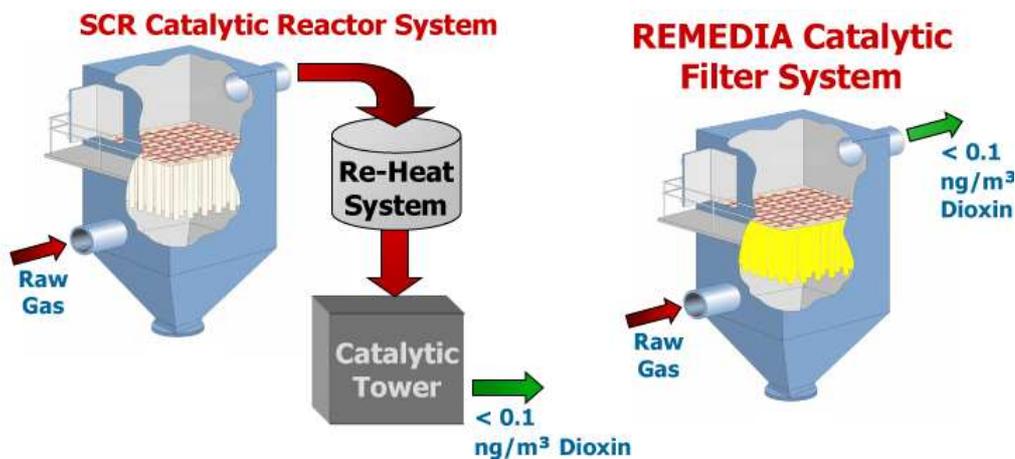


Tabella 2: Tabella riassuntiva di alcuni risultati nella decomposizione di PCCD/F mediante SCR

Catalyst	Reactor Temperature (°C)	Space velocity (per h)	$\text{NH}_3/\text{NO}_x$ molar ratio	PCDD/F in flue gas ( $\text{ng-TE}/\text{Nm}^3$ )		
				Inlet	Outlet	Removal (%)
Pt and Au on silica-boria-alumina composite oxide	220	3000	0	0.25	0.01	96
$\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{TiO}_2$	250	3000	0	0.35	1.6	Increase
Pt on $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{TiO}_2$	250	3000	0	0.15	0.63	Increase
			0.8	0.09	0.1	Increase
SCR De $\text{NO}_x$	300	n.a.	with $\text{NH}_3$	2.2	0.84	61.8
SCR De $\text{NO}_x$	200	n.a.	with $\text{NH}_3$	0.34	0.05	85.3
SCR De $\text{NO}_x$	200	n.a.	n.a.	0.01	0.11	Increase
	230	n.a.	n.a.	0.39	0.02	94.9
$\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{TiO}_2$	280	n.a.	n.a.	1.64	0.05	97
SCR De $\text{NO}_x$	325	n.a.	with $\text{NH}_3$	0.05	0.01	80
Pt supported	300-400	20000	0	90 <sup>b</sup>	30 <sup>b</sup>	66.7

n.a. = Not available.

<sup>a</sup>Area velocity ( $\text{Nm}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ).

<sup>b</sup>In  $\text{ng-PCDD}/\text{Nm}^3$ .

In generale la scelta della tecnologia migliore da utilizzare comporta un'esame approfondito di vari parametri, tra cui:

- qualità del gas da trattare ( inquinanti presenti)
- presenza dei metalli tra cui Hg ed altri
- economicità delle diverse tecnologie
- flessibilità di un impianto rispetto ad un altro, poiché le normative sono in continua evoluzione: un impianto dovrebbe permettere di essere modificato con sufficiente facilità, senza eccessivi costi aggiuntivi per soddisfare le nuove normative o per soddisfare le esigenze del mercato

## **5.5. RESISTENZA ALL'INVECCHIAMENTO DI FILTRI CATALITICI GORE**

### **Resistenza del materiale filtrante**

Le condizioni operative a cui sono generalmente sottoposti questi filtri posti a valle della torre di lavaggio sono le seguenti:

- Temperatura di esercizio tra 180-250°C.
- Alta concentrazione dei composti acidi (HF, HCl, SO<sub>2</sub>)
- Presenza di particelle estremamente fini e "fly ash" molto reattivo.

La casa produttrice garantisce la resistenza dei filtri fino ad una temperatura di 250°C. Inoltre riporta un'alta resistenza chimica dei materiali e lo spostamento della reazione di adsorbimento delle ceneri con i gas acidi alla superficie del filtro.

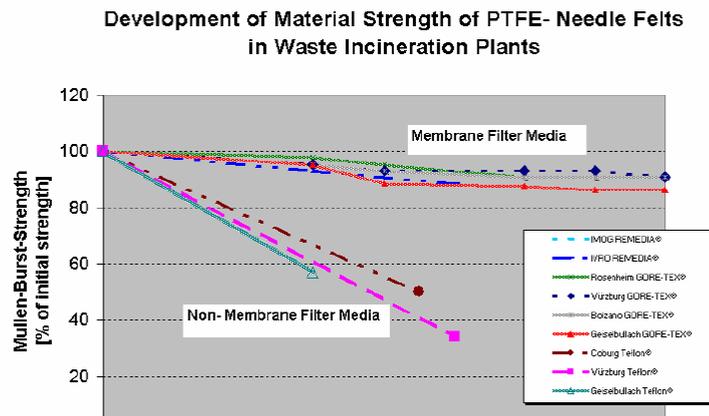


Figura 3 - Diminuzione dell'efficienza filtrante in funzione del tempo per filtri Gore con membrana Goretex o senza.

Ad esempio nella figura 3 viene riportato un grafico fornito dalla Gore dove si evidenziano risultati di invecchiamento rispetto alle prestazioni nella filtrazione (l'efficienza di filtraggio) in funzione del tempo di funzionamento nei vari inceneritori. Il confronto è stato fatto con i filtri classici, cioè non irrobustiti dalla membrana di Goretex.

Dai dati presentati si può notare una lieve diminuzione di resistenza attorno al 2 % nei primi 3 anni di vita, successivamente la diminuzione raggiunge il 10% rispetto al valore iniziale ma rimane costante nel corso degli anni, mentre nel caso dei filtri classici si nota un crollo esponenziale delle prestazioni. Questi dati indicano che la presenza della membrana in Goretex, posta a protezione del catalizzatore, ha un effetto benefico anche sulle proprietà filtranti del sistema e ne allunga notevolmente la vita.

### Resistenza del catalizzatore

La disattivazione dei catalizzatori può avere varie origini. Le cui principali sono riassunte in figura 4 .

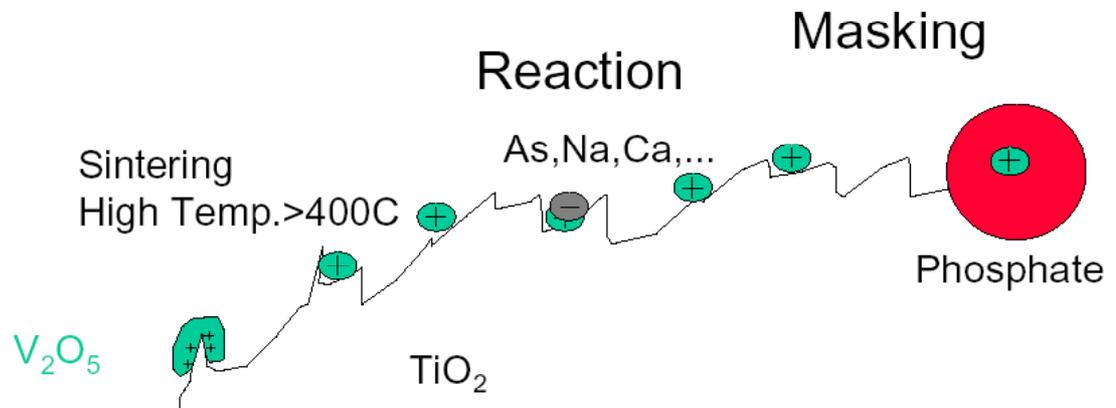


Figura 4 – Principali cause di disattivazione di un catalizzatore.

Il catalizzatore, incorporato all'interno dei filtri catalitici Remedia viene protetto dalla membrana Goretex presente sulla superficie del feltro, la cui struttura è evidenziata nella figura 5. Tale membrana impedisce ai veleni di raggiungere il catalizzatore proteggendolo dalla disattivazione.

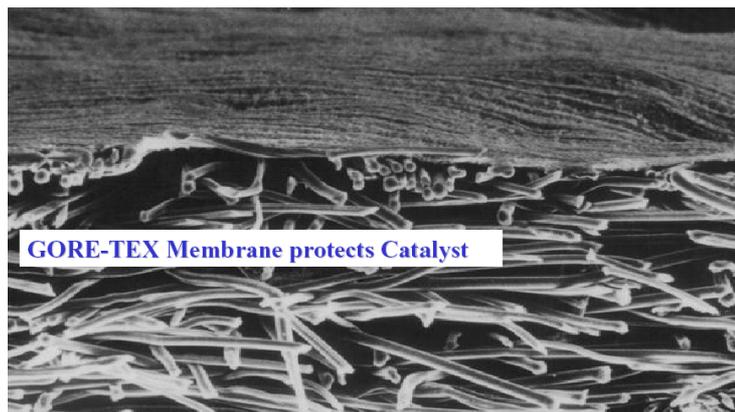


Figura 5 - Membrana posta a protezione del catalizzatore.

In effetti uno studio effettuato sugli inceneritori sui quali sono stati installati questi filtri, ha evidenziato una piccola perdita di attività catalitica di questi sistemi in funzione del tempo. I risultati sono riassunti nella figura 6.

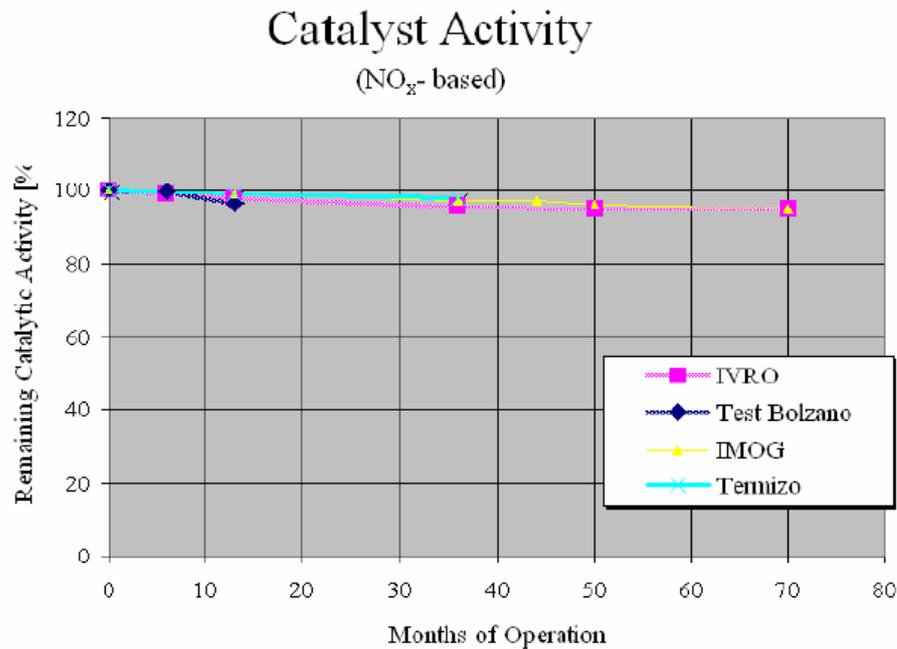


Figura 6 – Disattivazione del catalizzatore presente nei filtri catalitici utilizzati in termovalorizzatori industriali.

Un studio condotto a livello di laboratorio su questi filtri catalitici [1] ha evidenziato che i composti clorurati, tra cui PCDD/F e PAHs, vengono effettivamente distrutti a 200°C e non adsorbiti sui filtri. Le piccole quantità di diossine trovate all'interno dei filtri catalitici sarebbero quelle contenute nel "fly ash", che permangono all'interno del filtro anche dopo la sua pulizia. Lo studio sulla disattivazione ha evidenziato che i prodotti di combustione incompleta possono rimanere adsorbiti all'interno della struttura stessa del materiale filtrante e portare gradualmente al calo delle sue prestazioni. Nel caso dei filtri catalitici Remedia, questo fenomeno è tuttavia limitato.

## **5.6. PRESENTAZIONE DI CASI DI STUDI SU TERMOVALORIZZATORI INDUSTRIALI .**

Di seguito vengono riportati alcuni esempi di impianti di termovalorizzazione su cui sono stati installati i filtri catalitici della Remedial

- *Termovalorizzatore MSW di IVRO (Belgio)*

Questo termovalorizzatore per rifiuti solidi urbani è localizzato a Roeselare, in Belgio. L'impianto è stato costruito nel 1976 e comprende due linee indipendenti di trattamento dei rifiuti, la cui configurazione è illustrata nella Figura 7. Il trattamento dei gas esausti in un primo tempo avveniva tramite un elettrofiltro (ESP) ed iniezione di calce con filtrazione su filtri a manica. I gas trattati dalle due linee convergono in un unico camino. Col passare degli anni, la capacità di ogni linea è aumentata da 3,2 ton/h a 4 ton/h di rifiuto e nel 1996 la nuova regolamentazione sulle emissioni costringe i gestori ad installare il sistema d'iniezione di carbone attivo in polvere (PAC).

In questo sistema il carbone attivo doveva essere alimentato alla temperatura di 200-230°C. In questo range di temperatura la corrosione può essere minimizzata, tuttavia resta alto il rischio di incendio sui filtri a manica. Per evitare i rischi di incendio e di arresto dell'impianto si ricercano soluzioni alternative e nel 1997 i filtri catalitici vengono installati in tre compartimenti sui 20 presenti. I risultati dei test condotti per verificare l'efficienza di questi ultimi sulle diossine hanno portato nel 1998 alla sostituzione di tutti filtri a manica con i filtri catalitici.

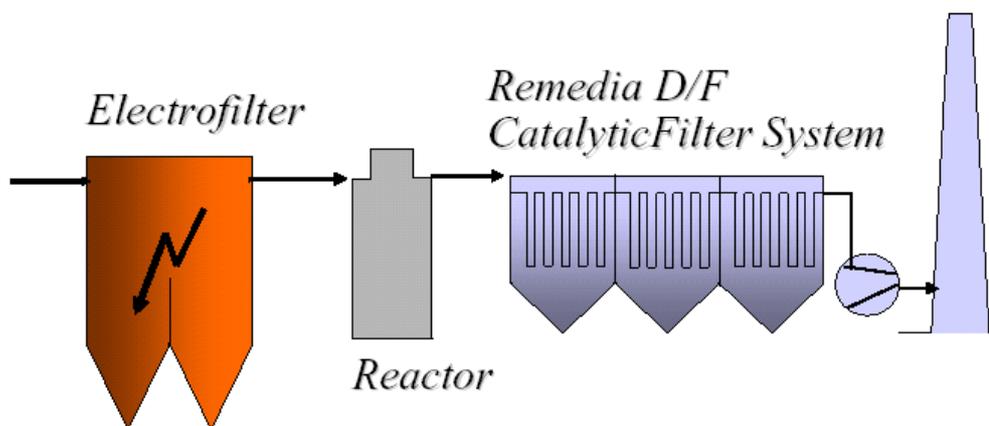


Figura 7 - Configurazione dell'impianto di depurazione di gas di IVRO.

Incinerator capacity:	2*199 ton/d
Dry Adsorption System	(Spongiacal)
Operating Temperature:	200-250°C
Air flow:	2*35000 Nm <sup>3</sup> /h
Fabric collector, Remedial Filtration Area:	2*760 m <sup>2</sup>

### Condizioni operative dell'impianto di depurazione

### Risultati dei test effettuati

Operation Time:	90.000 hours
Particulate Emission:	< 1mg/m <sup>3</sup>
PCDD/F Inlet Concentration:	3 - 6 ngTE/m <sup>3</sup>
PCDD/F Emission:	<< 0,1 ngTE/m <sup>3</sup>
Loss of Catalyst Activity:	<5%

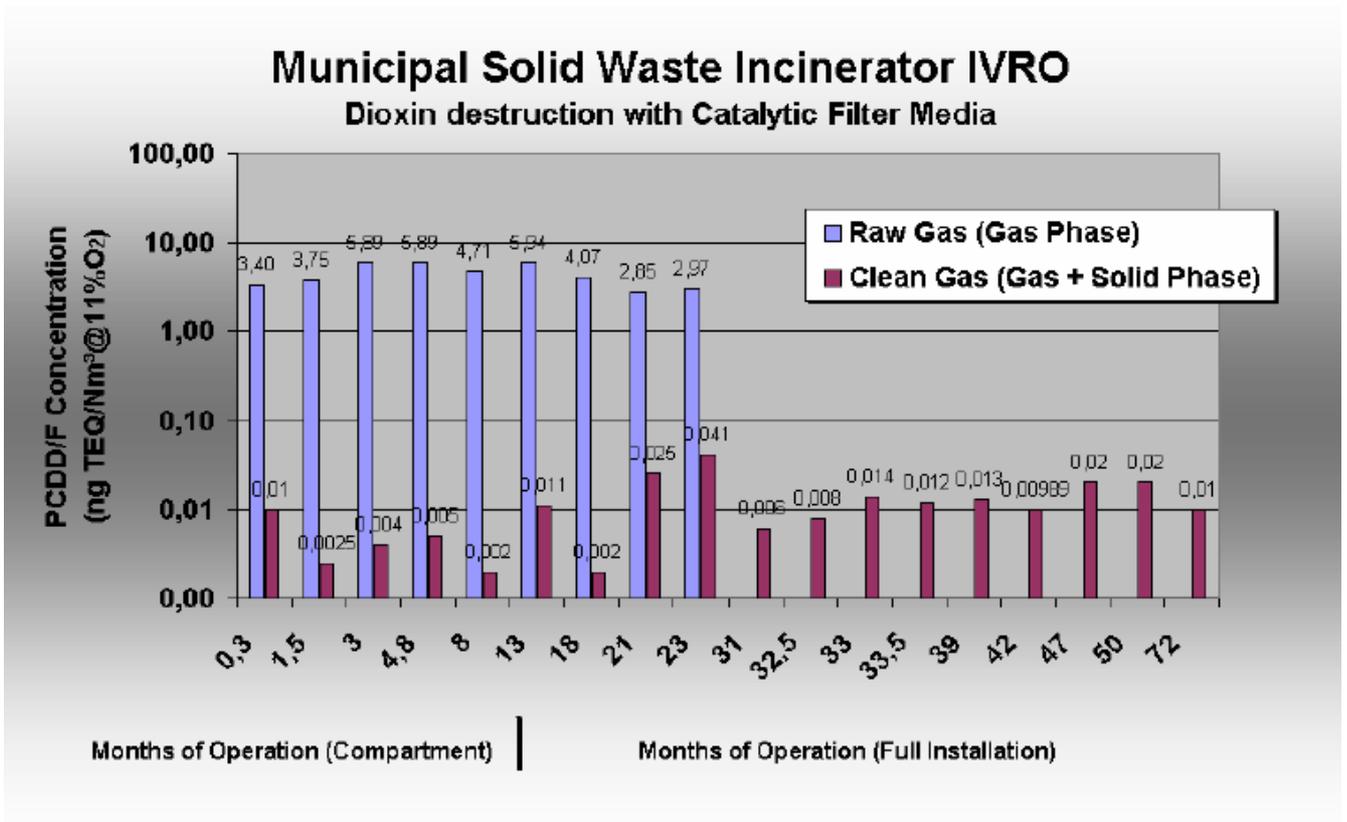


Figura 8 - Risultati della misura di PCDD/F effettuati sull'inceneritore di IVRO (Belgio)

I risultati ottenuti sull'impianto dopo la parziale sostituzione dei filtri a manica con filtri catalitici e la loro totale sostituzione sono riportati nella figura 8. Questi risultati confermano un'efficienza di decomposizione delle diossine, di tutti isomeri e del particolato superiore a 99%, una piccola frazione (0,01%) rimane invece adsorbita sui filtri.

- Termovalorizzatore MSW di IMOG (Belgio)

Questo termovalorizzatore (figura 9) messo in funzione nel 1987 è di proprietà della IMOG. Il rifiuto è trattato in due fornaci, ciascuno di capacità di 40.000 ton. annue. La caldaia produce 22 ton./h di vapore. L'impianto di trattamento dei gas prevede un elettrofiltro (ESP) per ogni linea ed in seguito il gas di entrambe le linee viene convogliato in un'unica linea di lavaggio, consistente in una torre di raffreddamento, una di lavaggio acido ed una di lavaggio basico (3 torri

separate), seguite dai filtri a maniche ed un sistema SCR per il controllo degli NOx. Lo schema dell'impianto è rappresentato nella figura 10.



Figura 9 - Foto dell'impianto di incenerimento MSW di IMOG.

### **Configurazione dell'impianto**

#### **MWI IMOG, Belgium**

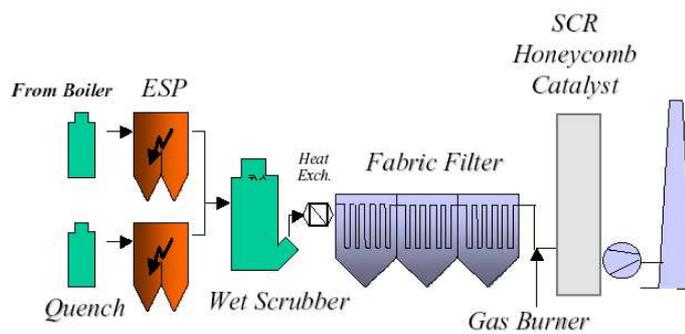


Figura 10. Configurazione dell'impianto di depurazione di gas di IMOG

**Capacità di trattamento dell'impianto**

Incinerator Capacity:	2 * 100 ton/d
Dry Adsorption System	(Spongiacal)
Operating Temperature:	200-250°c
Air Flow:	2 * 35.000 Nm3 / h
Fabric Collector , Remedia Filter Area	2 * 760 m2

In tutte le regioni Flanders le diossine sono state continuamente misurate nei termovalorizzatori per verificare gli impianti a norma (emissione < 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>). Per migliorare la qualità delle emissioni, è stata presa in considerazione l'aggiunta del PAC nella torre di lavaggio, ottenendo migliori risultati. Tuttavia per le difficoltà a mantenere costante quel valore, è stata decisa l'installazione di filtri catalitici Remedia per il controllo del particolato e delle emissioni di diossine.

L'impianto con la presenza dei filtri catalitici ha funzionato per 14 mesi senza l'iniezione di additivi e le emissioni erano sotto il valore limite. I risultati hanno anche evidenziato un abbassamento della quantità di particolato raccolto da 6700 kg a 15 kg.

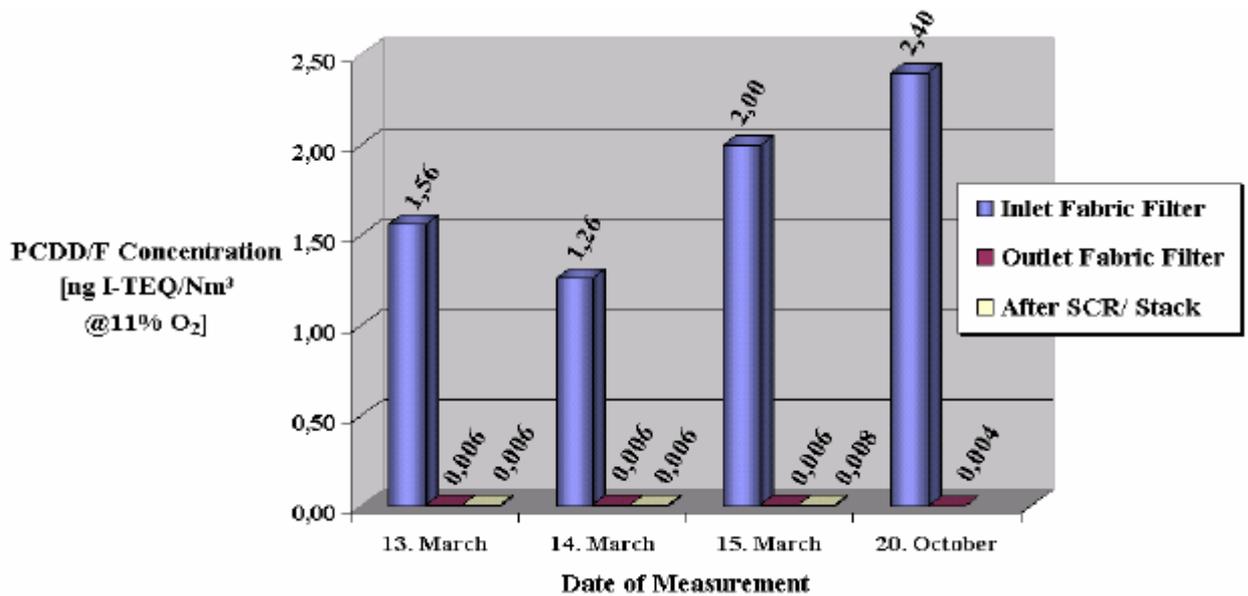
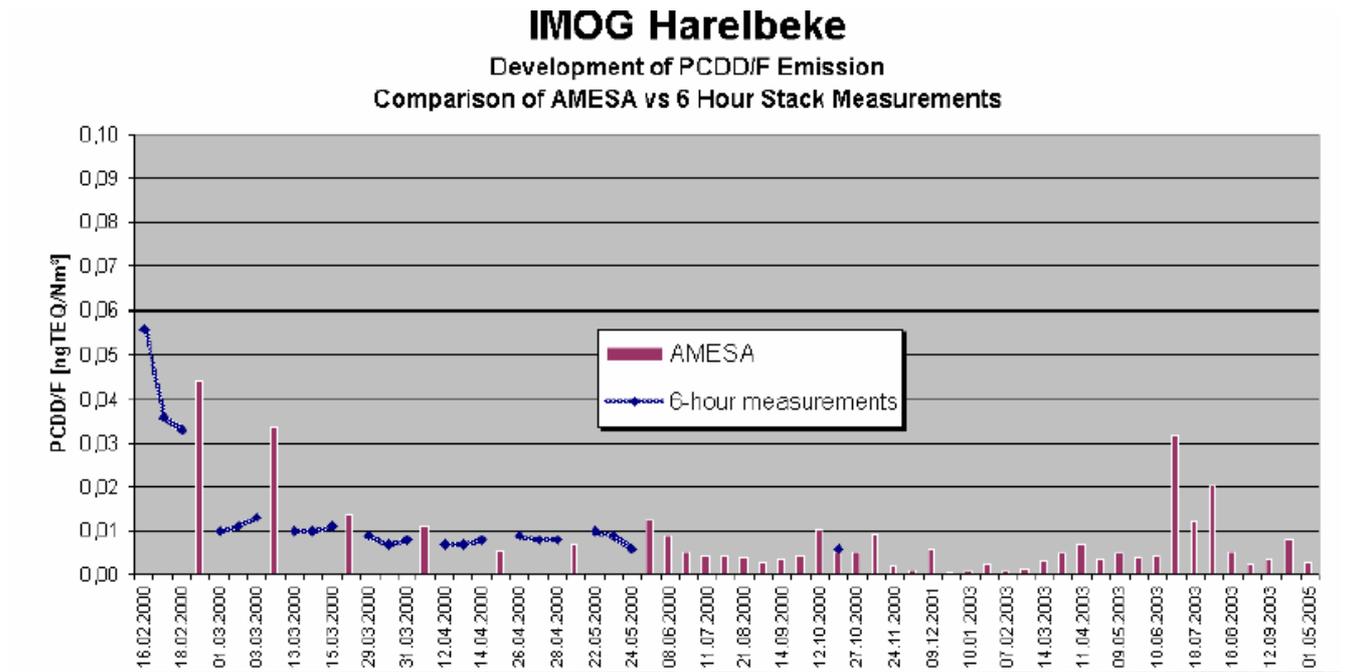
**Condizioni Operative dell'impianto di depurazione**

Incineration Capacity:	2 * 125 tons/d
Operating Temperature:	200°C
Air Flow:	87.000 Nm3 / h
Fabric Collector , Remedia Filter Area	2500 m2

## *Capitolo 5. Filtri catalitici*

### **Risultati dei test effettuati**

Operation Time	60.000 hours
Particulate Emission:	< 1 mg/m <sup>3</sup>
PCDD/F Inlet Concentration:	2 ngTE/m <sup>3</sup>
PCDD/F Emission:	0,04 ngTE/m <sup>3</sup>
Loss of Catalyst Activity:	< 1%



• **III. Thonon-les-bains (Francia)**

Il termovalorizzatore di Thonon-les-bains tratta i rifiuti urbani di 30 comuni ed è gestito da STOC (sindacato di trattamento dei rifiuti urbani); la società di trattamento è RONAVAL del gruppo CGEA ONYX.

### Configurazione dell'impianto

L'impianto è entrato in funzionamento nel 1988 e consiste in una linea di trattamento dei rifiuti urbani con una capacità 36.500 ton annue, in una caldaia che produce 14 ton/h di vapore. I gas di combustione sono trattati da 2 ESP in serie seguite da un sistema di adsorbimento a secco (iniezione di BICAR) e dai filtri a maniche. La configurazione dell'impianto è sotto rappresentata:

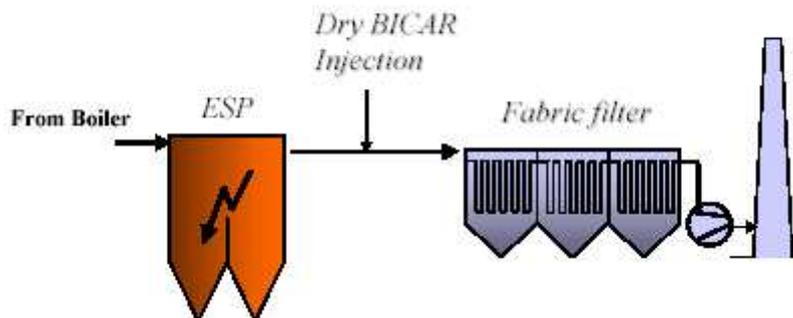


Figura 11. Configurazione dell'impianto di depurazione di gas di Thonon -les-bains

Incineration Capacity:	2 * 100 ton/d
Dry Adsorption System	(Spongiacal)
Operating Temperature:	200 - 250°C
Air Flow:	2 * 35.000 Nm <sup>3</sup> /h
Fabric Collector, Remediation Filtration Area	2 * 760 m <sup>2</sup>

Per rispettare le nuove direttive 2000/76/EC del Parlamento Europeo (4 Dicembre 2000) che ha fissato il limite delle emissioni di PCDD/F a 0,1 ng-TEQ/Nm<sup>3</sup> con 11%O<sub>2</sub>, le autorità locali hanno deciso di installare i sistemi di misurazione per controllare i PCDD/F, al fine di conformarsi nel minor tempo possibile alle suddette nuove normative. Dopo diverse proposte, si è optato per l'uso dei filtri catalitici. La configurazione è rimasta la stessa, sono soltanto stati sostituiti i filtri a manica con i filtri catalitici.

## Condizioni Operativi

Incineration Capacity:	125 ton/d
Operating Temperature:	200°C
Air Flow:	40000 Nm <sup>3</sup> /h
Dry Adsorption System (BICAR)	
Fabric Collector, Remediation Filtration Area	1000 m <sup>2</sup>

## Risultati dei test effettuati

In conformità con EN 1948, molte misure della concentrazione di diossine sono state effettuate sui camini dei termovalorizzatori. I risultati sono presentati nella fig.12.

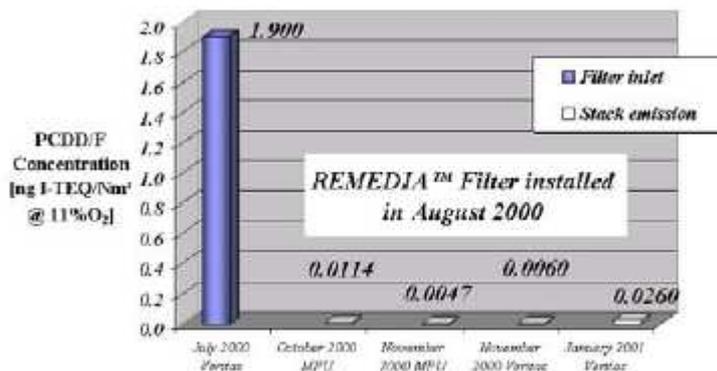


Figura 12. Risultati delle misure effettuati sul camino dell'inceneritori

Si nota che prima dell'installazione dei filtri catalitici Rimedia, la concentrazione di PCDD/F era di 1,9 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> mentre dopo la loro installazione questo livello si è abbassato al di sotto del valore fissato dalle nuove normative. Inoltre sono stati anche evidenziati: a) una diminuzione del numero di cicli di pulizia ad un decimo di quelli necessari precedentemente; b) una diminuzione di circa 20%-30 % in meno degli additivi rispetto alle operazioni precedenti all'installazione dei filtri catalitici.

## **5.7. CONCLUSIONI**

Le conclusioni che si possono trarre rispetto alle possibili applicazioni di questi sistemi sono:

1. Questa tecnologia permette contemporaneamente sia la distruzione delle diossine che un efficiente controllo del particolato presente nel gas da trattare.
2. I materiali sembrano funzionare molto bene, con temperature operative piuttosto basse (180-200°C) ed avere tempo di vita lungo (8-10 anni). Il filtro catalitico però ha un costo notevolmente più alto rispetto al filtro a manica classico prodotto della stessa azienda (circa 3 volte tanto).
3. Gli utilizzi principali di questi sistemi sono modifiche su impianti esistenti in cui è necessario effettuare, senza grossi investimenti, una riduzione delle emissioni di diossine. In generale, i sistemi trovano applicazione importante dove esiste una fase di trattamento gas ad umido.
4. Un risultato importante che si può ottenere con questi sistemi è la notevole diminuzione di additivi (vedi carbone attivo) da utilizzare per l'abbattimento delle diossine. Viene anche segnalata la diminuzione del numero di cicli di pulizia in presenza dei filtri catalitici. Inoltre questi sistemi, operando però a temperature maggiori di 180-200°C, possono ridurre drasticamente il contenuto di diossine nel particolato. In Giappone vengono già ampiamente utilizzati per questa applicazione in modo da cambiare la categoria del rifiuto in uscita dai filtri.
5. Sicuramente sono sistemi di interesse per applicazioni non convenzionali su impianti quali crematori, cementifici etc.

**BIBILOGRAFIA**

[1] R. Weber, P. Marc, X. Zhengtian, W. Michael, *App. Catal.*, 31 (2001) 195.

[2] P. Marc, S. Robert, M.J.P. William, B.A. Glenn, Patent JP2003190721, 2003, assigned to Gore.

[3] A. Buekens, H. Huang, *J. Hazard. Mat.* 62 (1998) 1.

## **CAPITOLO 6. PARTE SPERIMENTALE**

### **6.1. INTRODUZIONE**

Durante questo lavoro, sono stati preparati dei catalizzatori supportati variando vari parametri quali il supporto e la quantità di fase attiva. I catalizzatori preparati sono stati valutati mediante caratterizzazione e test catalitici. I supporti utilizzati sono stati sintetizzati dall'azienda "Millenium Chemicals" collaboratore industriale nel progetto di ricerca, mentre la fase attiva è stata introdotta nei rispettivi supporti mediante la tecnica della "incipient wetness impregnation".

#### **6.1.a. Preparazione dei catalizzatori**

Un modo per migliorare l'area attiva è disperderlo su un supporto. Per questo bisogna preparare o avere a disposizione un supporto che possieda sia la porosità adatta sia una buona resistenza meccanica. La fase attiva è introdotta mediante impregnazione della soluzione contenente il suo precursore: la scelta è cruciale per la dispersione finale. L'altro importante parametro è la sequenza degli stadi d'impregnazione. Ci sono differenti possibilità:

- Incipient wetness impregnation seguito da essiccamento (nessuno equilibrio può essere raggiunto)
- Deposizione equilibrata seguita dalla filtrazione e poi essiccamento del precipitato
- Precipitazione equilibrata seguita da essiccamento, evaporazione del solvente senza filtrazione.

L'impregnazione può essere divisa in due casi:

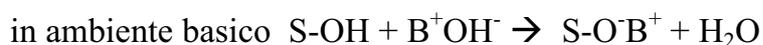
- Impregnazione senza interazione ovvero interazione di tipo fisico tra la specie attiva e il supporto. Quasi sempre però si verificano anche delle interazioni di tipo chimico, che portano nuovi composti all'interfaccia. Per esempio alluminati si formano quando viene usato alluminio come supporto.

○ Impregnazione con interazione di tipo chimico che porta ad una elevata dispersione del precursore, superiore a uno (dispersione atomica).

Il problema è inoltre di mantenere questa elevata dispersione nelle fasi seguenti di essiccamento, calcinazione ed eventuale riduzione.

Per effettuare una impregnation con una interazione effettiva, è necessario che si verifichi uno scambio di ioni tra la soluzione contenente il precursore e la superficie del supporto. Queste reazioni sono caratterizzate dalle velocità e le costanti di equilibrio. Le cinetiche delle reazioni di scambio sono veloci e termodinamicamente favorite e non portano ad uniformare il precursore all'interno delle particelle poiché la diffusione del precursore all'interno del poro è il fattore limitante del processo. Per migliorare la dispersione, il processo di scambio può essere ritardato mediante competizione tra adsorbimento/scambio di altri ioni. Questo è ben noto quando si prepara PtO supportato, per il quale gli ioni  $\text{Cl}^-$  o  $\text{NH}_4^+$  sono aggiunti alla soluzione di acido esacloro platino o tetra amino cloro di platino, per migliorare la dispersione metallica [1.2]

È da tenere anche in considerazione che la superficie del supporto cambia la sua polarizzabilità in funzione del pH della soluzione e rispetto al punto isoelettrico del solido (IEPS) [2]. Le equazioni coinvolte durante la polarizzazione superficiale possono essere riassunte:



dove “S” simboleggia la superficie. Questo fenomeno è rappresentato nella figura 1 [3]. A pH inferiore al punto isoelettrico, la superficie positivamente caricata attrae gli anioni, per motivi elettrostatici. Nella tabella 1 sono riportati alcuni valori di punto isoelettrico per supporti comunemente usati.

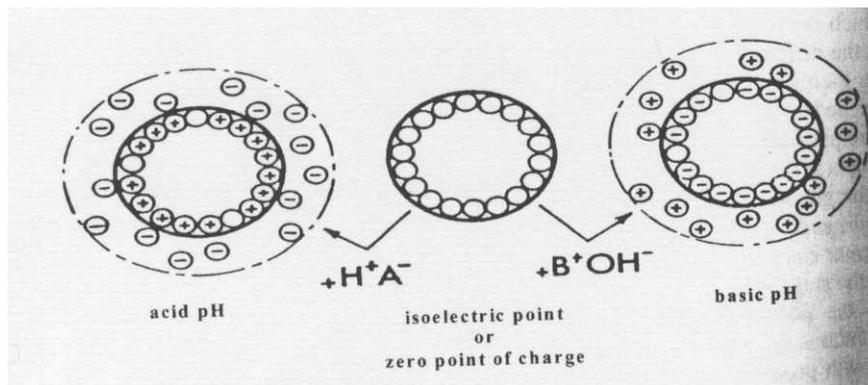


Figura 1. Rappresentazione schematica della polarizzazione superficiale della particella di un ossido in funzione del pH della soluzione.

Ossidi	Punto isoelettrico	Adsorbimento
$\text{Sb}_2\text{O}_5$	<0,4	Cationi
$\text{WO}_3$ idrato	<0,5	
$\text{SO}_2$	1,0-2,0	
$\text{MnO}_2$	3,9-4,5	Cationi o anioni
$\text{SnO}_2$	~5,5	
$\text{TiO}_2$ ( anatase, rutilo)	~6	
•* $\text{Fe}_2\text{O}_3$	6,5-6,9	
$\text{ZrO}_2$ idrato	~6,7	
$\text{CeO}_2$ idrato	~6,75	
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ idrato	6,5 – 7,5	Anioni
•, •- $\text{Al}_2\text{O}_3$	7,0 – 9,0	
•- $\text{Fe}_2\text{O}_3$	~8,9	
$\text{ZnO}$	8,4 – 9,0	
$\text{La}_2\text{O}_3$ idrato	8,7 – 9,7	
$\text{MgO}$	~ 10,4 – 12,1-12,7	

Tabella 1. Punto isoelettrico di alcuni ossidi utilizzati come supporti

### 6.1.b. impregnazione a incipiente bagnamento

Questa tecnica si basa sul riempimento di pori ed è adatta per un basso carico di additivi. È un metodo facile e richiede poco tempo. Tuttavia può essere difficile da controllare e può dare origine ad una deposizione non omogenea del materiale impregnato sul supporto. In particolare, durante l'essiccamento il materiale può migrare alla bocca del poro ed aumentare la non omogeneità del catalizzatore finale. Nonostante questo svantaggio, la tecnica è largamente usata e può essere descritto quanto segue:

## Capitolo 6. Parte sperimentale

- Determinazione della porosità del supporto mediante riempimento dei pori con un solvente generalmente acqua fino ad ottenere un effetto bagnato persistente.
- Preparazione una soluzione acquosa concentrata di sale da impregnare in modo da avere la percentuale desiderata quando i pori sono completamente riempiti. Il sale selezionato può essere decomposto termicamente durante lo stadio di calcinazione per dare luogo ad un ossido.
- La soluzione preparata viene messa in contatto con il supporto riempiendo completamente i pori. Bisognerebbe prestare attenzione a questo stadio poiché il processo di adsorbimento può essere altamente esotermico.
- Essiccamento del materiale
- Attivazione del materiale mediante calcinazione ad alta temperatura (550°C, 16 ore). In questo stadio abbiamo la formazione dell'ossido della fase attiva.

Un riempimento uniforme dei pori può essere raggiunto usando soluzioni concentrate ai valori di pH che minimizzano l'adsorbimento. Il pH è aggiustato tenendo in considerazione il punto isoelettrico del supporto. Per ovviare il problema dell'aggregazione durante lo stadio di essiccamento ed evitare la non omogeneità dovuta alla tecnica della wetness incipient impregnation, bisognerebbe usare grandi quantità di liquido, ciò comporta l'uso di soluzioni molto diluite, metodo che usò Wang e Hall [4]] per preparare monolayer di molibdeno/alluminio.

Nel nostro caso è stata determinata la capacità assorbente delle polveri da impregnare mediante impregnazione con acqua.

Supporto	Capacità assorbente(ml/g)
TiO <sub>2</sub>	0,99
TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub>	0,80
TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,11
TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> /SO <sub>2</sub>	1,00

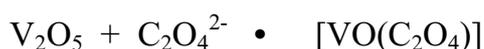
Tabella 2. Capacità assorbente, espresso in ml di acqua per grammo di polvere, per i principali supporti usati

## Capitolo 6. Parte sperimentale

Questa grandezza è stata espressa in volume assorbito per grammo di catalizzatore. Nella tabella 2 sono riportati i volumi assorbiti per grammo di supporto per i principali sistemi studiati. Questa grandezza ci da un'idea della porosità della polvere.

Per la deposizione del vanadio sono state utilizzate due procedure:

1) In un becker da 100 ml sono stati posti sotto agitazione circa 50ml di H<sub>2</sub>O e la quantità di vanadio necessaria ad ottenere la concentrazione di fase attiva finale di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (puro al 99,6%). La temperatura viene mantenuta costante a 70°C e si procede quindi all'aggiunta di H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in eccesso, in modo da trasformare tutte le specie V<sup>5+</sup> in specie V<sup>4+</sup>, nella forma VO<sup>2+</sup>. Si ottiene, infatti, una soluzione limpida di colore blu intenso, per la formazione del complesso:



la vera fase attiva del catalizzatore però, è il V<sup>5+</sup> che viene riottenuto successivamente in fase di calcinazione.

La soluzione ottenuta si porta a volume in un matraccio graduato da 50 ml.

2) In un becker da 100 ml si pongono sotto agitazione circa 50 ml di H<sub>2</sub>O con quantità opportune di metavanadato d'ammonio, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (puro al 99%).

Mantenendo la temperatura costante a 70°C si procede quindi all'aggiunta di piccole aliquote di acqua per compensare l'evaporazione e per far sì che il metavanadato si sciogla completamente. Si ottiene una soluzione limpida di colore giallo paglierino, dovuta alla presenza di specie diossovanadiliche [VO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

Le impregnazioni sono state effettuate sgocciolando la soluzione impregnante sulla polvere, stesa su un vetro d'orologio.

I catalizzatori sono stati quindi essiccati a 100°C in stufa per una notte e calcinati in muffola seconda la programmata seguente:

-riscaldamento a gradiente costante (10°C/min) fino a 580°C;

-permanenza a 580°C per 6 ore;

-raffreddamento fino a temperatura ambiente secondo l'inerzia termica del forno.

## 6.2. PROVE DI OSSIDAZIONE

### 6.2.1. Ossidazione totale del clorobenzene

Le prove catalitiche sono state effettuate presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Catania utilizzando i catalizzatori impregnati preparati nel laboratorio. La reazione catalitica presa in esame è l'ossidazione di una molecola aromatica clorurata, il clorobenzene.

Sono stati effettuati test di attività in funzione della temperatura al fine di valutare la conversione di Cl-benzene e la selettività nei sottoprodotti.

Per ottimizzare le prove, i catalizzatori sono stati ridotti in pellets di dimensioni 400-177  $\mu\text{m}$  ( 40-80 mesh).

### Descrizione dell'impianto di laboratorio

Le prove di attività catalitica sono state effettuate nell'impianto schematizzato in figura 6.2. operando a pressione atmosferica in un microreattore tubolare a letto fisso contenente 0,1g di catalizzatore miscelato con 0,4g di quarzo.

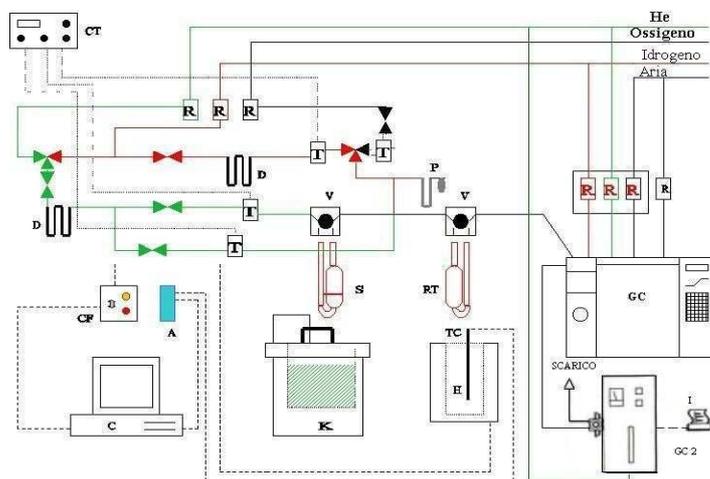


Figura 6.2. Schema dell'impianto di laboratorio per la conduzione delle prove catalitiche

La miscela di reagenti è costituita per il 10% da ossigeno e dallo 0,2% di clorobenzene diluiti in elio. La quantità di clorobenzene che raggiunge il reattore si ottiene facendo gorgogliare elio in un saturatore termostato a 2,8°C

contenente il reagente, il flusso gassoso viene poi miscelato con O<sub>2</sub> e elio prima del letto catalitico.

Le prove sono state effettuate in funzione della temperatura del reattore a intervalli di 50°C. Tra una temperatura e l'altra il reattore viene scaldato ad una velocità di 10°C al minuto.

### **Condizioni operative**

Portata totale (riferita a SATP: temperatura e pressione standard, 25°C, 1 atm):

44,3 cc/min

Composizione dei gas di alimentazione:

Cl-benzene: 0.2 % (2000 ppm diluiti in elio)

Ossigeno: 10%

Quantità di catalizzatore: 0.14 ml a cui corrisponde (riferito a SATP: temperatura e pressione standard, 25°C, 1 atm) un tempo di contatto di 0.19 s.

Velocità Spaziale (GHSV): 18600 h<sup>-1</sup>

### **Sistemi di analisi**

L'analisi quantitativa dei prodotti di reazione è stata effettuata in continuo tramite due gas-cromatografi: un GC-HP modello 589 con colonna capillare e detector a ionizzazione di fiamma (FID) per l'analisi dei prodotti organici e un GC Thermo Finnigan modello Trace GC, con colonna impaccata e detector a termococonducibilità (TCD) per l'analisi degli incondensabili.

- **Analisi dei prodotti organici**

L'apparecchiatura usata per analizzare i prodotti organici ha le seguenti caratteristiche:

Tipo di colonna : colonna capillare con fase polare chimicamente legata di tipo "HP-INNOWAX"

Lunghezza : 60 m

Diametro interno : 0.53 mm

Detector a ionizzazione di fiamma (FID): alimentazione aria e H<sub>2</sub>

• **Analisi degli incondensabili**

L'apparecchiatura usata per analizzare gli incondensabili ha le seguenti caratteristiche

Tipo di colonna: in acciaio, impaccata con materiale di tipo carbosieve (microparticelle sferiche di carbone con granulometria dell'ordine di 100/200 • m)

Lunghezza : 4,5 m

Diametro interno : 2.1 mm

Detector a termoconducibilità (TCD)

**6.2.2. Ossidazione totale dell' o-diclorobenzene**

La reazione catalitica presa in esame è l'ossidazione di una molecola aromatica clorurata, l'orto-Diclorobenzene (o-DCB).

Nella tabella 3 ne sono riportate le proprietà chimico-fisiche; in particolare, al fine di valutare la conversione di DCB e la selettività nei sottoprodotti, sono stati effettuati test di attività in funzione della temperatura di reazione.

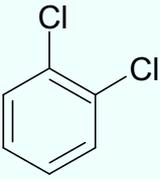
<b>orto-Diclorobenzene</b> <b>1,2-Diclorobenzene</b> <b>o-Diclorobenzolo</b> <b>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub></b>		
<b>Massa molecolare: 147.0</b> <b>Punto di ebollizione: 180-183°C</b> <b>Punto di fusione: -17°C</b> <b>Densità relativa (acqua=1): 1.3</b> <b>Solubilità in acqua: decisamente scarsa</b> <b>Tensione di vapore, kPa a 20°C: 0.16</b> <b>Densità di vapore relativa (aria=1): 5.1</b>	<b>Densità relativa della miscela aria/vapore a 20°C (aria=1): 1.006</b> <b>Punto di infiammabilità: 66°C c.c.</b> <b>Temperatura di auto-accensione: 648°C</b> <b>Limiti di esplosività, vol % in aria: 2.2-9.2</b> <b>Coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua come log Pow: 3.38</b>	

Tabella 3. Proprietà chimico-fisiche dell'orto –Diclorobenzene

Per evitare problemi relativi a fenomeni diffusivi e passaggi preferenziali, i catalizzatori sono stati ridotti in pellets di dimensioni 30-60 mesh (250 - 595  $\mu$ m).

### **Impianto per la conduzione delle prove catalitiche**

L'impianto di laboratorio per la conduzione delle prove catalitiche è stato progettato al fine di poter intervenire su parametri fondamentali quali: temperatura di reazione, alimentazione reagenti, velocità spaziale del flusso d'entrata e quantità di catalizzatore.

L'impianto può essere suddiviso in tre zone principali:

- 1) zona di alimentazione, in cui sono situati i dispositivi di invio e controllo dell'alimentazione;
- 2) zona di reazione;
- 3) zona di analisi.

L'impianto è schematizzato in figura 3

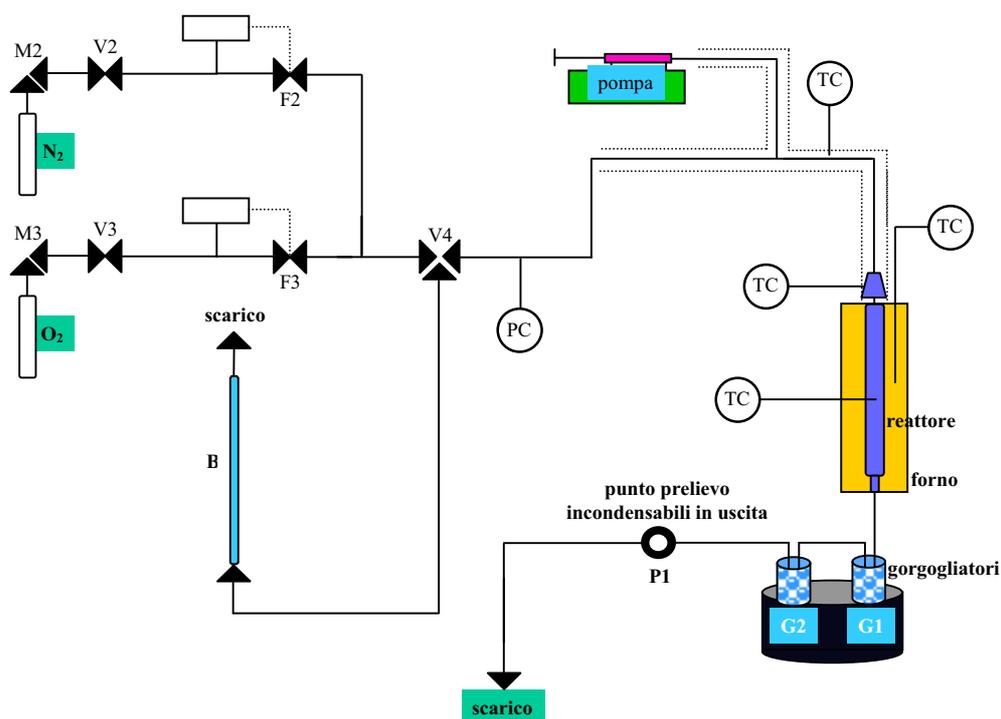


Figura 3. Schema dell'impianto di laboratorio per la conduzione delle prove catalitiche

### 1) Zona di alimentazione.

I reagenti utilizzati per la reazione di ossidazione dell'o-DiCloroBenzene sono sia liquidi che gassosi.

I gas,  $N_2$  ed  $O_2$ , provenienti dalle rispettive bombole, sono portati alla pressione di 2 atmosfere attraverso i riduttori di pressione M2 ed M3; due valvole on/off V2 e V3 precedono i mass flow meter F2 ed F3.

Dopo la regolazione i flussi di  $N_2$  e  $O_2$  vengono riuniti in una unica corrente: è mediante la valvola a tre vie V4 che la miscela gassosa può essere intercettata e mandata al flussimetro a bolla per la verifica del flusso e quindi inviata allo scarico.

In condizioni normali la corrente prosegue lungo la linea riscaldata mediante fascia termica ad una temperatura costante di  $200^\circ\text{C}$ .

Il DCB viene alimentato tramite una pompa dotata di siringa da 1 ml nel flusso di gas riscaldato vaporizzando all'istante.

2) *Zona di reazione.*

Per la conduzione delle prove di attività si è utilizzato un microreattore tubolare a letto fisso, operante a pressione atmosferica, costituito da un cilindro di vetro (temperatura massima tollerata: 400°C) dotato di setto poroso ed inserito in una camicia termica (vedi figura 3).

La temperatura della testa del reattore viene mantenuta costante a 200°C mediante una fascia termica; le prove catalitiche vengono effettuate in funzione della temperatura del reattore tra 200°C a 400°C.

Il catalizzatore da testare viene caricato, sottoforma di pellets, opportunamente miscelato con il corindone inerte; il setto poroso sul quale si va ad adagiare il catalizzatore è posizionato all'interno del reattore in corrispondenza della zona a temperatura costante, coerentemente con il profilo termico (vedi figura 4)

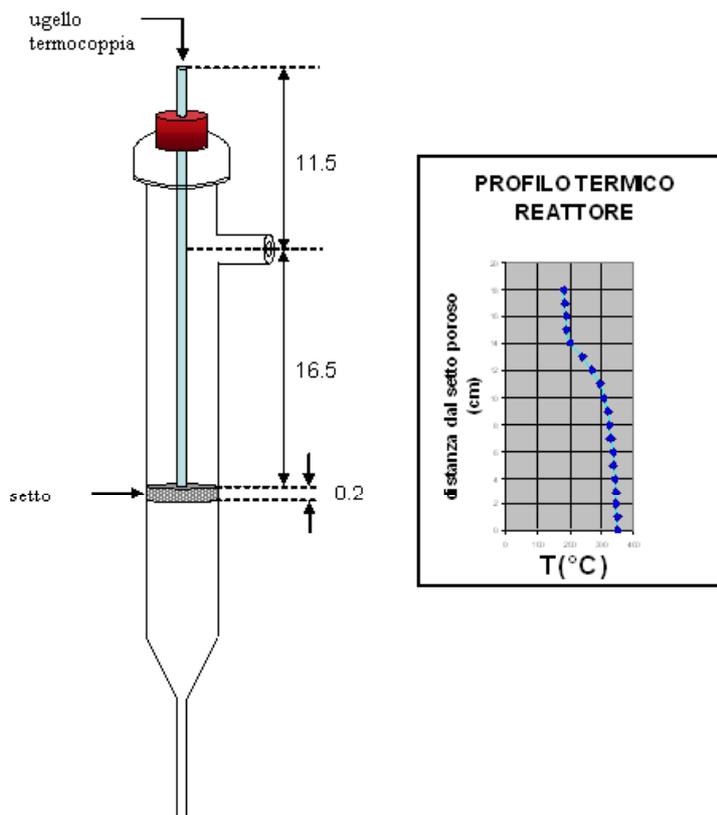


Figura 4: Microreattore tubolare a letto fisso, operante a pressione atmosferica, costituito da un cilindro di vetro (temperatura massima tollerata: 400°C) dotato di setto poroso e relativo; profilo termico del reattore per  $T_{\text{REATTORE}}=350^{\circ}\text{C}$ .

3) *Zona di analisi.*

I gas in uscita in coda al reattore vengono fatti passare attraverso due gorgogliatori G1 e G2 in serie che, per permettere la condensazione dei composti organici da analizzare, sono immersi in un bagno di etanolo raffreddato a circa -20°C mediante ghiaccio secco.

Si effettuano accumuli della durata di 15' durante i quali la corrente gassosa gorgoglia in acetone, 100ml in G1 e 25 ml in G2; ad accumulo terminato si sostituiscono G1 e G2 con un sistema analogo a gorgogliatori vuoti, immersi in un bagno di glicole etilenico raffreddato con ghiaccio secco a circa -20°C.

I campioni di acetone contenenti i reagenti/prodotti di reazione condensati, vengono portati a temperatura ambiente prima di effettuare la diluizione a 250ml ed aggiungere lo standard interno stabilito (0.84g di dicloropropano, puro al 95%). Gli incondensabili, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, vengono sistematicamente prelevati da P1.

-portata totale (riferita a SATP: temperatura e pressione standard, 25°C, 1 atm):  
140 ml/min

-portata dei gas di alimentazione:

$\left\{ \begin{array}{l} \text{N}_2: 128 \text{ ml/min} \\ \text{O}_2: 12 \text{ ml/min} \end{array} \right.$

-portata o-DCB:

teorica

reale

$\left\{ \begin{array}{l} 0.04 \text{ ml/h} \\ 0.1\% \\ 1006 \text{ ppm} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} 0.04 \text{ ml/h} \\ 0.14\% \\ 1483 \text{ ppm} \end{array} \right.$

-quantità di catalizzatore:

$\left\{ \begin{array}{l} \text{massa catalizzatore: } 0.35 \text{ g} \\ \text{volume}_{\text{CAT}} = 0.3518 \text{ ml} \\ \text{massa inerte: } 1.22 \text{ g} \end{array} \right.$

ipotizzando le densità del catalizzatore uguale a 1 g/ml  
-velocità spaziale GHSV (riferita a SATP): 23877 h<sup>-1</sup>

$$\text{con GHSV} = \frac{\text{Portata alimentazione gassosa (m}^3\text{/h)}}{\text{Volume catalizzatore (m}^3\text{)}}$$

### **Sistemi di analisi**

L'analisi qualitativa e quantitativa dei prodotti di reazione è stata effettuata sistematicamente mediante gas-cromatografo PerkinElmer modello Autosystem XL, con colonna capillare e detector a cattura di elettroni (ECD) per l'analisi dei prodotti organici, nonché con colonna capillare e detector a ionizzazione di fiamma (FID) dotato di metanizzatore per l'analisi degli incondensabili.

Si è scelto questo sistema per l'analisi dei CO<sub>x</sub> al fine di garantire una maggiore sensibilità: infatti se il limite di rilevabilità per CO e CO<sub>2</sub> mediante TCD non supera le 100 ppm, mediante FID con metanizzatore arriva a 1 ppm.

### ***Analisi dei prodotti organici***

La colonna utilizzata è di PerkinElmer, tipo Elite-17.

Si tratta di una colonna capillare, con fase stazionaria legata e a legami reticolati: in questo caso (50% fenile) metilpolisilossano.

Lunghezza colonna: 30 m

Diametro interno: 0.25 mm

Spessore film fase stazionaria: 0.25 mm

Temperatura di lavoro: da 40 a 280/300°C.

Il detector è a cattura di elettroni (ECD), il carrier è He. La temperatura del detector è impostata a 390°C.

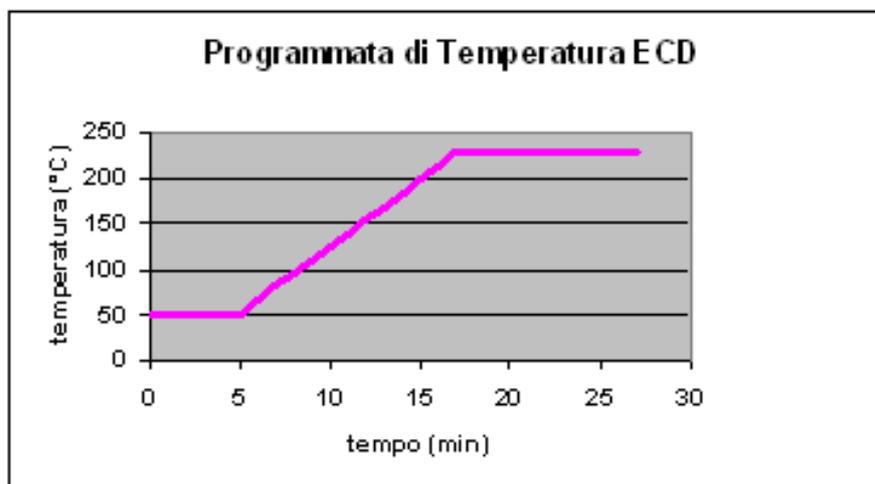
Programmata di temperatura (vedi figura 5):

50°C per 5 minuti;

## Capitolo 6. Parte sperimentale

rampa da 50°C a 230°C con un incremento di 15°C al minuto;

- 230°C per 10 minuti



- Figura 5. Programmata di temperatura per l'ECD

- In figura 6. si riporta un cromatogramma ECD; si riconoscono i segnali di:

- acetone ed impurezze per  $t_{rit} = 2.4 - 2.9$  min

- dicloropropano ed impurezze per  $t_{rit} = 4.5 - 5.4$  min

- anidride dicloromaleica per  $t_{rit} = 12.7$  min

- diclorobenzene  $t_{rit} = 13.1$  min

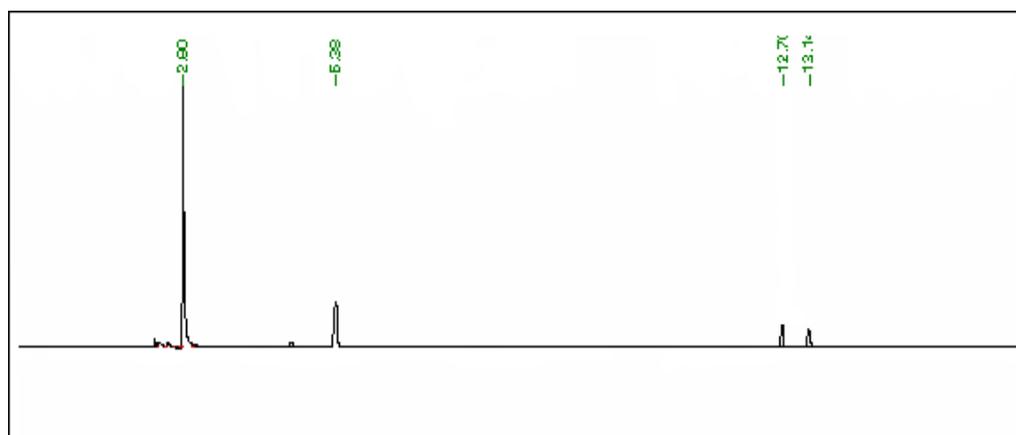


Figura 6. Cromatogramma ECD

### Analisi degli incondensabili

La colonna utilizzata è di PerkinElmer, tipo Elite-Q-PLOT.

## Capitolo 6. Parte sperimentale

Si tratta di una colonna capillare in quarzo a fase stazionaria solida porosa (Porous Layer Open Tubular Column) ricoperta internamente da un sottile strato di particelle porose, nei diversi casi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , setacci molecolari o carbone, trova tipicamente applicazione nell'analisi di idrocarburi C1-C10 e degli incondensabili.

Lunghezza colonna: 30 m.

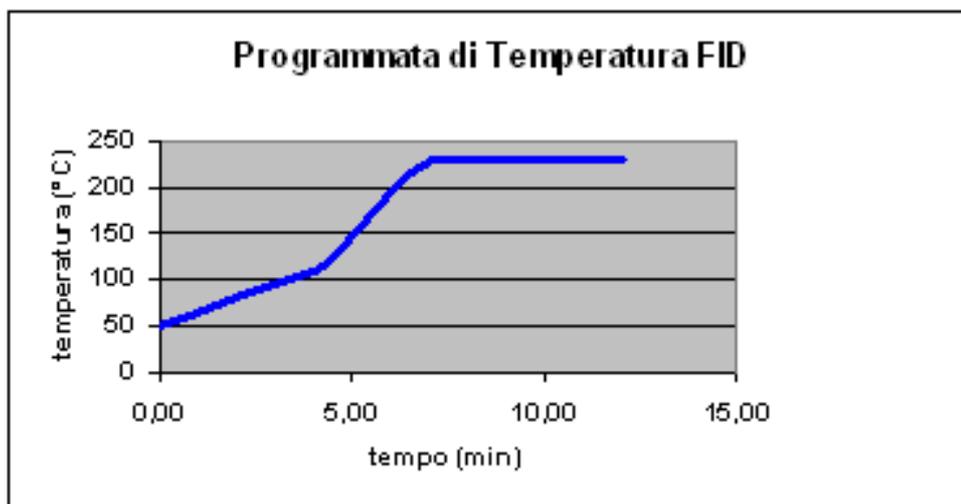
Diametro interno : 0.32 mm

Temperatura minima di utilizzo:  $-60^\circ\text{C}$

Il detector è quello a ionizzazione di fiamma (FID) con alimentazione a  $\text{H}_2$  e aria; il carrier è  $\text{N}_2$ . La temperatura del detector è impostata a  $400^\circ\text{C}$ .

Programmata di temperatura (vedi figura 7) :

- rampa da  $50^\circ\text{C}$  a  $120^\circ\text{C}$  con un incremento di  $15^\circ\text{C}$  al minuto;
- rampa da  $120^\circ\text{C}$  a  $230^\circ\text{C}$  con un incremento di  $45^\circ\text{C}$  al minuto (pulizia);
- $230^\circ\text{C}$  per 5 minuti.



**Figura 7. Programmata di temperatura per il FID.**

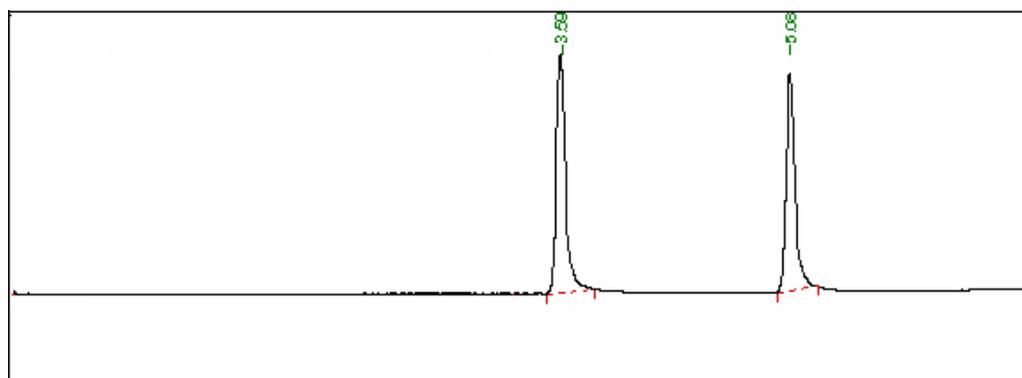
Il sistema è dotato di un metanizzatore: si tratta di un tubo in acciaio inossidabile, collocato di fianco al forno, termostatato ed impaccato con un catalizzatore a base di grafite sintetica, terra diatomacea naturale ( $\text{SiO}_2$  con un contenuto di quarzo inferiore al 1%), nickel,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

Il metanizzatore è collocato tra la colonna ed il detector; l'effluente della colonna viene miscelato con una corrente di H<sub>2</sub> prima dell'ingresso nel metanizzatore. CO e CO<sub>2</sub> passano dunque attraverso la colonna in quanto tali; vengono convertiti in CH<sub>4</sub> soltanto in seguito, al fine di evitare che i tempi di ritenzione vengano alterati proprio a causa della conversione a metano.

In figura 8 riporta un cromatogramma FID; si riconoscono i segnali di:

monossido di carbonio per  $t_{rit} = 3.7$  min

anidride carbonica per  $t_{rit} = 5.2$  min



**Figura 8. Cromatogramma FID**

### **6.3. TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE**

Le tecniche di caratterizzazione utilizzate nel corso di questo lavoro sono riportate di seguito.

#### **6.3.1. Area superficiale e distribuzione del volume dei pori**

Questa tecnica si basa sull'adsorbimento di tipo fisico (non selettivo) delle molecole di azoto sulla superficie del catalizzatore. È stato utilizzato l'apparecchio *Sorpty 1750* della Carlo Erba, che impiega azoto come gas da adsorbire e sfrutta il modello matematico B.E.T (Brunauer-Emmet-Teller) per calcolare la superficie specifica (in m<sup>2</sup>/g).

Il campione da analizzare, dopo essere pesato, viene riscaldato a 200°C sotto vuoto, per eliminare l'acqua e le eventuali impurezze presenti sulla superficie.

La misura della quantità di azoto adsorbito si effettua sul campione mantenuto a temperatura costante in un bagno di azoto liquido alla temperatura di  $-196^{\circ}\text{C}$ .

La determinazione del volume e della distribuzione dei pori è stata effettuata con lo strumento Micromeritics ASAP 2020 ad assorbimento di azoto, utilizzando l'isoterma di desorbimento del campione ed ipotizzando i pori cilindrici, con adsorbimento del gas solo di tipo fisico (teoria di Wheeler). Il modello matematico utilizzato è quello di Dollimore-Heal. L'intervallo delle dimensioni dei pori misurabili è compreso fra 1 e 60nm.

### **6.3.2. Analisi XRD**

Questa tecnica si basa sulla legge di Bragg :  $n\lambda = 2d \sin \theta$ . Da questa equazione, si noti che i raggi X appariranno riflessi dal cristallo solo per angoli di incidenza tali per cui

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

L'analisi di diffrazione ai raggi X è stata realizzata con il metodo delle polveri utilizzando un diffrattometro: Philips (presso il Dipartimento di Chimica Ciamician di Bologna).

La radiazione utilizzata dal Philips (40 KV, 40 mA), è quella corrispondente alla radiazione  $\text{CuK}_{\alpha}$  resa monocromatica da un filtro di nichel a  $\lambda=0.15406$  nm. La costante strumentale vale  $b=0.15^{\circ}$  ( $^{\circ}2\theta$ ).

La dimensione di ogni step è stata di  $0.04^{\circ}$  ( $^{\circ}2\theta$ ) per 1 secondo.

Le analisi sono state effettuate in un range compreso tra 10 e  $60^{\circ}2\theta$ .

Dai picchi di diffrazione si è risaliti alle dimensioni dei cristalliti utilizzando la formula di *Debye-Scherrer* (che approssima i picchi ad un *profilo Voigt*):

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\sqrt[4]{(B-b)^3(B+b)} \cdot \cos \theta} \cdot \frac{180}{\pi}$$

dove  $k=0.9$ ,  $b$  è il valore della costante strumentale e  $B$  è la larghezza del picco a metà altezza (misurata in  $^{\circ}2\theta$ ).

La percentuale di rutilo, può essere calcolata tenendo conto dell'area ( $I_A$  e  $I_R$ ) delle righe di riflessione principali delle due forme cristallografiche (101 e 110 rispettivamente) e dei loro fattori di scattering ( $I/I_{cor}$ ). La formula finale risulta essere:

$$\%R = \frac{4.31I_R}{3.41I_A + 4.31I_R} * 100$$

### **6.3.3. Analisi spettroscopica FT-IR**

Gli spettri infrarossi sono stati eseguiti in aria utilizzando uno strumento operante in trasformata di Fourier della Perkin Elmer (mod.1750).

I campioni sono stati diluiti in KBr, in rapporto ca 5:1000 w/w, compressi in pastiglie ed analizzati in un range compreso tra 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **6.3.4. Analisi $\text{H}_2$ -TPR**

Gli spettri di riduzione ed ossidazione dei catalizzatori sono stati ricavati utilizzando lo strumento TPD/R/O 1100 Catalytic Surface Analyzer della Thermo Quest. Il campione, inserito in un reattore di quarzo, viene pretrattato a 150°C in un flusso di inerte ( $\text{N}_2$ ), per eliminare tracce di eventuali impurezze. Segue un ciclo di Riduzione-Ossidazione condotto nelle seguenti condizioni :  
per le prove di riduzione è stato usato un flusso di  $\text{H}_2$  al 5% in Ar di 20 cc/min, mentre per l'ossidazione è stato usato un flusso di  $\text{O}_2$  al 5% in He di 20 cc/min. Sia per l'ossidazione che per la riduzione è stata utilizzata la stessa programmata di temperatura:

- inizio a 60° C;
- incremento di 10° C/min fino a 650° C;
- T costante a 650° C per 60 min.

Lo strumento utilizza come rivelatore un TCD, il cui segnale viene elaborato dal computer tramite il software fornito con lo strumento.

### **6.3.5. Analisi NH<sub>3</sub>-TPD**

L'analisi NH<sub>3</sub>-TPD è utilizzata per valutare la natura, la forza ed il numero di siti acidi dei catalizzatori.

Le misure sono state effettuate con uno strumento TPD/RO 1100 Thermofinng. Il campione, inserito in un reattore di quarzo, viene sottoposto ad una fase di pre trattamento a 550°C (rampa di 20°C/min) per un'ora per eliminare le tracce di acqua adsorbita ed eventuali impurezze. La fase di pre trattamento è seguita dall'adsorbimento di ammoniaca diluita al 10% in elio condotta a 100°C; l'adsorbimento viene eseguito a pulsii fino a quando si raggiunge la saturazione del campione con un ritmo di un pulso ogni 15 minuti. Successivamente si passa all'eliminazione dell'ammoniaca in eccesso mediante flusso di elio alla temperatura di adsorbimento per un'ora. Nell'ultima fase si procede con il desorbimento in programmata di temperatura con una rampa di 10°C/min dalla temperatura di adsorbimento fino a 500°C.

Dalla curva ottenuta al detector a termoconducibilità si ottengono informazioni relative al numero di moli di NH<sub>3</sub> adsorbita alle temperature di desorbimento. L'utilizzo di un sistema gas-massa permette di individuare le molecole che si formano dall'interazione tra NH<sub>3</sub> e la superficie del catalizzatore.

### **6.3.6. Analisi spettroscopica Raman**

L'analisi e' stata effettuata utilizzando un apparecchio Renishaw sistema 1000, dotato di microscopio confocale Leika DMLM con obiettivi 5x, 20x e 50x a lunga distanza focale, videocamera a colori, portacampioni motorizzato XYZ con risoluzione fino a 0.5 µm, laser a ioni di argon 514 nm (luce verde) potenza <25 mW e laser a diodo 780 nm (luce rossa). Lo strumento è anche dotato di una cella riscaldante, che permette di effettuare delle analisi in flusso ed in condizione disidratate.

Questa tecnica permette di caratterizzare diverse specie molecolari catalitiche, anche in condizione di reazione. In questo modo, si può capire le specie attive in funzione della reazione in esame.

### **6.3.7. Analisi TEM**

Le immagini al microscopio a scansione elettronica sono state acquisite utilizzando lo strumento JEOL 2000FX II TEM dotato di una videocamera Gatan Multiscan CCD. L'analisi elementare è stata effettuata mediante uno spettrofotometro EDAX Phoenix a dispersione di energia.

I campioni da analizzare sono stati preparati spargendo direttamente la polvere su apposite griglie portacampione in rame e rivestite in carbonio.

### **6.3.8. Caratterizzazione morfologica e composizionale mediante SEM/EDX**

La caratteristica essenziale del microscopio elettronico a scansione è quella di fornire un'immagine ingrandita della superficie di un campione con una risoluzione ed una profondità di campo, superiore a quelle del microscopio ottico. Il diametro del fascio elettronico incidente è proporzionale alla corrente del fascio stesso secondo la relazione seguente:

$$d = (2C^{1/4} / i^{3/4}) B^{3/8}$$

dove C è il coefficiente d'aberrazione sferica, B è la brillantezza del cannone elettronico, i è l'intensità di corrente del fascio incidente.

Questa tecnica permette un'analisi quantitativa e qualitativa degli elementi che compongono il materiale catalitico.

### **6.3.9. Spettrometria al plasma ad accoppiamento induttivo (ICP)**

Le analisi sono state effettuate con uno spettrometro ad emissione dotato di sorgente al plasma e rivelatore ottico a CCD (Charge-coupled device, ossia dispositivo ad accoppiamento di carica) che può quantificare elementi che emettono fra 125 e 780 nm (Strumento: ICP-OES; Software: Spectro CIR.O.S.<sup>CCD</sup> Smart Analyzer 3.3).

## *Capitolo 6. Parte sperimentale*

Lo strumento è dotato di torcia assiale fissa, camera di nebulizzazione modello “Cross Flow” e gruppo ottico isolato dall’atmosfera esterna che permette di coprire lo spettro compreso fra 125 e 200 nm per la quantificazione di alcuni elementi fra cui Al, S, P.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] C. Perego, P.Villa, “The catalytic process from laboratory to industrial plant”, D. Sanfilippo (ed) Italian Chem. Soc., Maraschi, Melegnano, 25(1994).
- [2] P.P. Brunelle, Pure Appl. Chem., 50(1978)1211.
- [3] J.F. le Page, Appl. Het. Catal. “Design-manufacture-use of solid catalysts”, Technic, Paris 485 (1987).
- [4] L. Wang, W.K. Hall, J. Catal. 77(1982)252.

## **CAPITOLO 7. CATALIZZATORI A BASE DI TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>**

### **7.1. INTRODUZIONE**

Recentemente, i catalizzatori a base di TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> commercialmente usati per la riduzione selettiva di NO<sub>x</sub> sono stati trovati attivi per la decomposizione dei composti organici clorurati presenti nei gas di esausti [1-3]. L'ottimizzazione di questi sistemi per l'abbattimento combinato di diossine/NO<sub>x</sub> viene raggiunto aumentando il potere ossidante di questi catalizzatori mediante un aumento della quantità vanadio. Per questi ragioni, abbiamo indagato sull'effetto del contenuto di vanadio sui supporti commerciali TiO<sub>2</sub> tal quale (polvere commerciale Millennium DT51), ed ossido di titanio drogato con tungsteno (WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> con rapporto ponderale 10/90, polvere commerciale Millennium DT52).

Lo scopo di questo studio è stato di capire le specie attive coinvolte nell'ossidazione totale di composti organici clorurati.

I catalizzatori a diverso contenuto di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sono stati preparati mediante il metodo della incipient wetness impregnation; in seguito, i campioni sono stati trattati termicamente utilizzando differenti temperature di calcinazione, per studiarne la variazione delle proprietà chimico-fisiche.

Le caratteristiche dei sistemi catalitici studiati sono riportate in tabella 7.1.

Polvere Commerciale	Catalizzatore	Contenuto di $V_2O_5$ [%]	Temperatura di calcinazione [°C]
<b>DT51</b>	$TiO_2$	0	580
	$TiO_2$		700
	$1,8V_2O_5 - TiO_2$	1.8	580
	$1,8V_2O_5 - TiO_2$		700
	$5V_2O_5 - TiO_2$	5	580
	$5V_2O_5 - TiO_2$		700
<b>DT52</b>	$WO_3/TiO_2$	0	580
	$WO_3/TiO_2$		700
	$1,8V_2O_5 - WO_3/TiO_2$	1.8	580
	$1,8V_2O_5 - WO_3/TiO_2$		700
	$3V_2O_5 - WO_3/TiO_2$	3	580
	$3V_2O_5 - WO_3/TiO_2$		700
	$5V_2O_5 - WO_3/TiO_2$	5	580
	$5V_2O_5 - WO_3/TiO_2$		700

Tabella 7.1. Caratteristiche dei catalizzatori analizzati.

I campioni a diverso contenuto di vanadio, calcinati alla temperatura di 580° C, sono stati sottoposti a prove catalitiche utilizzando un micro-reattore di laboratorio in continuo. I catalizzatori calcinati a 700°C sono stati caratterizzati per evidenziare la predisposizione all'invecchiamento di questi sistemi.

Per evitare problemi legati all'utilizzo di molecole molto tossiche in fase gas, i test di decomposizione sono stati effettuati su una molecola modello, l'o-DiCloroBenzene (o-DCB).

## 7.2. PROVE CATALITICHE

Al fine di valutare l'attività catalitica di questi sistemi, sono stati effettuati delle prove come descritto nel capitolo 6.

In figura 7.1 è riportata la conversione dell'o-DCB in funzione della temperatura di esercizio per i due supporti utilizzati,  $TiO_2$  tal quale (DT51) e  $TiO_2$  contenente tungsteno come promotore (DT52), in assenza di vanadio.

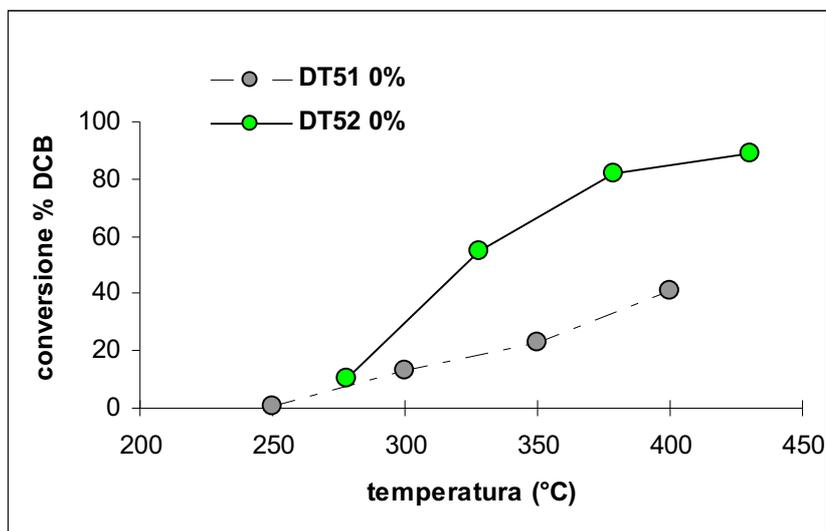


Figura 7.1. Conversione del o-DCB in funzione della temperatura di esercizio per i sistemi catalitici  $TiO_2$  e  $WO_3/TiO_2$  in assenza di vanadio.

Mentre il  $TiO_2$  tal quale mostra una scarsissima attività, il materiale contenente  $WO_3$  evidenzia un significativo aumento della conversione, indicando come le specie superficiali di tungsteno favoriscano la decomposizione della molecola clorurata.

L'introduzione di vanadio su entrambi i sistemi (figura 7.2) comporta un netto innalzamento della conversione del o-DCB.

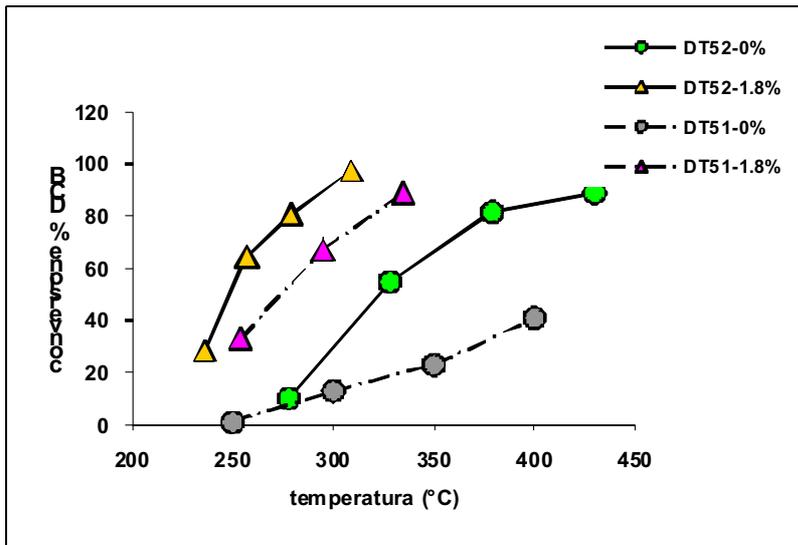


Figura 7.2. Conversione del o-DCB in funzione della temperatura di esercizio per i sistemi catalitici  $TiO_2$  e  $WO_3/TiO_2$  rispetto a 1.8%  $V_2O_5-TiO_2$  e 1.8%  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ .

Confrontando la reattività dei due sistemi risulta evidente, a parità di contenuto di vanadio, la sinergia vanadio-tungsteno presente nel sistema catalitico ternario rispetto a quello binario.

In figura 7.3 sono riportati i dati di conversione del o-DCB in funzione della temperatura di reazione per campioni  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  a contenuto di vanadio crescente.

Si può notare come la conversione aumenti aumentando il vanadio fino al 3%, decrescendo poi per quantità di vanadio maggiori.

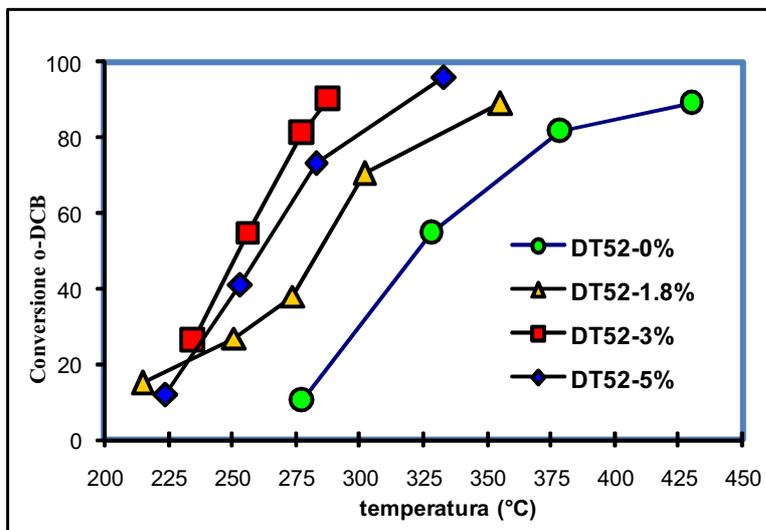


Figura 7.3. Conversione del o-DCB in funzione della temperatura d'esercizio e del contenuto di  $V_2O_5$  per il sistema catalitico  $WO_3/TiO_2$ .

L'analisi gascromatografica ha permesso la quantificazione e l'identificazione dei prodotti di reazione quali  $CO$ ,  $CO_2$ , in particolare po nei nostri campioni è stato possibile identificare un composto di ossidazione parziale mai evidenziato prima, l'anidride DiCloroMaleica (DCMA).

In figura 7.4 e 7.5 viene riportato l'andamento della selettività in  $CO_x$  e DCMA, in funzione della temperatura, per i campioni a diversa quantità di vanadio.

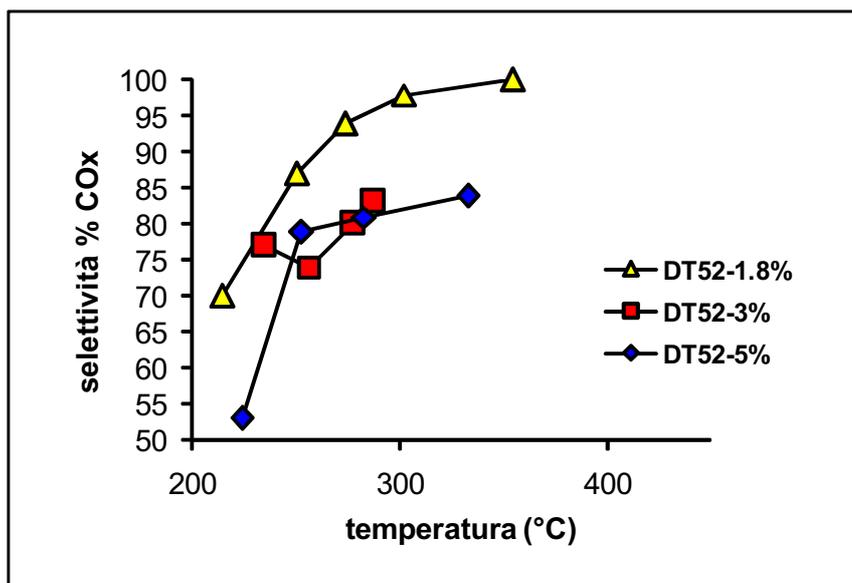


Figura 7.4. Selettività % in  $CO_x$  in funzione della temperatura di esercizio per il sistema  $WO_3/TiO_2$  per diversi contenuti di  $V_2O_5$ .

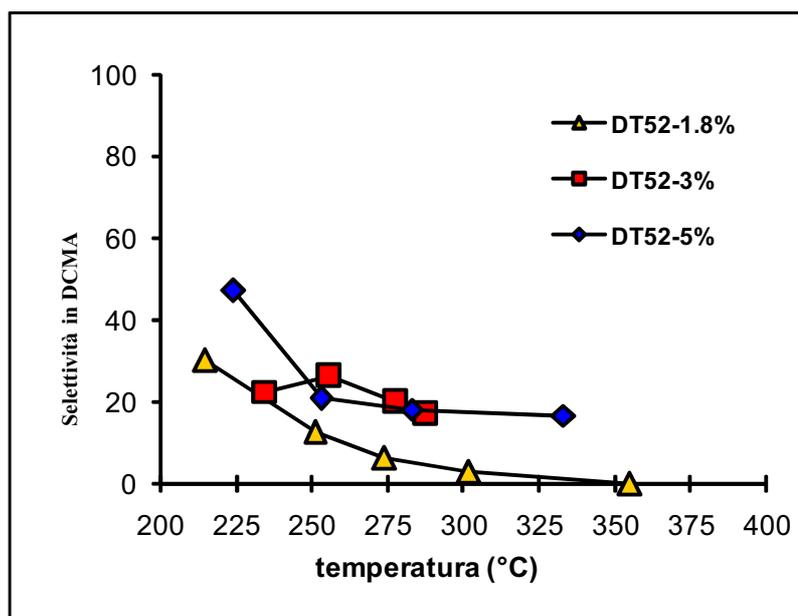


Figura 7.5. Selettività % in DCMA in funzione della temperatura di esercizio per il sistema  $WO_3/TiO_2$  a contenuti diversi di  $V_2O_5$

Da notare l'influenza della quantità di vanadio presente sul supporto  $TiO_2/WO_3$  sulla selettività in  $CO_x$  e DCMA: i campioni a basso contenuto di vanadio mostrano un notevole aumento della resa in prodotti di combustione totale (figura 7.6) e una repentina diminuzione della resa in DCMA all'aumentare della conversione (figura 7.7).

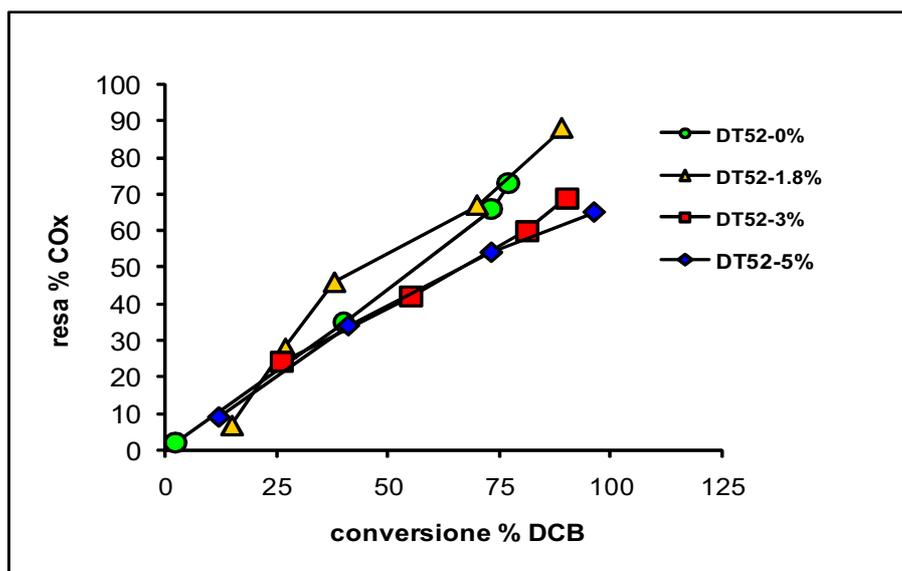


Figura 7.6. Resa % in  $CO_x$  in funzione della conversione del o-DCB per il sistema  $WO_3/TiO_2$  a contenuti diversi di  $V_2O_5$

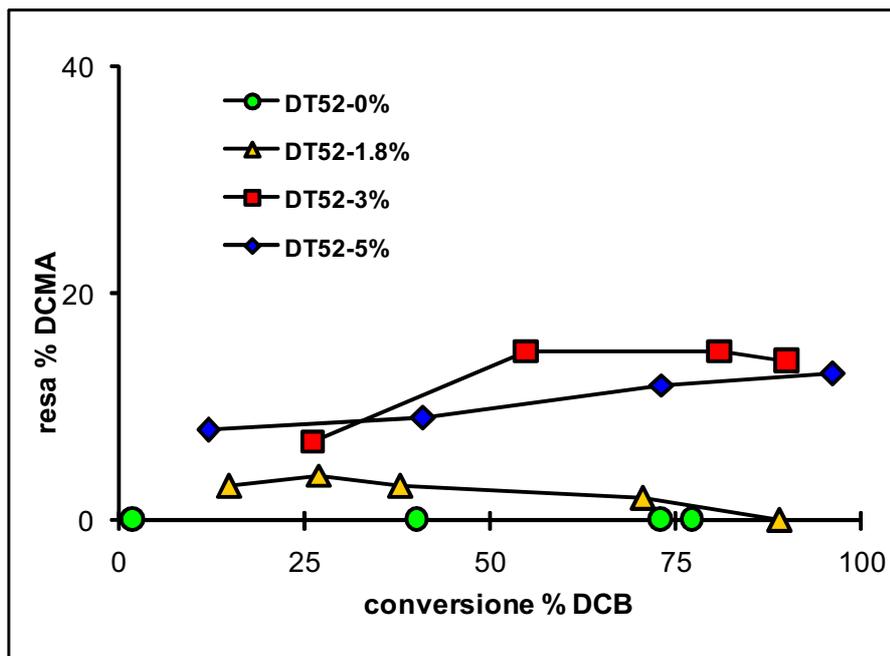


Figura 7.7. Resa % in DCMA in funzione della conversione del o-DCB per il sistema  $WO_3/TiO_2$  a contenuti diversi di  $V_2O_5$

I catalizzatori a maggior contenuto di vanadio invece evidenziano una elevata formazione di DCMA anche ad alta conversione ed un minor incremento della resa in COx in funzione della conversione.

### 7.3. CARATTERIZZAZIONE

Tutti i sistemi catalitici preparati sono stati caratterizzati utilizzando diverse tecniche analitiche come la misura di area superficiale mediante il metodo B.E.T, analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD), analisi spettroscopica UV-Visibile ed analisi spettroscopica IR in trasformata di Fourier (FT-IR).

In questo modo è stato possibile indagare sulla natura delle differenti specie di vanadio che si formano nell'interazione della fase attiva con il supporto e correlarle con i risultati di attività catalitica.

In generale, è noto, il variare di queste proprietà in funzione del supporto, del contenuto di vanadio, della sinergia tra il supporto e la fase attiva nonché della temperatura di calcinazione.

### 7.3.1 Misure di Area Superficiale (metodo B.E.T.)

Le aree superficiali dei campioni testati, sono state misurate mediante il metodo B.E.T.

In tabella 7.2. sono elencati i catalizzatori preparati ed i valori di area superficiale misurati, in funzione del contenuto di  $V_2O_5$ , della densità superficiale in atomi di vanadio e della temperatura di calcinazione.

Polvere Commerciale	Catalizzatore	Contenuto di $V_2O_5$ [%]	Temperatura di calcinazione [°C]	Area Superficiale	Densità Superficiale Vanadio
				[ $m^2/g$ ]	[n.atomi V/ $nm^2$ ]
DT51	TiO <sub>2</sub>	0	580	67	0
	TiO <sub>2</sub>		700	26	
	1,8V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	1.8	580	40	3
	1,8V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>		700	4	-
	5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	5	580	30	11
	5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>		700	1	-
DT52	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	0	580	74	0
	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>		700	47	
	1,8V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	1.8	580	70	1.7
	1,8V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>		700	8	-
	3V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	3	580	44	4.5
	3V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>		700	4	-
	5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	580	36	9.2
	5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>		700	2	-

Tabella 7.2. Caratteristiche dei catalizzatori analizzati.

Si nota come l'area superficiale diminuisca all'aumentare sia della temperatura di calcinazione che del contenuto di vanadio.

In particolare si può osservare come questa diminuzione sia in realtà piuttosto contenuta, soprattutto per i campioni impregnati con piccole quantità di  $V_2O_5$ ;

d'altro canto è alquanto evidente il crollo dell'area superficiale conseguente ai trattamenti termici effettuati a simulazione dell'invecchiamento.

In figura 7.8 si possono chiaramente notare l'effetto della temperatura di calcinazione, del contenuto di vanadio, nonché l'effetto del tungsteno, il quale palesa la propria azione stabilizzante nelle rilevanti differenze in termini di aree superficiali tra i sistemi  $TiO_2$  e  $WO_3/TiO_2$ .

Per contenuti di  $V_2O_5$  non elevati, i sistemi con tungsteno mostrano un'area superficiale maggiore ed una maggiore resistenza alla degradazione termica; come già evidenziato in studi precedenti, la stabilizzazione dell'area superficiale risulta di particolare importanza per evitare la disattivazione dei catalizzatori utilizzati a livello industriale.

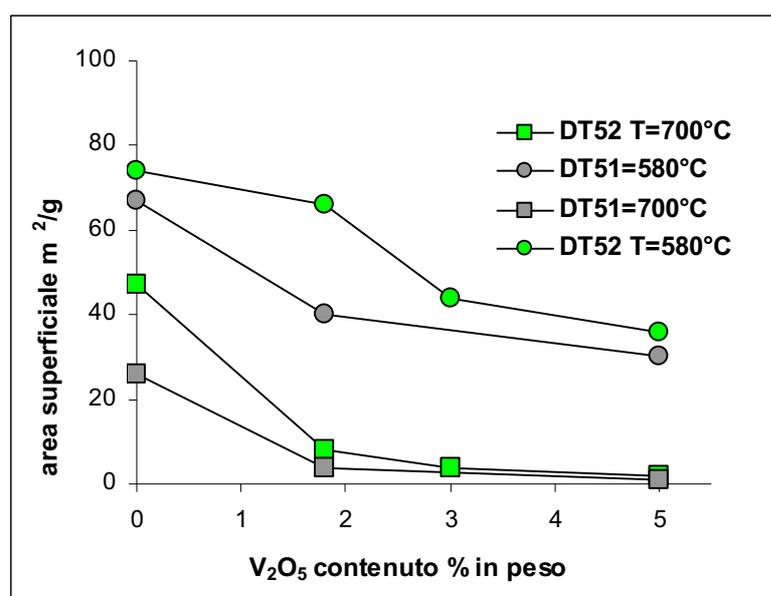


Figura 7.8. Aree superficiali in funzione della temperatura di calcinazione.

In riferimento ai sistemi  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  può essere poi di particolare interesse verificare la relazione tra densità superficiale in atomi di vanadio, conversione e temperatura operativa.

In figura 7.9 appare evidente come, a parità di conversione, un aumento del contenuto di vanadio fino al 3% permetta un rilevante abbassamento della temperatura operativa, che tende poi a stabilizzarsi per densità superficiali in vanadio maggiori.

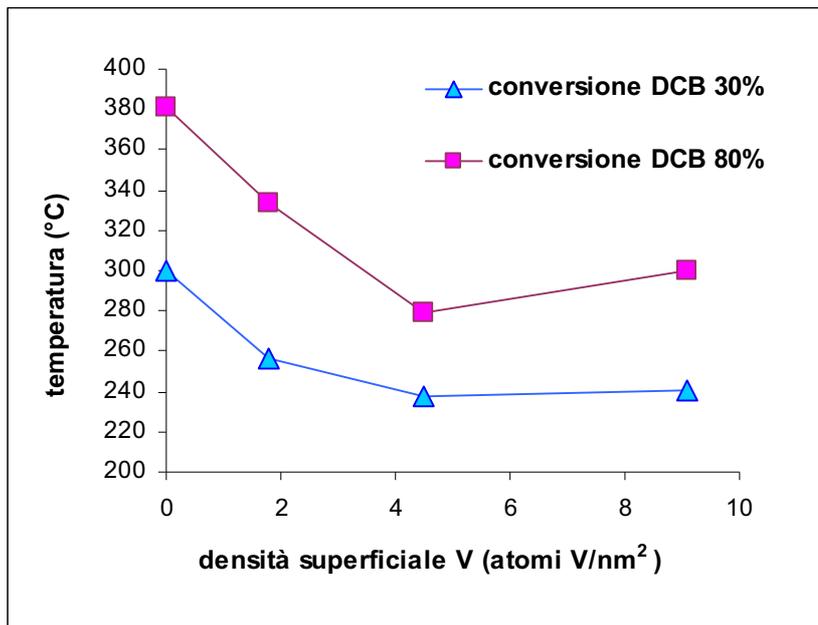


Figura 7.9. Temperatura operativa in funzione della densità superficiale del vanadio e conversione per i sistemi catalitici  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$

### 7.3.2. Analisi Difrattometrica a raggi X

Su tutti i sistemi catalitici testati sono state effettuate le analisi diffrattometriche a raggi X, realizzate con il metodo delle polveri; sono stati così acquisiti i diffrattogrammi dei sistemi catalitici  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  (DT52) per diversi contenuti di vanadio, calcinati a 580°C e 700°C.

In figura 7.10 sono riportati gli spettri XRD dei sistemi  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  (DT52) per diversi contenuti di vanadio, calcinati ad una temperatura di 580°C.

Dall'analisi dei dati diffrattometrici per i campioni calcinati a 580°C si può concludere che:

nei campioni a più basso contenuto di vanadio l'unica fase cristallografica presente è quella relativa a  $TiO_2$  anatase; il campione al 5% di  $V_2O_5$  è l'unico ad esibire una ulteriore fase cristallina, attribuibile a  $WO_3$  in forma pseudocubica

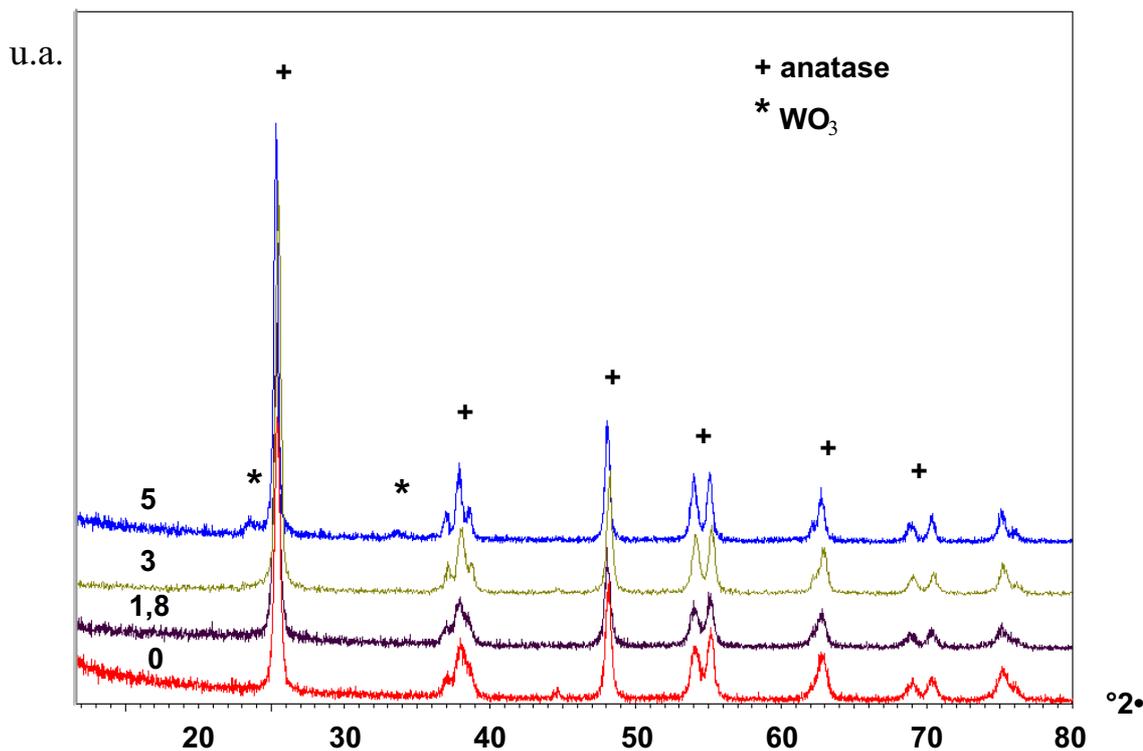


Figura 7.10. Spettri XRD dei sistemi catalitici  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  (DT52) per i diversi contenuti di vanadio, calcinati a  $580^\circ\text{C}$ .

In figura 7.11 sono riportati gli spettri dei sistemi catalitici  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  (DT52) per diversi contenuti di vanadio, calcinati ad una temperatura di  $700^\circ\text{C}$ .

Dall'analisi dei dati diffrattometrici per i campioni calcinati a  $700^\circ\text{C}$  si può concludere che:

- la fase cristallografica predominante è  $\text{TiO}_2$  in forma anatase;
- fanno la comparsa riflessi relativi a  $\text{WO}_3$  cristallino anche nei campioni a minore contenuto di  $\text{V}_2\text{O}_5$ , diventando poi più marcati al crescere del carico di vanadio;
- si evidenzia la presenza di  $\text{TiO}_2$  in forma rutilo con intensità crescente in funzione del contenuto di  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

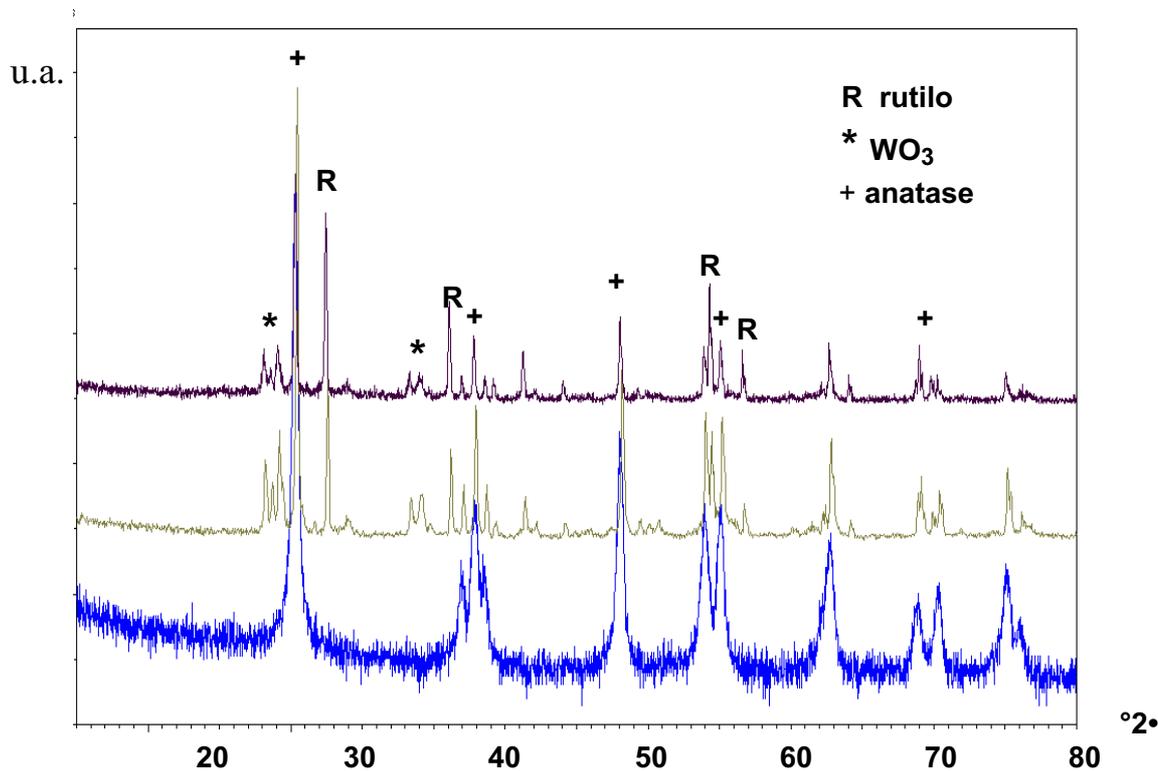


Figura 7.11. Spettri XRD dei sistemi catalitici  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  (DT52) per i diversi contenuti di vanadio, calcinati a  $700^\circ C$ .

#### 7.3.4. Analisi Spettroscopica UV-visibile

Sono state effettuate analisi spettroscopiche UV-visibile in riflettanza diffusa (UV-vis-DRS) su campioni solidi del sistema catalitico  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  (DT52) per diversi contenuti di  $V_2O_5$  al fine di indagare circa le diverse specie di vanadio presenti.

Come si può osservare in figura 7.12, nella regione UV-visibile,  $TiO_2$  puro (DT51, 0% $V_2O_5$ ) mostra un forte assorbimento relativo al trasferimento di carica legante-metallo (LMCT)  $O^{2-} \cdot Ti^{4+}$  di  $TiO_2$  anatase per  $\sim 30000\text{ cm}^{-1}$ ; tale banda diventa più ampia per il campione di  $WO_3/TiO_2$  (DT52, 0%  $V_2O_5$ ) in conseguenza al trasferimento di carica di  $O^{2-} \cdot W^{6+}$ , responsabile del colore giallo pallido del campione ed in altro modo ricollegabile a perturbazioni della banda di  $TiO_2$  da parte di specie ossido superficiali di tungsteno [4].

Per i sistemi  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  (DT52), con una maggiore evidenza all'aumentare del contenuto di  $V_2O_5$ , si osserva una banda di assorbimento addizionale in

prossimità di  $24000\text{ cm}^{-1}$ , da imputarsi alla presenza di  $\text{V}^{4+}$  come specie  $\text{VO}^{2+}$  o da spiegarsi altrimenti come una perturbazione della banda di  $\text{TiO}_2$  da parte di specie ossido superficiali di vanadio.

Il leggero spostamento a numeri d'onda minori nonché l'allargamento della banda in questione in funzione del contenuto di  $\text{V}_2\text{O}_5$  si ricollega alle transizioni d-d del vanadio ridotto e/o a cationi tungsteno o al trasferimento di carica  $\text{O}^{2-} \cdot \text{V}^{5+}$ .

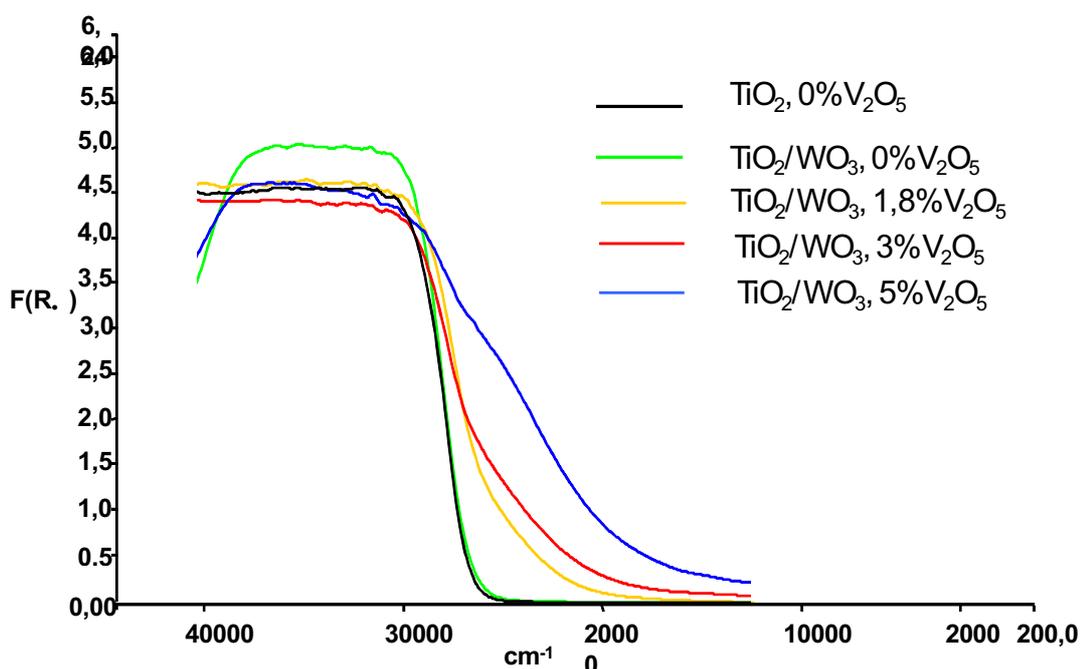


Figura 7.12. Spettro UV-vis-DRS dei sistemi catalitici  $\text{TiO}_2$  (DT51,  $0\% \text{V}_2\text{O}_5$ ) e  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  (DT52) per diversi contenuti di  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Considerando la sovrapposizione tra la banda di trasferimento di carica di  $\text{TiO}_2$  e la banda di  $\text{WO}_3$  ma soprattutto con le bande relative alle diverse specie  $\text{VO}_x$ , al fine di valutare il contributo delle diverse specie di vanadio allo spettro UV-vis-DRS, si sono poi registrati gli spettri dei sistemi catalitici  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  (DT52) utilizzando come riferimento il campione  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (DT52,  $0\% \text{V}_2\text{O}_5$ ): a questo proposito si veda la figura 7.13.

Per  $\lambda_{\text{max}} \cdot 42000\text{ cm}^{-1}$  si osserva un primo evidente picco ad intensità decrescente passando da  $1.8\% \text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  a  $3\% \text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  e  $5\% \text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ : si tratta della banda relativa alle transizioni elettroniche dovute al trasferimento di

carica legante-metallo, LMCT, degli ioni isolati  $V^{5+}$  in coordinazione tetraedrica e/o degli ioni  $V^{4+}$  e  $V^{3+}$ , presenti in concentrazione minore [5].

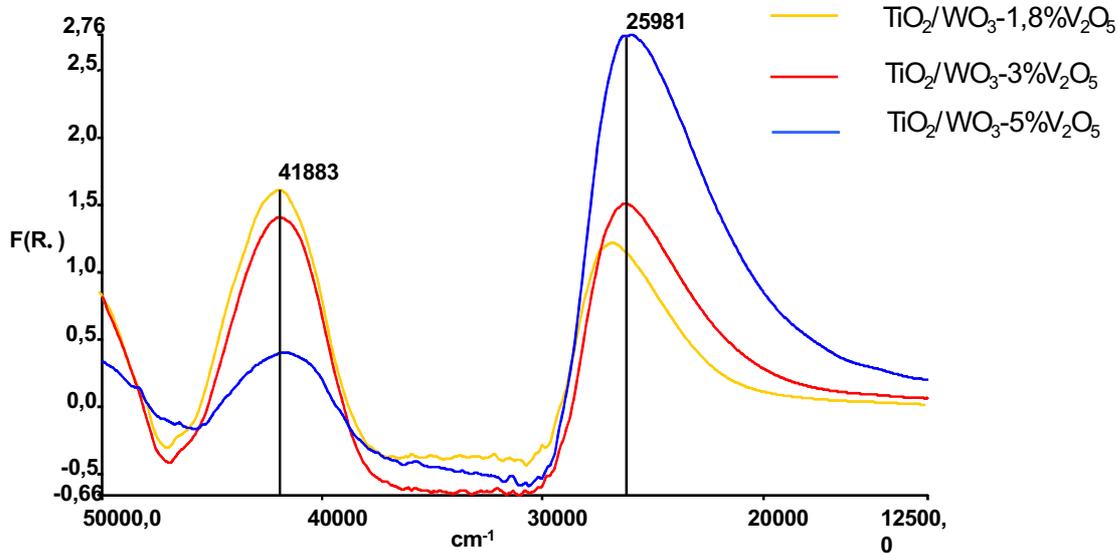


Figura 7.13. Spettro UV-vis-DRS del sistema catalitico  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  (DT52) per diversi contenuti di  $V_2O_5$ .

Nella regione tra  $30000$  e  $20000\text{ cm}^{-1}$  che si collocano le bande relative alla specie  $V^{5+}$  a coordinazione ottaedrica.

Per  $\lambda_{\text{max}} \approx 26000\text{ cm}^{-1}$  si osserva dunque il trasferimento di carica  $O^{2-} \rightarrow V^{5+}$  tra  $TiO_2$  anatase e  $V_2O_5$ , con un'intensità di segnale crescente ed uno spostamento del massimo a numeri d'onda minori, all'aumentare del contenuto di vanadio; tale fenomeno può essere imputabile alla sovrapposizione dei segnali relativi a:

- transizioni d-d degli ioni  $V^{4+}$  che vengono collocate tra  $30000$  e  $10000\text{ cm}^{-1}$ ;
- transizioni d-d degli ioni  $V^{3+}$  che vengono collocate tra  $30000$  e  $8000\text{ cm}^{-1}$ ;
- trasferimento di carica dovuto al doppio legame  $V=O$ ;
- $V_2O_5$  cristallino, la cui banda viene collocata circa a  $21000\text{ cm}^{-1}$ .

In generale, per bassi contenuti di vanadio si rileva la presenza di monovanadati isolati,  $V^{5+}$  in coordinazione tetraedrica, nonché  $V^{4+}$  e  $V^{3+}$ ; in funzione di densità superficiale crescenti si osserva invece il netto prevalere di  $V^{5+}$  in coordinazione ottaedrica con una diminuzione del grado di dispersione delle specie in questione e la comparsa di domini di  $V_2O_5$  cristallino.

La Edge Energy  $E_g$  delle transizioni LMCT dei cationi vanadio può essere utilizzata al fine di approfondire ulteriormente la questione della struttura locale dei cationi V(V) e del grado di polimerizzazione delle specie  $\text{VO}_x$ .

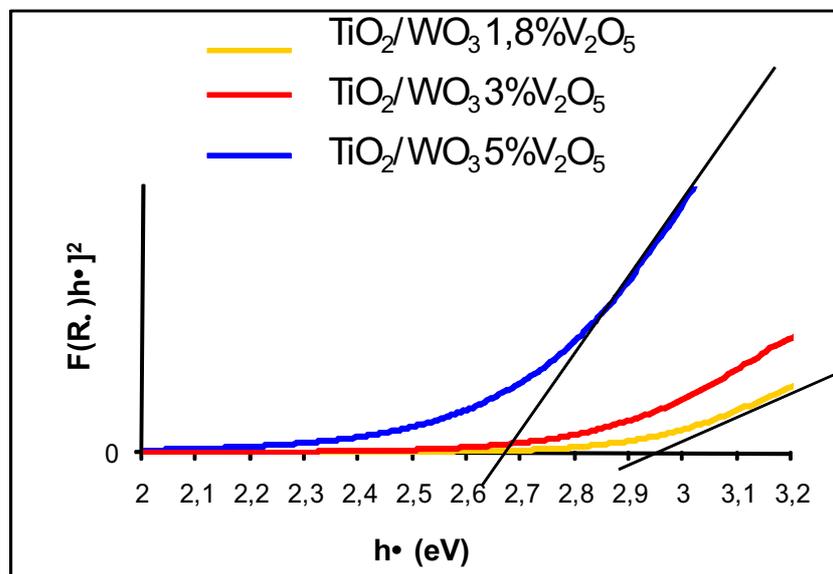


Figura 7.14.  $[F(R.)h\bullet]^2$  vs  $h\bullet$ : bande di assorbimento dei sistemi catalitici  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ .

In figura 7.14 si può osservare l'andamento di  $[F(R.)h\bullet]^2$  vs  $h\bullet$  dal quale è stato ricavato, per estrapolazione ad energia zero, il valore dell'energia della banda di assorbimento per i sistemi catalitici  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  a diverso contenuto di vanadio [6].

La posizione della banda di assorbimento per le transizioni LMCT a bassa energia infatti, è correlata alle dimensioni del dominio degli ossidi dei metalli di transizione.

In figura 7.15 si può osservare l'andamento della Edge Energy  $E_g$  delle transizioni LMCT degli ioni V(V), in funzione della densità superficiale degli atomi di V per il sistema catalitico  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  (DT52), calcolati per  $\bullet = 1/2$  e riportati in riferimento a  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristallino.

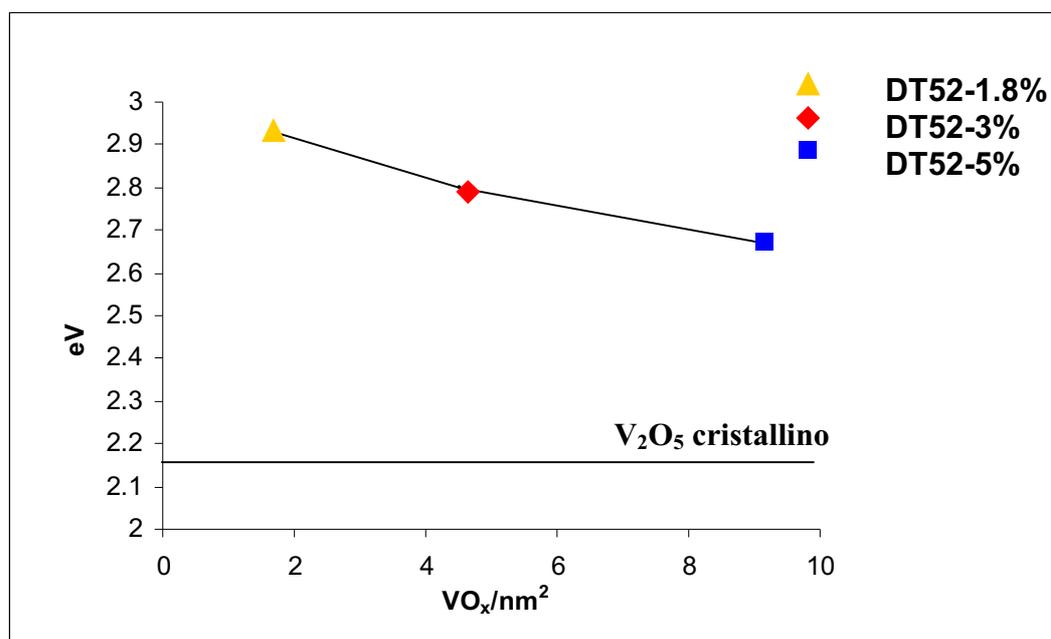


Figura 7.15. Andamento della Edge Energy (eV) in funzione della densità superficiale degli atomi di V (atomi di  $V/nm^2$ ).

L'evidente diminuzione della Edge Energy all'aumentare del contenuto di vanadio è da ricollegarsi all'aumento della dimensione dei domini delle specie di vanadio, nonché ad un'aumento della coordinazione del vanadio.

Aumentando il carico di vanadio ed a conferma di quanto verificato spettroscopicamente, si osserva infatti il passaggio da uno stato di coordinazione tetraedrica ad uno di coordinazione ottaedrica.

### 7.3.5. Analisi spettroscopica FT-IR

Sono state effettuate analisi spettroscopiche IR in trasformata di Fourier su tutti i campioni del sistema catalitico  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  (DT52) per diversi contenuti di  $V_2O_5$  : si veda in figura 7.16.

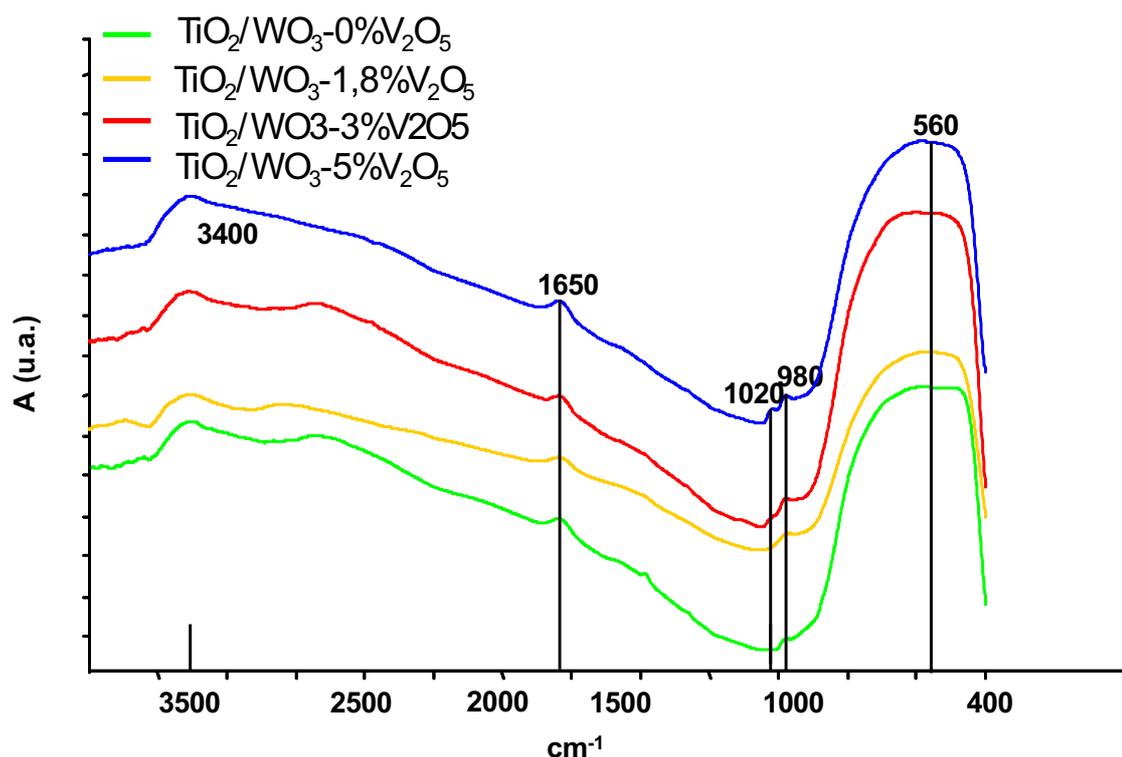


Figura 7.16. Spettro FT-IR del sistema catalitico  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  (DT52) per diversi contenuti di  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Per  $\bullet\bullet$  compreso tra  $400$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ , si può osservare la tipica banda di assorbimento dello stretching del legame Ti-O di  $\text{TiO}_2$  anatase con un massimo a circa  $560\text{ cm}^{-1}$  [4].

All'aumentare del contenuto di vanadio si può rilevare uno spostamento del massimo di tale banda verso numeri d'onda maggiori, in conseguenza ad un aumento della cristallinità di  $\text{TiO}_2$  anatase.

Tra  $980$  e  $700\text{ cm}^{-1}$ , si possono poi osservare le seguenti bande:

- a circa  $980\text{ cm}^{-1}$  si colloca lo stretching del legame W=O delle specie wolframiliche in corrispondenza alla banda che viene assegnata allo stretching di V=O in  $\text{V}_2\text{O}_5$  amorfo; per i campioni a più alto contenuto di vanadio, vi si sovrappone parzialmente la banda a  $1020\text{ cm}^{-1}$  relativa alla vibrazione  $980\text{ cm}^{-1}$ ;
- il picco di assorbimento per  $\bullet\bullet\bullet$   $950\text{ cm}^{-1}$ , viene assegnato allo stretching del legame V-O, imputato alla presenza di metavanadati;
- per  $\bullet\bullet\bullet$   $700\text{ cm}^{-1}$  si osserva lo stretching di strutture quali  $\text{WO}_3$  e suoi idrati (e.g.  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) corrispondenti ad una coordinazione ottaedrica del tungsteno, in assenza di doppi legami W=O, come per  $\text{WO}_3$  polimorfo; aumentando il

contenuto di vanadio se ne osserva uno spostamento a frequenze maggiori in conseguenza alla formazione di specie polimeriche  $W_xV_yO_z$ .

- a 1650 e a circa 3400  $cm^{-1}$  sono presenti le bande attribuite rispettivamente allo scissoring e allo stretching del legame O-H dell'acqua.

In funzione della densità superficiale di vanadio crescente si evidenziano dunque specie vanadiliche monometriche e metavanadati polimerici, formazione di specie polimeriche vanadio-tungsteno nonché presenza di domini cristallini di  $V_2O_5$  con una diminuzione del domino amorfo ed un'aumento della cristallinità di  $TiO_2$  in forma anatase.

#### **7.4. CONCLUSIONI**

Lo studio realizzato ha permesso di valutare la possibilità di impiegare sistemi catalitici della tipologia  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ , attualmente ampiamente utilizzati nella riduzione catalitica selettiva degli  $NO_x$ , per l'ossidazione di composti organici clorurati.

Si è valutato l'effetto dell'aggiunta di differenti quantità di vanadio su diversi supporti,  $TiO_2$  tal quale e  $WO_3/TiO_2$ , la reattività dei suddetti sistemi catalitici ed in particolare lo studio della natura e del comportamento catalitico delle diverse specie di vanadio nell'ossidazione totale dell'o-DiCloroBenzene (o-DCB).

Se in assenza di vanadio i due supporti hanno evidenziato come il tungsteno mostri un'importante effetto in termini di miglioramento dell'attività ossidativa è altrettanto chiaro l'incremento che si osserva in seguito all'impregnazione con  $V_2O_5$ .

Di fronte alla bassa attività catalitica dei sistemi  $V_2O_5/TiO_2$  rispetto a quelli  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ , di indubbio interesse risulta essere la sinergia vanadio-tungsteno, imputabile alle interazioni elettroniche fra i due ossidi e ad una probabile maggior riducibilità dei sistemi in questione.

Si è rilevato come la conversione aumenti incrementando il contenuto di vanadio fino al 3%, decrescendo poi per quantità di  $V_2O_5$  maggiori; d'altro canto, nell'ambito di un confronto a parità di conversione di o-DCB, un aumento del contenuto di vanadio entro il 3% permette un rilevante abbassamento della

temperatura operativa, che tende poi a stabilizzarsi per densità superficiali in vanadio maggiori.

Nonostante l'elevata selettività a CO e CO<sub>2</sub> dei sistemi WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> a diversi contenuti di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, si verifica la produzione di considerevoli quantità di anidride DiCloroMaleica (DCMA): se per bassi contenuti di vanadio l'anidride scompare aumentando la conversione di o-DCB, ad alti contenuti di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> la selettività a DMCA si rivela alquanto elevata.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] K.B. Carlsson, Chemosphere 25 (1992) 135-138.
- [2] R. Boos, R. Budin, H. Hartl, M. Stock, F. Wurst, Chemosphere 25 (1992) 375-382.
- [3] M.D Amiridis, S. Krishnamoorthy, J.A. Rivas, J. Catal. 193 (2000) 264-272.
- [4] L.j. ALEMANY, I.LIETI, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello, F. Bergani, J. Catal., 155(1995) 117
- [5] N. Steinfeldt, D. Muller, H. Berndt, Appl. Catal., 272(2004)201
- [6] D.G.Barton, M.Shtein, R.D.Wilson, S.L.Soled, E.Iglesia, J.Phys.Chem., 1039(1999)630

## CAPITOLO 8. EFFETTO DELLA SILICE SUI CATALIZZATORI A BASE DI $TiO_2/WO_3$

### 8.1. INTRODUZIONE

Come già accennato nel capitolo precedente, i catalizzatori a base di  $TiO_2/WO_3$  vengono usati per la riduzione selettiva di  $NO_x$  è possibile una perdita di prestazione dovuta alla degradazione termica dei catalizzatori[1-2]. La silice può essere usata con lo scopo di aumentare il tempo di vita di questi sistemi ma dati approfonditi riguardanti l'effetto di tale additivo su questo sistema catalitico non sono disponibili.

Lo scopo di questo studio è stato quindi di valutare il contributo della  $SiO_2$  sulla decomposizione dei composti organici clorurati, utilizzando catalizzatori a base di vanadio supportati su  $TiO_2/WO_3$ . In particolare è stato fatto un confronto tra catalizzatori con e senza  $SiO_2$  calcinati a diverse temperature e contenenti diversa quantità di vanadio quale fase attiva.

### 8.2 MISURE DI AREA SUPERFICIALE (METODO B.E.T.)

Le aree superficiali dei campioni testati sono state misurate mediante il metodo B.E.T.. In tabella 8.1. sono riassunti i risultati ottenuti:

Catalizzatori	Area superficiale ( $m^2/g$ )	Contenuto $V_2O_5$ (wt%)	Densità superficiale $VO_x$ (atomi V/ $nm^2$ )
$TiO_2/WO_3$	74	0	0.0
1.8- $TiO_2/WO_3$	61	1.8	2.0
3- $TiO_2/WO_3$	44	3.0	4.5
5- $TiO_2/WO_3$	36	5.0	9.2
$TiO_2/WO_3/SiO_2$	91	0	0.0
1.8- $TiO_2/WO_3/SiO_2$	85	1.8	1.4
3- $TiO_2/WO_3/SiO_2$	69	3.0	2.9
5- $TiO_2/WO_3/SiO_2$	56	5.0	5.9

Tabella 8.1: Area superficiali dei catalizzatori studiati

In generale, i catalizzatori contenenti  $SiO_2$  hanno mostrato un'area superficiale più alta rispetto ai materiali puri, a parità di contenuto di vanadio. Il valore di area superficiale è comunque funzione della quantità di vanadio contenuta nel catalizzatore, come illustrato nella Figura 8.1

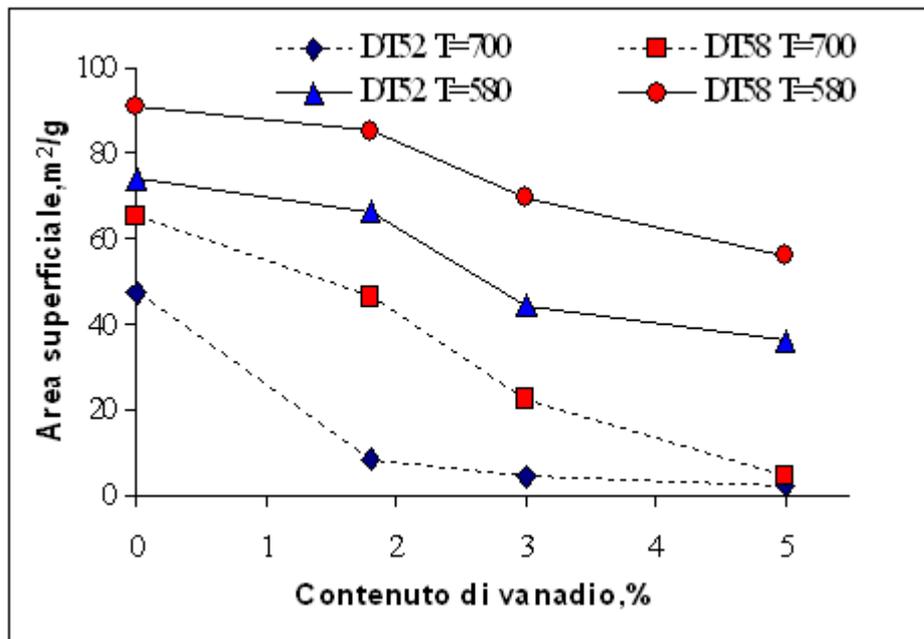


Figura 8.1 – Area superficiale in funzione contenuto di vanadio sui sistemi  $TiO_2/WO_3$  e  $TiO_2/WO_3/SiO_2$ . Trattamenti termici a  $T=580^\circ C$  e  $T=700^\circ C$

Per tutti i catalizzatori l'area superficiale diminuisce con l'aumentare del contenuto di vanadio, in accordo con le osservazioni precedenti che il vanadio promuova la perdita di area superficiale in questi materiali.

La presenza di  $SiO_2$  aumenta in modo notevole la stabilizzazione del sistema, confermando il suo effetto stabilizzante. Questo effetto è principalmente evidente per i campioni trattati a più alta temperatura ( $700^\circ C$ ). Tuttavia la stabilizzazione è meno marcata ad alto contenuto di vanadio. Come conseguenza di queste variazioni di area, le densità superficiali di  $VO_x$  presentano tendenze differenti per catalizzatori che contengono  $TiO_2/WO_3$  e  $TiO_2/WO_3/SiO_2$  (Figura 8.2).

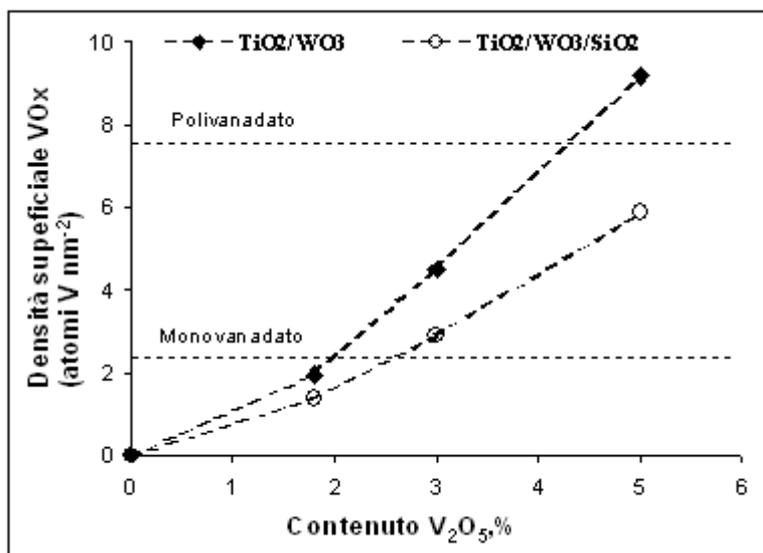


Figure 8.2 – Densità superficiale teorica di VOx per i catalizzatori supportati  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$

Poiché la densità superficiale è definita come il numero di atomi di vanadio per nanometro quadrato di area superficiale del catalizzatore è stata calcolata dal contenuto di  $\text{V}_2\text{O}_5$  e dall'area superficiale, questi dati possono fornire un parametro conveniente per confrontare i catalizzatori preparati sui supporti differenti. Le linee riportate nella figura identificano le densità superficiale di VOx che corrispondono al monovanadato teorico ( $2,3 \text{ VOx}/\text{nm}^2$ ) o agli strati monomolecolari del polivanadato ( $7,5 \text{ VOx}/\text{nm}^2$ ).

Comunque, ad una data densità di VOx la struttura reale delle specie di vanadio ottenibile con la preparazione definita dipenderà dalla capacità di un dato supporto di disperdere la  $\text{V}_2\text{O}_5$  sulla superficie.

### 8.3 ATTIVITA CATALITICA

In figura 8.3 è riportata la conversione dell'o-DCB in funzione della temperatura di esercizio per i campioni supportati su  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  a diverso contenuto di vanadio (DT58).

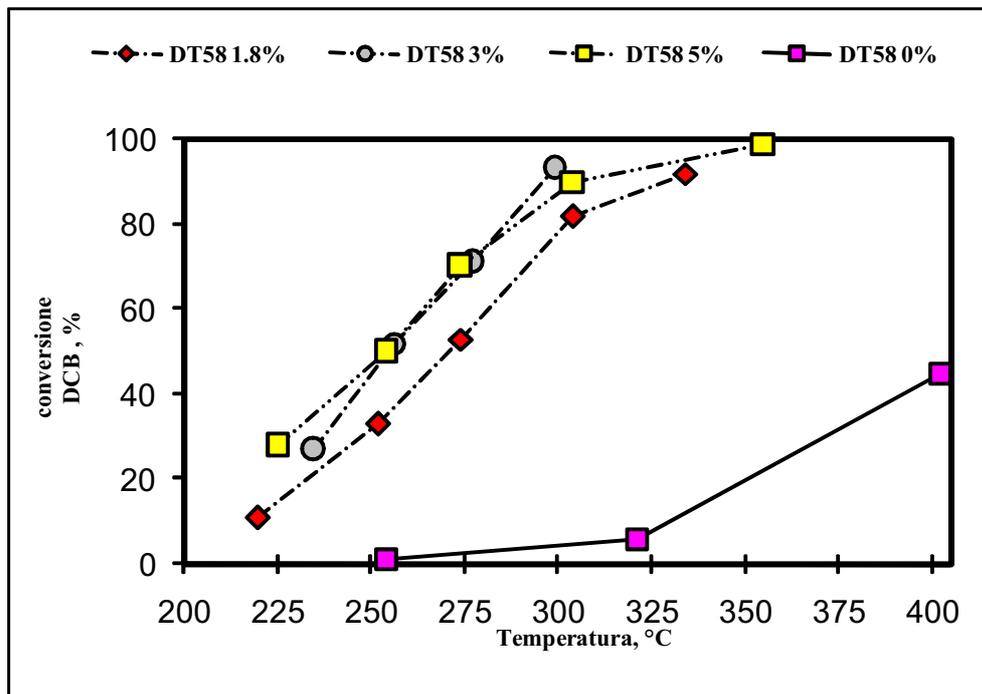


Figura 8.3 - Conversione del o-DCB in funzione della temperatura di reazione per i sistemi catalitici  $WO_3/TiO_2/SiO_2$  con diverse percentuali di vanadio

Per questo sistema, un aumento del contenuto di vanadio conduce ad un aumento considerevole nell'attività catalitica, come indicato dallo spostamento della curva di conversione verso le temperature progressivamente più basse. Il supporto puro evidenzia una certa attività per la reazione, principalmente dovuto alla presenza di  $WO_3$  ma la conversione del o-diclorobenzene mostra un aumento significativo con l'aggiunta di vanadio al supporto  $TiO_2/WO_3/SiO_2$ .

Durante la conversione del o-diclorobenzene sui catalizzatori a base di  $TiO_2/WO_3/SiO_2$ , la CO e  $CO_2$  sono i prodotti principali determinati. In particolare, la selettività della  $CO_2$  è compresa tra 40-60 (Figura 8.4).

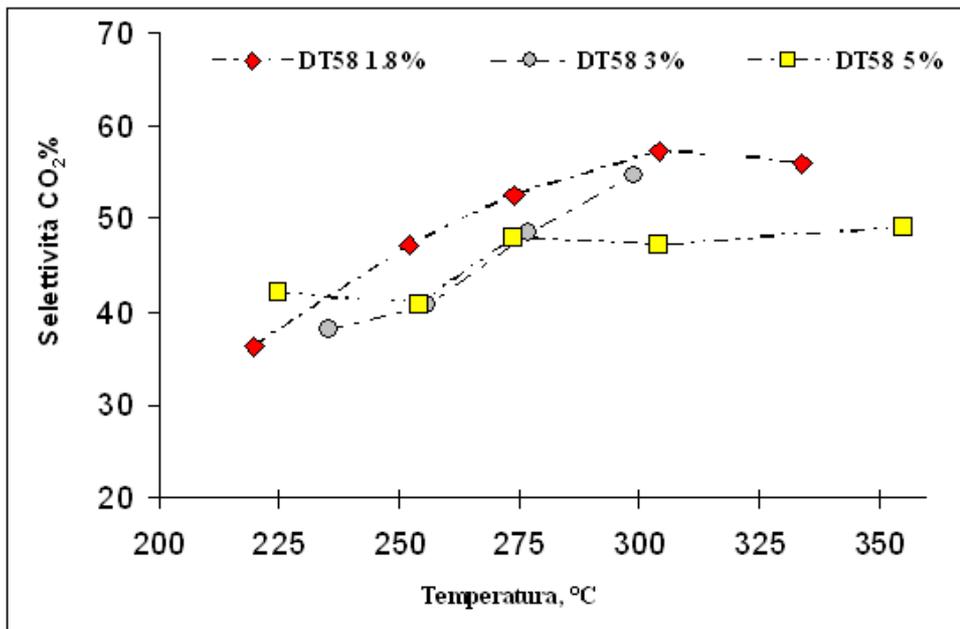


Figura 8.4. Selettività in  $\text{CO}_2$  in funzione della temperatura di reazione per il sistema  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  a diverso contenuto di  $\text{V}_2\text{O}_5$

Malgrado l'alta resa in  $\text{CO}_2$ , è stato osservato per tutti i catalizzatori la formazione di anidride dicloromaleica (3,4-diclorofurano-2,5-dione - DCMA). La formazione di questo sottoprodotto sembra dipendere dalla quantità di vanadio. In effetti, è stato ottenuto sia alle basse che alle alte temperature di reazione come mostrato in Figura 8.5 ma, mentre per catalizzatori a basso contenuto di vanadio il suo contributo diminuisce aumentando la conversione del DCB, per catalizzatori ad alto contenuto di vanadio la quantità di DCMA rimane alta (Figura 8.6).

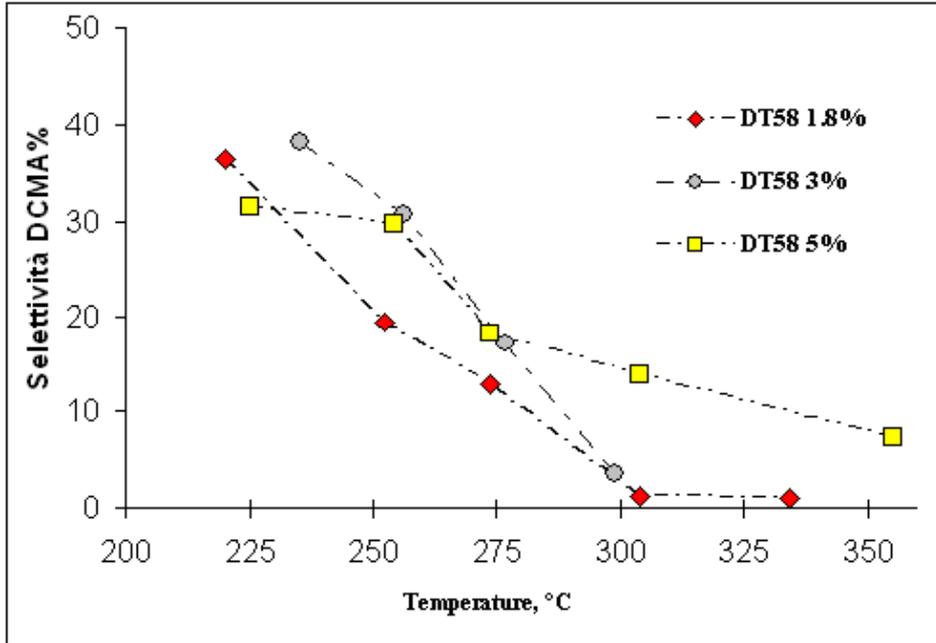


Figure 8.5 - Selettività DCMA in funzione della temperatura di reazione per catalizzatori a base di  $TiO_2/WO_3/SiO_2$

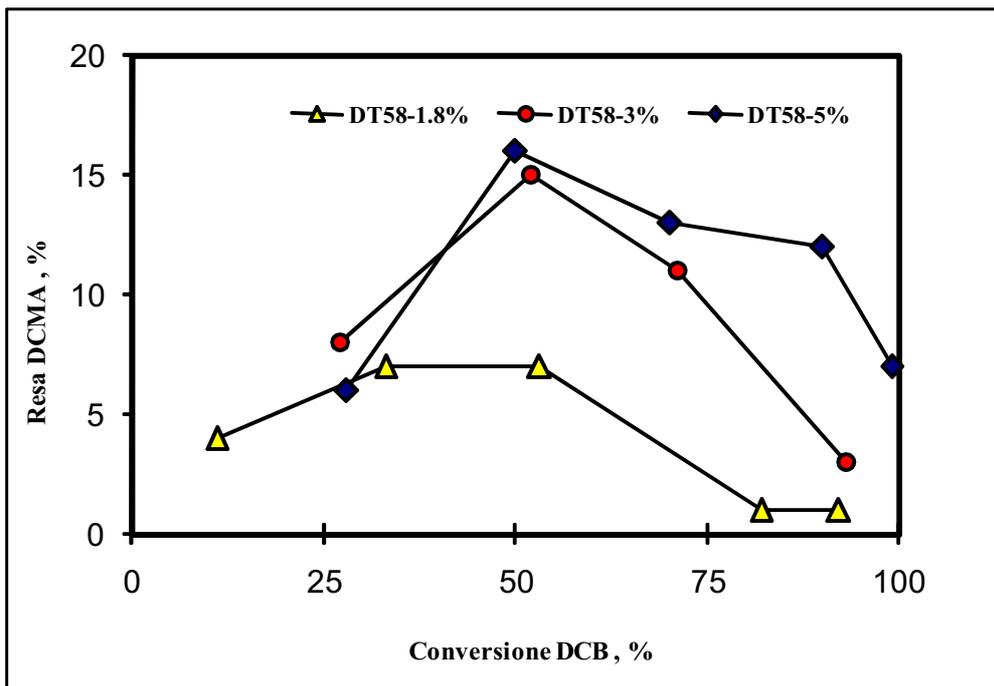


Figura 8.6- Resa DCMA in funzione della conversione DCB per catalizzatori a base di  $TiO_2/WO_3/SiO_2$

Il confronto con catalizzatori contenenti  $SiO_2$  con uguale contenuto di vanadio è riportato in Figura 8.7

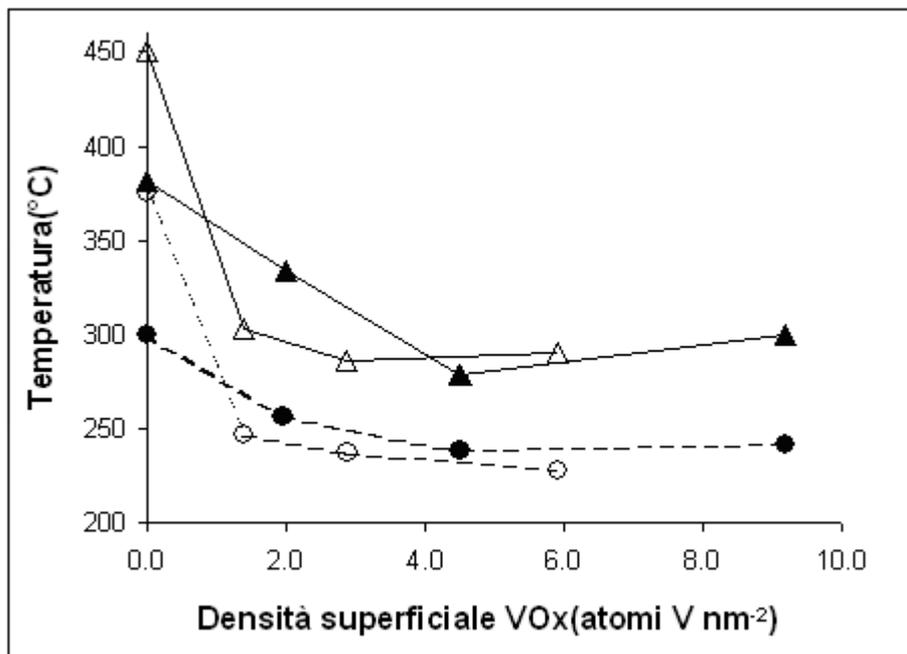


Figura 8.7-temperatura a cui si ottiene il 30%(●) e 80%(○) di conversione del o-DCB in funzione della densità superficiale  $\text{VO}_x$  per sistemi  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ (simboli pieni) e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ (simboli vuoti)

I materiali supportati su  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  hanno attività più alta rispetto a sistemi  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  fino ad un contenuto di  $\text{V}_2\text{O}_5$  del 3%, mentre mostrano un comportamento simile, a valore di vanadio maggiore, malgrado la più alta area superficiale di  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  (ed una densità teorica più bassa di  $\text{VO}_x$ ).

Facendo il confronto tra i due sistemi notiamo che per tutti i catalizzatori si ha la formazione di DCMA ma, mentre con il sistema  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  con l'aumentare della conversione di DCB si ha una diminuzione considerevole della formazione di DCMA, nel sistema  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  la diminuzione è meno accentuata (Figura 8.8).

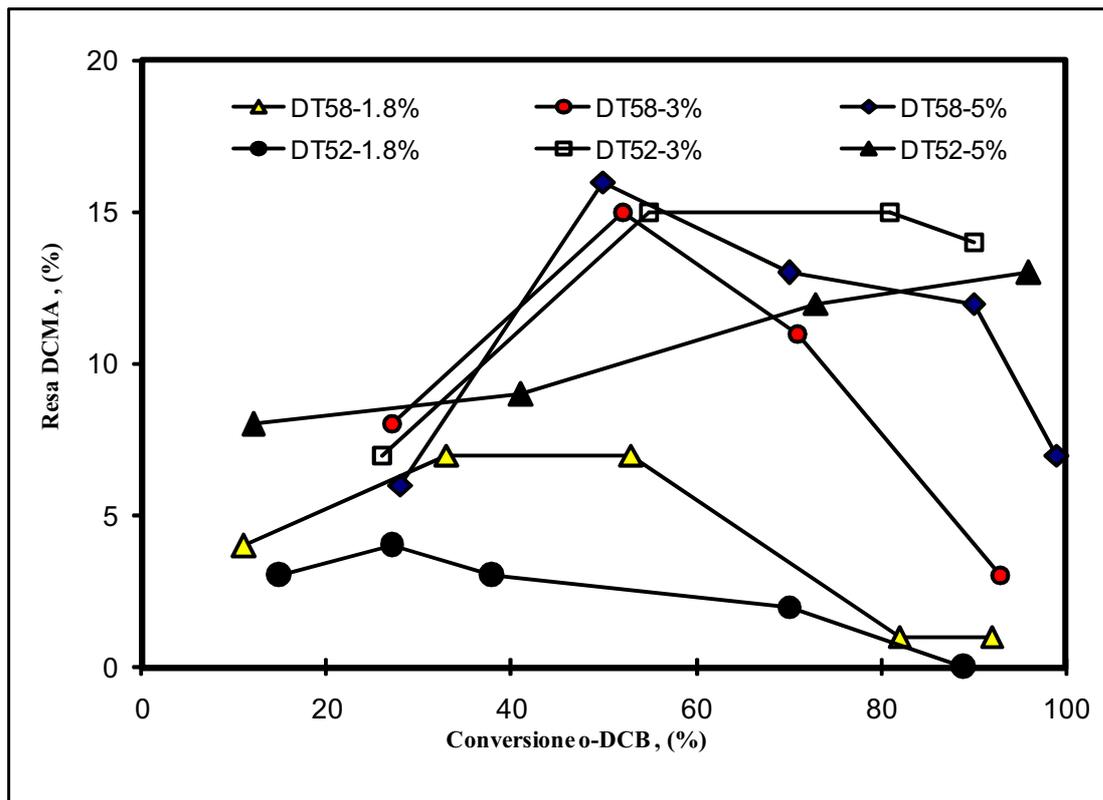


Figura 8.8 Resa in DCMA in funzione della conversione dell' o-DCB per il sistema  $WO_3/TiO_2$  e per quello  $TiO_2/WO_3/SiO_2$  a contenuti diversi di  $V_2O_5$

## 8.4. CARATTERIZZAZIONE

### 8.4.1. Analisi spettroscopica RAMAN

In figura 8.9 e 8.10 sono confrontati gli spettri RAMAN dei campioni  $TiO_2/WO_3/SiO_2$  e  $WO_3/TiO_2$  a diverso contenuto di vanadio.

Su tutte le polveri, la banda di assorbimento del  $TiO_2$  anatase  $632, 514, 390, cm^{-1}$  sono chiaramente visibili. Inoltre, per entrambi i materiali puri sono stati rilevati due picchi di debole intensità a  $970$  and  $794 cm^{-1}$ ; il primo è associato allo stretching  $W=O$  delle specie wolfraniliche; mentre il secondo è relativo allo stretching  $W=O$  per strutture simili a  $WO_3$  o loro idrati, come  $WO_3 \cdot xH_2O$ . L'introduzione del vanadio provoca l'incremento dell'intensità di questi deboli picchi, che sono lievemente spostati verso frequenze maggiori (rispettivamente  $980 cm^{-1}$  and  $800 cm^{-1}$ ). Queste frequenze RAMAN sono entrambe associate allo stretching del legame  $W=O$  and  $V=O$  di specie monomeriche wolfraniliche e vanadiliche, che sono sovrapposte.

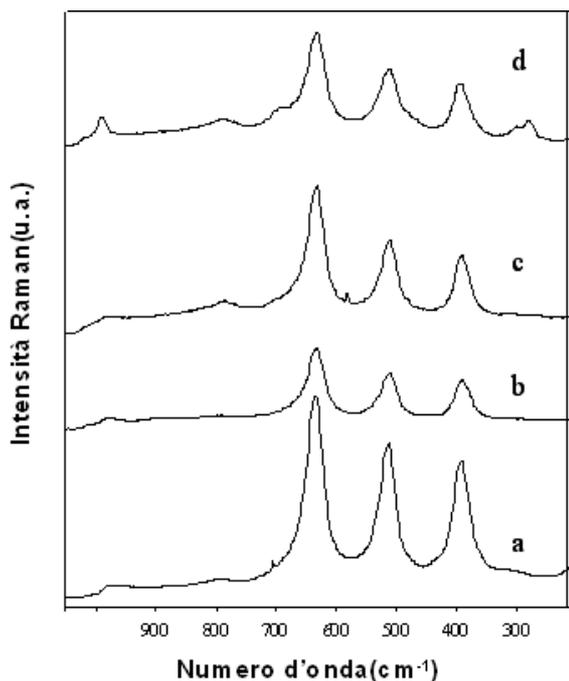


Figura 8.9 – Spettri Raman del sistema  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  con diverso contenuto di vanadio. (a)  $\text{V}_2\text{O}_5=0\%$  (b)  $\text{V}_2\text{O}_5=1.8\%$ , (c)  $\text{V}_2\text{O}_5=3\%$ , (d)  $\text{V}_2\text{O}_5=5\%$ .

Due nuove bande Raman, a 993 and 694  $\text{cm}^{-1}$ , attribuibili a  $\text{V}_2\text{O}_5$  monocristallino o amorfo compaiono in sistemi ad alto contenuto di vanadio. Con catalizzatori contenenti  $\text{SiO}_2$  queste bande sono più pronunciate cioè indicativo di un forte effetto della presenza di  $\text{SiO}_2$  nella distribuzione del vanadio.

In questi catalizzatori non è stata osservata nessuna banda attribuibibile alla specie vanadato su  $\text{SiO}_2$  e nessuna banda di assorbimento nella posizione caratteristica della fase  $\text{TiO}_2$  rutilo.

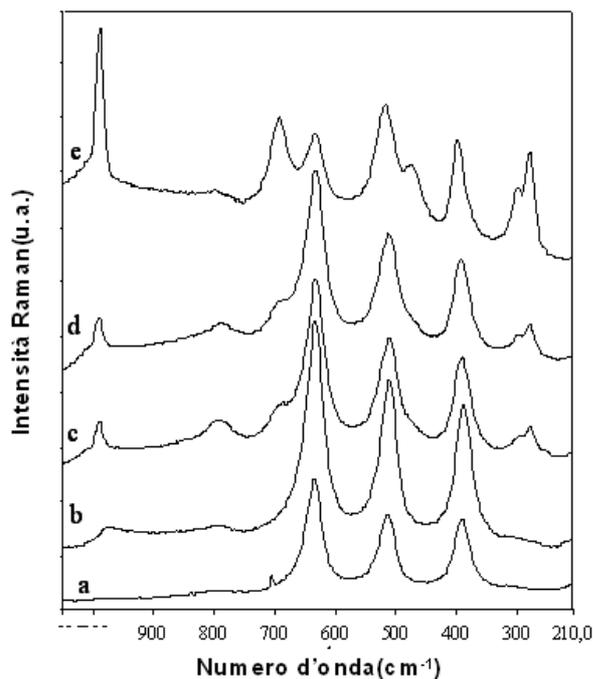


Figura 8.10 – Spettri Raman del sistema  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  con diverso contenuto di vanadio. (a)  $\text{V}_2\text{O}_5=0\%$  (b)  $\text{V}_2\text{O}_5=1.8\%$ , (c)  $\text{V}_2\text{O}_5=3\%$ , (d)  $\text{V}_2\text{O}_5=5\%$ , (e) segregation of  $\text{V}_2\text{O}_5$  in  $\text{V}_2\text{O}_5=5\%$ .

L'analisi Raman inoltre fornisce ulteriori informazioni riguardo alla superficie dei catalizzatori; infatti, sistemi con basso contenuto di vanadio (1.8% of  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) sembrano essere omogenei e le specie di vanadio risultano molto disperse sulla superficie del supporto.

Al contrario, aumentando il contenuto di vanadio notiamo un cambiamento nella distribuzione delle specie. In effetti, i materiali contenenti  $\text{SiO}_2$  rivelano la presenza di micro aree contenenti  $\text{V}_2\text{O}_5$  bulk, come mostrato in Figura 8.10. Questa distribuzione irregolare di vanadio è associata alla presenza di silice ed era assente nello spettro del sistema  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ .

#### 8.4.2. Analisi $\text{H}_2$ -TPR

L'analisi TPR è stata effettuata per determinare l'effetto del  $\text{SiO}_2$  e del diverso contenuto di vanadio presente nei due sistemi esaminati.

Il profili TPR dei catalizzatori basati su  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  con diverse quantità di  $\text{V}_2\text{O}_5$  sono mostrati nelle Figure 8.11 e 8.12.

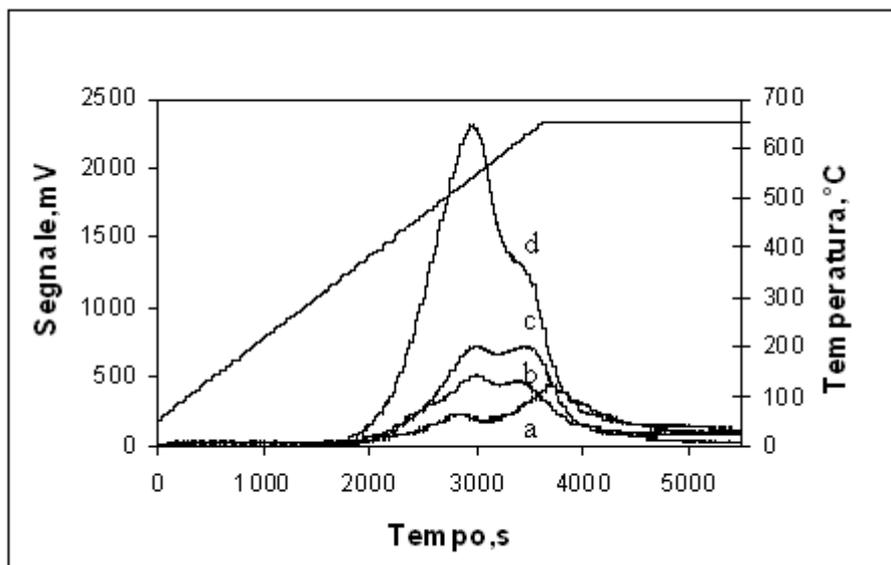


Figura 8.11 Analisi TPR- $\text{H}_2$  del campione  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  con diverse quantità di  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

(a)  $\text{V}_2\text{O}_5= 0\%$  (b)  $\text{V}_2\text{O}_5=1.8\%$ , (c)  $\text{V}_2\text{O}_5= 3\%$ , (d)  $\text{V}_2\text{O}_5= 5\%$

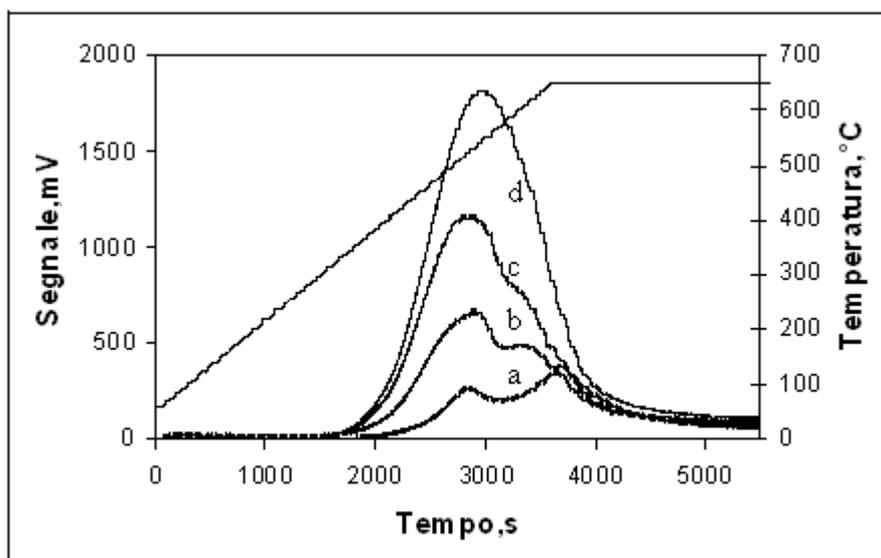


Figura 8.12 Analisi TPR- $\text{H}_2$  del campione  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  con diverse quantità di

$\text{V}_2\text{O}_5$ . (a)  $\text{V}_2\text{O}_5= 0\%$  (b)  $\text{V}_2\text{O}_5=1.8\%$ , (c)  $\text{V}_2\text{O}_5= 3\%$ , (d)  $\text{V}_2\text{O}_5= 5\%$

Tutti i campioni mostrano la presenza di picchi allargati a causa di siti eterogenei e del differente grado di agglomerazione delle specie di vanadio, malgrado il contenuto di vanadio sui catalizzatori supportati sia più basso dei valori teorici dello strato monolayer. In tutti i casi sono presenti due picchi con un massimo a  $520\text{-}545^\circ\text{C}$  ed a circa  $620^\circ\text{C}$  rispettivamente. Il picco ad alta temperatura viene

## Capitolo 8. Catalizzatori a base di $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ .

attribuito a vanadio polimerico o cristallino, mentre il picco a bassa temperatura può essere assegnato alla riduzione del vanadio altamente disperso e legato fortemente con il supporto. Tutti i campioni mostrano la presenza di un terzo picco di riduzione di minore intensità a più alta temperatura, dovuto probabilmente alla riduzione di  $\text{WO}_3$  presente in entrambi i catalizzatori.

Ad un basso contenuto di vanadio (fino al 3%p/p), i campioni contenenti  $\text{SiO}_2$  mostrano una minore percentuale di area relativa al secondo picco del vanadio ed un'alta percentuale di area del primo picco del vanadio rispetto al sistema  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ . Incrementando il contenuto di vanadio fino al 5% in peso, si nota un aumento del picco attribuibile al vanadio cristallino più accentuato nel caso dei catalizzatori con silice rispetto a quelli senza.

La temperatura di inizio riduzione per entrambe i supporti in funzione della densità teorica di  $\text{VO}_x$  è riportata in Figura 8.13.

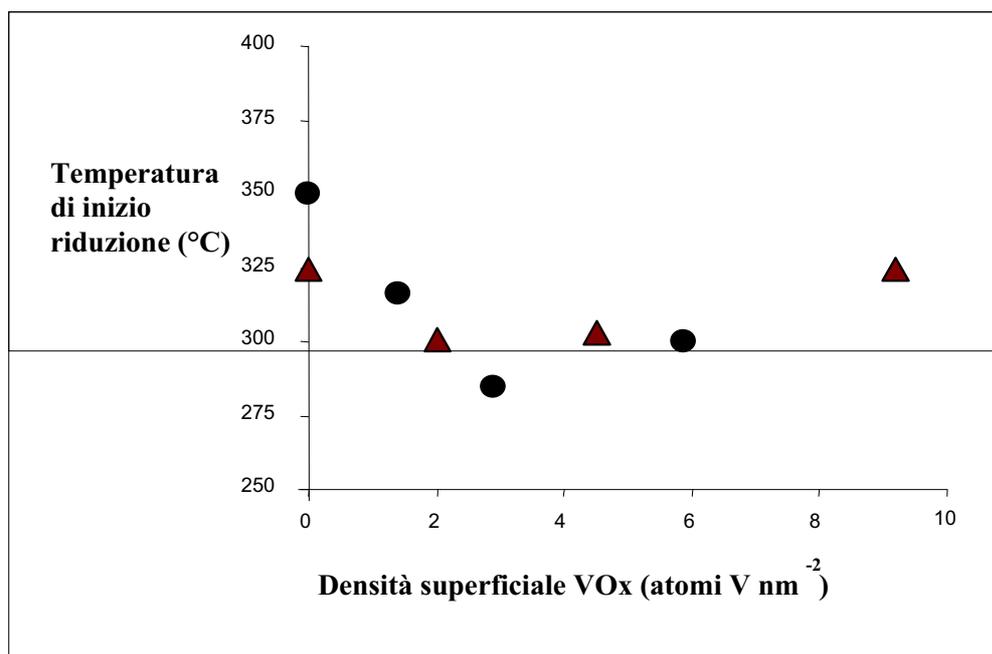


Figura 8.13 Temperatura di inizio riduzione per sistemi  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  (●) e 80% (▲) e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$

Si nota che una larga banda dovuta al consumo di  $\text{H}_2$  inizia a 325°C (per il campione  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ ) e 350°C (per il campione  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ ). L'introduzione del vanadio causa uno spostamento di inizio riduzione a più basse temperature

per entrambi i sistemi, mentre un supplementare incremento di  $\text{V}_2\text{O}_5$  accresce il comportamento riduttivo per il sistema  $3\text{-TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  ma non per quello  $3\text{-TiO}_2/\text{WO}_3$ .

La riduzione di campioni contenenti il 5% in peso di  $\text{V}_2\text{O}_5$  (catalizzatori  $5\text{-TiO}_2/\text{WO}_3$  e  $5\text{-TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ ) inizia a temperatura superiore rispetto ai catalizzatori con minore contenuto di vanadio.

### 8.4.3 Analisi XRD

Nelle polveri di supporto tal quale, l'unica fase cristallografica identificata dalla diffrazione ai raggi  $\text{X}$  è la fase di titanio anatase. Malgrado la presenza di quantità elevate di  $\text{WO}_3$  e di  $\text{SiO}_2$  nei sistemi, nessun riflesso dovuto a queste due fasi cristalline viene rilevata, suggerendo una buona dispersione sulla superficie delle particelle di titanio.

L'analisi XRD indica che tutti i campioni fino al 3% in peso di  $\text{V}_2\text{O}_5$  sono monofasici e che anche in questo caso soltanto la forma di anatase di  $\text{TiO}_2$  è rilevata mentre i diffrattogrammi dei campioni ad un alto contenuto di vanadio mostrano la presenza della fase cristallografica  $\text{WO}_3$ .

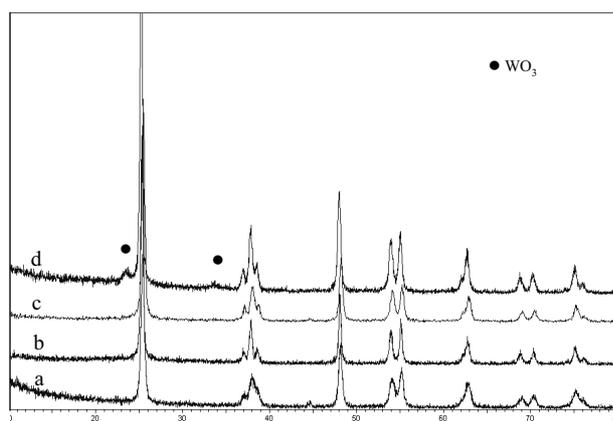


Figura 8.14- Analisi XRD per i catalizzatori supportati su  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  a diverso contenuto di vanadio.

(a)  $\text{V}_2\text{O}_5=0\%$  (b)  $\text{V}_2\text{O}_5=1.8\%$ , (c)  $\text{V}_2\text{O}_5=3\%$ , (d)  $\text{V}_2\text{O}_5=5\%$

Comunque le dimensioni dei cristalliti della fase anatase sono più grandi per i campioni a base TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> rispetto ai materiali corrispondenti a base di TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> e si notano differenze più significative.

## **8.5. CONCLUSIONI**

In questa parte del lavoro è stato studiato l'effetto della silice sulle proprietà chimico fisico e sull'attività catalitica dei catalizzatori TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>. Questo studio ha evidenziato che il vanadio supportato su materiali a base TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> o a base di TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> è attivo per la decomposizione dei composti organici clorurati.

La silice si è dimostrata essere un additivo inerte nei confronti della fase attiva, ma che si coordina direttamente con il supporto [3]. I catalizzatori studiati hanno dimostrato che l'interazione tra la silice ed il titanio è importante per le proprietà strutturali del supporto. In effetti, la silice forma una fase amorfa altamente dispersa su TiO<sub>2</sub>, che ritarda fortemente la degradazione strutturale, stabilizzando l'area superficiale e ritardando il collasso dell'area superficiale, significativo ad alto contenuto di vanadio. La composizione del supporto influenza la dispersione delle specie di vanadio e di conseguenza le proprietà catalitiche. Nonostante la bassa abilità della silice a disperdere gli ossidi metallici, la grande stabilità che conferisce ai catalizzatori, preserva l'area superficiale e promuove la dispersione della fase attiva, portando ad un catalizzatore migliore.

I dati di caratterizzazione, uniti ai risultati catalitici, ci forniscono un'ulteriore aiuto alla comprensione dei catalizzatori studiati. Ad esempio, la struttura delle specie di vanadio superficiali presenti sui catalizzatori ternari TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e modificati con SiO<sub>2</sub> sono stati studiati mediante la spettroscopia Raman. Specie monomeriche di vanadio sono state osservate su entrambi i sistemi a basso contenuto di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ma, incrementando la quantità di vanadio, il tipo di specie superficiali cambiano in funzione del diverso supporto. Infatti, malgrado la quantità di vanadio sia inferiore a quella teorica del monolayer, i catalizzatori contenenti silice evidenziano la presenza di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristallino a più basso contenuto di vanadio rispetto a materiali supportati su TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>.

È noto che la silice mostri una bassa abilità nel disperdere il vanadio [4], e di conseguenza, porti alla formazione di  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristallino anche a basso contenuto di questo elemento. In accordo con i nostri risultati, l'aggiunta di piccole quantità di silice al sistema  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  stabilizza il materiale ritardando il collasso dell'area superficiale ma la presenza di questo ossido, caratterizzato dalla capacità di formare legami deboli con i metalli di transizione, causa la formazione di aggregati di  $\text{V}_2\text{O}_5$  a densità superficiale di  $\text{VO}_x$  più bassa rispetto al sistema di riferimento. Tuttavia, possiamo ipotizzare che, nel caso dell'impregnazione, il vanadio tenda preferenzialmente a coprire il titanio esposto, prima di depositarsi sulla silice, dove l'interazione è debole. In queste condizioni, i materiali contenenti silice stabilizzati strutturalmente e ad alta area superficiale conservano l'esposizione di titanio, favorendo la formazione di alte quantità di vanadio disperso. Ad elevati contenuti di vanadio, quando i siti di anatase risultano ricoperti da  $\text{V}_2\text{O}_5$ , il vanadio comincia a depositarsi sull' $\text{SiO}_2$  portando ad una perdita del vantaggio di avere la silice in questi sistemi.

Una tecnica complementare alla spettroscopia Raman, che misura la variazione della dispersione del vanadio sui supporti è l'analisi TPR. I risultati ottenuti mostrano che le proprietà redox dei materiali preparati sono dipendenti dalla quantità di vanadio e suggeriscono che la riduzione sia influenzata dalla composizione del supporto. Infatti, la maggior riducibilità e l'elevata presenza di specie altamente disperse sul campione 3- $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ , che mostra anche maggiore attività catalitica, sembrerebbero indicare che le specie di vanadio fortemente disperse sul supporto siano necessarie per eseguire la degradazione di composti organici clorurati.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] L.Lieti, I. Nova, L. Dall'Acqua, E. Giamello, P. Forzati, Appl. Catal. 35 (2001) 31-42.
- [2] G. Madia, M. Elsener, M. Koebel, F. Raimondi, A. Wokaun, Appl. Catal. B 39 (2002) 181-190.
- [3] I.E. Wachs, B.M. Weckhuysen, Appl. Catal. A 157 (1997) 67-90.
- [4] B.E. Hendy, A. Baiker, M. Schraml-Marth, A. Wokaun, J. Catal. 133 (1992) 1-20.

## **9. CATALIZZATORI SUPPORTATI SU TiO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

### **9.1. INTRODUZIONE**

L'ossido di lantanio viene generalmente usato per le sue proprietà di stabilizzazione, infatti inibisce il sintering di supporti ad alta area superficiale [1,2]. Questo ossido viene particolarmente usato quando le reazioni vengono condotte in atmosfera contenente vapore [3]. Gli ossidi misti di titanio e lantanio vengono usati in varie reazioni, come l'ossidazione del clorodifluorometano [4], e l'accoppiamento ossidativo del metano: in questa reazione il titanato di lantanio attiva il metano in maniera molto più selettiva dei due ossidi separati [5-6].

Sulla base di questi dati abbiamo studiato l'effetto dell'aggiunto di lantanio al titanio usato come supporto del vanadio nella reazione di ossidazione totale del clorobenzene. In particolare è stato utilizzato in La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> con rapporto ponderale 10/90 (polvere commerciale Millennium DT57).

I catalizzatori a diverso contenuto di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sono stati preparati secondo la procedura descritta nel capitolo 6 e successivamente trattati termicamente utilizzando differenti temperature di calcinazione, per studiarne le proprietà chimico-fisiche.

Tutti i sistemi catalitici preparati sono stati caratterizzati secondo diverse tecniche: misure di area superficiale mediante il metodo B.E.T., analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD), analisi spettroscopica IR in trasformata di Fourier (FT-IR), analisi di riduzione in programmata di temperatura (H<sub>2</sub>-TPR) e desorbimento in programmata di temperatura con ammoniaca (NH<sub>3</sub>-TPD). In questo modo è stato possibile indagare sulle differenti proprietà chimico-fisiche mostrate dai campioni stessi; come vedremo, queste proprietà variano al variare del contenuto di vanadio e della temperatura di calcinazione.

Nella tabella 9.1. sono elencati i catalizzatori preparati e le loro principali caratteristiche.

Tabella 9.1. Caratteristiche dei catalizzatori analizzati

Catalizzatore	Contenuto di $V_2O_5$ [%] <sup>(1)</sup>	Temperatura di calcinazione [°C]	Area Superficiale [m <sup>2</sup> /g]
La/Ti (580)	0	580	88
La/Ti (620)		620	80
La/Ti (660)		660	70
La/Ti (700)		700	60
1.8V-La/Ti (580)	1.8	580	80
1.8V-La/Ti (620)		620	79
1.8V-La/Ti (660)		660	62
1.8V-La/Ti (700)		700	60
3V-La/Ti (580)	3	580	75
3V-La/Ti (620)		620	61
3V-La/Ti (660)		660	47
3V-La/Ti (700)		700	35
5V-La/Ti (580)	5	580	66
5V-La/Ti (620)		620	47
5V-La/Ti (660)		660	37
5V-La/Ti (700)		700	32
7V-La/Ti (580)	7	580	54
7V-La/Ti (620)		620	35
7V-La/Ti (660)		660	28
7V-La/Ti (700)		700	24

1)La percentuale di vanadio è calcolata su 100 g di polvere cat.

I catalizzatori sono stati sottoposti a trattamento termico in muffola alle diverse temperature di calcinazione.

I campioni calcinati alla temperatura di 580° C sono stati utilizzati per i test catalitici, mentre gli altri materiali sono stati caratterizzati per meglio comprendere l'effetto del lantanio sulla struttura del catalizzatore. Le polveri utilizzate per i test catalitici di ossidazione totale del clorobenzene, realizzata

nell'impianto in continuo presente nel dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Catania, sono state pellettizzate con granulometria 400-177  $\mu m$  ( 40-80 mesh ).

## 9.2. PROVE CATALITICHE

La descrizione dell'impianto e la procedura per condurre le prove catalitiche sono già state illustrate nel capitolo 6.

In figura 9.1. sono rappresentati gli andamenti della conversione percentuale di clorobenzene per tutti i campioni testati al variare della temperatura di reazione. Riportiamo anche, come termine di confronto, le conversioni dei sistemi catalitici classici per il DeNOx, a base di  $WO_3/TiO_2$  impregnati con una quantità di vanadio pari a 1.8 %.

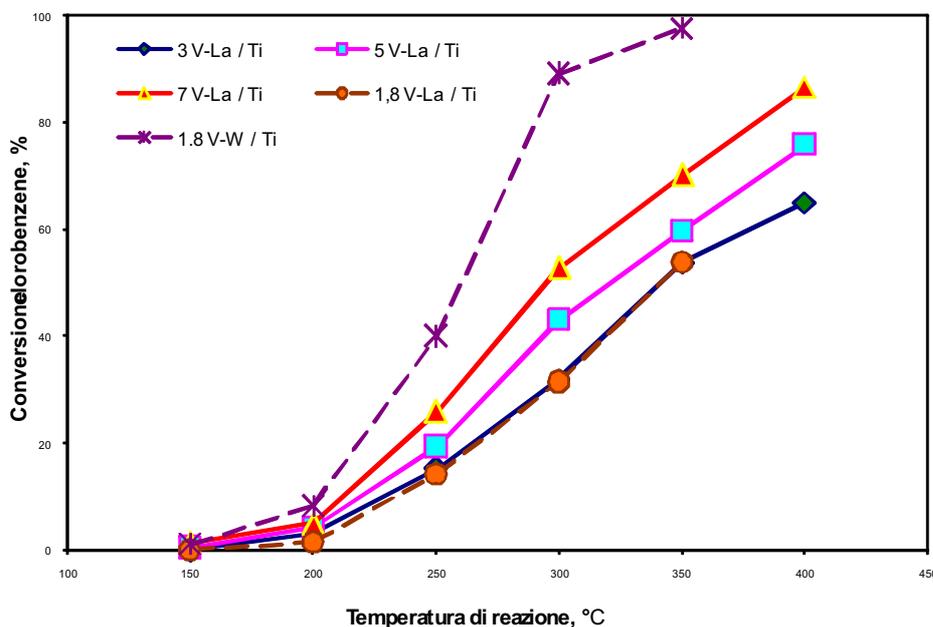


Figura. 9.1. Effetto del contenuto di vanadio sulla reattività del sistema La/Ti.

Osservando il grafico, si può notare che la conversione del clorobenzene, per i campioni contenenti lantanio, mostra un significativo incremento all'aumentare del contenuto di vanadio però rimane inferiore alla reattività del sistema 1,8  $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ .

L'analisi gascromatografica ci ha permesso di quantificare ed identificare i prodotti che si formano nel corso della reazione.

La reazione di ossidazione procede principalmente in maniera non selettiva, poiché gli unici prodotti ottenuti sono CO e  $CO_2$ .

Nelle figure 9.2. e 9.3. sono riportati i grafici di selettività nei prodotti di ossidazione totale CO e  $CO_2$ , in funzione della temperatura di reazione.

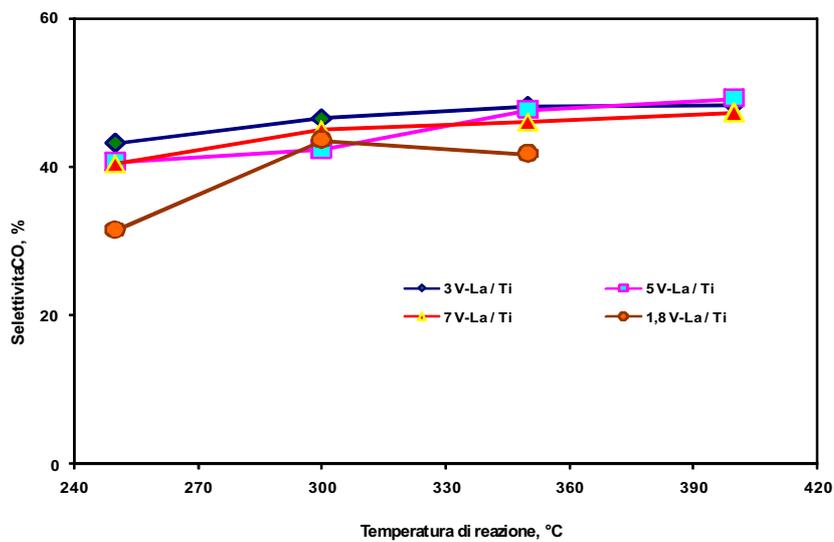


Figura. 9.2. Selettività in CO misurata in funzione della temperatura di reazione per il sistema  $La_2O_3/TiO_2$  al variare del contenuto di  $V_2O_5$ .

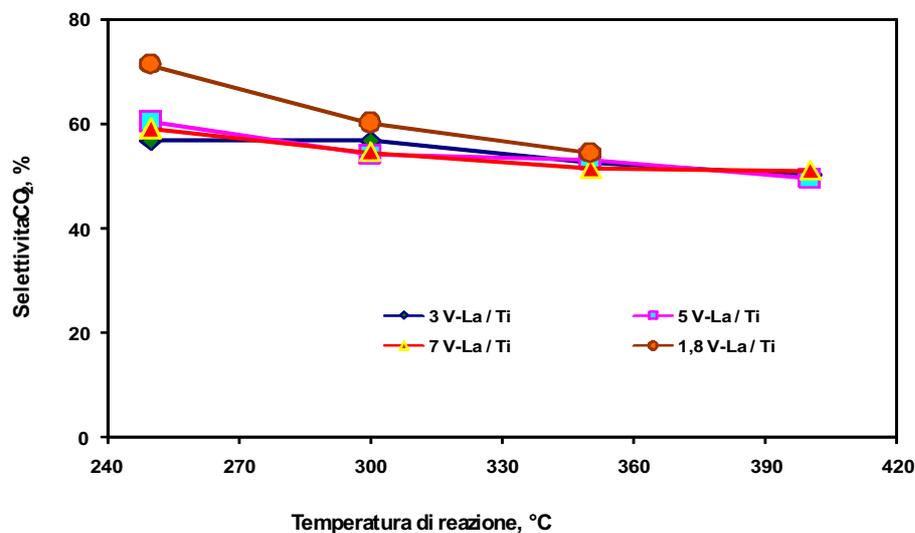


Figura. 9.3. Selettività in  $CO_2$  misurata in funzione della temperatura di reazione per il sistema  $La_2O_3/TiO_2$  al variare del contenuto di  $V_2O_5$ .

I campioni a base di lantanio mostrano valori di selettività in CO e  $CO_2$  simili tra loro. Inoltre a bassa percentuale di vanadio (1.8 e 3%) si evidenzia anche la formazione di tracce di composti policlorurati.

E' possibile confrontare anche i valori di selettività in CO e  $CO_2$  del sistema catalitico a base di lantanio contenente 1.8% di vanadio, con quelli contenenti altri additivi quali il tungsteno.

Nelle figure 9.4. e 9.5. riportiamo la selettività in funzione della temperatura per la reazione di ossidazione del clorobenzene.

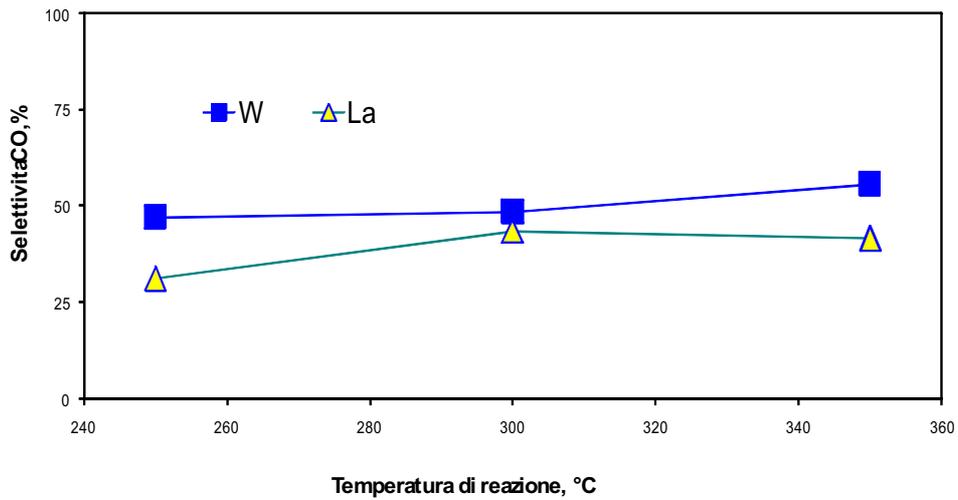


Figura. 9.4. Selettività in CO per la reazione di ossidazione del clorobenzene, nel caso di campioni contenenti diversi additivi.

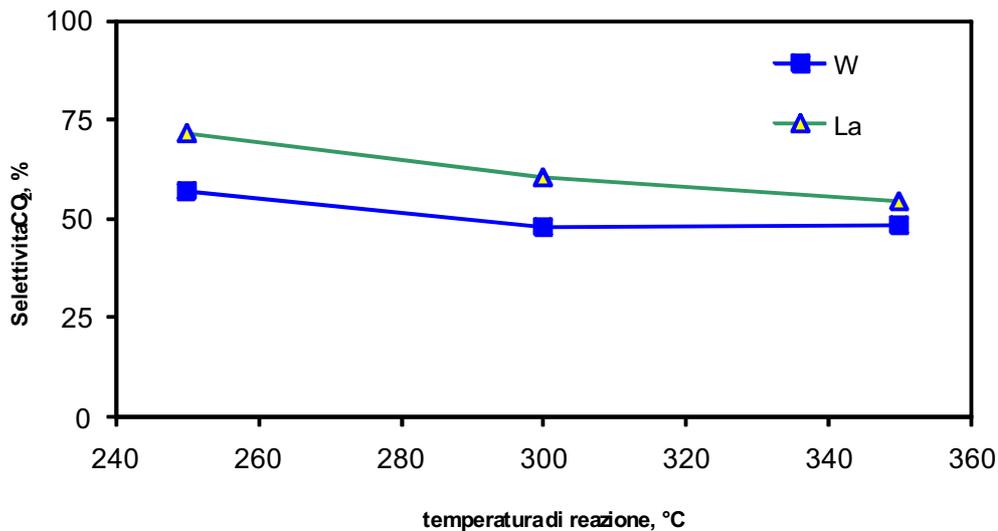


Figura. 9.5. Selettività in CO<sub>2</sub> per la reazione di ossidazione del clorobenzene, nel caso di campioni contenenti diversi additivi

Osservando entrambe le figure, si nota che il sistema a base di tungsteno mostra i valori più alti di selettività in CO, mentre il sistema a base di lantanio ha una selettività maggiore in CO<sub>2</sub>. Al diminuire di questa grandezza, la selettività in CO<sub>2</sub> maggiore spetta al sistema  $La_2O_3/TiO_2$ . Per questo campione si osserva anche la formazione di piccole quantità di sostanze policlorurate.

La capacità del campione contenente lantanio di favorire l'ossidazione totale della molecola aromatica e clorurata ci ha suggerito di variare la quantità di fase attiva,  $V_2O_5$ .

Si è osservato, pertanto, che aumentando il contenuto di vanadio, l'attività del campione a base di lantanio (fig. 9.1.) migliora sensibilmente, favorendo la formazione di CO e  $CO_2$  (fig. 9.2. e 9.3.).

### 9.3. CARATTERIZZAZIONE

Al fine di valutare l'effetto dell'aggiunta di lantanio con catalizzatori a diverse quantità di vanadio sulla struttura e sulla reattività dei catalizzatori, è stato effettuato un confronto tra catalizzatori con e senza lantanio, calcinati a diverse temperature. Le tecniche di caratterizzazione utilizzate sono quelle descritte nel capitolo 6.

#### 9.3.1 Misure di Area Superficiale (metodo B.E.T.)

Le aree superficiali dei campioni testati, sono state misurate mediante il metodo B.E.T. Nella figura 9.6. riportiamo i valori di area superficiale misurati in funzione sia del contenuto di  $V_2O_5$  sia della temperatura di calcinazione.

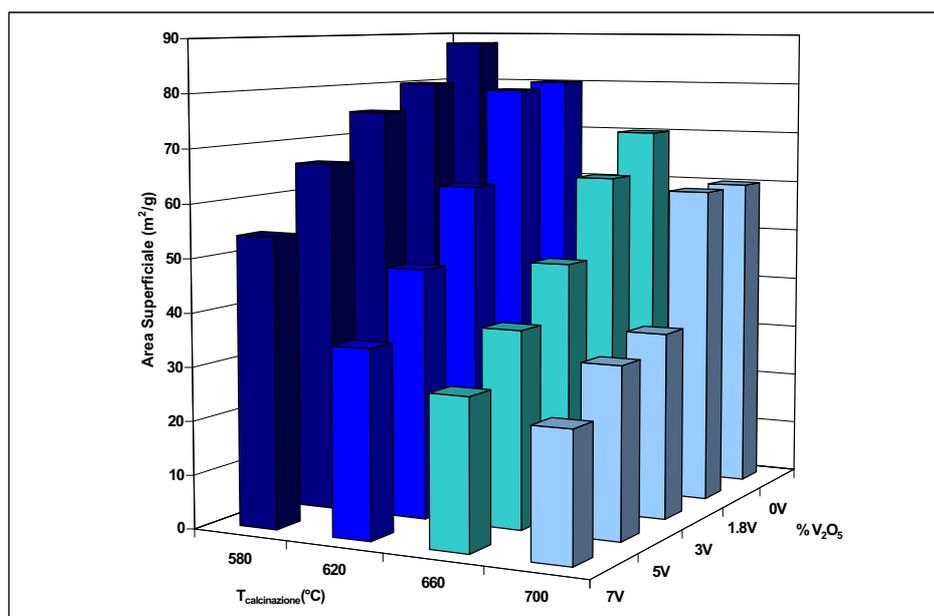


Figura.9.6. Effetto della temperatura di calcinazione e del contenuto di  $V_2O_5$  sull'area superficiale.

Dai risultati riportati si nota che l'area superficiale diminuisce all'aumentare sia della temperatura di calcinazione sia del contenuto di vanadio. In particolare però, si può osservare che questa diminuzione è piuttosto contenuta, soprattutto per i campioni impregnati con piccole quantità di  $V_2O_5$ .

Il confronto di questi dati con quelli ottenuti per il sistema  $WO_3/TiO_2$  a diverso contenuto di vanadio e calcinato a  $580^\circ C$ , mostra una maggior stabilità dei materiali contenenti lantanio al fenomeno della sinterizzazione. Infatti, come si osserva nella figura 9.7., i valori di area superficiale dei campioni a base di lantanio sono, a parità di temperatura di calcinazione ( $580^\circ C$ ), sempre maggiori di quelli contenenti tungsteno indipendentemente dal contenuto di vanadio e in particolare, per alti contenuti di fase attiva subiscono una diminuzione meno drastica di area superficiale.

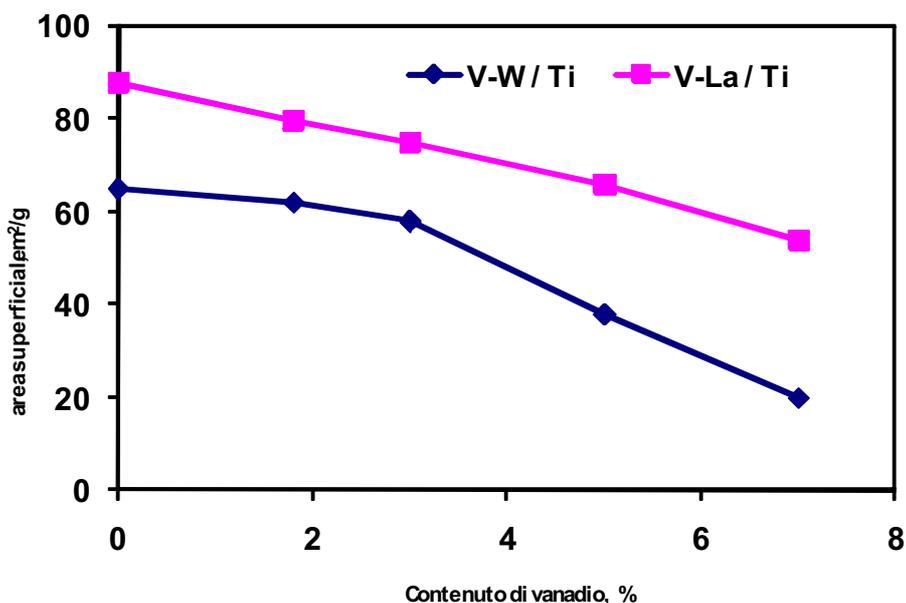


Figura. 9.7. Area superficiale in funzione del contenuto di  $V_2O_5$  per ossidi misti contenuti  $WO_3$  (V-W/Ti) o  $La_2O_3$  (V-La/Ti), calcinati a  $580^\circ C$ .

Questo comportamento è confermato confrontando le aree superficiali dei sistemi  $La_2O_3/TiO_2$ ,  $WO_3/TiO_2$  e  $WO_3/TiO_2/SiO_2$ , drogati con vanadio 1.8% e calcinati a temperature maggiori di  $580^\circ C$ , per simularne l'invecchiamento (Fig. 9.7a.).

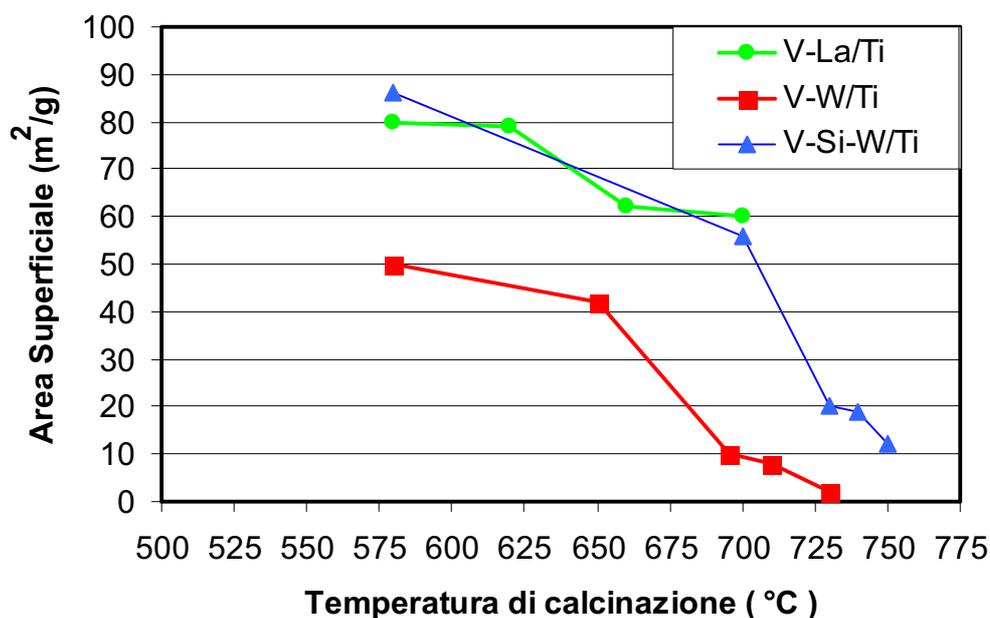


Figura. 9.7a. Area superficiale in funzione della temperatura di calcinazione per ossidi misti contenuti  $WO_3$  (V-W/Ti),  $La_2O_3$  (V-La/Ti) e  $SiO_2$ (V-Si-W/Ti), a basso contenuto di vanadio (1.8%).

Come già evidenziato in studi precedenti, la stabilizzazione dell'area superficiale risulta di particolare importanza per evitare la disattivazione dei catalizzatori utilizzati a livello industriale. L'aggiunta di lantanio, quindi, stabilizza il sistema catalitico, mantenendo elevato il valore di area superficiale anche dopo trattamenti termici ad alta temperatura.

All'aumentare del contenuto di  $V_2O_5$ , la diminuzione dell'area superficiale in funzione della temperatura di calcinazione è più significativa, rimanendo comunque molto inferiore a quella osservata con sistemi senza lantanio. L'effetto destabilizzante di alti contenuti di vanadio sull'area superficiale e quindi sulla struttura dell'ossido di titanio, influenza di conseguenza la reattività del catalizzatore. Infatti, osservando l'andamento delle conversioni di clorobenzene in funzione della temperatura di reazione, si nota che, a parità di temperatura del reattore, la conversione aumenta sensibilmente all'aumentare del contenuto di  $V_2O_5$  (campioni al 5 e 7%) ma corrispondentemente l'area superficiale diminuisce.

Quindi possiamo concludere dicendo che l'effetto del contenuto di vanadio sull'attività catalitica dei campioni è in qualche modo mascherato dalla diminuzione dell'area superficiale. Si potrebbe infatti provare a lavorare a temperature di calcinazione ancora più basse (sotto i  $580^\circ C$ ), per cercare di mantenere valori di area superficiale più alti.

### 9.3.2. Analisi diffrattometrica ai raggi X

Su tutti i campioni sono state effettuate analisi diffrattometriche a raggi X, realizzate con il metodo delle polveri utilizzando un diffrattometro Philips. Abbiamo così ottenuto i diffrattogrammi relativi ai campioni a base di lantanio a diverso contenuto di  $V_2O_5$  e calcinati a diverse temperature. In ordinata abbiamo l'intensità del segnale in unità arbitraria, in ascissa invece, espresso in  $^\circ 2\theta$ , il doppio dell'angolo con cui il rivelatore ruota intorno al campione.

In figura 9.8. sono riportati gli spettri XRD di campioni a base di  $La_2O_3/TiO_2$  impregnati con diverso contenuto di vanadio e calcinati ad una temperatura di  $580^\circ C$ .

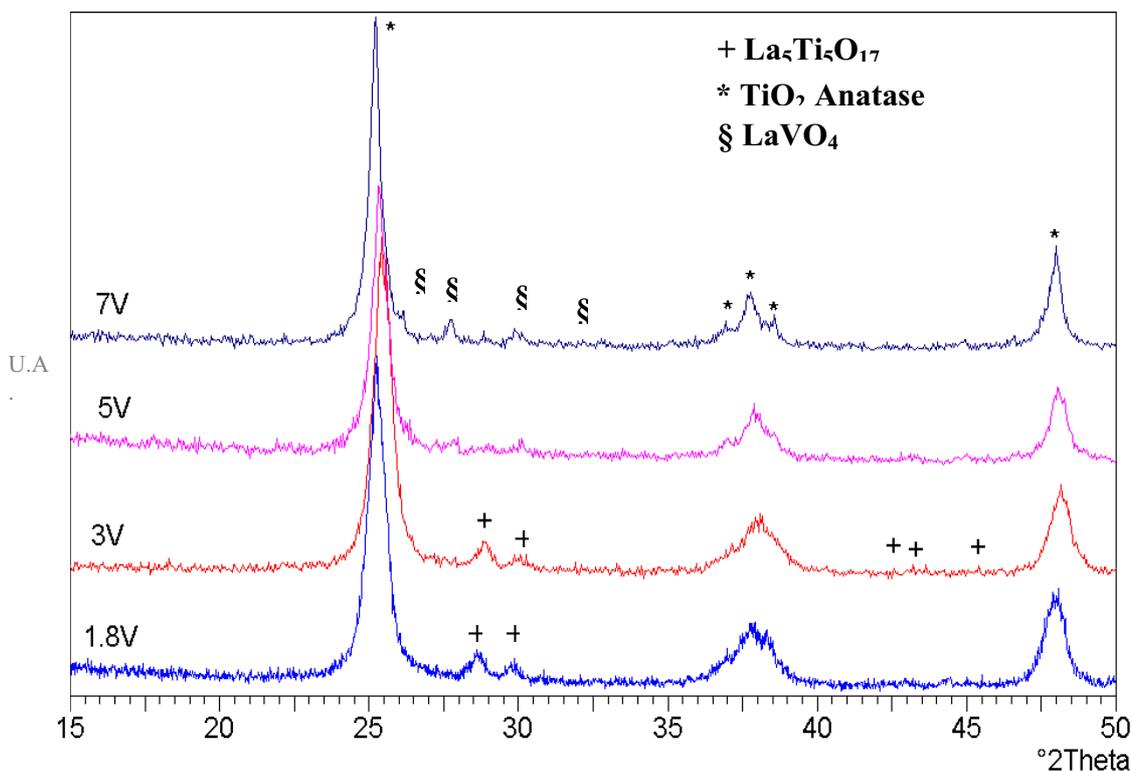


Figura. 9.8. Spettri XRD dei campioni a base di  $La_2O_3/TiO_2$  impregnati con un diverso contenuto di vanadio e calcinati a  $580^\circ C$ .

Dall'analisi di questi dati si può concludere che:

per tutti i campioni analizzati la fase predominante è la forma anatase del TiO<sub>2</sub>;  
i campioni contenenti una bassa quantità di vanadio mostrano la presenza dei riflessi caratteristici di una fase mista di ossido di lantanio e titanio, in particolare attribuibili alla fase La<sub>5</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> (PDF 48-0480);  
aumentando la percentuale di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, si osserva la comparsa di riflessi attribuibili alla formazione di un composto tra vanadio e lantanio identificato come metavanadato di lantanio (LaVO<sub>4</sub>, PDF 22-0379).

Per studiare in modo più approfondito gli effetti del vanadio e del lantanio sulle proprietà strutturali dei catalizzatori, abbiamo effettuato le stesse analisi su campioni "invecchiati", trattati cioè a temperature di calcinazione maggiori.

Le figure 9.9., 9.10. e 9.11. mostrano gli spettri XRD dei campioni a base di La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> impregnati con un diverso contenuto di vanadio e calcinati a differenti temperature (rispettivamente 620° C, 660°C e 700°C).

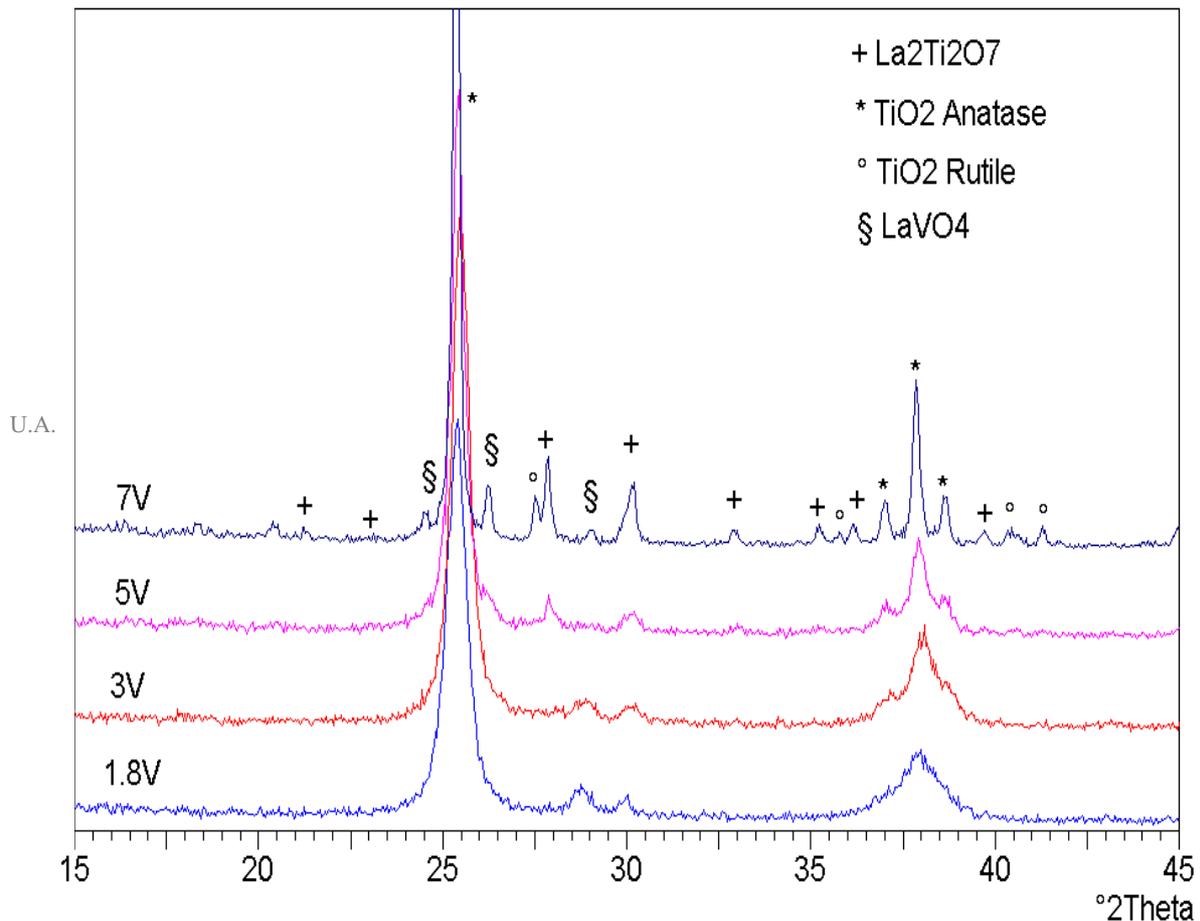


Figura 9.9. Spettri XRD dei campioni a base di  $La_2O_3/TiO_2$  impregnati con un diverso contenuto di vanadio e calcinati a  $620^\circ C$ .

Anche in questo caso si può osservare che:

la fase predominante è  $TiO_2$  in forma anatase anche per i campioni trattati alla più alta temperatura;

la presenza di riflessi attribuibili al composto  $La_5Ti_5O_{17}$  è evidente nei campioni a più basso contenuto di vanadio (1.8 e 3%), mentre questi riflessi non sono presenti nei campioni a maggior tenore di vanadio e nel campione senza vanadio. Infatti, solo dopo l'introduzione di  $V_2O_5$  nel catalizzatore appaiono i riflessi attribuibili alla formazione del composto;

all'aumentare del contenuto di vanadio, osserviamo la formazione di due nuove fasi: il metavanadato di lantanio ( $LaVO_4$ ) e il  $TiO_2$  in forma rutilo. In particolare, la fase  $TiO_2$  rutilo si evidenzia nei campioni al 7% di vanadio trattato a temperature di calcinazione superiori a  $620^\circ C$ . Stranamente, questa fase si presenta in maniera particolarmente evidente nei campioni calcinati a  $660^\circ C$ ,

anche nel caso di minor contenuto di vanadio. Questo fenomeno è probabilmente da imputare alla doppia calcinazione subita dal campione in questione (prima a  $580^\circ C$  per 6 ore e successivamente  $660^\circ C$  per 6 ore) che ne ha accelerato l'invecchiamento a questa temperatura.

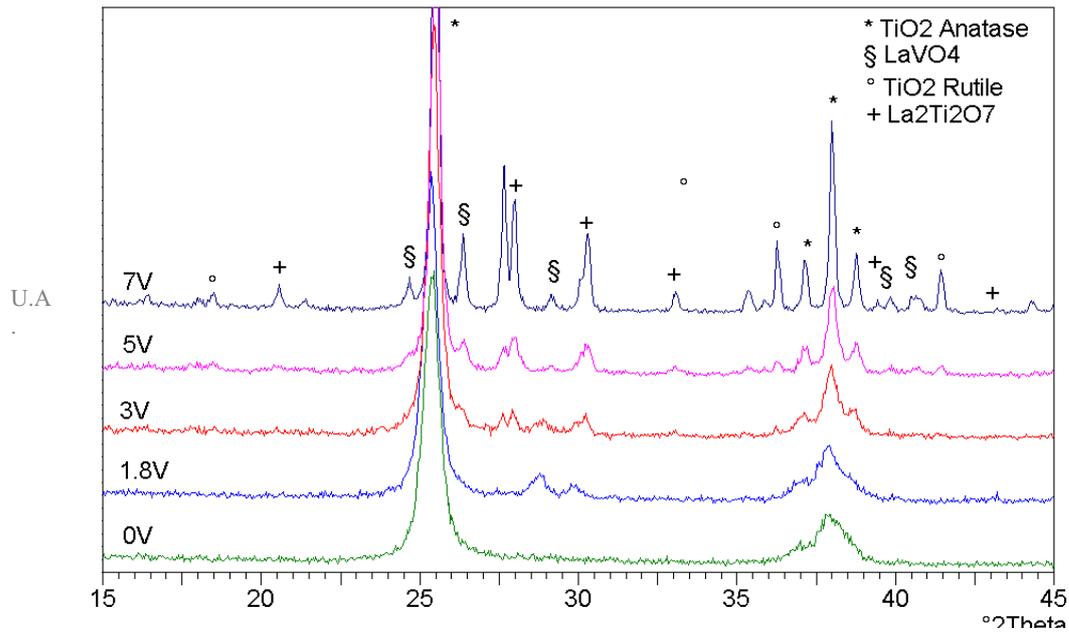


Figura 9.10. Spettri XRD dei campioni a base di  $La_2O_3/TiO_2$  impregnati con un diverso contenuto di vanadio e calcinati a  $660^\circ C$ .

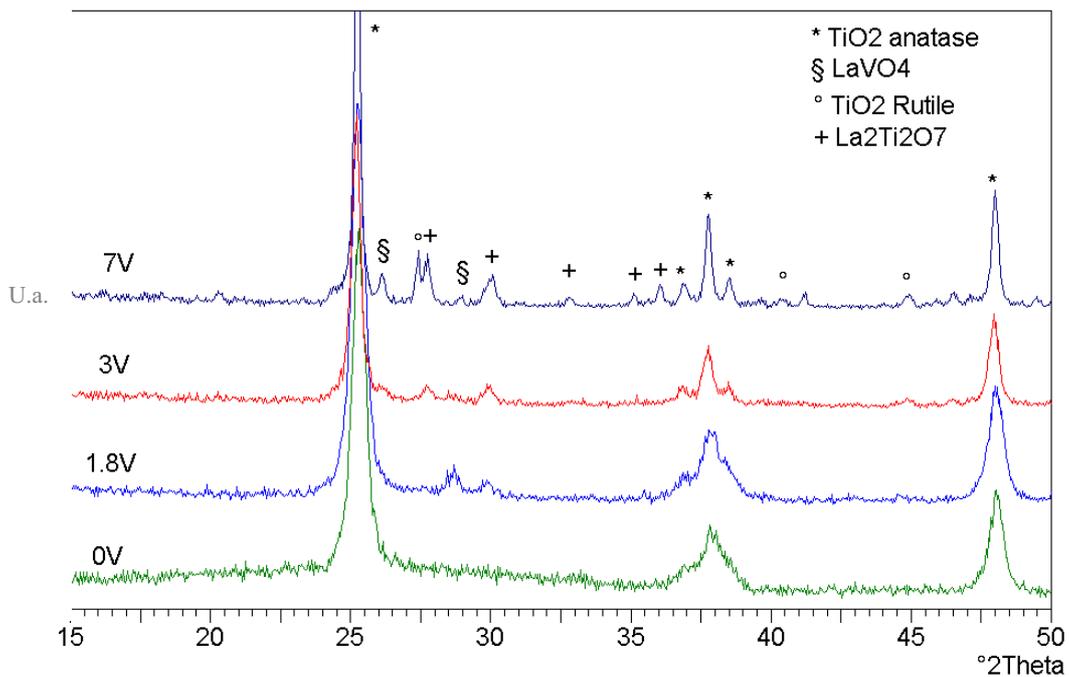


Figura 9.11. Spettri XRD dei campioni a base di  $La_2O_3/TiO_2$  impregnati con un diverso contenuto di vanadio e calcinati a  $700^\circ C$ .

Per realizzare un'indagine strutturale più accurata si è scelto di ripetere l'analisi diffrattometrica per i campioni calcinati a  $620^\circ C$ , a diverso contenuto di vanadio, utilizzando un tempo di scansione più lungo, una dimensione dello step più piccola ed un range di scansione da  $10$  a  $80^\circ 2\theta$ . In figura 9.12. si riportano i diffrattogrammi sovrapposti dei campioni analizzati. L'analisi è stata estesa anche al campione senza vanadio

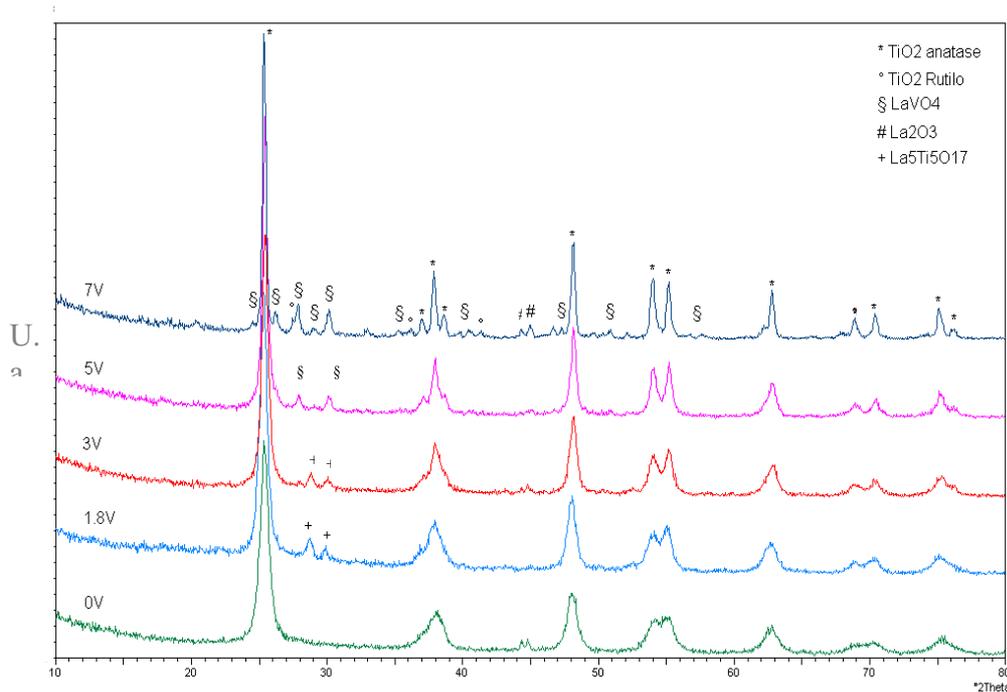


Figura 9.12. Spettri XRD dei campioni a base di  $La_2O_3/TiO_2$  impregnati con un diverso contenuto di vanadio e calcinati a  $620^\circ C$ , ottenuti mediante scansione più lenta.

Gli spettri ottenuti evidenziano un andamento simile a quello riscontrato in precedenza ma, in questo caso, per tutti i campioni si evidenziano anche i riflessi attribuibili all'ossido di lantanio, non visibile con le precedenti analisi.

Inoltre risulta più chiara e definita l'attribuzione dei diversi riflessi. In particolare, si conferma la presenza dell'ossido misto  $La_5Ti_5O_{17}$  nei campioni contenenti 1.8 e 3 % di vanadio, mentre si nota la formazione del  $LaVO_4$  per tenori di vanadio superiori al 3%, che aumenta di intensità all'aumentare del contenuto di  $V_2O_5$ .

Solo nel campione a più alto tenore di vanadio (7%) si osserva la formazione di  $TiO_2$  in forma rutilo.

L'attribuzione delle fasi è risultata, comunque, piuttosto complessa a causa della sovrapposizione di più riflessi nella stessa posizione. Non si esclude, che fasi come il  $La_xTi_yO_z$  e  $V_2O_5$ , contribuiscano all'area sottesa dai riflessi relativi al  $LaVO_4$ , né si esclude la formazione di ossidi misti a struttura non nota nei campioni a più alto contenuto di vanadio.

L'analisi diffrattometrica ai raggi X ci permette di ottenere informazioni anche sulla dimensione media dei cristalliti che compongono le fasi. Mediante l'equazione di Debye-Scherrer (riportata nei capitoli precedenti), è stata calcolata la dimensione media dei cristalliti di  $TiO_2$  anatase, al variare della quantità di vanadio e della temperatura di calcinazione.

In figura 9.13. sono riportati i valori della dimensione media dei cristalliti in funzione della percentuale di vanadio, calcolati al variare della temperatura di calcinazione. Come termine di confronto riportiamo i valori della dimensione dei cristalliti per il sistema catalitico a base di  $WO_3/TiO_2$  calcinato a  $580^\circ C$ .

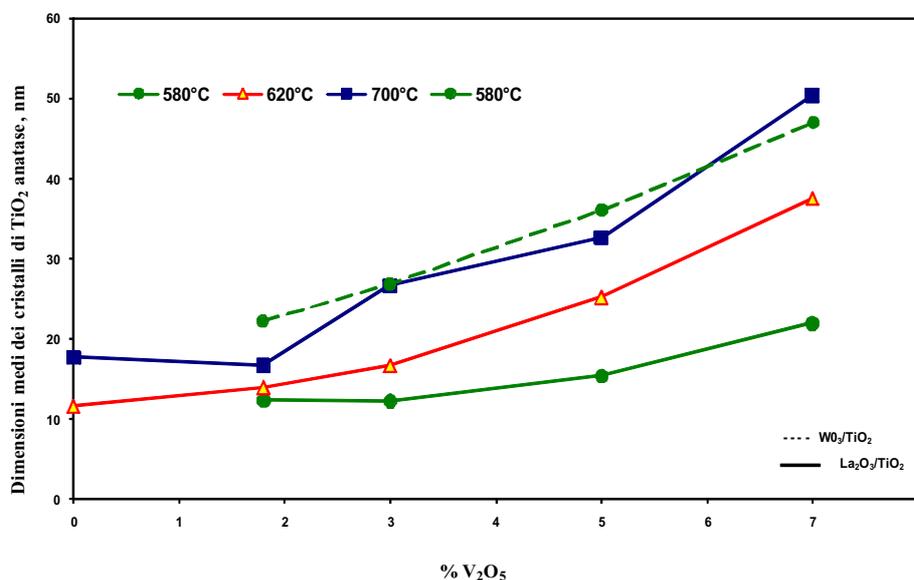


Figura 9.13. Dimensione media dei cristalliti di anatase in funzione del contenuto di vanadio, calcolata al variare della temperatura di calcinazione.

Si osserva che la dimensione media dei cristalliti di  $TiO_2$  anatase cresce all'aumentare del contenuto di vanadio ed in maniera più marcata a temperatura di calcinazione più alta. Questo andamento appare più chiaro nella figura 9.14. che riporta la dimensione media dei cristalliti di anatase per i campioni a

differente contenuto di vanadio, in funzione delle temperature di calcinazione e nella figura 9.14a., dove viene riportato il confronto delle dimensioni dei cristalliti in funzione della temperatura di calcinazione per i sistemi  $La_2O_3/TiO_2$  e  $WO_3/TiO_2$  a basso contenuto di vanadio ( $V_2O_5$  1.8%)

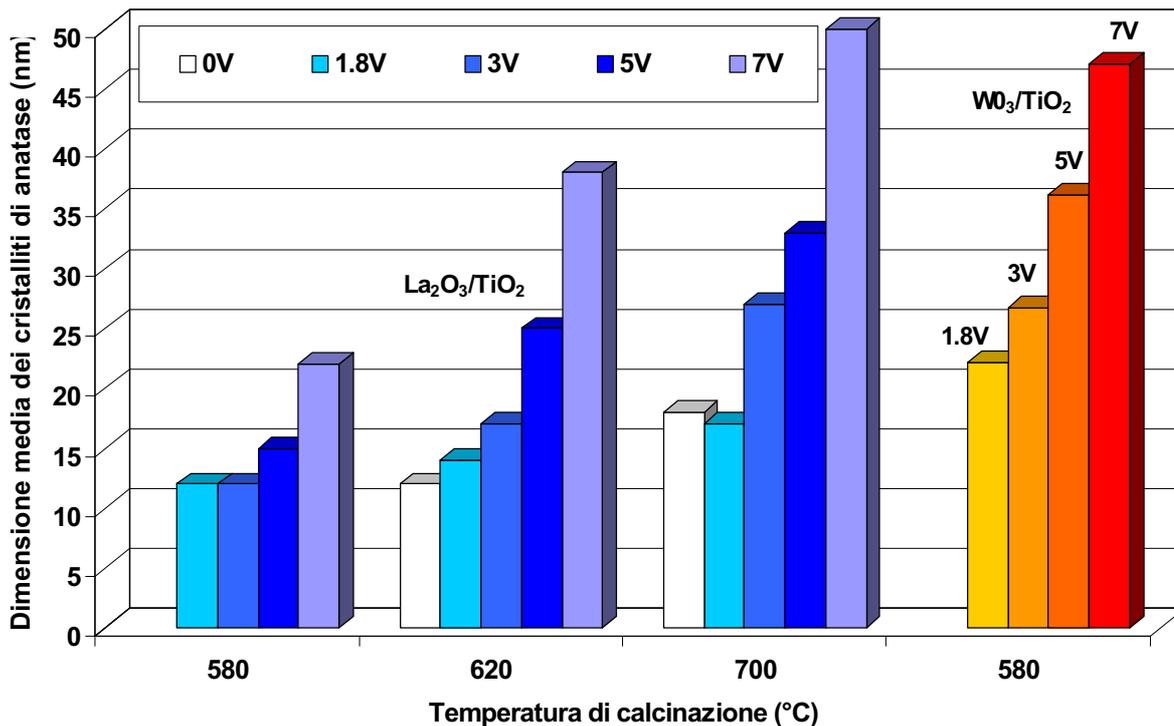


Figura. 9.14. Dimensione media dei cristalliti di anatase, per i campioni a diverso contenuto di vanadio, in funzione della temperatura di calcinazione.

Dall'interpretazione dei dati appare chiaro l'effetto stabilizzante del lantanio. Infatti, il sistema privo di questo additivo, calcinato alla temperatura di 580°C, mostra un andamento della dimensione media dei cristalliti paragonabile a quello del campione a base di lantanio calcinato a 700°C.

Possiamo confermare questo andamento confrontando i valori della dimensione media dei cristalliti dei sistemi catalitici a base di  $La_2O_3/TiO_2$ ,  $WO_3/TiO_2$  e  $WO_3/SiO_2/TiO_2$ , in funzione della temperatura di calcinazione.

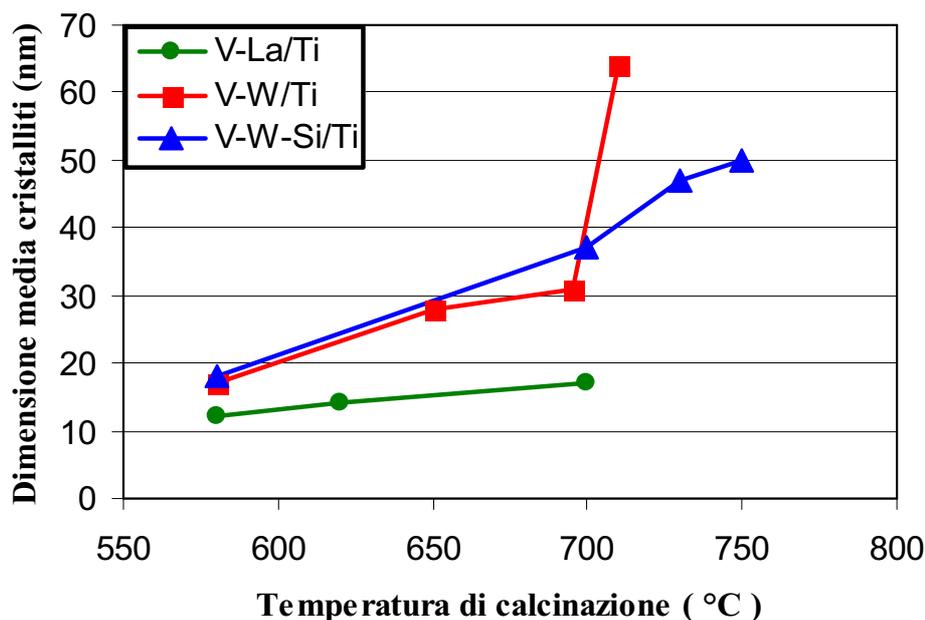


Figura 9.14a. Confronto della dimensione media dei cristalliti di anatase in funzione della temperatura di calcinazione per i campioni a base di  $WO_3$  (V-W/Ti),  $La_2O_3$  (V-La/Ti) e  $SiO_2$  (V-Si-W/Ti), a basso contenuto di  $V_2O_5$ .

Pertanto, i risultati ottenuti dall'analisi diffrattometrica ai raggi X ci permettono di fare importanti considerazioni:

il lantanio stabilizza la struttura del catalizzatore inibendo la transizione di fase del  $TiO_2$  dalla forma anatase a quella rutilo, altrimenti accelerata da elevati tenori di vanadio. Quest'effetto è ancora visibile anche dopo trattamenti termici ad alta temperatura. Si può ipotizzare che il lantanio rallenti il fenomeno di sinterizzazione mantenendo separate le particelle di  $TiO_2$  anatase;

l'introduzione del vanadio promuove la formazione di ossidi misti a base di lantanio e titanio, infatti queste fasi sono assenti nel campione senza vanadio;

il substrato a base di lantanio porta alla formazione della specie  $LaVO_4$ . La formazione di questa fase cristallina è favorita nei campioni a più alto contenuto di vanadio e calcinati alle temperature più alte.

### 9.3.3. Riduzione in programmata di temperatura ( $H_2$ -TPR)

La natura e le caratteristiche delle specie vanadio di superficie sono state studiate grazie alle analisi di riduzione in programmata di temperatura usando idrogeno come gas riducente ( $H_2$ -TPR).

In figura 9.15. riportiamo il profilo di riduzione del sistema catalitico a base di  $La_2O_3/TiO_2$  calcinato a  $580^\circ C$  ed impregnato con diverse quantità di  $V_2O_5$ . Come riferimento riportiamo anche il profilo di riduzione del campione senza vanadio.

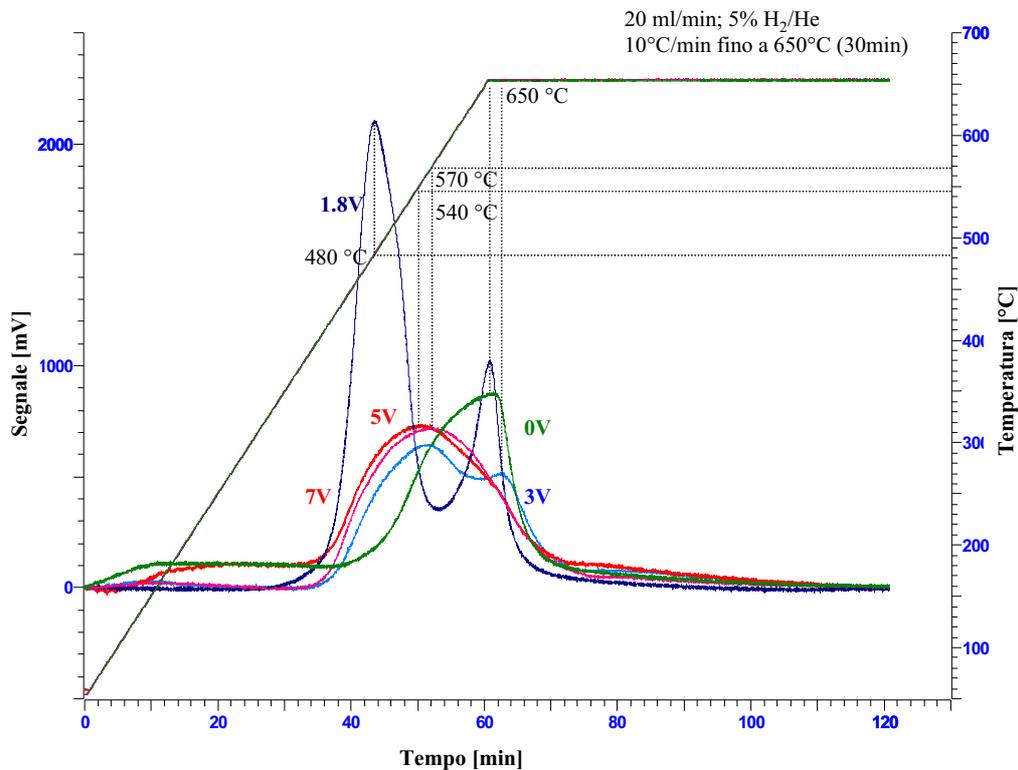


Figura 9.15. Profili di riduzione del campione a base di  $La_2O_3/TiO_2$  calcinato a  $580^\circ C$  ed impregnato con differenti quantità di  $V_2O_5$

Il campione a più basso contenuto di vanadio (1.8%  $V_2O_5$ ) mostra due picchi di riduzione, uno a  $480^\circ C$ , l'altro a  $650^\circ C$ , nella zona isoterma.

In letteratura è noto che campioni contenenti specie di vanadio presentano un picco a  $530^\circ C$  attribuibile alla riduzione del vanadio monostrato [7].

Lo spostamento del picco verso temperature più basse ( $480^\circ C$ ), che si osserva nei campioni a base di lantanio, è probabilmente dovuto all'abilità del lantanio di promuovere la riduzione del vanadio.

Il profilo di riduzione nella zona isoterma (a 650°C) potrebbe essere dovuto alla riduzione del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristallino, ma probabilmente è attribuibile alla riduzione del TiO<sub>2</sub>. Questa ipotesi è confermata dal fatto che il picco si osserva anche nel campione senza vanadio. Questo picco risulta però insignificante nel TiO<sub>2</sub> tal quale.

Questa informazione ci permette di concludere che il lantanio promuove la formazione di specie ridotte di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub>.

Con l'aumento del contenuto di vanadio, osserviamo un ampio picco a 560°C, probabilmente attribuibile alla riduzione del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> monolayer che subisce gli effetti della formazione del vanadato di lantanio (LaVO<sub>4</sub>). La formazione di questa specie è confermata dalle analisi diffrattometriche ai raggi X.

Possiamo dedurre, quindi, che il vanadio disperso sulla superficie del catalizzatore, interagisce con il lantanio per formare il composto vanadato di lantanio. La specie vanadio monolayer è responsabile dell'attività catalitica e dell'abilità ad ossidare in modo non selettivo l'anello aromatico. Pertanto, la formazione di LaVO<sub>4</sub> sottrae parte di questa specie, limitando così l'effetto positivo dovuto all'introduzione del lantanio. Inoltre, l'alto contenuto di ioni lantanio presenti nella polvere commerciale di questo sistema catalitico, potrebbe portare alla formazione di un eccesso di La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfo che ricoprendo la superficie di TiO<sub>2</sub> evita la dispersione del vanadio e, in aggiunta, potrebbe provocare la formazione di elevate quantità di ioni Ti<sup>3+</sup> (come si osserva dai profili di riduzione) che potrebbero avere un effetto negativo sui processi ossidativi.

#### **9.3.4. Desorbimento in programmata di temperatura (NH<sub>3</sub>-TPD)**

L'analisi NH<sub>3</sub>-TPD permette di definire la forza e il numero di siti acidi disponibili sulla superficie del catalizzatore mediante la determinazione del gas desorbito dal catalizzatore stesso sottoposto ad un incremento di temperatura.

Con l'ausilio della spettrometria di massa, è stato possibile identificare eventuali molecole prodotte per interazione dell'ammoniaca con la superficie del catalizzatore.

In particolare, per il campione contenente 1.8% di  $V_2O_5$ , è stata osservata la formazione di acqua e di prodotti di ossidazione dell'ammoniaca quali  $N_2O$  e piccole quantità di  $N_2$ .

A questo proposito la tecnica  $NH_3$ -TPD viene utilizzata in alternativa al  $H_2$ -TPR per valutare la riducibilità dei catalizzatori [8]. Di particolare interesse sono nel nostro caso le temperature di desorbimento dell'acqua (sebbene siano da considerare solo qualitativamente per le differenze esistenti tra i due rivelatori, TCD e quadripolo) che sono indicative della riduzione della superficie. Avendo osservato, però la reazione di ossidazione solo per il campione a più basso contenuto di vanadio, non è possibile dare un'ulteriore conferma di quanto osservato al  $H_2$ -TPR.

Nella figura 9.16. sono riportati i profili di desorbimento ottenuti per i campioni calcinati a  $580^\circ C$ .

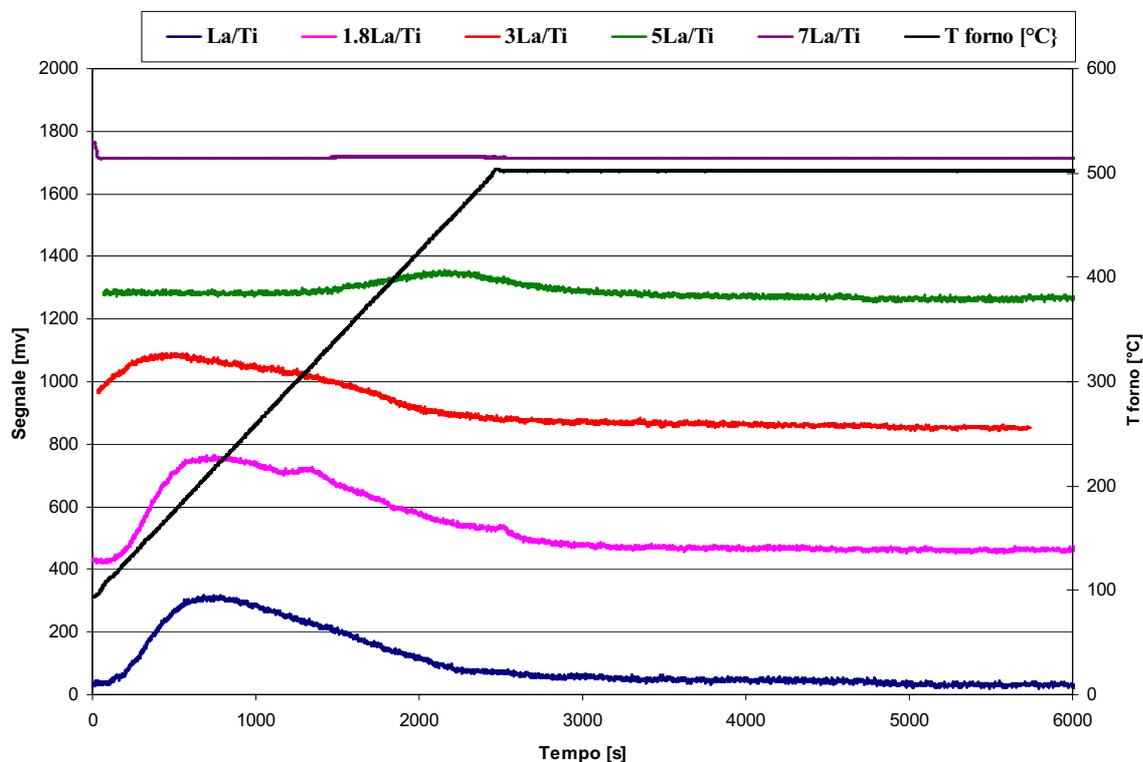


Figura 9.16. Confronto tra i profili di desorbimento dei campioni calcinati a  $580^\circ C$  e impregnati con diverso contenuto di  $V_2O_5$ .

Per tutti i campioni si osserva principalmente un unico picco, la cui posizione varia all'aumentare del contenuto di vanadio. Tale picco è dovuto al desorbimento di ammoniaca. In particolare, per i campioni a 0, 1.8 e 3 % di  $V_2O_5$  il massimo del picco cade a circa  $200^\circ C$ , mentre per i campioni a più alto contenuto di vanadio si sposta a circa  $450^\circ C$ , diminuendo di intensità.

Solo per il campione a più basso contenuto di vanadio si osservano: una spalla a circa  $300^\circ C$  e un picco nella zona isoterma a  $500^\circ C$  attribuiti al desorbimento dei prodotti di ossidazione dell'ammoniaca.

Nella figura 9.17. sono riportati i profili di desorbimento ottenuti per i campioni calcinati a  $700^\circ C$ .

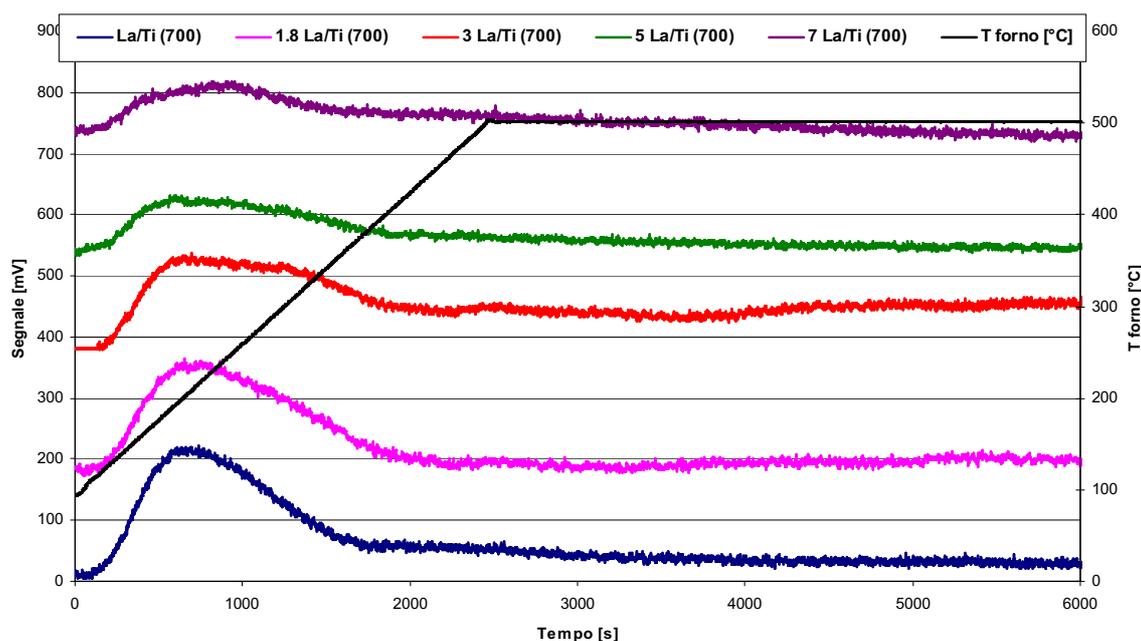


Figura 9.17. Confronto tra i profili di desorbimento dei campioni calcinati a  $700^\circ C$  e impregnati con diverso contenuto di  $V_2O_5$ .

Per tutti i campioni si osserva un unico picco il cui massimo cade ad una temperatura di circa  $200^\circ C$  e la cui intensità è minore, per ciascun campione, di

quella del picco corrispondente ottenuto per i campioni calcinati a 580°C (figura 9.18)

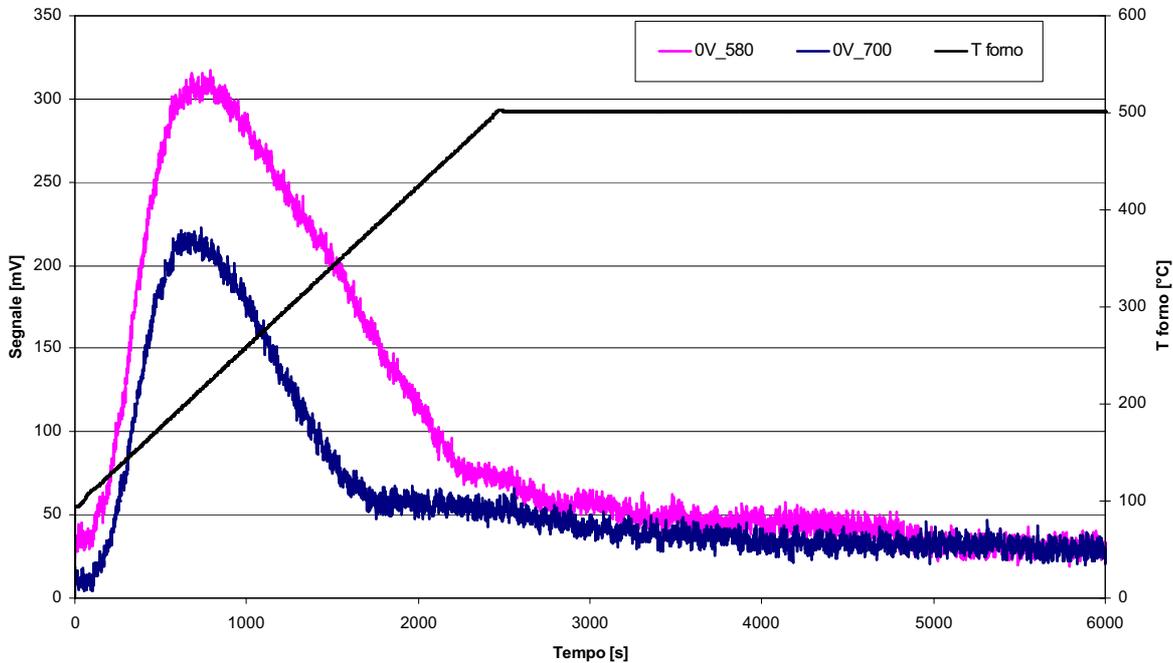


Figura 9.18. Confronto tra i profili di desorbimento del campione senza vanadio calcinato a diversa temperatura.

A causa della formazione dei prodotti di ossidazione per il campione all'1.8% di vanadio non è possibile valutare la quantità di ammoniaca effettivamente desorbita poiché le aree delle curve risentono dei contributi di tutte le specie presenti.

Elaborando i dati di adsorbimento è stato possibile, invece, valutare le quantità di ammoniaca assorbite dai campioni (tabella 9.2.).

Tabella 9.2. Quantità di ammoniaca adsorbita.

Sistema Catalitico	NH <sub>3</sub> adsorbita (μmol/g)	
	T <sub>c</sub> = 580°C	T <sub>c</sub> = 700°C
0 La/Ti	132	106
1.8 La/Ti	238	102
3 La/Ti	216	118
5 La/Ti	81	70
7 La/Ti	100	31

Si osserva che i campioni calcinati a più alta temperatura assorbono una quantità minore di ammoniaca rispetto a quelli calcinati a  $580^\circ C$ .

L'andamento per ciascuna serie di dati conferma che l'introduzione del vanadio in piccole quantità provoca un aumento dell'acidità del sistema catalitico. Per valori di  $V_2O_5$  superiori al 3%, invece, l'acidità subisce una netta diminuzione.

Risulta evidente che l'acidità del sistema è legata al grado di dispersione del vanadio, che a sua volta è responsabile della rottura dell'anello aromatico [4].

Garantire un'elevata acidità del sistema ed un'elevata area superficiale rappresentano i punti fondamentali su cui agire per migliorare l'attività catalitica.

### 9.3.5. Spettroscopia FT-IR

Su tutti i campioni calcinati alla temperatura di  $580^\circ C$ , a diverso contenuto di vanadio, sono state effettuate analisi spettroscopiche IR in trasformata di Fourier.

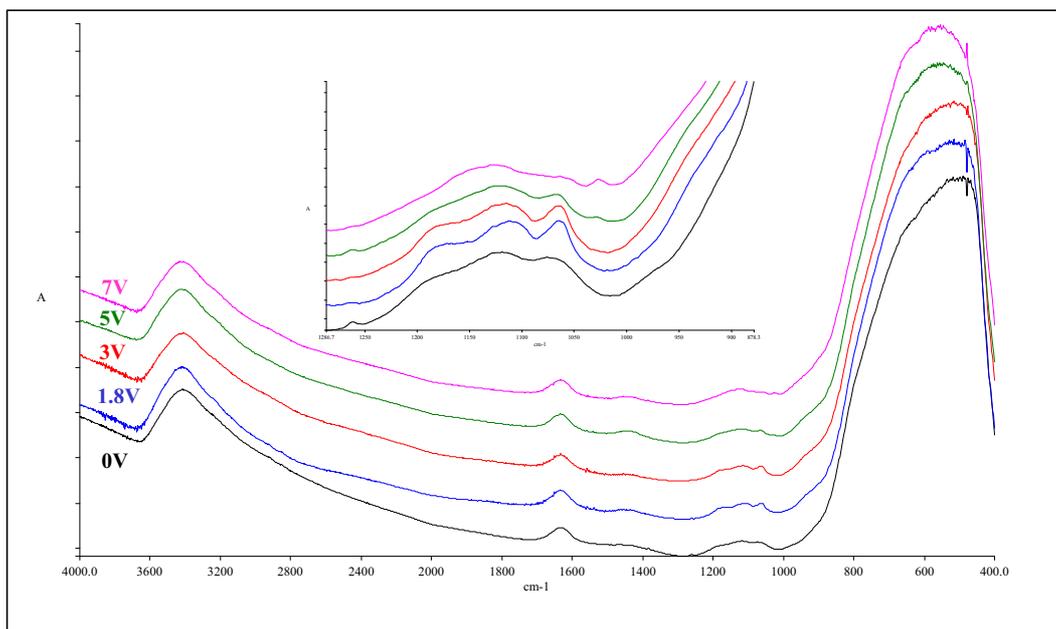


Figura 9.18. Spettri FT-IR di campioni con diverso contenuto di vanadio e calcinati a  $580^\circ C$ .

Tra  $400-800\text{cm}^{-1}$ , si osserva la tipica banda di assorbimento dello stretching del legame Ti-O del  $TiO_2$  anatase con il massimo a ca.  $560\text{ cm}^{-1}$  [9]. All'aumentare del contenuto di vanadio si osserva uno spostamento del massimo della banda di assorbimento

verso numeri d'onda maggiori (ca. 630 cm<sup>-1</sup>) attribuibile ad un aumento della cristallinità del TiO<sub>2</sub> in forma anatase.

Tra 1000-1200 cm<sup>-1</sup>, si osservano le seguenti bande:

a circa 1025 cm<sup>-1</sup>, solo per i campioni a più alto contenuto di vanadio (5 e 7%), la banda relativa allo stretching del doppio legame V=O del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristallino;

a circa 1060, 1120 e 1180 cm<sup>-1</sup> tre bande, la cui intensità diminuisce all'aumentare del contenuto di vanadio, attribuibili allo stretching del legame La-O-Ti di specie La<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. Tali specie si notano anche nel campione senza vanadio contrariamente a quanto osservato nell'analisi diffrattometrica ai raggi X suggerendo la presenza di questi ossidi misti in forma amorfa. Si esclude che queste bande siano attribuibili all'ossido di lantanio in quanto la stessa analisi effettuata su un campione di La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro mostra bande che cadono in posizioni differenti.

A 1650 e a circa 3600 cm<sup>-1</sup> sono presenti le bande attribuite rispettivamente allo scissoring e allo stretching del legame O-H dell'acqua.

#### **9.4. CONCLUSIONI**

Lo studio dei sistemi catalitici TiO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, impregnati con un diverso contenuto di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, verso la reazione di ossidazione di una molecola aromatica clorurata, il clorobenzene ci permette di trarre le conclusioni seguente:

- La reattività cresce all'aumentare del contenuto di vanadio, restando comunque inferiore a quella dei campioni contenenti altri tipi di additivi, quale tungsteno.
- Il lantanio rallenta il fenomeno di sinterizzazione, stabilizzando i valori di area superficiale anche dopo calcinazione ad alta temperatura, contrariamente a quanto avviene nei sistemi catalitici contenenti tungsteno.

I raggi X evidenziano importanti variazioni strutturali che avvengono nei campioni. In particolare:

- Il lantanio inibisce la transizione di fase del TiO<sub>2</sub> dalla forma anatase a quella rutilo, altrimenti accelerata da elevati tenori di vanadio. Quest'effetto è ancora visibile anche dopo trattamenti termici ad alta temperatura.
- Il substrato a base di lantanio disperde il V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e stabilizza questa specie nella struttura LaVO<sub>4</sub>. La formazione di questa fase è favorita nei campioni a più alto tenore di vanadio.

L'indagine sulla reattività superficiale evidenzia che:

- Il lantanio promuove la riduzione del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> monolayer che subisce gli effetti della formazione del vanadato di lantanio.
- La formazione di LaVO<sub>4</sub> sottrae parte del vanadio monolayer, responsabile dell'attività catalitica e dell'abilità ad ossidare in modo non selettivo l'anello aromatico, limitando così l'effetto positivo dovuto all'introduzione del lantanio.
- La presenza del lantanio favorisce la formazione di specie ridotte di titanio. E' stata evidenziata la formazione di ossidi misti a base di titanio e lantanio con formula generale La<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub> (FT-IR e raggi X) che risultano più facilmente riducibili del TiO<sub>2</sub> tal quale.
- L'alto contenuto di ioni lantanio, presenti nella polvere commerciale, potrebbe portare alla formazione di un eccesso di La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfo che ricoprendo la superficie di TiO<sub>2</sub> evita la dispersione del vanadio.
- L'acidità del sistema è legata al grado di dispersione del vanadio, che a sua volta è responsabile della rottura dell'anello aromatico.

Le osservazioni dedotte da queste caratterizzazioni ci permettono di ipotizzare quali siano le specie coinvolte nel meccanismo di reazione, come rappresentato in figura 9.20.

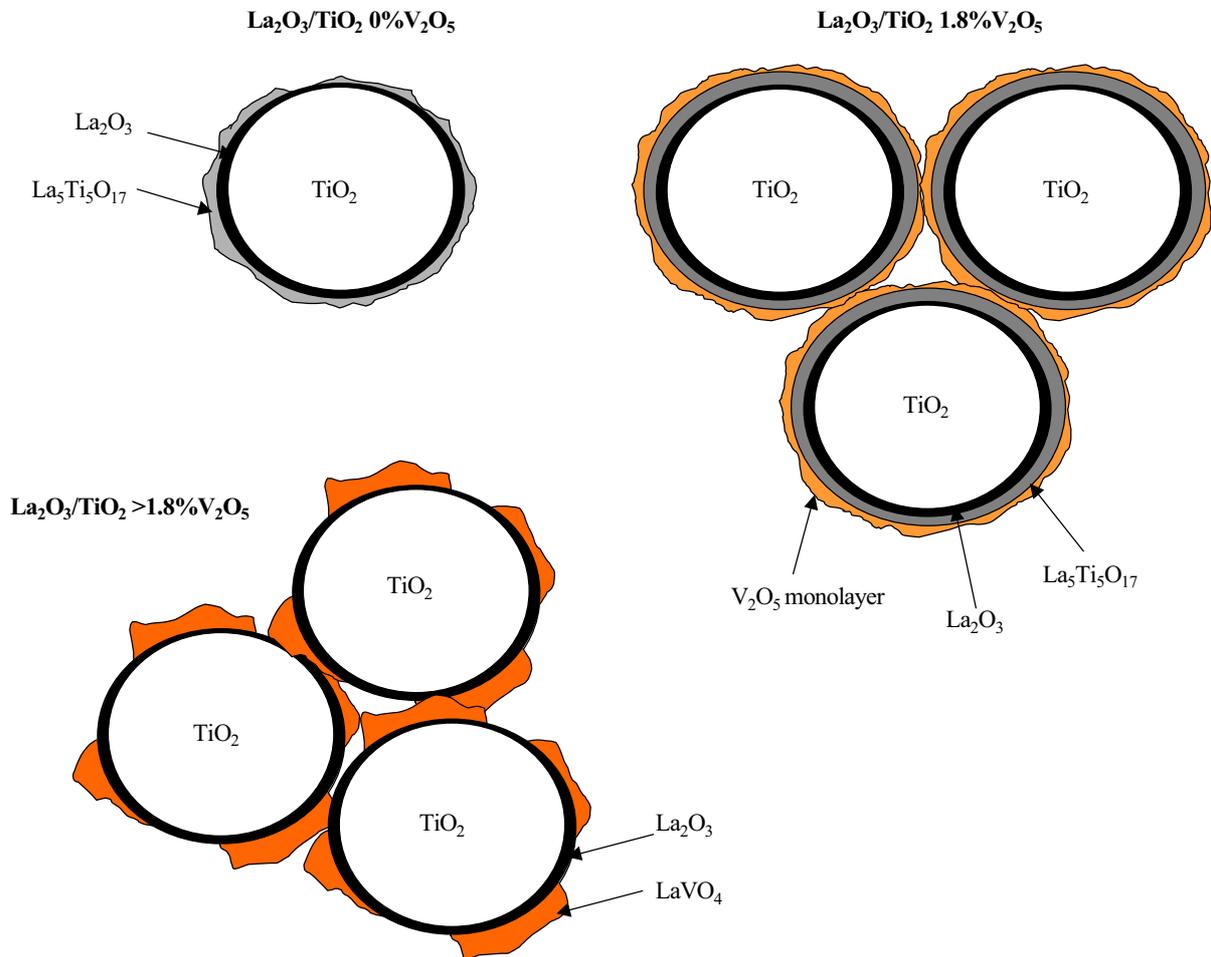


Figura. 9.20. Rappresentazione della probabile disposizione delle differenti fasi presenti sulla superficie dei campioni a diverso contenuto di vanadio.

## **9.5. BIBLIOGRAFIA**

- [1] J. S. Church, N. W. Cant, D.L Trimm, Appl. Catal. 101(1993)105.
- [2] M. Ferrandon, E.J. Bjornborm, Catal. 200(2001)148.
- [3] B. Beguin, E. Garbowski, M. Primet, Appl. Catal. 75(1991)119.
- [4] C.A. Le Duc, J.M. Campbell, J. A. Rossin, Ind. Eng. Chem. Res. 35(1996)2473.
- [5] G,S. Lane, Z. Kalenik, E.E. Wolf, Appl. Catal. 53(1989)183.
- [6] H. Borchert, M. J. Baerns, Catal. 168(1997)315.
- [7] A Dimitri. Bulushev, J. Catal. 205, (2002)115.
- [8] M. D. Amiridis et al., Appl. Catal. B, 20 (1999) 111-122.
- [9] L. Lietti, I. Nova, J. Catal. 187 (1999) 419.

## **CAPITOLO 10. CATALIZZATORI A BASE DI TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>**

### **10.1. INTRODUZIONE**

Gli ossidi metallici rappresentano una delle categorie più utilizzata in catalisi, sia come fase attive che come supporto. Sono stati usati per le loro proprietà acido/basiche e redox e costituiscono la più larga famiglia di catalizzatori eterogenea [1-3]. Tra vari ossidi, la combinazione tra TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ha attratto molto l'attenzione questi ultimi anni. Gli ossidi a base di Ti-Zr sono stati largamente impiegati come catalizzatori e come supporti ma anche come film sottile fotoconduttori, sensori per i gas, nelle celle a combustibili e nella tecnologia ceramica.

È stato dimostrato in letteratura che l'abbinamento di questi due ossidi, oltre alle proprietà dei singoli ossidi, aggiunge altri parametri come la predisposizione a formare nuovi composti stabili, che portano a proprietà chimico-fisico e comportamento catalitico totalmente differente.

TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> esibisce alta area superficiale, alte proprietà acido-basico, alta stabilità termica e forte resistenza meccanica [4-6]. È stato dimostrato che gli ossidi misti talvolta permettano una elevata dispersione della fase attiva rispetto ai singoli ossidi [7]. È noto dagli studi moderni di catalisi che la natura e la qualità del carico di materiale sono la chiave di un catalizzatore. Proprietà definite ed una consistente qualità del supporto sono un requisito per il successo di un catalizzatore.

Per questi motivi, abbiamo studiato le caratteristiche chimico-fisiche e le prestazioni catalitiche dei catalizzatori a base di titanio-zirconio drogati con vari additivi e sintetizzati mediante un metodo di sintesi messo a punto da Millennium Chemicals [8]. In particolare è stato studiato:

l'effetto sulla stabilità strutturale dei supporti a base di ossido di titanio in seguito all'aggiunta di zirconia e di ulteriori additivi quali Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SiO<sub>2</sub>;

l'effetto sulle proprietà acido-base dei supporti in seguito all'introduzione di additivi come WO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in grado di conferire acidità o basicità superficiale ai materiali;

l'influenza degli additivi introdotti nei supporti sull'attività e sulla reattività dei catalizzatori testati.

Per poter studiare il comportamento di questi sistemi tutti i materiali utilizzati sono stati caratterizzati come polveri tal quali, in seguito all'introduzione del vanadio ed ad un trattamento termico a 700°C. Questo ultimo trattamento è stato effettuato per evidenziare la stabilità strutturale dei materiali e può essere utilizzato come verifica di invecchiamento simulato.

I sistemi catalitici sintetizzati sono poi stati utilizzati per condurre prove di decomposizione catalitica del dicloro-benzene utilizzando un microreattore da laboratorio come descritto nel capitolo 6.

## **10.2. CARATTERIZZAZIONE DEI SUPPORTI**

Al fine di poter studiare l'effetto dei diversi additivi sulle caratteristiche dei catalizzatori, è stata effettuata in primo luogo una caratterizzazione delle polveri tal quali. Nella tabella 10.1 sono riportate le misure di area superficiale, ottenute mediante il metodo BET, il volume dei pori ed il punto isoelettrico dei diversi supporti utilizzati.

Supporto	Area superficiale [m <sup>2</sup> /g]	Volume dei pori [cm <sup>3</sup> /g]	Punto isoelettrico
Ti	67	-	6.6
Ti/W	74	-	2.5
Ti/Zr	76	0.76	4.9
Ti/Zr/W	77	0.83	1.5
Ti/Zr/Si	108	0.29	2.7
Ti/Zr/Al	75	0.27	7.3
Ti/Zr/La	81	0.71	6.4
Ti/Zr/P	88	0.34	2.7
Ti/Zr/Fe	78	0.39	5.9

Tabella 10.1 Caratteristiche dei supporti

La misura del volume dei pori permette di valutare la distribuzione delle dimensioni della porosità. Infatti, i campioni per i quali si ha volume dei pori basso ed alta area superficiale, dovrebbero presentare dei pori con diametro decisamente inferiore. In base a questo principio, la dimensione dei pori del supporto  $TiO_2/ZrO_2$  tal quale e di quelli contenenti  $WO_3$  e  $La_2O_3$  dovrebbe essere molto maggiore rispetto agli altri supporti.

Come già detto nella parte introduttiva, le proprietà acide superficiali influenzano la dispersione del vanadio sulla superficie poiché determinano le specie di vanadio presenti in soluzione durante l'impregnazione. Per valutare l'acidità superficiale dei supporti è stato misurato il punto isoelettrico, cioè il valore di pH superficiale netto in corrispondenza di carica superficiale nulla. Per ottenere questi dati sono state effettuate delle misure di potenziale Z in funzione del pH.

Di seguito sono riportate le curve ottenute, distinte per le polveri contenenti i diversi tipi di additivi.

Nella figura 10.1 si nota l'effetto dell'aggiunta dell'ossido di tungsteno e della zirconia sull'acidità superficiale dei supporti a base di  $TiO_2$ .

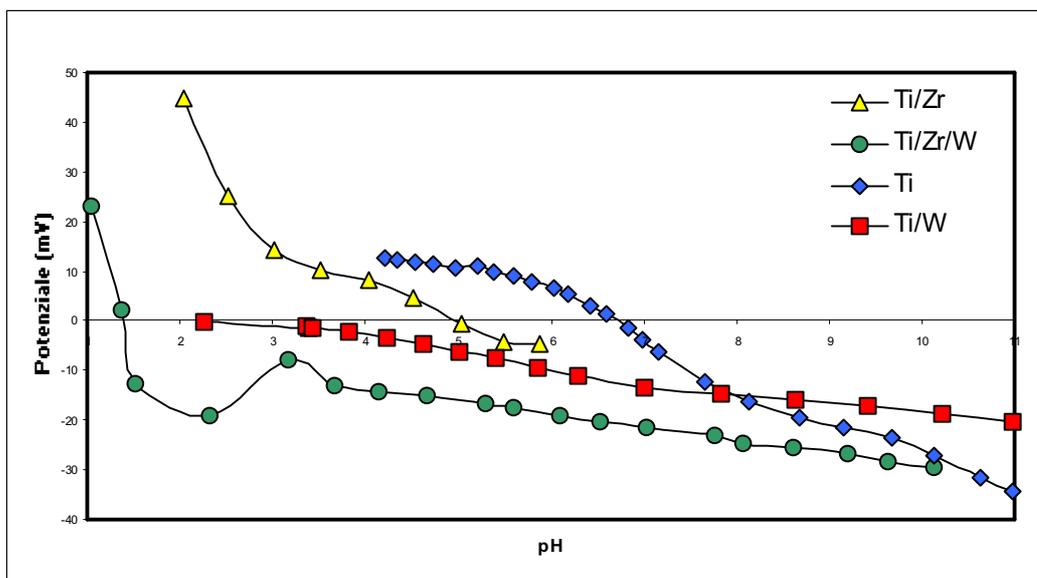


Figura 10.1: Potenziale Z vs. pH per i supporti Ti, Ti/Zr, Ti/W, Ti/Zr/W.

Le misure di potenziale Z evidenziano che:

l'introduzione di  $ZrO_2$  comporta una diminuzione del pH al punto isoelettrico evidenziando come questo elemento conferisca acidità alla superficie del supporto a base di  $TiO_2$  puro;

la presenza di  $WO_3$ , noto per le sua proprietà acide, consente di ottenere un'acidità superficiale nettamente superiore sia per il sistema  $TiO_2$  che per quello  $TiO_2/ZrO_2$ , per il quale si ha il punto isoelettrico a valore di pH più basso.

Nella figura 10.2 e figura 10.3 sono riportate le misure di potenziale Z per i supporti Ti/Zr contenenti gli additivi introdotti al fine di modulare l'acidità superficiale.

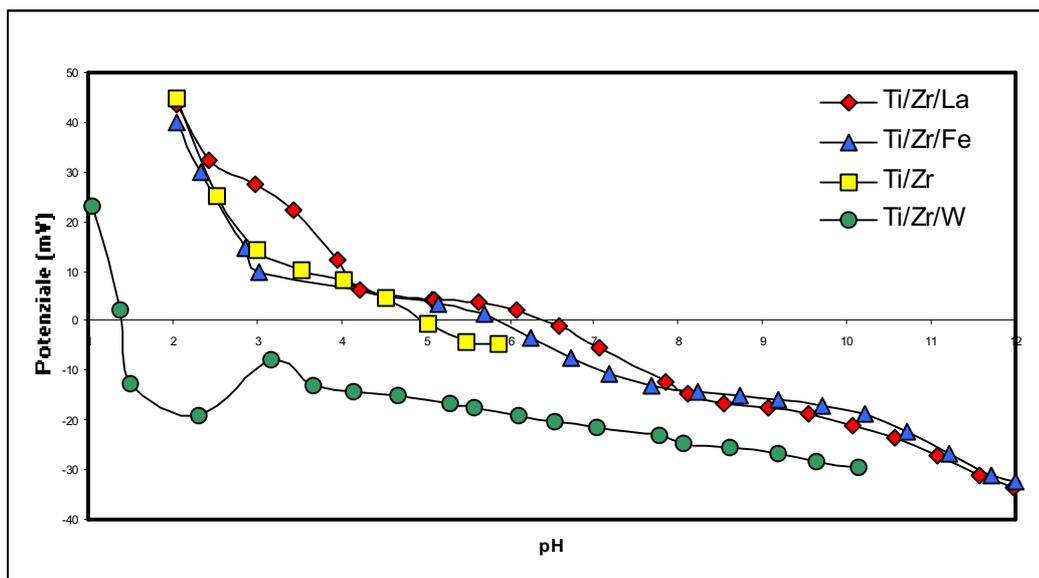


Figura 10.2: Potenziale Z vs. pH per i supporti Ti/Zr, Ti/Zr/W, Ti/Zr/La, Ti/Zr/Fe.

I supporti con  $La_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  mostrano un'acidità superficiale inferiore rispetto al supporto Ti/Zr, al contrario dell'ossido di tungsteno che invece conferisce un'acidità notevole.

Per quanto riguarda i supporti contenenti gli ossidi addizionati per incrementare la stabilità strutturale dei materiali, mostrati in figura 10.3, si può notare come in realtà ne venga alterata anche l'acidità superficiale.

Infatti l'introduzione di  $P_2O_5$  e  $SiO_2$  all'ossido misto  $TiO_2/ZrO_2$  comporta una grande diminuzione del pH al punto isoelettrico; al contrario l'introduzione dell'allumina ne causa l'incremento.

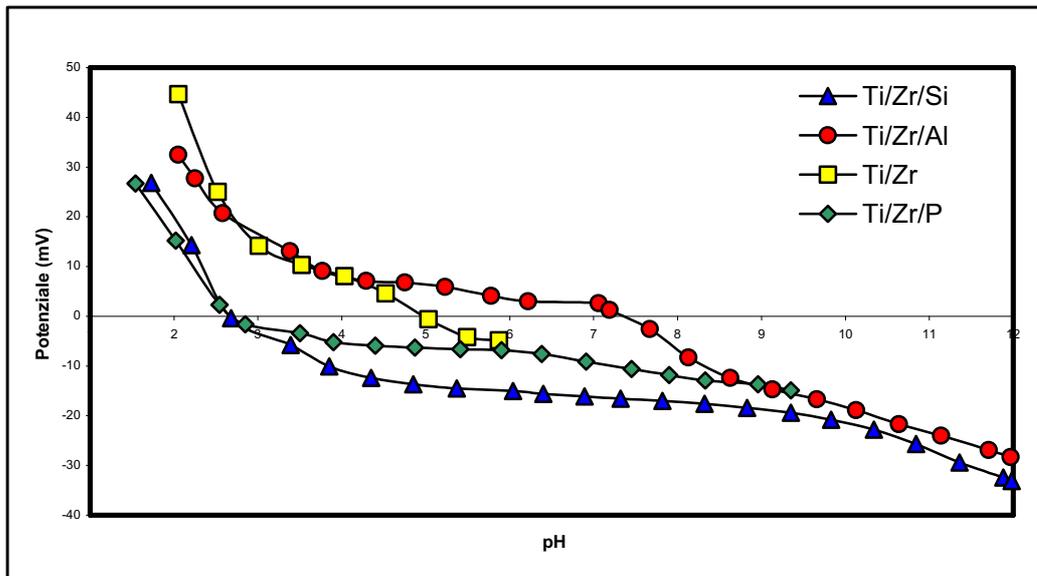


Figura10.3: Potenziale Z vs. pH per i supporti Ti/Zr, Ti/Zr/Si, Ti/Zr/P, Ti/Zr/Al.

### 10.3. CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI

#### \* Misure di area superficiale

I catalizzatori utilizzati come descritto nel capitolo 6.

Nella tabella 10.2 sono riportate le misure di area superficiale, ottenute mediante il metodo BET, e la quantità reale di fase attiva dispersa sui diversi supporti, determinata mediante spettroscopia ICP.

Catalizzatore	Area superficiale [m <sup>2</sup> /g]	Contenuto reale V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (% p/p)	Densità superficiale VO <sub>x</sub> [atomiV/nm <sup>2</sup> ]
3-Ti	39		4.4
3-Ti-700	3	2.6	57.4
3-Ti/W	44		4.2
3-Ti/W-700	4	2.8	46.4
3-Ti/Zr	66		2.7
3-Ti/Zr-700	22	2.7	8.1
3-Ti/Zr/W	70		2.6
3-Ti/Zr/W-700	16	2.8	11.6
3-Ti/Zr/Si	97		1.8
3-Ti/Zr/Si-700	92	2.7	1.9
3-Ti/Zr/Al	71		2.6
3-Ti/Zr/Al-700	52	2.8	3.6
3-Ti/Zr/La	73		2.6
3-Ti/Zr/La-700	40	2.9	4.8
3-Ti/Zr/P	83		2.6
3-Ti/Zr/P-700	56	3.2	3.8
3-Ti/Zr/Fe	55		3.6
3-Ti/Zr/Fe-700	26	3	7.6

Tabella 10.2: Caratteristiche dei catalizzatori.

In tabella 10.2 è riportata anche la densità superficiale di VO<sub>x</sub>. La densità superficiale di VO<sub>x</sub>, definita come il numero di atomi di vanadio per nanometro quadrato, è stata calcolata utilizzando i dati sperimentali di area superficiale e contenuto di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e può essere un parametro utile per avere un'idea della capacità dei diversi supporti di disperdere il V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Dall'analisi di questi dati si può notare come i sistemi che presentano maggiore stabilità strutturale in presenza di vanadio siano quelli che, dal punto di vista teorico, dovrebbero portare ad una migliore dispersione sulla superficie del vanadio stesso.

In figura 10.4 confrontate le aree superficiali delle polveri tal quali ed in seguito ad impregnazione con la soluzione contenente la fase attiva e successiva calcinazione a 580°C (Cat-580).

Per tutti i supporti si può notare un calo dell'area superficiale in seguito all'aggiunta del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> al sistema; in effetti, questo andamento è in accordo con i dati riportati in letteratura che evidenziano come il vanadio promuova una perdita di area superficiale in questi materiali.

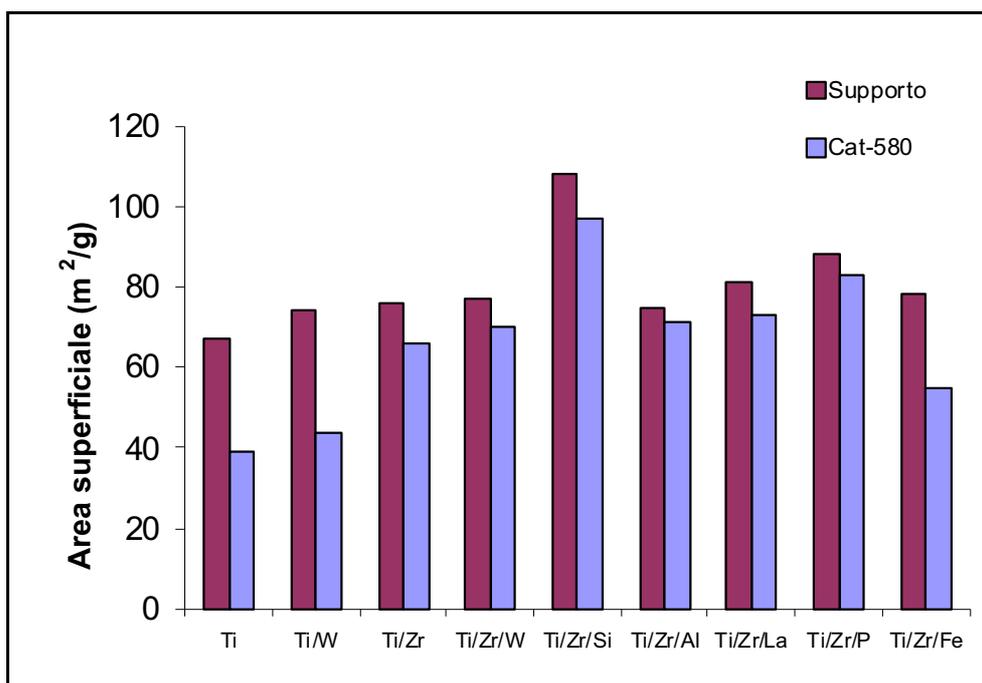


Figura 10.4: Area superficiale dei supporti e dei catalizzatori calcinati a 580°C.

Si può notare inoltre come i sistemi contenenti  $\text{ZrO}_2$  mostrino una perdita di area superficiale nettamente inferiore rispetto a quelli che ne sono privi, ad eccezione del campione contenente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  per il quale è evidente una diminuzione di area superficiale più marcata rispetto agli altri sistemi studiati. Nella figura 10.5 sono confrontate, oltre che le aree dei sistemi in seguito all'aggiunta di vanadio, anche le aree dei campioni calcinati a 700°C (Cat-700). Il trattamento ad alta temperatura è stato infatti effettuato per simulare il processo di invecchiamento al fine di studiare il comportamento di questi materiali in seguito a stress termico.

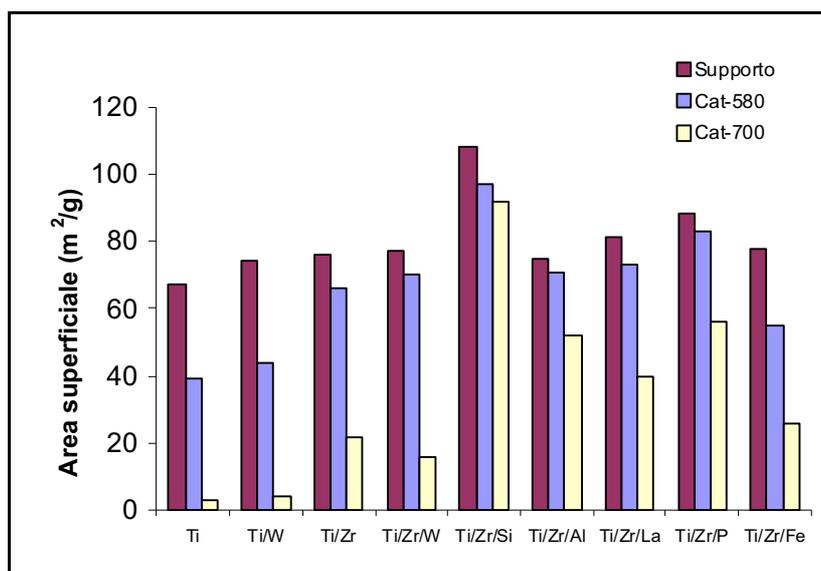


Figura 10.5: Area superficiale dei supporti e dei catalizzatori calcinati a 580 e 700°C

Dal confronto è evidente come l'effetto stabilizzante dell'ossido di zirconio si manifesti anche durante trattamenti termici spinti poiché per i catalizzatori che lo contengono si ha un crollo meno drastico dell'area superficiale.

La figura 10. 6 mostra l'effetto dell'aggiunta di  $ZrO_2$  e di  $WO_3$  ai supporti a base di  $TiO_2$  sull'andamento delle aree superficiali dei supporti, dei catalizzatori contenenti vanadio e dei materiali invecchiati. Sebbene i materiali contenenti zirconia non abbiano un'area superficiale molto più grande rispetto ai sistemi a base di ossido di titanio puro, si può notare invece come riescano a mantenere un'area superficiale elevata in seguito all'introduzione di vanadio. Si può notare, inoltre, come questi sistemi abbiano una stabilità strutturale maggiore anche in condizioni di stress termico. Nei sistemi contenenti  $ZrO_2$ , però, l'effetto di stabilizzazione dell'ossido di tungsteno, presente sui supporti a base di solo  $TiO_2$ , si manifesta solamente per trattamenti termici a bassa temperatura mentre non è evidente in seguito alla calcinazione a 700°C, poiché si nota una

diminuzione di area superficiale maggiore rispetto al sistema che non lo contiene.

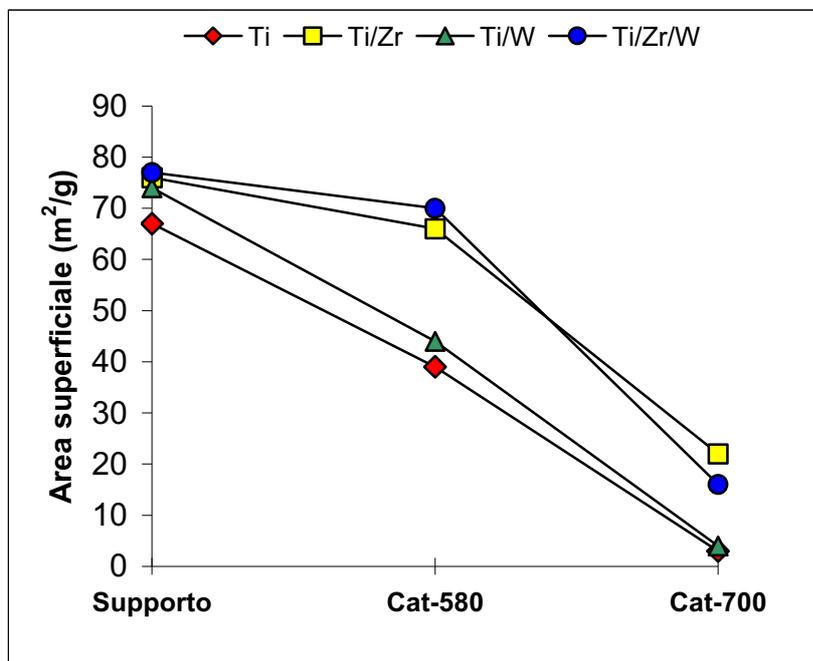


Figura 10.6: Confronto aree superficiali Supporto, Cat-580, Cat-700

Nella figura 10.7 viene mostrato l'ulteriore effetto stabilizzante della silice sui sistemi a base di  $TiO_2/ZrO_2$ . In presenza della silice si ha un notevole incremento di area superficiale per i supporti tal quali e una grande stabilità strutturale nei campioni impregnati, che è ancora più evidente nei materiali invecchiati. Dalla letteratura è nota l'azione stabilizzante di questo additivo su sistemi commerciali a base di  $TiO_2$  e  $TiO_2/WO_3$  e i risultati ottenuti confermano l'azione della silice che contrasta la disattivazione termica di questi catalizzatori.

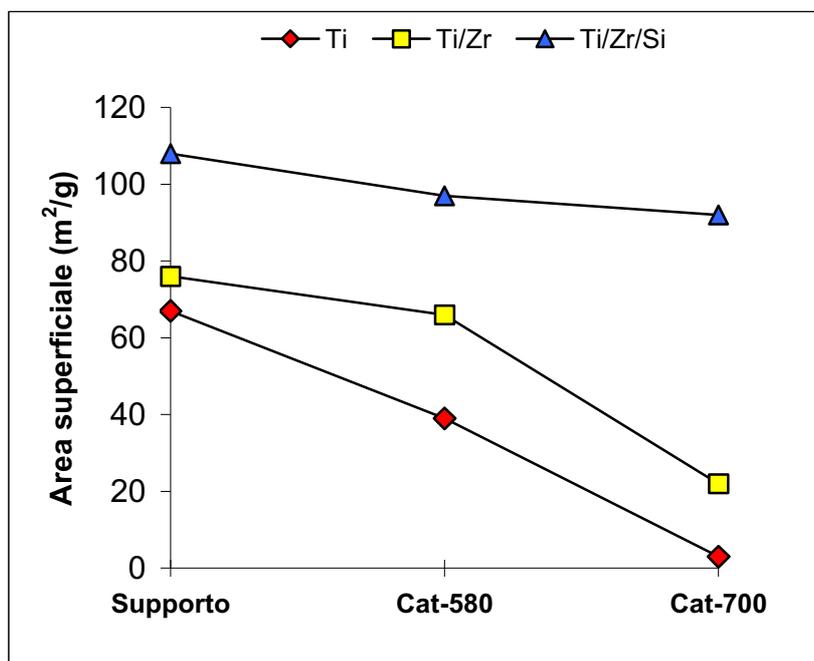


Figura 10.7: Confronto aree superficiali Supporto, Cat-580, Cat-700

I dati ottenuti mostrano che anche additivi quali  $Al_2O_3$  e  $P_2O_5$ , addizionati ai sistemi  $TiO_2/ZrO_2$  per la loro capacità di dare maggiore stabilità strutturale, risultano efficaci nel contrastare il crollo dell'area superficiale dei materiali utilizzati. In particolare, come si può notare nella figura 10.8, il  $P_2O_5$  conferisce inizialmente un'area superficiale leggermente maggiore al sistema e sembra contrastare in maniera abbastanza efficace il crollo dovuto alla dispersione del vanadio ma non quello dovuto alla sinterizzazione ad alta temperatura. L'allumina, invece, mostra una maggiore abilità contro la degradazione termica, che si esplica con una perdita di area superficiale in percentuale minore dopo il trattamento termico rispetto al campione contenente il fosforo.

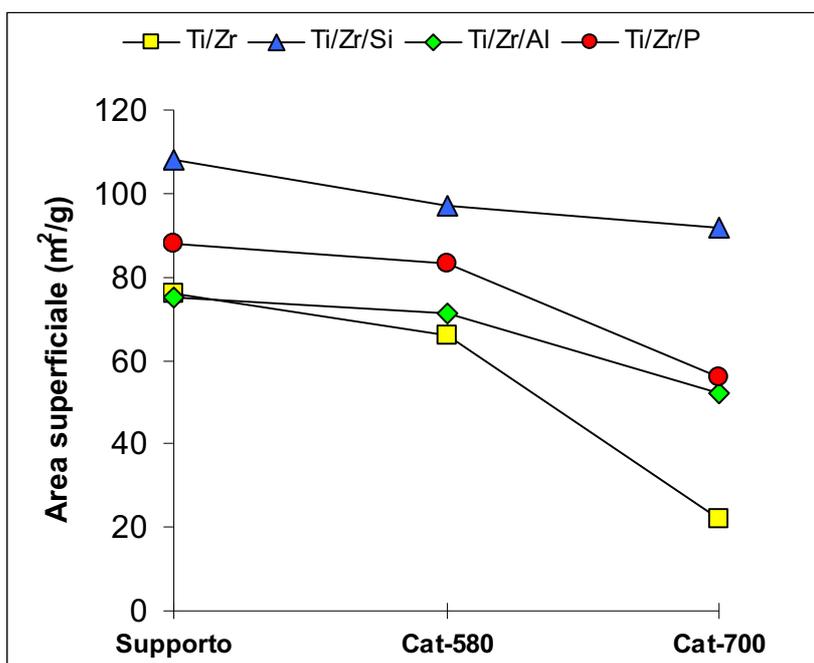


Figura 10.8: Confronto aree superficiali Supporto, Cat-580, Cat-700

Per quanto riguarda gli additivi aggiunti per modulare le proprietà acido-base del sistema, si può notare (figura 10.9) come in realtà alcuni di essi riescano a conferire ulteriore stabilità strutturale al sistema  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ . Per il campione contenente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  è evidente un consistente calo di area superficiale dopo l'aggiunta del vanadio ma il materiale risulta più stabile ad alta temperatura; con l'introduzione di  $\text{La}_2\text{O}_3$ , invece, si riescono a conferire al supporto sia proprietà basiche che di stabilità strutturale poiché si nota una perdita inferiore di area superficiale sia in seguito all'introduzione del vanadio che dopo la calcinazione a  $700^\circ\text{C}$ .

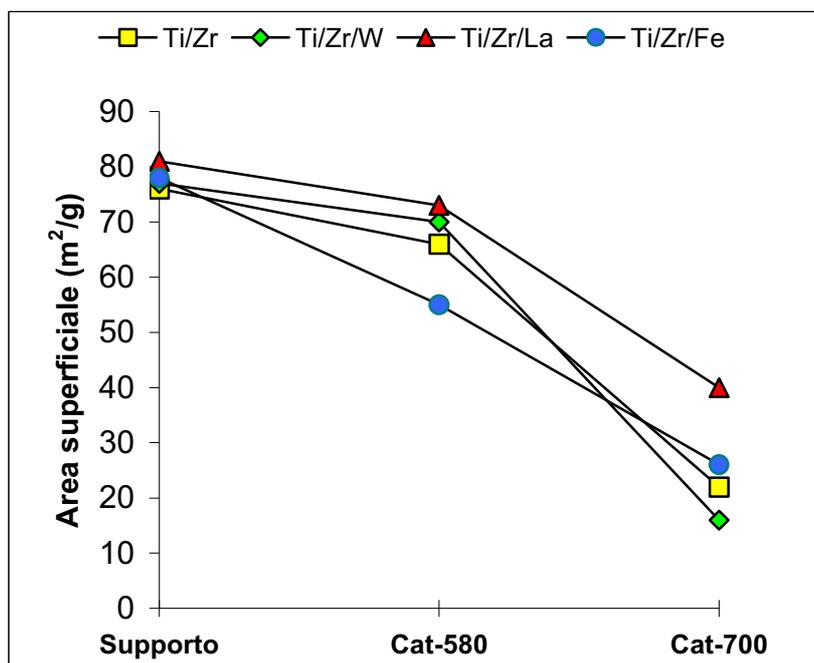


Figura 10. 1: Confronto aree superficiali Supporto, Cat-580, Cat-700

- **Analisi XRD**

Le analisi diffrattometriche ai raggi X sono state effettuate per tutti i sistemi, vale a dire per le polveri tal quali, per i supporti contenenti vanadio e per i materiali invecchiati, al fine di individuare l'eventuale presenza di nuove fasi cristalline nei sistemi misti considerati e la loro evoluzione in seguito ai trattamenti subiti.

Per quanto riguarda gli spettri dei supporti Ti e Ti/W, l'unica fase cristallografica presente è il  $\text{TiO}_2$  in forma anatase. Nei sistemi contenenti  $\text{ZrO}_2$  si nota invece la comparsa di nuovi riflessi di bassa intensità dovuti alla fase mista  $\text{ZrTiO}_4$  e, come si può vedere in figura 10.10, il segnale relativo a questa specie è più intenso nel campione contenente anche  $\text{WO}_3$ , che probabilmente favorisce la formazione di questo composto.

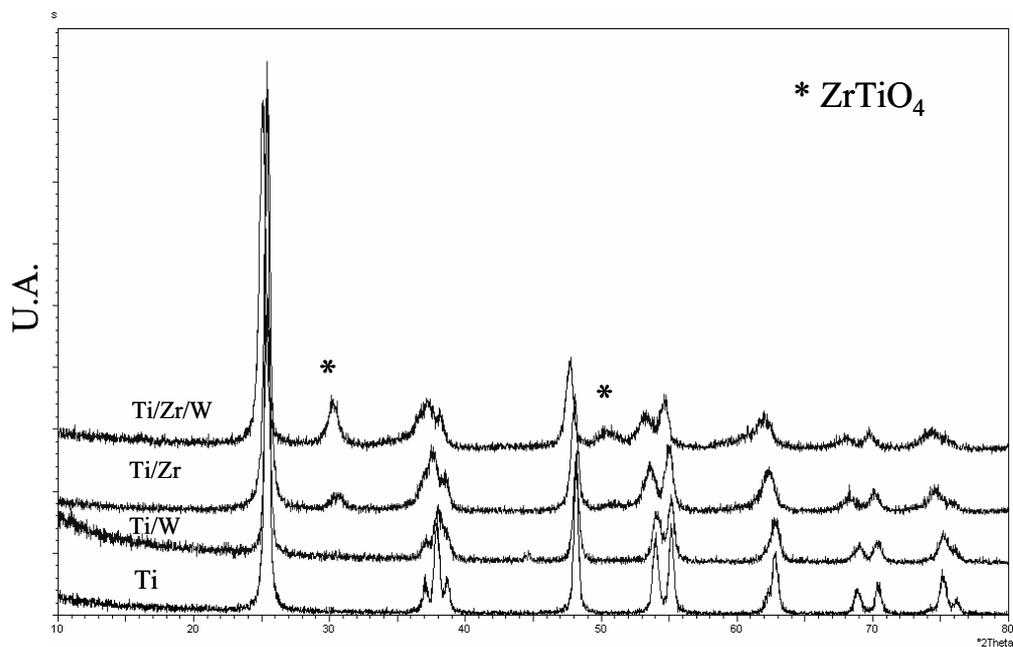


Figura 10.10: Analisi XRD dei supporti Ti, Ti/W, Ti/Zr, Ti/Zr/W

Nella figura 10.11 sono riportati gli spettri relativi agli altri supporti studiati. Per i sistemi contenenti altri additivi non sono state notate fasi cristalline diverse, ad eccezione della polvere contenente l'ossido ferrico, per la quale si notano deboli riflessi dovuti alla forma  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in fase ematite.

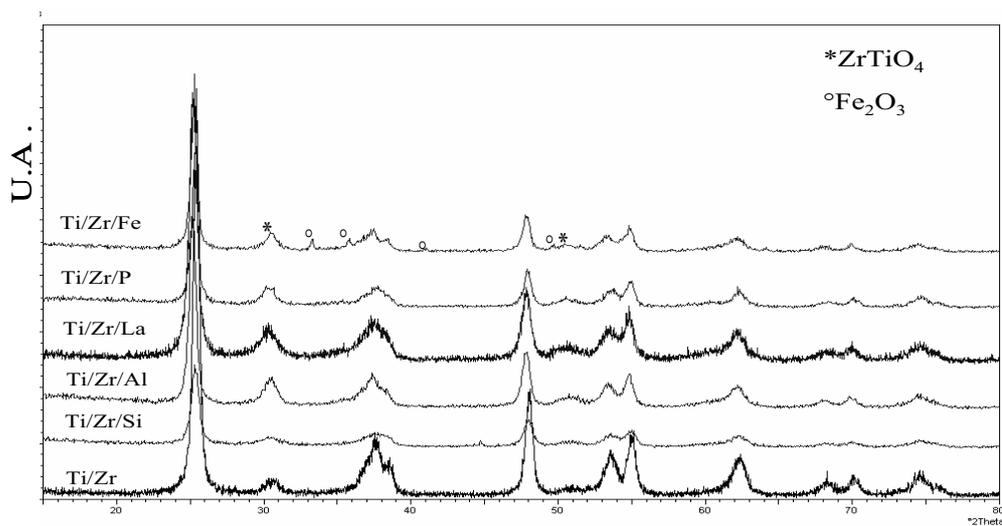


Figura 10.11. Analisi XRD dei supporti Ti/Zr, Ti/Zr/Si, Ti/Zr/Al, Ti/Zr/La, Ti/Zr/P, Ti/Zr/Fe

Per valutare gli effetti dovuti all'aggiunta di vanadio sulla struttura del materiale sono stati registrati gli spettri dei supporti impregnati e calcinati a  $580^\circ C$ . La figura 10.12 mostra gli spettri dei catalizzatori 3-Ti, 3-Ti/W e 3-Ti/Zr. Gli spettri di questi campioni sono invariati rispetto a quelli dei relativi supporti.

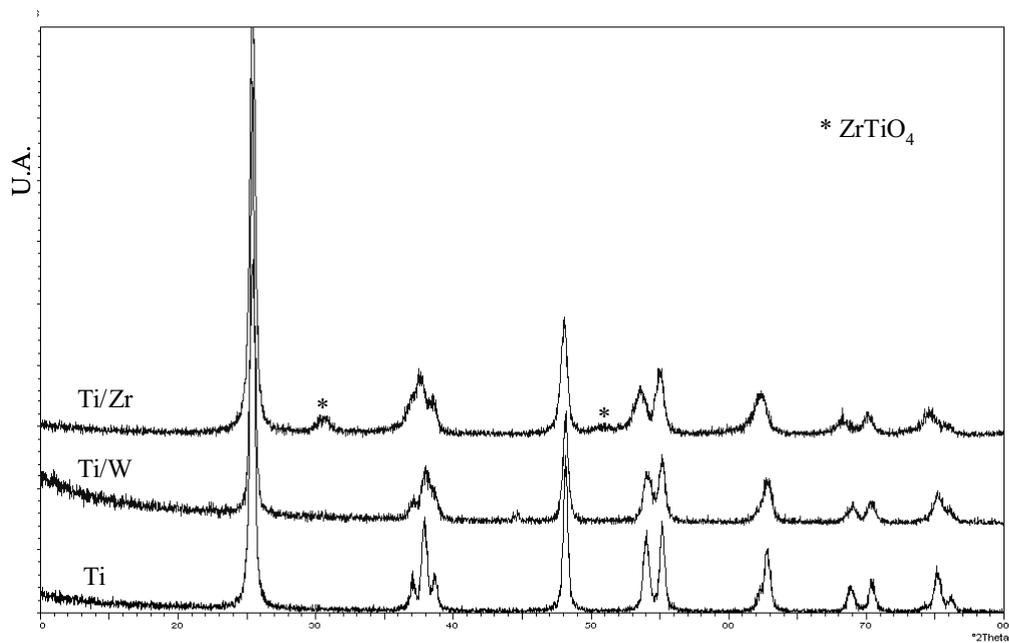


Figura 10.12. Analisi XRD dei catalizzatori 3-Ti, 3-Ti/W, 3-Ti/Zr

Anche negli altri campioni al 3% di vanadio e contenenti i diversi additivi (vedi figura 10.13) le fasi cristalline individuate sono le stesse presenti nelle polveri tal quali.

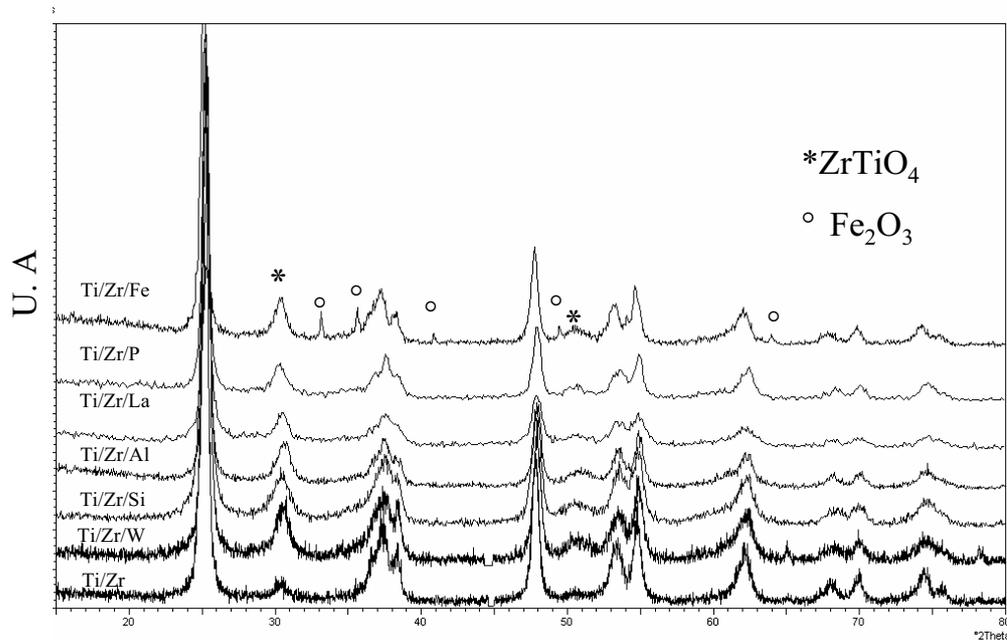


Figura 10.13. Analisi XRD dei catalizzatori al 3% di vanadio

È stato dimostrato, infatti, che l'effetto dell'introduzione del vanadio su supporti a base di  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  consiste unicamente nell'incremento del grado di cristallizzazione della fase  $\text{ZrTiO}_4$ . [9]

Possiamo inoltre dedurre che il vanadio, aggiunto in queste quantità, si presenta sottoforma di specie amorfe o comunque non rilevabili all'analisi diffrattometrica ai raggi X.

In figura 10.14 sono invece riportati gli spettri dei sistemi catalitici calcinati a  $700^\circ\text{C}$ .

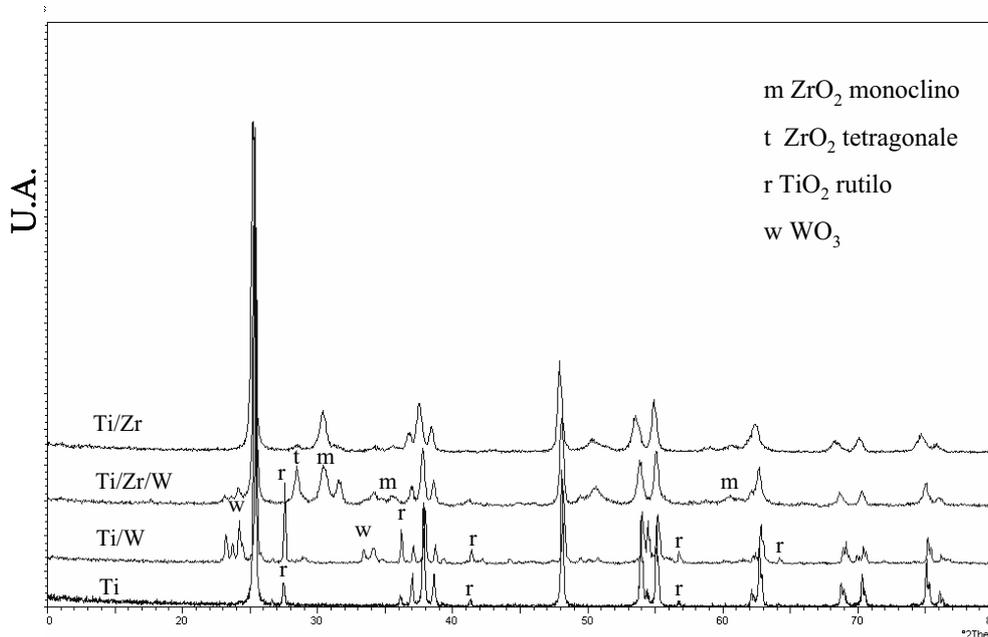


Figura 10.14. Analisi XRD dei catalizzatori 3-Ti, 3-Ti/W, 3-Ti/Zr e Ti/Zr/W calcinati a  $700^\circ\text{C}$ .

In questo caso i dati diffrattometrici confermano le supposizioni fatte analizzando i dati di area superficiale. Nei materiali privi di  $\text{ZrO}_2$  si ha un vero e proprio collasso della struttura in seguito al trattamento termico; infatti si notano nuove righe attribuibili al  $\text{TiO}_2$  in fase rutilo e nel campione Ti/W si nota anche la presenza di  $\text{WO}_3$  che segrega dalla struttura.

Dall'analisi delle righe spettrali si può confermare l'azione stabilizzante dell'ossido di zirconio, infatti lo spettro relativo al campione Ti/Zr rimane invariato anche in seguito al trattamento ad alta temperatura. L'introduzione di  $\text{ZrO}_2$ , però, non riesce a conferire stabilità alla struttura del materiale addizionato con  $\text{WO}_3$  poiché lo spettro mostra, oltre alla segregazione dell'ossido di tungsteno, anche la comparsa dell'ossido di zirconio nelle fasi tetragonale e monoclina. La segregazione di queste due fasi indica un crollo della struttura dello zirconio titanato, poiché è stata osservata solamente sottoponendo lo zirconio titanato ad elevate temperature.

La figura 10.15 mostra gli spettri dei campioni invecchiati contenenti gli additivi stabilizzanti.

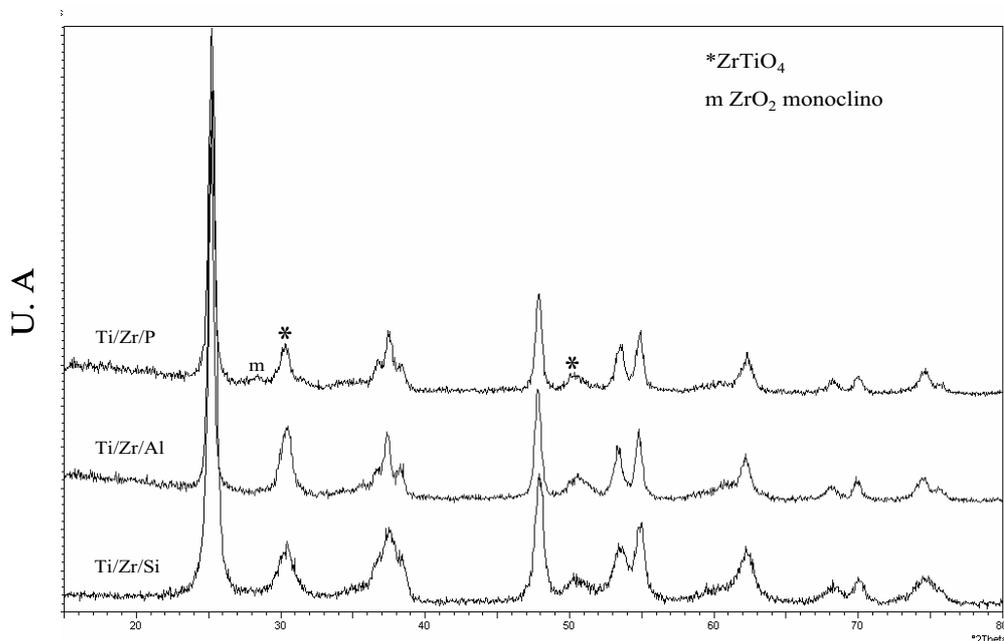


Figura 10.15. Analisi XRD dei catalizzatori 3-Ti/Zr/Si, 3-Ti/Zr/Al e 3-Ti/Zr/P calcinati a 700°C

In accordo con dati di area superficiale, la silice e l'allumina conferiscono un'ottima stabilità strutturale ai sistemi  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ . Infatti gli spettri relativi ai sistemi invecchiati non mostrano nuovi riflessi rispetto alle polveri tal quali. Invece per quanto riguarda il campione contenente  $\text{P}_2\text{O}_5$ , che risultava essere meno stabile alla temperatura, si può notare una riga spettrale dovuta alla presenza di  $\text{ZrO}_2$  monoclinico.

Al fine di indagare in modo più accurato l'aspetto relativo alla stabilità strutturale di questo ultimo materiale, è stata effettuata anche l'analisi XRD del campione sottoposto ad un'ulteriore calcinazione a 800°C per 6 ore. Nella figura 10.16 sono confrontati i diffrattogrammi relativi al supporto Ti/Zr/P e successivamente impregnato con la fase attiva e calcinato a diverse temperature.

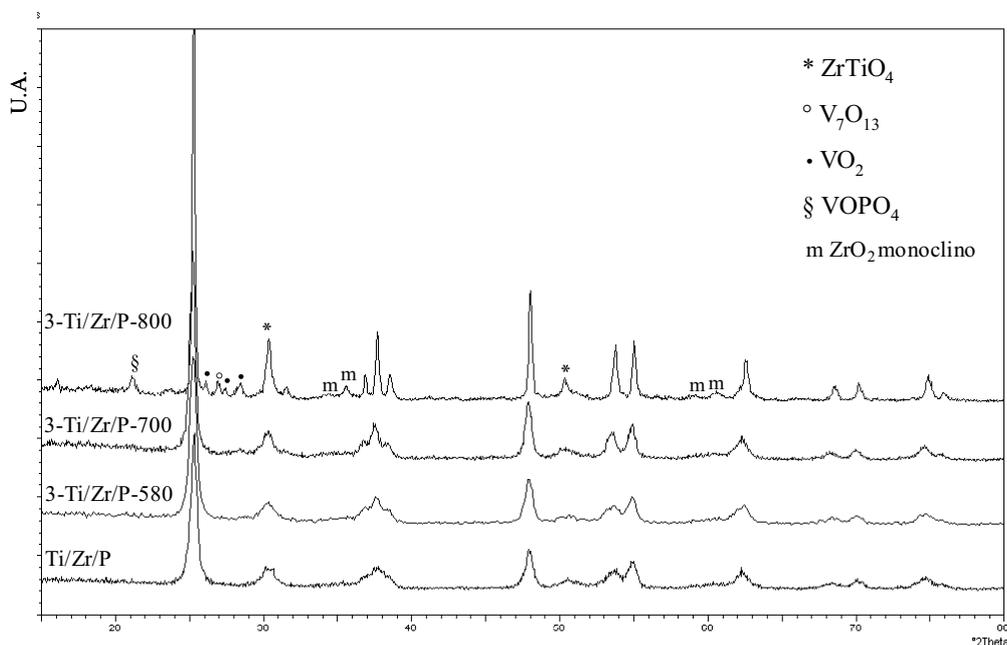


Figura 10.16. Analisi XRD del supporto Ti/Zr/P tal quale ed in seguito all'introduzione del vanadio e calcinazione a diverse temperature

Come si può notare, il trattamento termico a  $800^\circ\text{C}$  comporta dei cambiamenti nella struttura del materiale; si possono osservare infatti nuovi riflessi che potrebbero essere attribuiti alla fase mista  $\text{VOPO}_4$ , all'ossido  $\text{VO}_2$  ed alla specie polimerica  $\text{V}_7\text{O}_{13}$ .

Gli spettri relativi ai materiali contenenti additivi con caratteristiche acido-base sono mostrati in figura 10.17. Come già detto in precedenza, il campione contenente  $\text{WO}_3$  è quello che presenta il numero maggiore di fasi cristalline diverse rispetto alla polvere tal quale, poiché si notano righe relative all'ossido di tungsteno, al  $\text{TiO}_2$  in fase rutilo e al  $\text{ZrO}_2$  in fase tetragonale e monoclina. Il campione contenente  $\text{La}_2\text{O}_3$ , noto come stabilizzante termico, ma anche come additivo in grado di conferire proprietà basiche, mostra una riga dovuta alla formazione del vanadato  $\text{LaVO}_4$ , mentre lo spettro del campione calcinato a  $700^\circ\text{C}$  contenente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  è invariato rispetto a quello del campione non invecchiato.

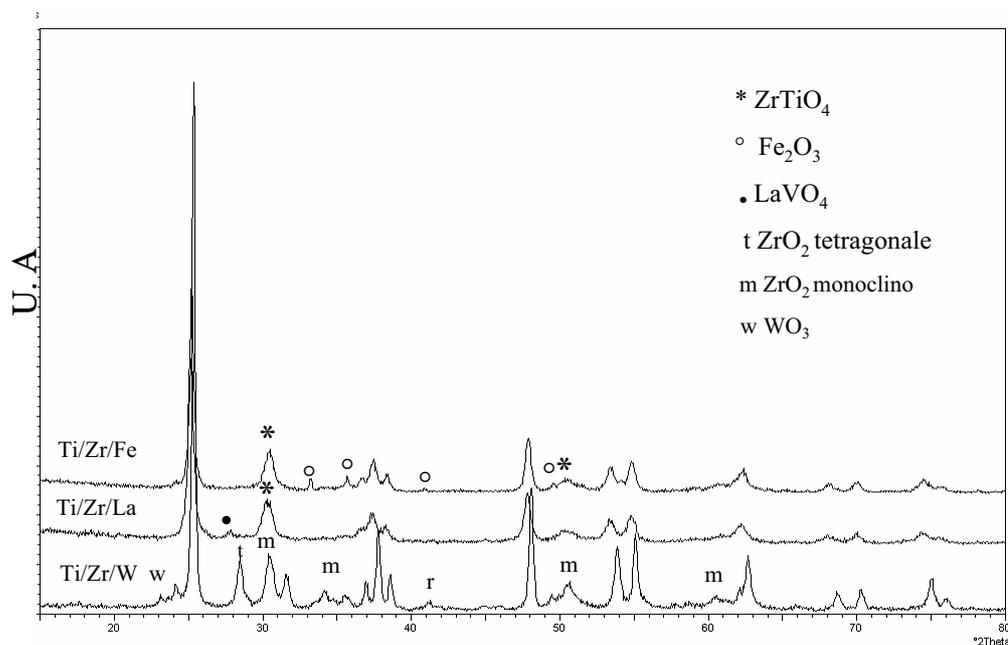


Figura 10.17: Analisi XRD dei catalizzatori 3-Ti7ZrWi, 3-Ti/Zr/La e 3-Ti/Zr/Fe calcinati a  $700^\circ\text{C}$ .

Dai diffrattogrammi sono state ricavate anche le dimensioni medie dei cristalliti di  $\text{TiO}_2$  anatase poiché è interessante notare come le dimensioni dei cristalliti siano diverse da campione a campione e come cambino in modo differente con l'aggiunta di vanadio e con la temperatura. Nella tabella 10.3 sono riportati i risultati ottenuti per i supporti e per i sistemi catalitici calcinati a  $580$  e  $700^\circ\text{C}$ .

Catalizzatore	Dimensione cristalliti $TiO_2$ anatase nei supporti [nm]	Dimensione cristalliti $TiO_2$ anatase ( $T=580^\circ C$ ) [nm]	Dimensione cristalliti $TiO_2$ anatase ( $T=700^\circ C$ ) [nm]
3-Ti	30	39	91
3-Ti/Zr	19	20	36
3-Ti/W	22	27	165
3-Ti/Zr/W	17	18	55
3-Ti/Zr/Si	15	16	15
3-Ti/Zr/Al	17	17	22
3-Ti/Zr/La	13	13	23
3-Ti/Zr/P	17	17	21
3-Ti/Zr/Fe	18	19	27

Tabella 10.3. Dimensioni dei cristalliti di  $TiO_2$  anatase nei supporti e nei catalizzatori calcinati a 580 e 700°C

Nella figura 10.18 sono confrontati gli andamenti delle dimensioni dei cristalliti di titanio anatase nei sistema a base di solo  $TiO_2$  e in quelli contenenti anche  $ZrO_2$  e  $WO_3$  per comprendere meglio l'effetto degli additivi sulla crescita dei grani cristallini durante i trattamenti subiti dalle polveri.

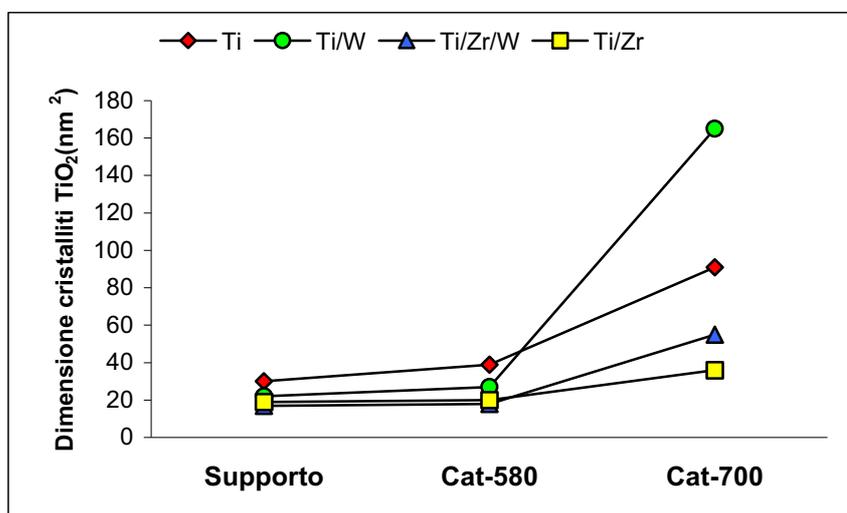


Figura 10.18. Andamento delle dimensioni dei cristalliti di  $TiO_2$  nei supporti e nei catalizzatori calcinati a 580 e 700°C

Dall'analisi dei dati si evince che l'aggiunta di  $ZrO_2$  comporta una maggiore stabilità strutturale nei sistemi a base di  $TiO_2$  puro: infatti i cristalliti di anatase sono più piccoli già nelle polveri tal quali e la presenza

dell'ossido di zirconio ha l'effetto di contrastare l'accrescimento dei grani cristallini. Questo effetto si esplica con il mantenimento delle dimensioni dei grani cristallini in seguito all'introduzione di vanadio e una crescita molto ridotta alle alte temperature.

Per quanto riguarda il sistema  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  si ha un accrescimento ridotto delle particelle di  $\text{TiO}_2$  nel supporto impregnato ma un notevole aumento delle dimensioni dei cristalliti dovuto alla sinterizzazione in seguito all'invecchiamento a  $700^\circ\text{C}$ . L'aggiunta di  $\text{WO}_3$  al supporto Ti/Zr, invece, non comporta alcun cambiamento dei cristalliti di  $\text{TiO}_2$  in seguito all'impregnazione, ma è evidente una destabilizzazione del sistema in seguito al trattamento termico poiché si ha un aumento consistente delle dimensioni del grano cristallino dell'anatase.

Nella figura 10.19 è riportato anche l'andamento delle dimensioni delle particelle di  $\text{TiO}_2$  contenute nel sistema Ti/Zr/Si.

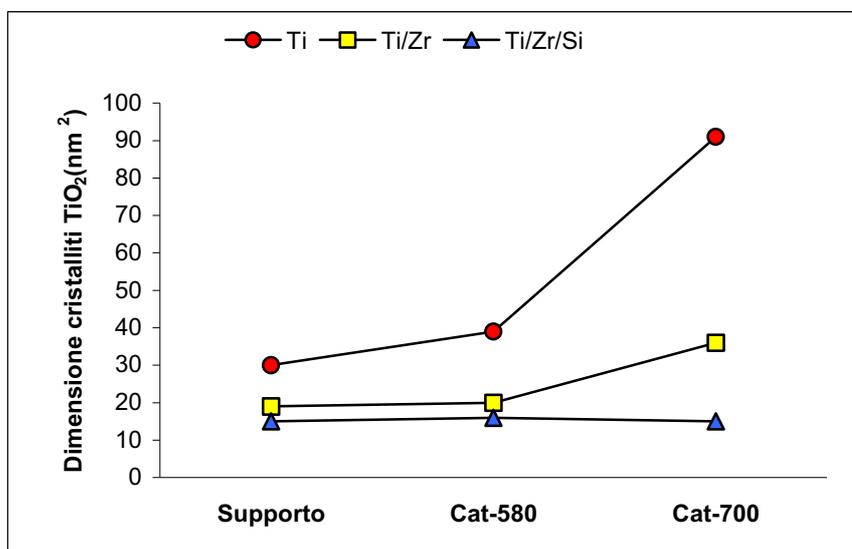


Figura 10.19. Andamento delle dimensioni dei cristalliti di  $\text{TiO}_2$  nei supporti e nei catalizzatori calcinati a  $580$  e  $700^\circ\text{C}$

I risultati ottenuti sono in accordo con i dati di area superficiale: infatti le dimensioni dei cristalliti nel materiale contenente silice sono inferiori rispetto a quelle in Ti e Ti/Zr e restano pressoché invariate sia con

l'introduzione del vanadio che con l'elevata temperatura. Si può confermare dunque che la dispersione della silice avviene in maniera ottimale sulle particelle di  $TiO_2$ , in modo da impedirne la coalescenza in particelle di dimensioni maggiori.

Anche per le polveri contenenti  $Al_2O_3$  e  $P_2O_5$  si hanno dimensioni dei grani di anatase inferiori rispetto al supporto Ti/Zr; infatti, dai dati riportati in figura 10.20, si evince che non si verifica alcun accrescimento dopo l'impregnazione con la soluzione di vanadio mentre si ha un fenomeno di sinterizzazione di entità molto ridotta dopo il trattamento termico.

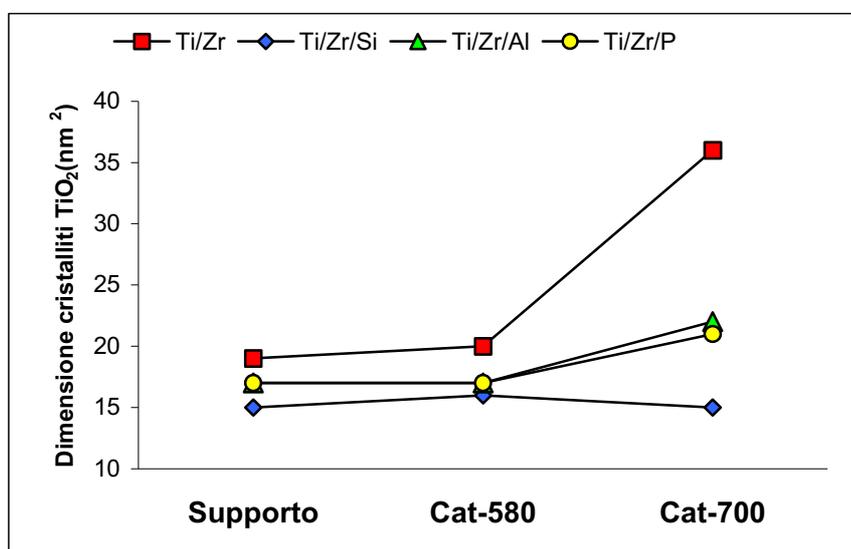


Figura 10.20. Andamento delle dimensioni dei cristalliti di  $TiO_2$  nei supporti e nei catalizzatori calcinati a 580 e 700°C

Un notevole effetto di stabilizzazione del sistema è stato notato anche in presenza di  $La_2O_3$ , come si nota dalla figura 10.21.

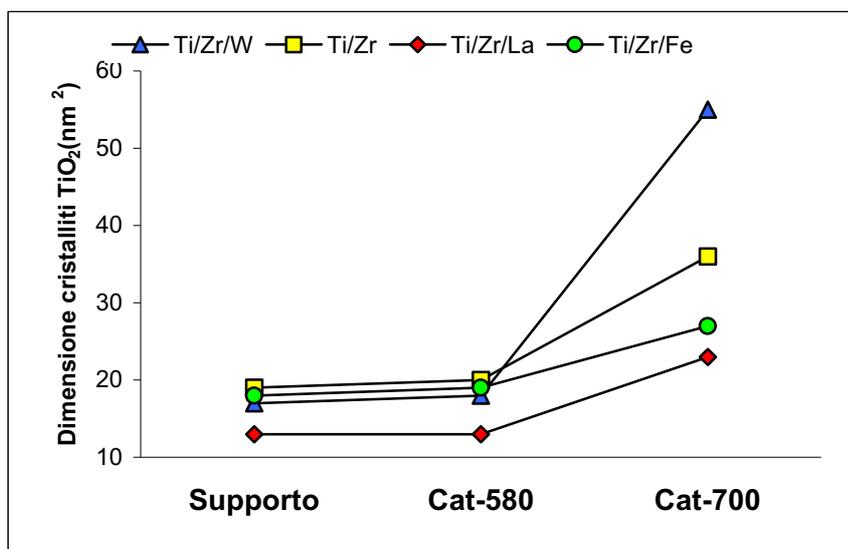


Figura 10.21. Andamento delle dimensioni dei cristalliti di  $\text{TiO}_2$  nei supporti e nei catalizzatori calcinati a 580 e 700°C

L'ossido di lantanio infatti viene introdotto nei sistemi a base di  $\text{TiO}_2$  per modificare l'acidità superficiale (vedere capitolo 9), ma è nota anche la sua azione stabilizzante sulla struttura dell'anatase. Infatti le dimensioni dei grani di anatase nel supporto tal quale contenente  $\text{La}_2\text{O}_3$  sono più ridotte anche rispetto al sistema con silice e ad alta temperatura la coalescenza delle particelle viene contrastata in maniera efficace poiché si nota un accrescimento ridotto.

Le dimensioni dei cristalliti di  $\text{TiO}_2$  nelle polveri contenenti  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sono prossime a quelle delle particelle nel supporto Ti/Zr considerando la polvere tal quale ed in seguito ad impregnazione, anche se dai dati di area superficiale è evidente un crollo della struttura dopo l'introduzione del vanadio.

Ad alta temperatura si ha invece un accrescimento dei grani cristallini ridotto rispetto al sistema Ti/Zr.

- **Analisi TEM**

Dalle immagini dei campioni ottenute mediante il microscopio a trasmissione elettronica si ricavano informazioni circa le dimensioni, la

forma e la dispersione dei componenti presenti nei sistemi a base di TiO<sub>2</sub>. In particolare sono stati analizzati i catalizzatori supportati su TiO<sub>2</sub> puro e quelli contenenti i sistemi misti Ti/Zr e Ti/Zr/Si.

Le immagini indicano che in tutti i materiali l'ossido di titanio è presente nella forma anatase in particelle delle dimensioni di 10-40 nm, mentre l'ossido di zirconio si presenta sottoforma di cristalliti più piccoli, delle dimensioni di 5-10 nm.

La figura 10.22 mostra l'immagine del campione 3-Ti e indica come il vanadio, individuato dalle zone più scure, sia presente come un rivestimento amorfo e irregolare sulla superficie delle particelle di TiO<sub>2</sub>.

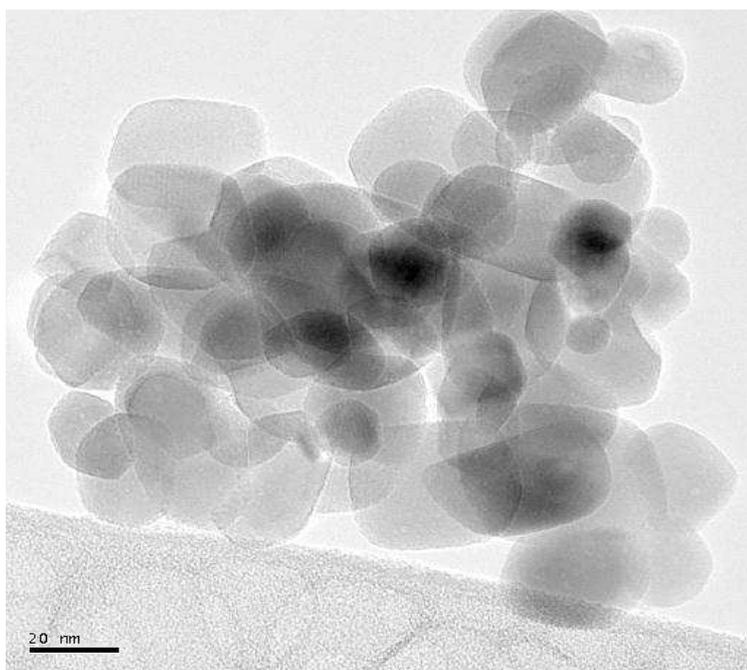


Figura 10. 22. Immagine TEM del catalizzatore 3-Ti

In figura 10. 23 si possono invece notare le dimensioni ridotte dei cristalliti dell'ossido di zirconio rispetto alle particelle di TiO<sub>2</sub> e la loro disposizione sulla sua superficie, confermando l'effetto stabilizzante conferito da ZrO<sub>2</sub> che si interpone tra i grani di TiO<sub>2</sub> impedendone la sinterizzazione e la transizione della fase cristallina da anatase a rutile.

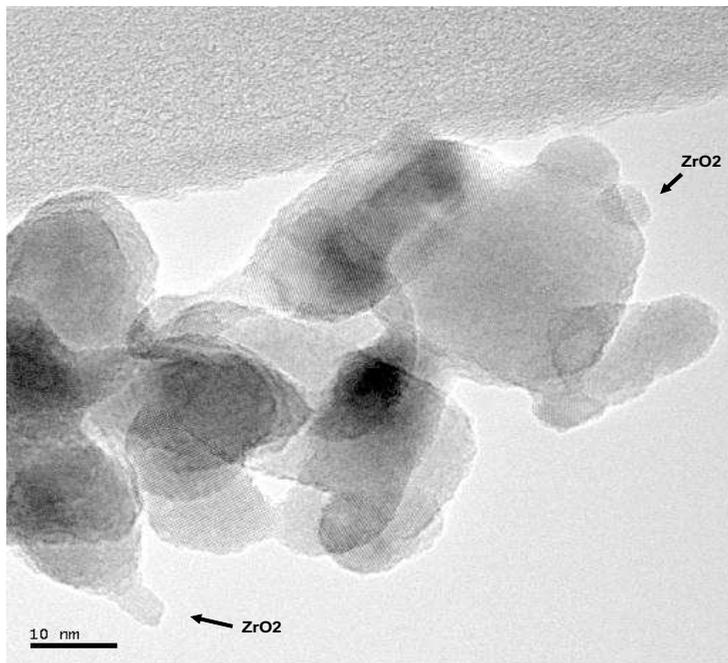


Figura 10.23. Immagine TEM del catalizzatore 3-Ti/Zr

L'ulteriore effetto stabilizzante conferito dalla silice ai sistemi Ti/Zr è dovuto al suo elevato grado di dispersione su questi materiali. Dall'immagine mostrata in figura 10.24 si nota come la silice sia presente come un rivestimento amorfo e diffuso su tutto il materiale.

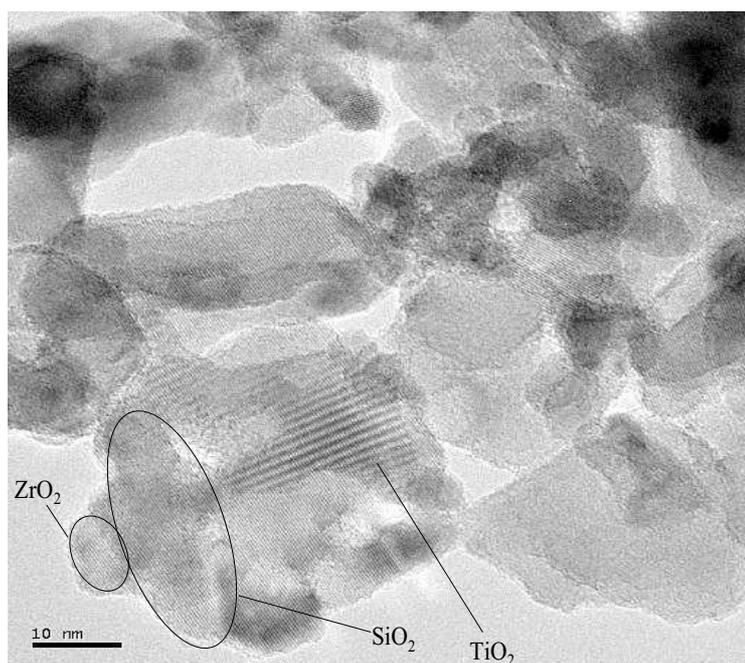


Figura 10.24. Immagine TEM del catalizzatore 3-T/Zr/S

Ne consegue un'elevata stabilità strutturale dei sistemi; infatti la transizione di fase dell'ossido di titanio da anatase a rutilo risulta particolarmente difficoltosa poiché la fase amorfa altamente dispersa generata dalla silice si interpone tra le particelle del  $\text{TiO}_2$  impedendone l'agglomerazione e inibendo la sinterizzazione che comporterebbe un crollo notevole dell'area superficiale.

L'effetto stabilizzante della silice si manifesta anche sulla struttura dello  $\text{ZrO}_2$ , poiché disperdendosi anche sulla superficie dei cristalliti contrasta e inibisce la nucleazione della fase monoclinica durante la calcinazione.

### • Conclusioni

Dai risultati ottenuti si può concludere che l'introduzione della zirconia nei sistemi a base di solo  $\text{TiO}_2$  consente di ottenere una maggiore stabilità strutturale del materiale, che si manifesta con il mantenimento delle dimensioni dei cristalliti e di valori abbastanza elevati di area superficiale anche in seguito a trattamenti termici spinti. Infatti, disponendosi sulla

superficie delle particelle di titanio anatase, la zirconia ne impedisce l'accrescimento, rendendo difficoltosa la sinterizzazione e la transizione di fase del TiO<sub>2</sub> da anatase a rutilo. L'aggiunta di altri additivi quali SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> consente di stabilizzare ulteriormente il sistema TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>. In particolare, l'introduzione di silice consente al materiale utilizzato come supporto di rimanere praticamente invariato sia in seguito all'impregnazione con il vanadio che alla calcinazione ad alta temperatura. Buoni risultati di stabilizzazione strutturale sono stati conseguiti anche per i supporti ternari contenenti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Per questo ultimo supporto in realtà si nota l'interazione con il V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> introdotto mediante impregnazione, poiché l'analisi ai raggi X del catalizzatore sottoposto ad un ulteriore trattamento termico a 800°C mostra un riflesso relativo al fosfato VOPO<sub>4</sub>. La medesima considerazione può essere fatta riguardo al campione contenente La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poiché lo spettro XRD del catalizzatore calcinato a 700°C mostra riflessi dovuti al vanadato di lantanio LaVO<sub>4</sub>. In realtà questo additivo è stato introdotto nel sistema TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> per le sue caratteristiche basiche, ma è nota anche la sua capacità di stabilizzare le particelle di TiO<sub>2</sub> poiché il lantanio rallenta il fenomeno di sinterizzazione stabilizzando le dimensioni dei cristalliti e quindi l'area superficiale.

La presenza di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nel supporto comporta una certa destabilizzazione del sistema in seguito all'introduzione del vanadio, ma la stabilità del materiale ad alta temperatura non si discosta dal materiale che ne è privo. Questo additivo è l'unico ad essere rilevato mediante analisi diffrattometrica ai raggi X già nel supporto tal quale; inoltre non sono stati rilevati nuovi riflessi relativi ad altre specie sia nel campione impregnato con la fase attiva e calcinato a 580°C che nel campione invecchiato suggerendo che probabilmente questo ossido tende a non interagire con i restanti componenti della miscela.

Al contrario la presenza del WO<sub>3</sub>, introdotto per la sua capacità di conferire caratteristiche di acidità superficiale ai supporti a base di TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, causa una notevole destabilizzazione del sistema che si manifesta con un crollo rilevante dell'area superficiale, dovuto ad una parziale rutilizzazione del TiO<sub>2</sub>, e con un notevole accrescimento dei grani di anatase. L'analisi ai raggi X del catalizzatore calcinato a 700°C mostra inoltre la comparsa di riflessi relativi al WO<sub>3</sub> che segrega dalla struttura e di riflessi relativi alla zirconia nelle fasi tetragonale e monoclina, probabilmente dovute al collasso della fase mista ZrTiO<sub>4</sub>.

## 10.4 PROVE CATALITICHE

Le prove catalitiche sono state fatte come descritto nel capitolo 6. Nella figura 10.25 è riportata la conversione dell'o-DCB in funzione della temperatura di reazione per i catalizzatori a base di  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  contenenti anche  $\text{WO}_3$ .

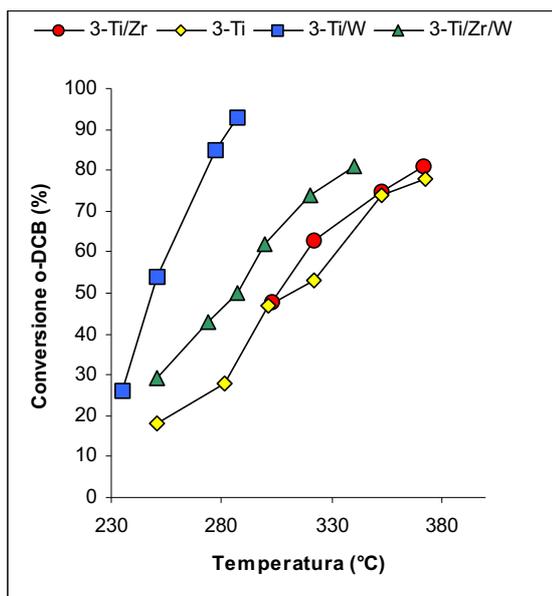


Figura 10.25. Conversione del o-DCB in funzione della temperatura di esercizio per i sistemi 3-Ti, 3-Ti/Zr, 3-Ti/W, 3-Ti/Zr/W

Si può notare come il sistema catalitico 3-Ti/Zr abbia un'attività catalitica molto simile al sistema 3-Ti. L'introduzione  $\text{WO}_3$  porta ad un aumento di reattività in entrambi i materiali, in particolare per il sistema  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  che mostra una conversione più elevata. Infatti per quest'ultimo la curva della conversione in funzione della temperatura è spostata verso temperature nettamente più basse.

Al fine di valutare l'effetto dell'aggiunta dei diversi additivi sulla reattività del sistema  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ , in figura 10. 26 sono stati confrontati i dati catalitici ottenuti per i sistemi contenenti gli additivi aggiunti come stabilizzanti strutturali.

Inaspettatamente i dati catalitici ottenuti evidenziano una perdita di attività per i sistemi contenenti gli additivi. Questa diminuzione è piuttosto contenuta per il catalizzatore contenente silice, mentre risulta drastica in presenza di allumina e  $P_2O_5$ .

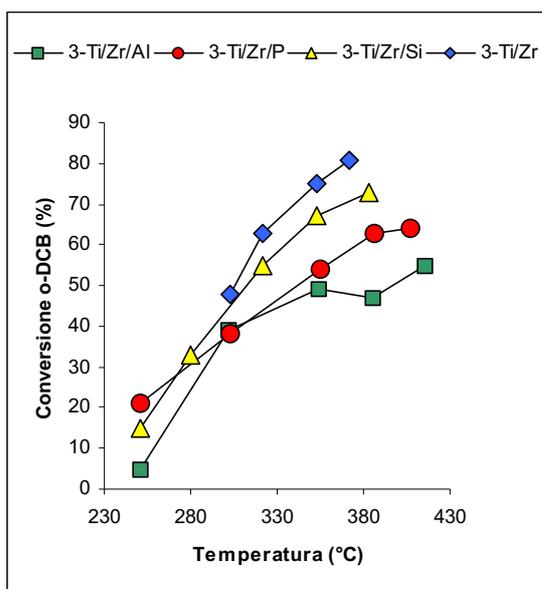


Figura 10.26. Conversione del o-DCB in funzione della temperatura di esercizio per i sistemi 3-Ti/Zr, 3-Ti/Zr/Al, 3-Ti/Zr/P, 3-Ti/Zr/Si

In figura 10.27 sono confrontati i sistemi addizionati con additivi che modificano le caratteristiche acido-base del supporto; dall'andamento delle curve si evince che il catalizzatore più attivo è quello contenente l'ossido di tungsteno mentre il meno reattivo è quello contenente  $La_2O_3$ . Il sistema al quale è stato aggiunto  $Fe_2O_3$  mostra un comportamento catalitico simile al sistema Ti/Zr.

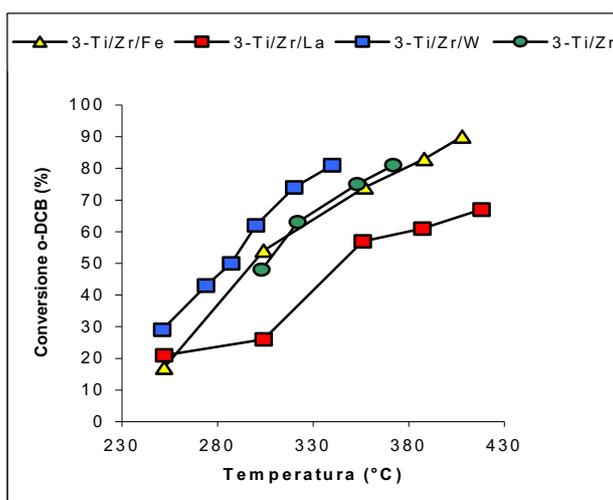


Figura 10.27. Conversione del o-DCB in funzione della temperatura di esercizio per i sistemi 3-Ti/Zr, 3-Ti/Zr/W, 3-Ti/Zr/La, 3-Ti/Zr/Fe

I principali prodotti della reazione di ossidazione del DCB sono CO e  $CO_2$ . La resa di  $CO_x$  è prossima al 100% per tutti i catalizzatori ad eccezione di quelli contenenti  $WO_3$ , per i quali si ha la formazione di anidride di cloro-maleica (DCMA) come prodotto di ossidazione parziale. In figura 10.28 è riportata la resa di DCMA in funzione della conversione del DCB per i sistemi 3-Ti, 3-Ti/W e 3-Ti/Zr/W.

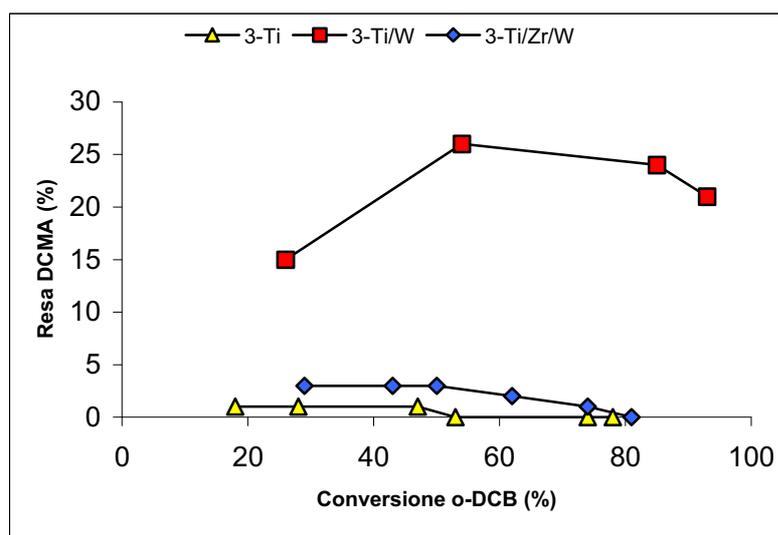


Figura 10.28. Resa della DCMA in funzione della conversione del DCB per i sistemi 3-Ti, 3-Ti/W e 3-Ti/Zr/W

Come si nota dai dati riportati, una piccola quantità di DCMA si forma anche con il catalizzatore supportato su  $TiO_2$  puro, ma in questo caso la sua resa non supera l'1% e ad alte conversioni non è presente. Per il catalizzatore 3-Ti/Zr/W la resa della DCMA è del 3-4% a conversioni intermedie ma cala fino a scomparire a conversioni elevate. Al contrario per il sistema 3-Ti/W la resa in DCMA supera anche il 25% e non diminuisce nemmeno a conversione totale.

Nella figura 10.29 è confrontata la selettività di  $CO_2$  per i catalizzatori a base di  $TiO_2$  e  $TiO_2/ZrO_2$  addizionati o meno con  $WO_3$ .

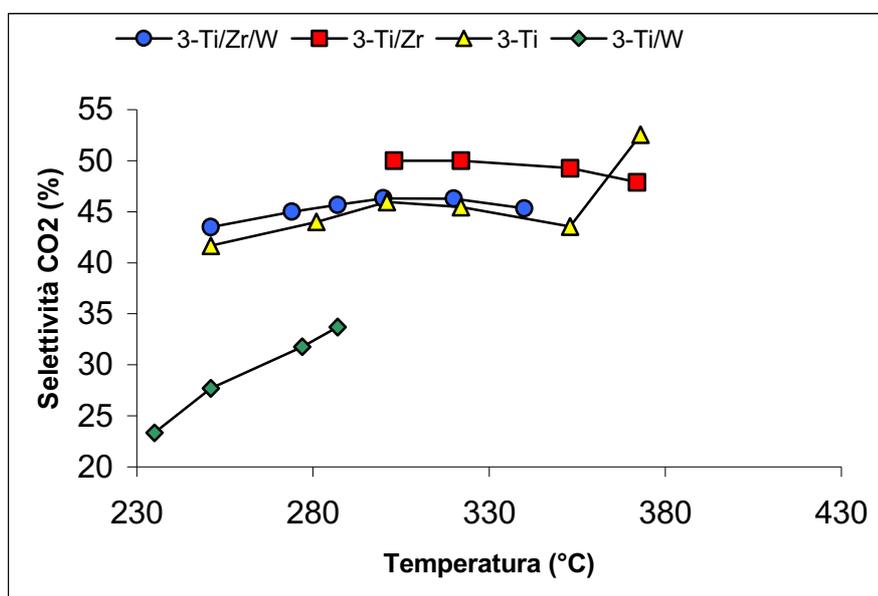


Figura 10.29. Selettività di  $CO_2$  in funzione della temperatura di esercizio per i sistemi 3-Ti, 3-Ti/Zr, 3-Ti/W, 3-Ti/Zr/W

Per il sistema 3-Ti/W la selettività della  $CO_2$  cresce all'aumentare della temperatura ma non supera il 35% mentre per gli altri catalizzatori si ha un andamento pressoché costante intorno al 45-50%. Per il sistema 3-Ti/Zr si nota una selettività leggermente maggiore che per gli altri sistemi, ad eccezione dell'incremento repentino della selettività per il catalizzatore 3-Ti nell'intervallo di temperatura compreso tra 350 e 380°C.

Nella figura 10.30 sono invece mostrati gli andamenti della selettività per i catalizzatori contenenti gli additivi aggiunti come stabilizzanti termici.

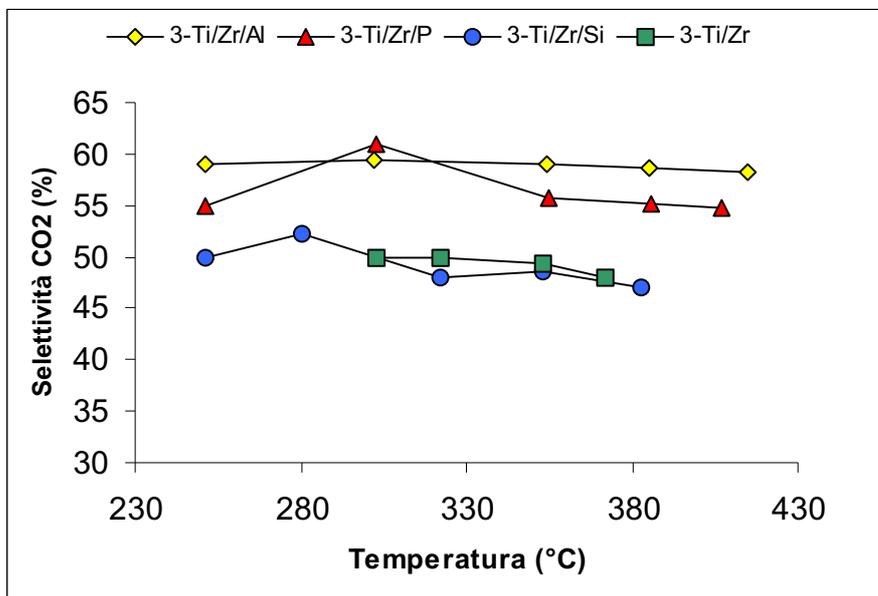


Figura 10. 30. Selettività di  $CO_2$  in funzione della temperatura di esercizio per i sistemi 3-Ti/Zr, 3-Ti/Zr/Al, 3-Ti/Zr/P, 3-Ti/Zr/Si

I sistemi contenenti  $Al_2O_3$  e  $P_2O_5$  mostrano una tendenza maggiore all'ossidazione totale; infatti, la selettività di  $CO_2$  ottenibile è maggiore rispetto a quella conseguita con gli altri catalizzatori. In particolare per il sistema 3-Ti/Zr/Al si ha una selettività di  $CO_2$  del 60% per tutto l'intervallo di temperatura in cui è stato condotto il test catalitico. Per la curva relativa al catalizzatore con il fosforo, invece, si ha una selettività iniziale del 55%, un massimo, sempre intorno ad un valore prossimo al 60% a  $300^\circ C$ , seguito da un leggero calo a temperatura più alta per poi rimanere costante per tutte le altre temperature.

Per il sistema catalitico contenente silice, che dai dati precedentemente analizzati risulta essere il più stabilizzato, la selettività di  $CO_2$  ha un andamento simile a quello che si ha per il sistema 3-Ti/Zr ed è più elevata a temperature più basse mentre diminuisce con l'aumentare della temperatura.

Dai risultati ottenuti dalla conduzione delle prove catalitiche su sistemi  $TiO_2/ZrO_2$  contenenti additivi con proprietà acido base, mostrati in figura 10.31, si nota un cambiamento di reattività dovuto alla differenza delle loro proprietà chimico-fisiche.

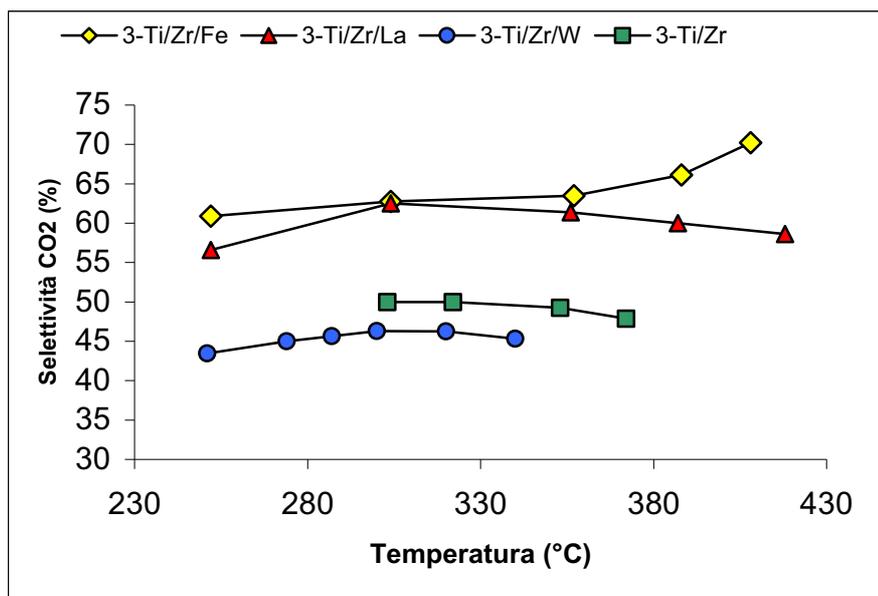


Figura 10.31. Selettività di  $CO_2$  in funzione della temperatura di esercizio per i sistemi 3-Ti/Zr, 3-Ti/Zr/W, 3-Ti/Zr/La, 3-Ti/Zr/Fe

Il sistema contenente  $WO_3$ , aggiunto per aumentare drasticamente l'acidità superficiale dei supporti a base di  $TiO_2$ , è il più reattivo tra questi sistemi poiché si riesce a raggiungere una conversione elevata a temperature più basse, come già detto in precedenza, ma è il meno selettivo perché tra i sistemi contenenti zirconia ha una selettività di  $CO_2$  inferiore ed è l'unico con cui si ha la formazione di anidride dicloro-maleica.

Con il catalizzatore contenente  $La_2O_3$ , che invece conferisce basicità ai supporti a base di  $TiO_2$ , si ha l'attività catalitica peggiore, considerando questa classe di additivi, poiché le curve della conversione è spostata verso temperature più alte, ma una selettività di  $CO_2$  elevata e che rimane costante intorno al 60% in tutto l'intervallo di temperatura considerato.

Il catalizzatore 3-Ti/Zr/Fe, per il quale è stata ottenuta una curva di conversione quasi uguale a quella del catalizzatore 3-Ti/Zr, ha mostrato invece una notevole tendenza a dare ossidazione totale del DCB; infatti la selettività, che inizialmente è quasi 60%, rimane costante fino a circa 350°C per aumentare repentinamente a temperature più elevate fino ad un valore superiore al 70%

In conclusione, dall'analisi dei dati ottenuti in laboratorio, si evince che l'introduzione di WO<sub>3</sub> in sistemi catalitici a base di TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> ne comporta un aumento di attività, che si esplica in conversioni elevate a temperature più basse. Tuttavia per questi catalizzatori si nota la formazione di DCMA come prodotto di ossidazione parziale e si ottengono selettività di CO<sub>2</sub> inferiori a quelle ottenute per i sistemi privi di ossido di tungsteno.

L'aggiunta della zirconia al TiO<sub>2</sub> puro non comporta un aumento di attività del sistema ma migliora la selettività della CO<sub>2</sub>.

L'introduzione di additivi con proprietà di stabilità strutturale quali P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e allumina comporta un peggioramento dell'attività catalitica dei sistemi TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, che però tendono a convertire il DCB principalmente a CO<sub>2</sub>; la silice invece non comporta cambiamenti di attività né di selettività in questi sistemi.

Con il catalizzatore contenente La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si ottiene una conversione del DCB minore rispetto al sistema 3-Ti/Zr, ma si nota una maggiore tendenza alla combustione totale.

Dai risultati ottenuti per i test catalitici condotti sul sistema contenente Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si nota invece un notevole incremento della selettività della CO<sub>2</sub>, che raggiunge anche il 70%, anche se la presenza di questo additivo non influenza l'andamento della conversione, che non si discosta da quello ottenuto per il catalizzatore 3-Ti/Zr.

### 10.5. ANALISI RAMAN

L'analisi spettroscopica RAMAN è stata effettuata su tutti i supporti utilizzati, sia sulle polveri tal quali che in seguito all'introduzione della fase attiva. Innanzitutto è stato notato che l'introduzione della zirconia nei supporti a base di  $\text{TiO}_2$  causa un notevole abbassamento del segnale RAMAN: come si può notare nella figura 10.32, le bande di assorbimento del  $\text{TiO}_2$  anatase a 800, 632, 514, 388,  $\text{cm}^{-1}$  sono molto più intense e chiaramente visibili per il supporto contenente solamente biossido di titanio, mentre nello spettro relativo al supporto  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ , che è molto meno intenso, non si nota la presenza della banda a 800  $\text{cm}^{-1}$ .

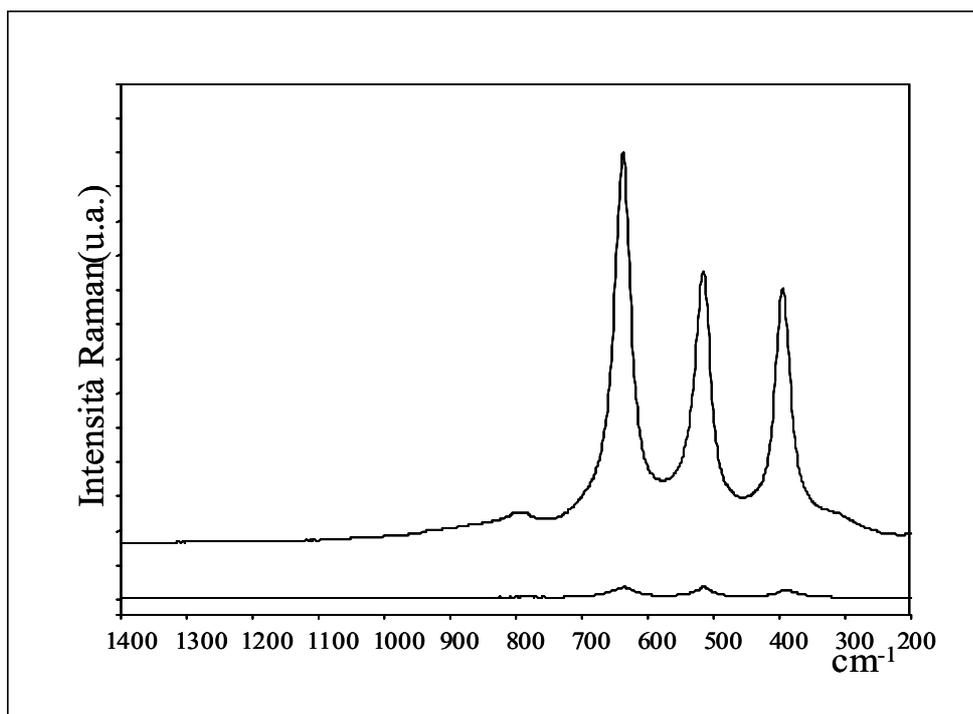


Figura 10.32. Spettri Raman dei supporti Ti e Ti/Zr

In realtà la banda del  $\text{TiO}_2$  a 800  $\text{cm}^{-1}$ , attribuita al sovratono della banda a 388  $\text{cm}^{-1}$ , è presente anche nello spettro relativo al supporto Ti/Zr, come si può notare nella figura 10.33, ottenuta incrementando l'intensità dello

spettro relativo a quest'ultimo supporto fino a rendere confrontabili le intensità dei principali picchi relativi al biossido di titanio.

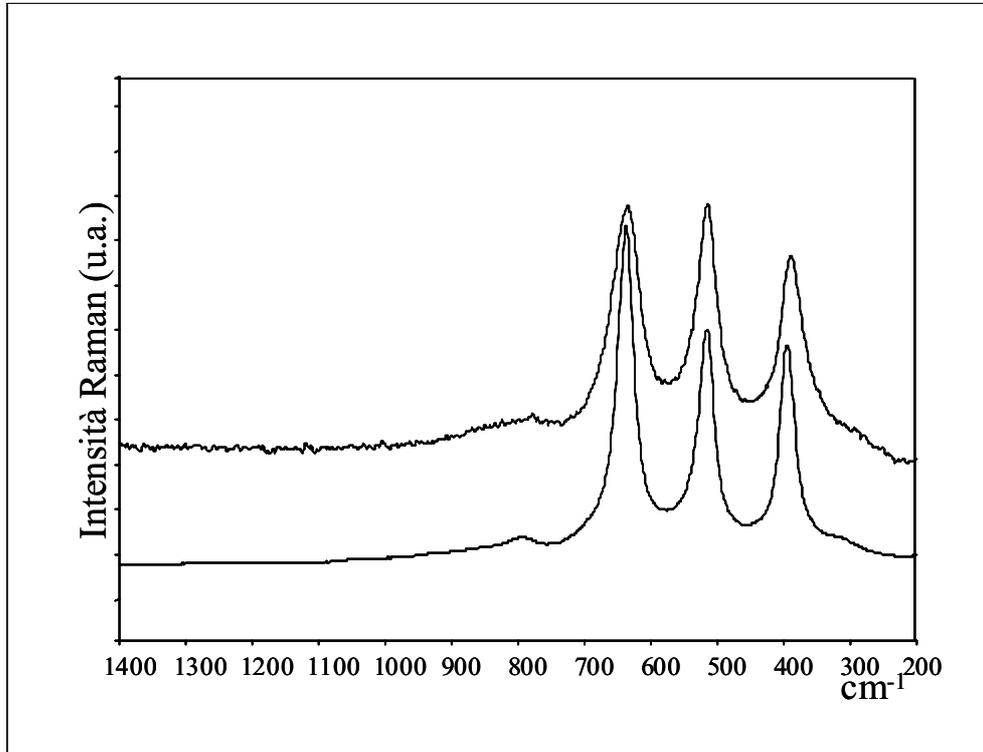


Figura 10.33. Spettri Raman modificati dei supporti Ti e Ti/Zr

Questa banda può essere attribuita anche alla fase mista  $\text{TiZrO}_4$ , che è stata individuata dall'analisi XRD, ma l'analisi degli spettri da noi registrati non ci consente di fare ulteriori considerazioni a riguardo [52].

Nella figura 10.34 figura 10.35 sono mostrati gli spettri RAMAN dei catalizzatori 3-Ti e 3-Ti/Zr confrontati con i rispettivi supporti.

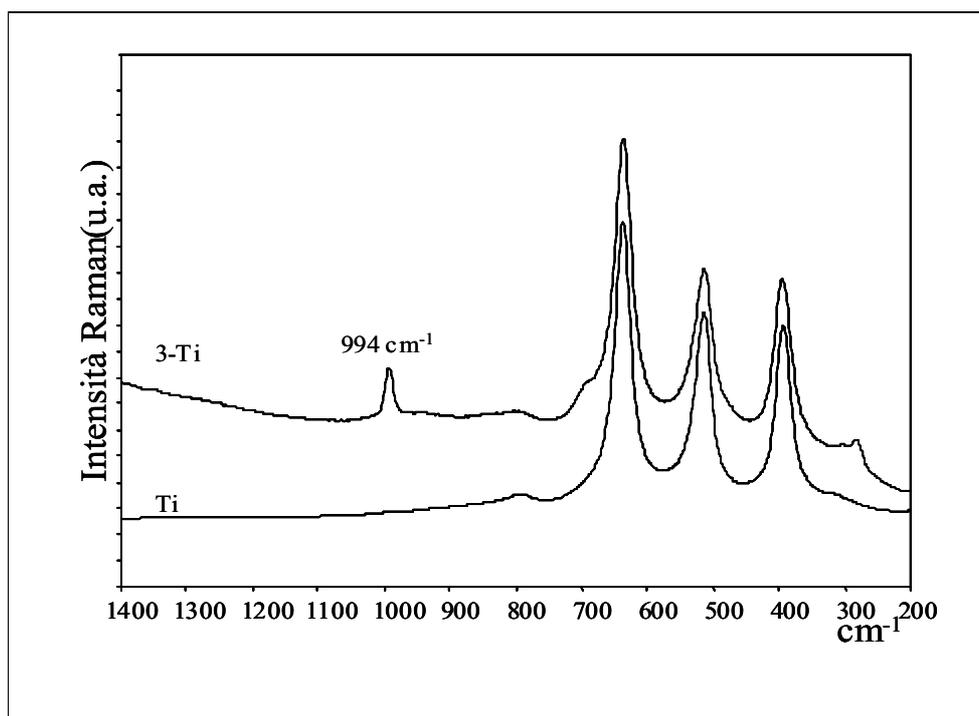


Figura 10.34. Spettri Raman dei sistemi Ti e 3-Ti

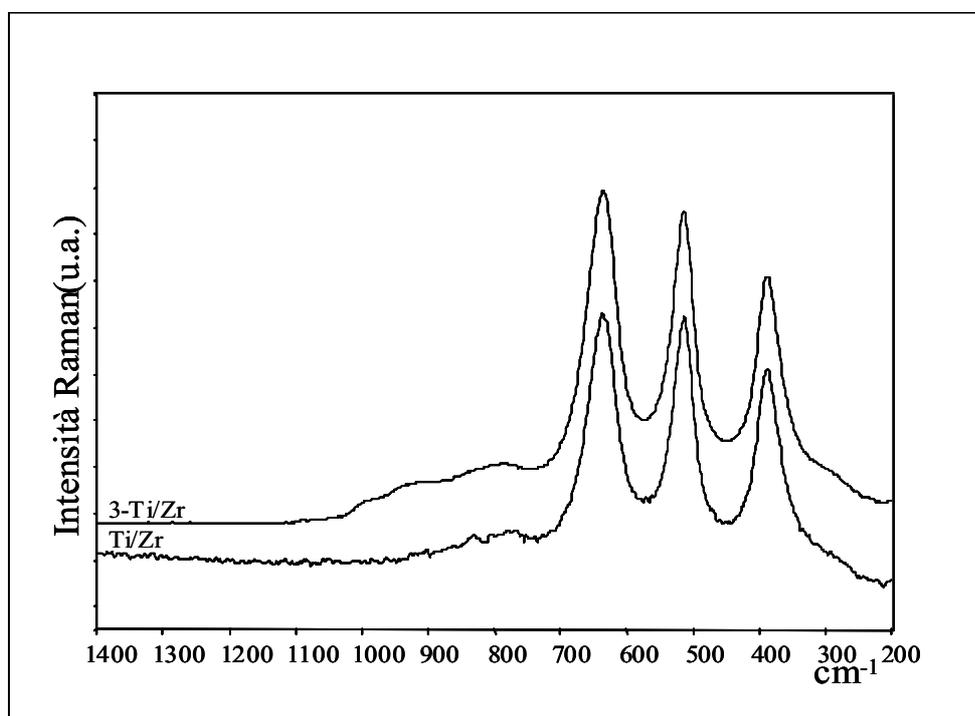


Figura 10.35. Spettri Raman dei sistemi Ti/Zr e 3-Ti/Zr

Per il campione 3-Ti si nota la comparsa della banda a  $994\text{ cm}^{-1}$  che indica la presenza di  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristallino, mentre per il sistema 3-Ti/Zr sono presenti delle bande poco intense nella regione dello spettro compresa tra  $800$  e a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , che sono relative a specie disperse di vanadio. Nella figura 10.36 e figura 10.37 invece mostrati rispettivamente gli spettri RAMAN dei campioni contenenti  $\text{WO}_3$ , in presenza o meno di zirconia.

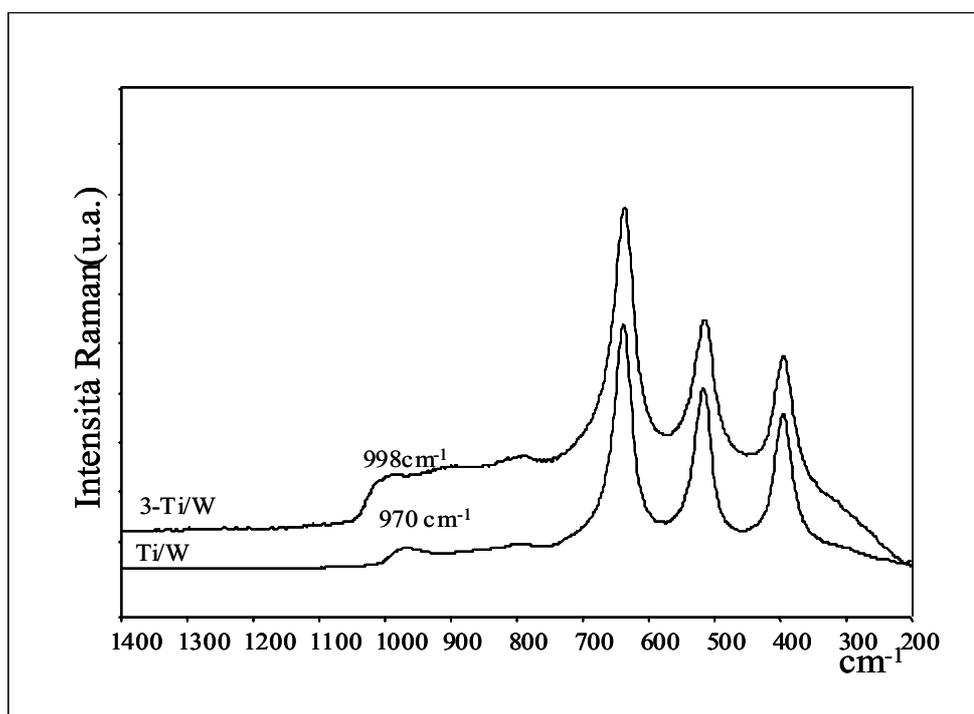


Figura 10.36. Spettri Raman dei sistemi Ti/W e 3-Ti/W

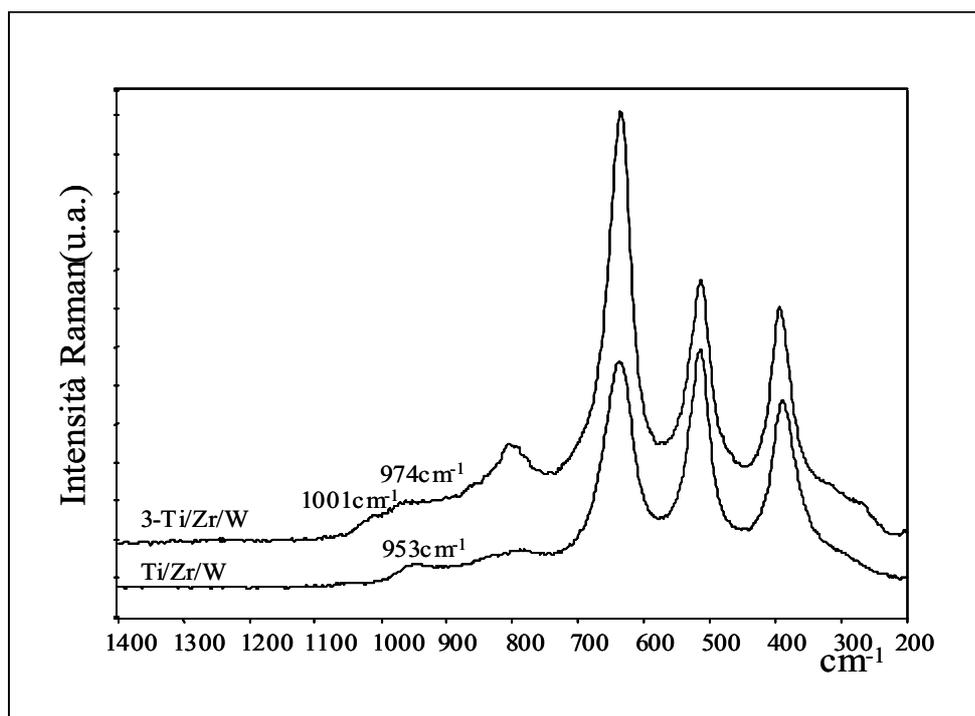


Figura 10.37. Spettri Raman dei sistemi Ti/Zr/W e 3-Ti/Zr/W

Per il supporto Ti/W si nota una banda a  $970\text{ cm}^{-1}$ , relativa allo stretching  $\text{W}=\text{O}$  delle specie wolfraniliche. In seguito all'introduzione di vanadio compare invece una banda molto debole a  $998\text{ cm}^{-1}$  attribuibile al  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristallino. Anche nello spettro del supporto Ti/Zr/W si nota la presenza della banda relativa allo stretching  $\text{W}=\text{O}$  delle specie wolfraniliche, anche se leggermente spostata verso frequenze più elevate.

In seguito all'introduzione di vanadio, invece, aumenta l'intensità del picco a  $800\text{ cm}^{-1}$ , che viene anche associato allo stretching  $\text{W}=\text{O}$  per strutture simili a  $\text{WO}_3$  o loro idrati, come  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e si nota la presenza di una debole banda relativa sempre alla specie  $\text{V}_2\text{O}_5$  microcristallina o amorfa ( $1001\text{ cm}^{-1}$ ).

Gli spettri relativi ai campioni contenenti  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  sono mostrati nella figura 10.38 e figura 10.39

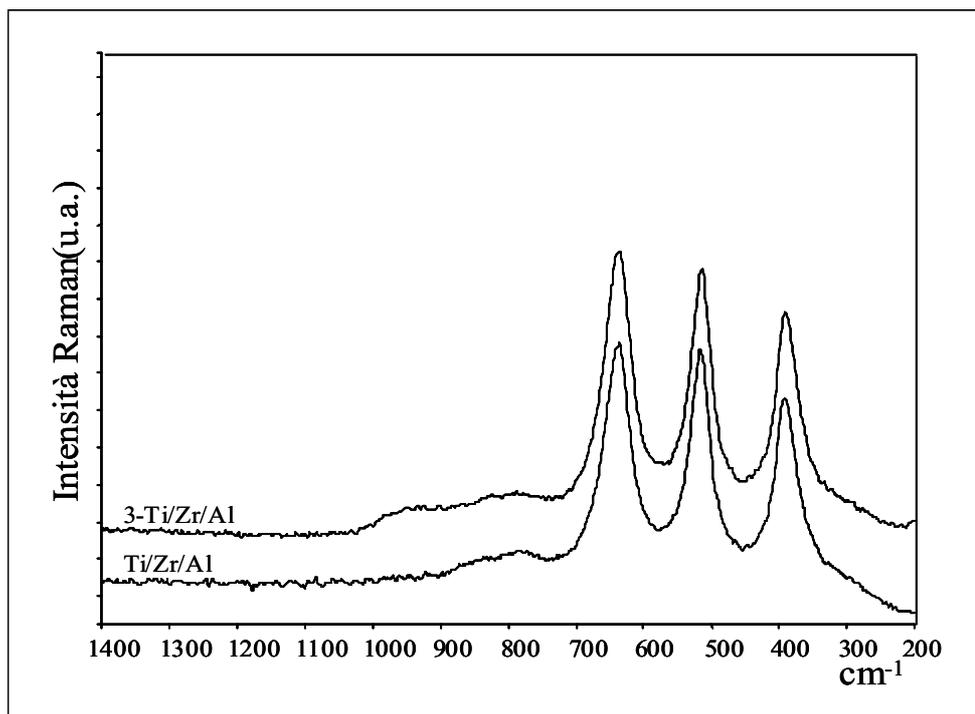


Figura 10.38: Spettri Raman dei sistemi Ti/Zr/Al e 3-Ti/Zr/Al.

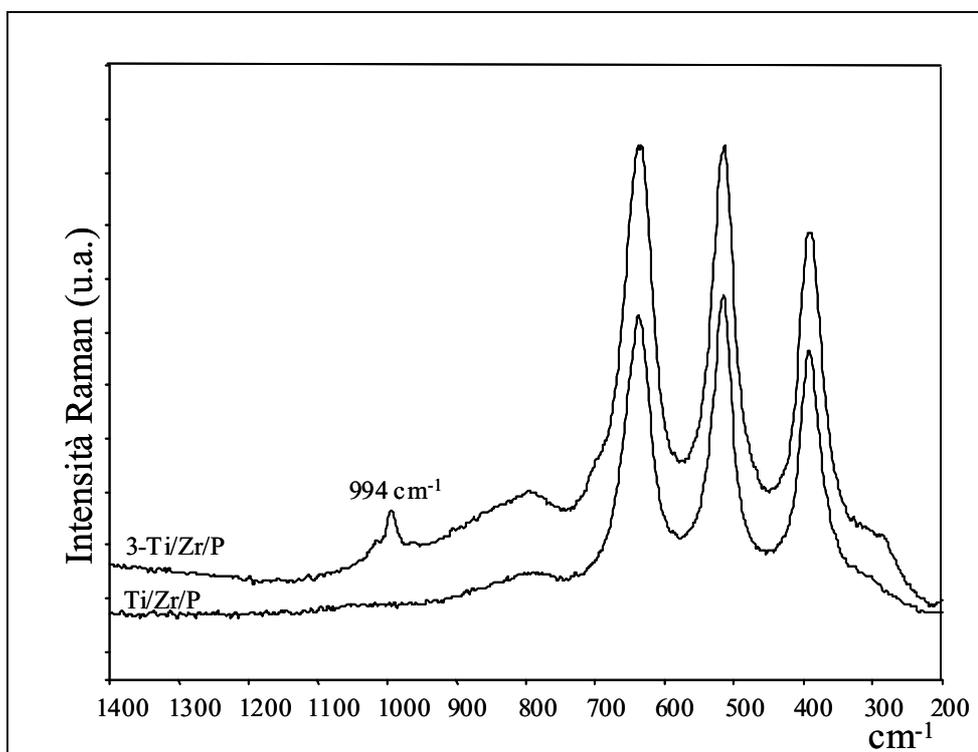


Figura 10.39: Spettri Raman dei sistemi Ti/Zr/P e 3-Ti/Zr/P.

Gli spettri relativi ai soli supporti non mostrano la presenza di nuove specie; in presenza di vanadio, invece, si notano nuove bande. Più precisamente nello spettro del catalizzatore contenente silice si nota una banda a  $1020\text{ cm}^{-1}$ , attribuibile allo stretching del legame  $\text{V}=\text{O}$ , mentre in quello relativo al sistema 3-Ti/Zr/P è ben visibile la banda a  $994\text{ cm}^{-1}$ ; lo spettro registrato per il catalizzatore addizionato con allumina presenta invece una banda molto debole tra  $900$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , dovuta alla presenza di vanadio disperso. La figura 10.40 e la figura 10.41 mostrano gli spettri RAMAN relativi ai campioni contenenti  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

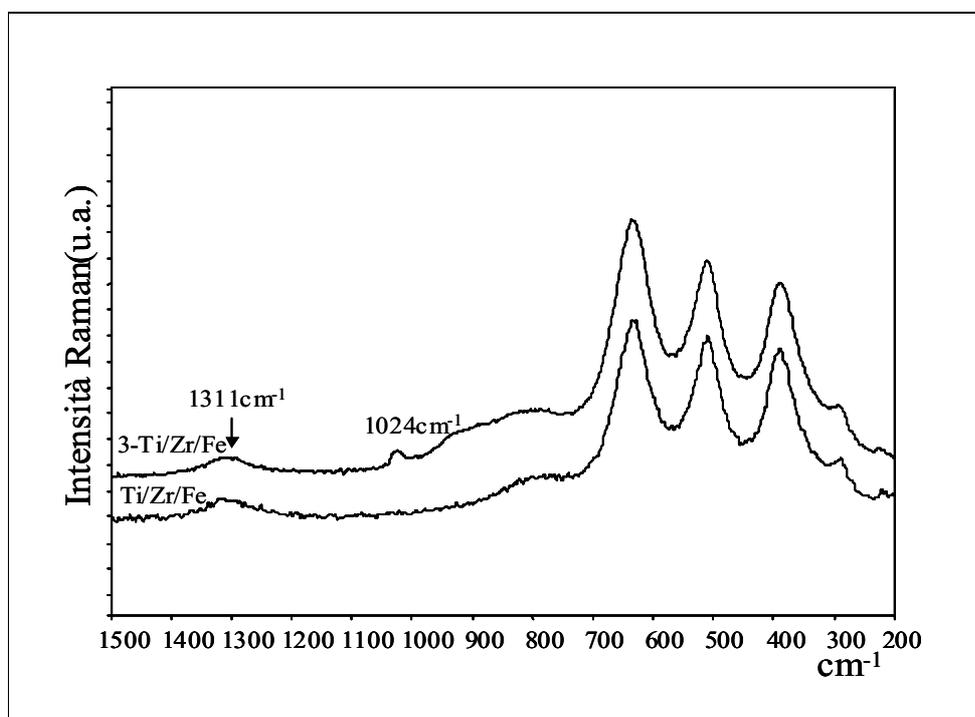


Figura 10.40. Spettri Raman dei sistemi Ti/Zr/Fe e 3-Ti/Zr/Fe.

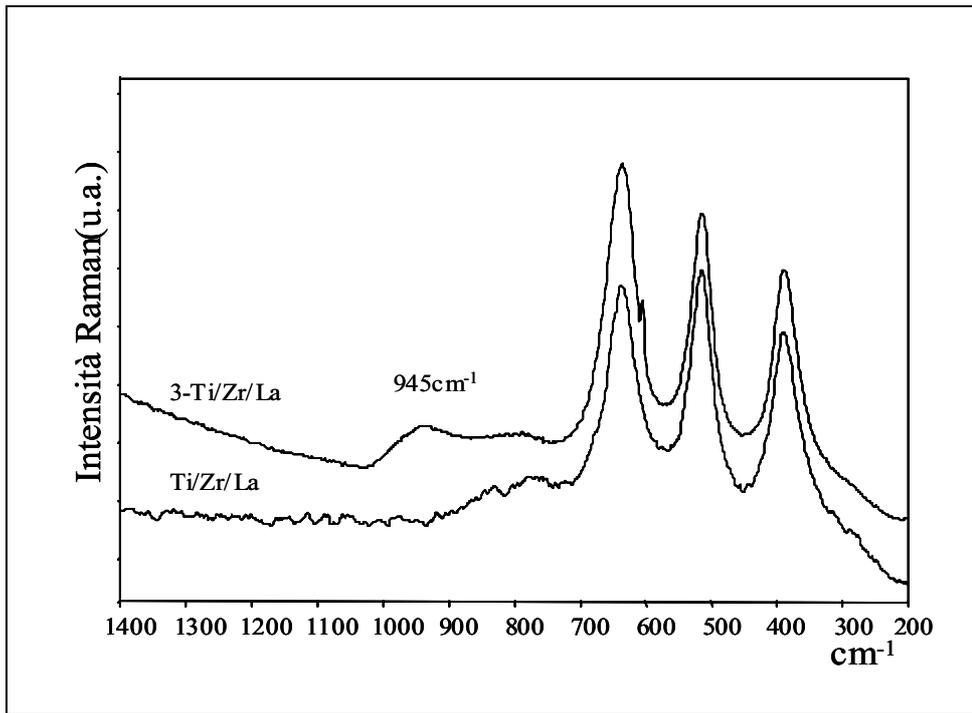


Figura 10.41: Spettri Raman dei sistemi Ti/Zr/La e 3-Ti/Zr/La

Lo spettro relativo al supporto Ti/Zr/La non mostra nuove bande, in seguito all'introduzione di vanadio compare invece una banda a  $945\text{cm}^{-1}$ . Per il supporto contenente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  si nota invece una nuova banda a  $1311\text{cm}^{-1}$ , che potrebbe essere attribuita all'ossido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la cui presenza è stata confermata dall'analisi XRD. Per quest'ultimo sistema, in presenza di vanadio si nota la banda a  $1024\text{cm}^{-1}$  attribuibile allo stretching del legame V=O.

### 10.6. ANALISI ( $H_2$ -TPR)

L'analisi TPR è stata effettuata su tutti campioni studiati al fine di determinare l'effetto degli additivi sulla riducibilità dei sistemi a base  $TiO_2$ . Nella figura 10.42 sono riportati i profili TPR dei supporti a base di  $TiO_2$  e  $TiO_2/WO_3$  contenenti o meno  $ZrO_2$ .

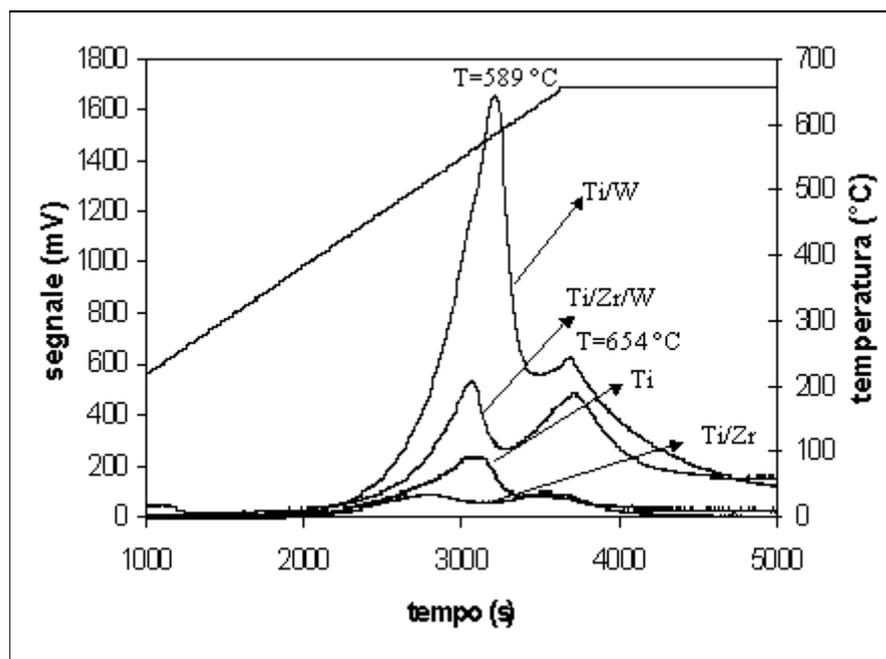


Figura 10.42. Analisi  $H_2$ -TPR dei supporti Ti, Ti/W, Ti/Zr, Ti/Zr/W

I supporti a base di  $TiO_2$  e  $TiO_2/ZrO_2$  mostrano la presenza di una quantità non rilevante di specie riducibili; al contrario i campioni contenenti  $WO_3$  mostrano due picchi di riduzione più intensi, ed in particolare il picco a  $T=589^\circ C$  relativo al campione Ti/W risulta molto più intenso anche rispetto al campione Ti/Zr/W.

Nella figura 10.43 e nella figura 10.44 sono raffigurati i profili TPR degli stessi campioni impregnati con il 3% di vanadio.

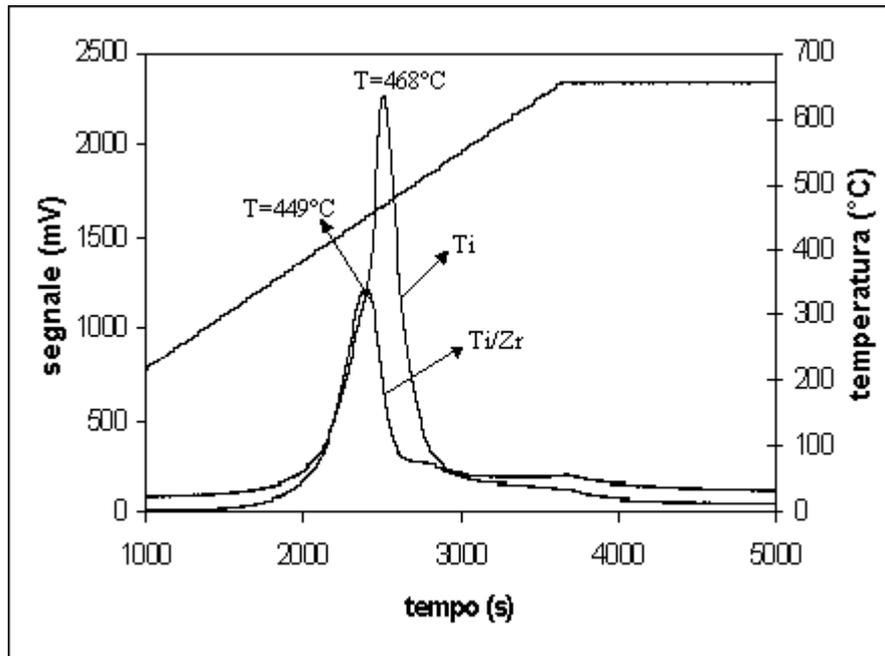


Figura 10.43. Analisi H<sub>2</sub>-TPR dei sistemi 3-Ti e 3-Ti/Zr

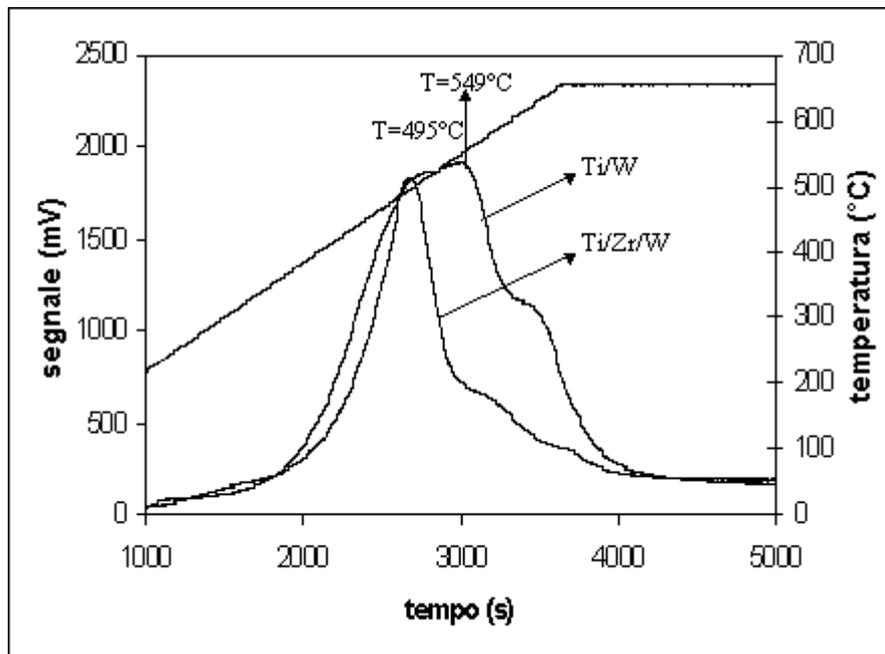
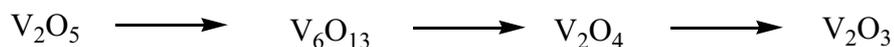


Figura 10.44. Analisi H<sub>2</sub>-TPR dei sistemi 3-Ti/W e 3-Ti/Zr/W

Si può notare un aumento dell'ampiezza ed uno spostamento del massimo del picco di riduzione verso temperature più elevate per tutti i campioni inseguito all'introduzione di vanadio rispetto ai supporti tal quali; questo

picco è attribuito a specie isolate di vanadio che si riducono a temperature non troppo elevate. Il vanadio nella forma di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> si può ridurre dallo stato di ossidazione +5 allo stato +3 mediante un processo diviso in tre stadi:



Per quanto riguarda le specie di vanadio presenti sui supporti a base di TiO<sub>2</sub>, per quantità di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> inferiori al 6% in peso, si verifica una riduzione in un solo step con un massimo intorno a T=467°C secondo la reazione



L'area del picco di riduzione del catalizzatore supportato su Ti/Zr è minore rispetto a quello supportato su TiO<sub>2</sub> puro, di conseguenza, il campione con l'ossido di zirconio presenta una quantità minore di specie facilmente riducibili. Per quanto riguarda i campioni contenenti WO<sub>3</sub>, è evidente un picco largo ed intenso a T=549°C seguito da una spalla a T=654°C; in questi campioni si può quindi ipotizzare la presenza di specie diverse. Tuttavia, anche in questo caso, il picco relativo al campione contenente ZrO<sub>2</sub> ha un intensità più bassa rispetto al campione che ne è privo.

Nella tabella 10.4 è riportata la quantità di idrogeno consumata durante il trattamento di riduzione. Il rapporto tra il consumo reale e quello teorico, ovvero la quantità di idrogeno necessaria per ridurre il vanadio presente dallo stato di ossidazione +5 allo stato +3, dà informazioni circa la presenza di eventuali specie contenute nel supporto, che possono anch'esse essere ridotte durante il trattamento.

Per il catalizzatore supportato su Ti/Zr questo rapporto è prossimo ad uno, suggerendo che l'unica specie che si riduce è il vanadio. Per gli altri sistemi catalitici invece la quantità di idrogeno consumato è maggiore rispetto a

quella necessaria per la riduzione del vanadio, quindi è evidente il contributo del supporto nella riduzione del campione, soprattutto nei campioni contenenti  $WO_3$ .

CAMPIONE	H2 consumato(mol/g)	H2 teorico (mol/g)	Rapporto	Tonset
3-Ti	5,39E-04	3,30E-04	1,60	274
3-Ti/W	1,27E-03	3,30E-04	3,85	304
3-Ti/Zr	3,07E-04	3,30E-04	0,93	281
3-Ti/Zr/W	7,06E-04	3,30E-04	2,14	209

Tabella 10.4. Idrogeno consumato e temperatura di onset dei sistemi 3-Ti, 3-Ti/W, 3-Ti/Zr, 3-Ti/Zr/W

Nella tabella 10.4 è anche riportata la temperatura di inizio riduzione, nota come temperatura di onset. Il valore assunto da questa temperatura dà informazioni circa la facilità con cui può avvenire il processo di riduzione; più precisamente valori più bassi indicano la presenza di specie più facilmente riducibili.

Una diversa temperatura a cui corrisponde il massimo del picco di riduzione può essere indice del fatto che in realtà si formano specie di vanadio diverse. Generalmente a temperature più alte si riducono le specie di vanadio polimerico e cristallino, mentre a temperature inferiori si verifica la riduzione del vanadio altamente disperso e fortemente legato al supporto.

Nella figura 10.45 viene riportato il profilo di riduzione dei supporti contenenti additivi con proprietà di stabilità strutturale. Come si può vedere dal grafico, questi supporti ternari presentano dei picchi di riduzione deboli, ma un po' più intensi rispetto al supporto binario  $TiO_2/ZrO_2$ . Inoltre la presenza di diverse spalle di riduzione indica la presenza di specie diverse che si riducono a temperature differenti.

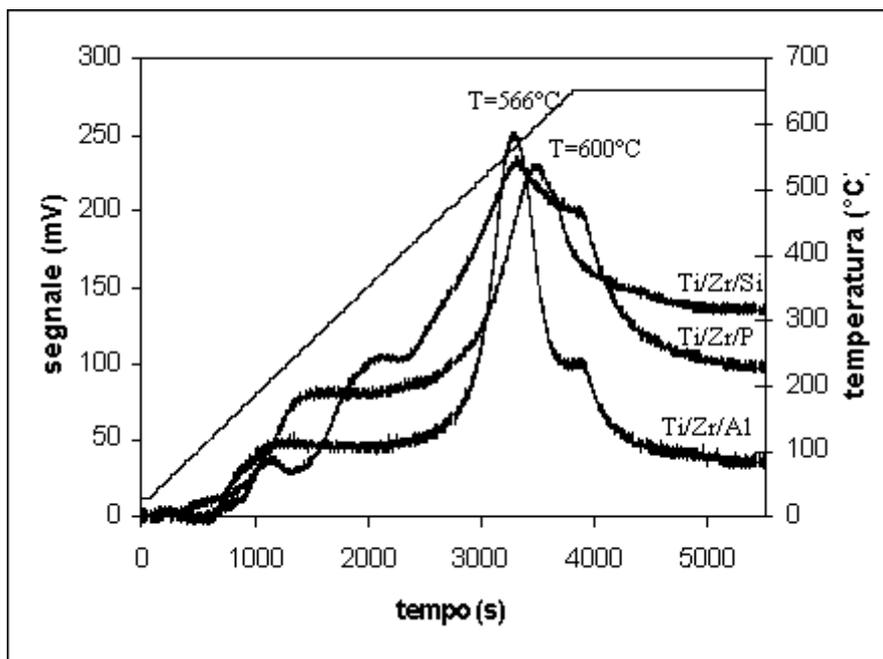


Figura 10.45. Analisi H<sub>2</sub>-TPR dei supporti Ti/Zr/Al, Ti/Zr/P, Ti/Zr/Si

Nella figura 10.46 sono riportati i profili TPR dei catalizzatori contenenti additivi stabilizzanti ed impregnati con 3% di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

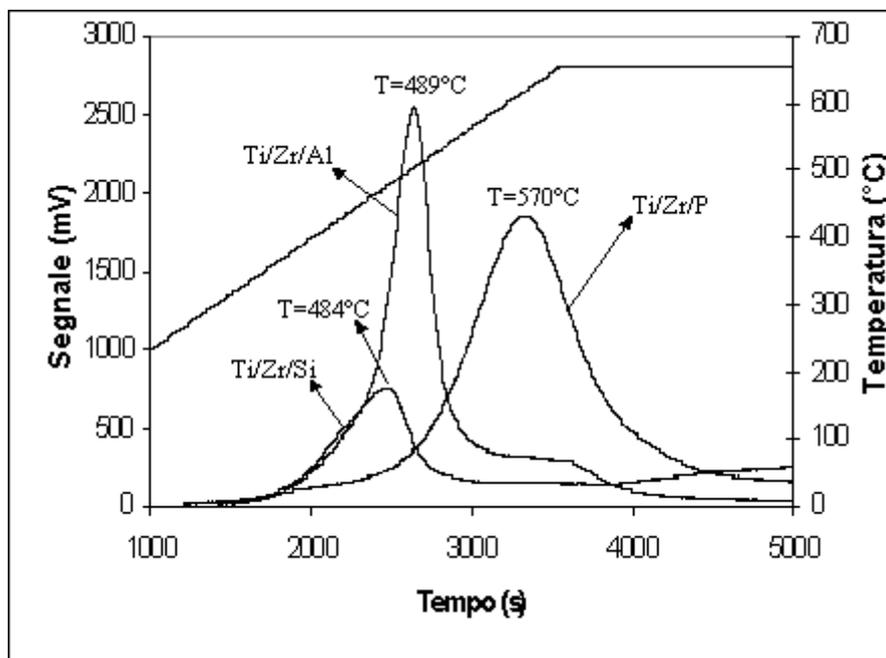


Figura 10.46. Analisi TPR-H<sub>2</sub> dei sistemi 3-Ti/Zr/Al, 3-Ti/Zr/P e 3-Ti/Zr/Si

L'aggiunta del vanadio in questi sistemi ne modifica la riducibilità. In effetti, si nota l'aumento notevole del segnale di riduzione passando dai supporti ai campioni contenente il vanadio. Tuttavia bisogna sottolineare che questo aumento di segnale non è dovuto alla sola riduzione del vanadio introdotto al sistema, poiché secondo i dati riportati in tabella 10.5, la quantità di idrogeno consumato è superiore a quella teorica. Il rapporto tra idrogeno consumato e quello teorico è superiore ad uno per tutti i sistemi contenenti un ulteriore additivo, quindi anche in questo caso l'aumento della quantità di idrogeno potrebbe essere dovuto al contributo di questi additivi durante la riduzione dei campioni. Si può anche evidenziare che la temperatura a cui viene raggiunto il massimo passa da 484°C per il catalizzatore 3-Ti/Zr/Si fino ad arrivare a 570°C per il catalizzatore 3-Ti/Zr/P.

Anche in questo caso lo spostamento della temperatura a cui avviene il massimo può essere indice del fatto che le specie formate sulla superficie dei supporti sono diverse; nel caso del catalizzatore contenente fosforo si tendono a formare specie polimeriche che si riducono ad alta temperatura.

<b>CAMPIONI</b>	<b>H2 consumato(mol/g)</b>	<b>H2 TEORICO(mol/g)</b>	<b>Rapporto</b>	<b>Tonset</b>
<b>3-Ti/Zr</b>	3,07E-04	3,30E-04	0,93	281
<b>3-Ti/Zr/Si</b>	5,78E-04	3,30E-04	1,75	284
<b>3-Ti/Zr/Al</b>	6,75E-04	3,30E-04	2,05	290
<b>3-Ti/Zr/P</b>	8,06E-04	3,30E-04	2,44	223

Tabella 10.5. Idrogeno consumato e temperatura di onset dei sistemi 3-Ti/Zr, 3-Ti/Zr/Si, 3-Ti/Zr/Al, 3-Ti/Zr/P

Nella figura 10.47 sono riportati i profili TPR dei supporti contenenti additivi che ne modificano le caratteristiche acido-base

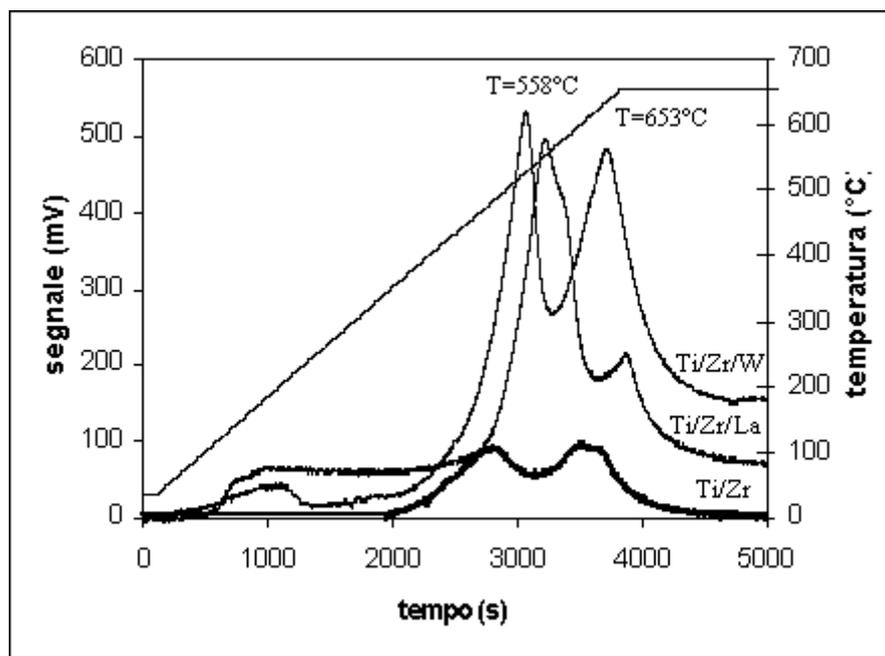


Figura 10.47. Analisi TPR- $H_2$  dei supporti Ti/Zr, Ti/Zr/W e Ti/Zr/La

Per quanto riguarda i supporti ternari contenenti  $WO_3$  e  $La_2O_3$  si notano dei picchi di riduzione con intensità maggiore rispetto ai supporti contenenti additivi stabilizzanti. In questo caso si ha un grande contributo di questi additivi nella riduzione del sistema. Infatti il supporto Ti/Zr presenta un picco di riduzione quasi trascurabile rispetto ai sistemi con gli additivi, per i quali si notano due picchi molto intensi. L'introduzione del vanadio in questi sistemi ne modifica ulteriormente la riducibilità.

Nella figura 10.48 sono riportati i profili TPR degli stessi supporti dopo l'impregnazione con la soluzione contenente il vanadio.

Per questi catalizzatori si nota la presenza di un solo picco di riduzione seguito da una spalla a temperatura più elevata.

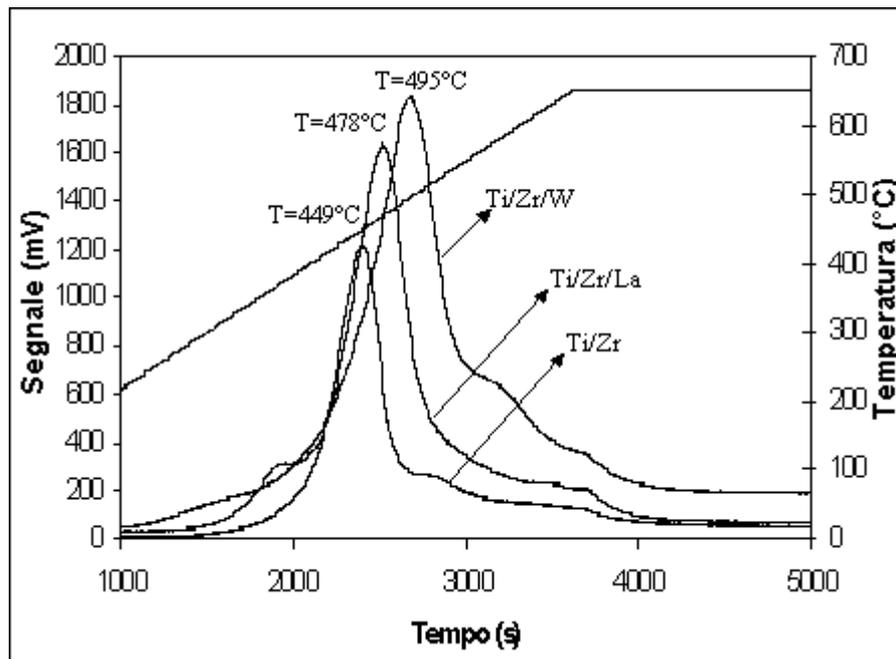


Figura 10.48. Analisi TPR-H<sub>2</sub> dei sistemi 3- Ti/Zr, 3-Ti/Zr/W e 3-Ti/Zr/La

Per quanto riguarda il campione contenente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (vedi figura 10.49) si può notare invece come il profilo di riduzione del supporto sia nettamente diverso rispetto a quello mostrato dagli altri materiali.

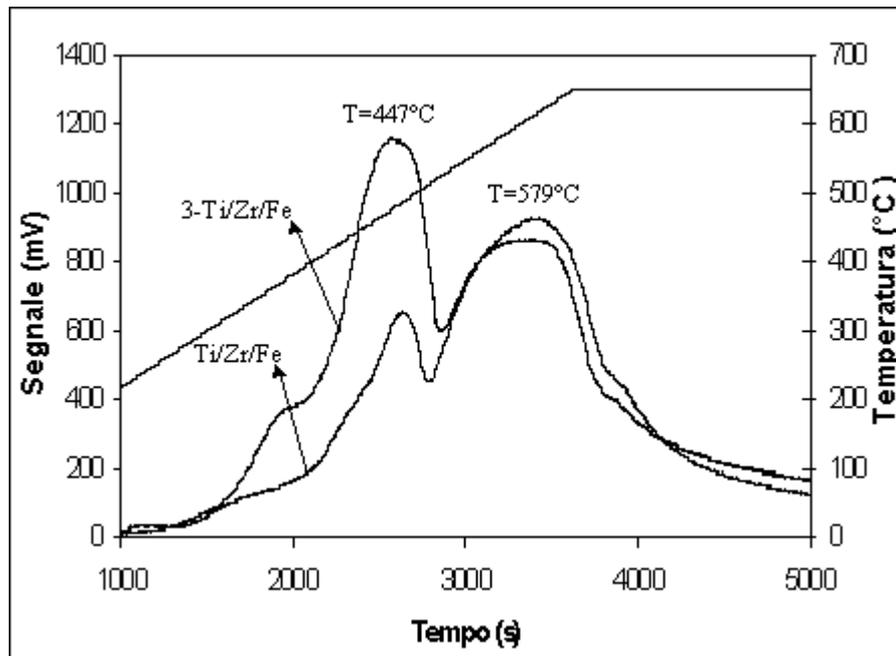


Figura 10.49. Analisi TPR-H<sub>2</sub> dei sistemi Ti/Zr/Fe, 3-Ti/Zr/Fe

Infatti già il profilo di riduzione del supporto mostra due picchi abbastanza intensi che potrebbero essere dovuti alla riduzione dell'ossido ferrico, che si riduce in due stadi secondo le seguenti reazioni:



Dall'analisi dei risultati ottenuti e riportati in tabella 10.6 possiamo notare come questi ultimi sistemi catalitici abbiano una temperatura di massimo della riduzione simile; la temperatura di onset invece, è più alta per il sistema contenente il lantanio mentre è più bassa per i sistemi con tungsteno e ferro che probabilmente presentano specie più facilmente riducibili.

CAMPIONE	H2 consumato(mol/g)	H2 teorico(mol/g)	Rapporto	Tonset
3-Ti/Zr	3,07E-04	3,30E-04	0,93	281
3-Ti/Zr/W	7,06E-04	3,30E-04	2,14	209
3-Ti/Zr/La	5,42E-04	3,30E-04	1,64	283
3-Ti/Zr/Fe	8,79E-04	3,30E-04	2,66	209

Tabella 10.6. Idrogeno consumato e temperatura di onset dei sistemi 3-Ti/Zr, 3-Ti/Zr/W, 3-Ti/Zr/LA, 3-Ti/Zr/Fe

### **10.7. CONCLUSIONI**

Lo studio effettuato durante questa parte del lavoro ha permesso di valutare il contributo della zirconia e di altri additivi introdotti nei supporti a base di TiO<sub>2</sub> anatase sia dal punto di vista della stabilità strutturale che dell'attività e della reattività di questi sistemi nella reazione di decomposizione di composti organici clorurati. Lo studio è stato effettuato su catalizzatori contenenti il 3% p/p di ossido di vanadio, in modo da valutare le caratteristiche di sistemi con quantità relativamente alte di fase attiva, quindi maggiormente destabilizzate rispetto ai sistemi DeNO<sub>x</sub> classici, che contengono bassissime quantità di vanadio (proprio per minimizzare l'effetto di questo elemento sull'invecchiamento del sistema). Come già detto in precedenza, questi sistemi, pur portando alla decomposizione dell'o- diclorobenzene, presentano una bassa attività catalitica.

L'insieme dei dati ottenuti, ha permesso di trarre le seguenti conclusioni:

L'introduzione della zirconia nei sistemi a base di solo TiO<sub>2</sub> consente di ottenere una maggior stabilità strutturale del materiale, che si manifesta con il mantenimento delle dimensioni dei cristalliti e di valori elevati di area superficiale anche in seguito a trattamenti termici spinti. Dai dati TEM è possibile spiegare questa stabilizzazione grazie al fatto che le particelle di ossido di zirconio, disponendosi preferenzialmente sulla superficie delle particelle di TiO<sub>2</sub>, impediscono l'accrescimento dei grani del supporto, rallentandone la sinterizzazione e la transizione di fase da anatase a rutilo.

Nonostante la maggior area superficiale del catalizzatore contenente zirconio, e di conseguenza, la minor densità superficiale teorica del vanadio presente in questo materiale, l'attività del sistema nella decomposizione del dicloro-benzene non migliora; tuttavia si nota un incremento nella selettività a CO<sub>2</sub>. I risultati ottenuti fanno però pensare che questo supporto sia in grado di disperdere in maniera ottimale una quantità superiore di vanadio (figura 10.50), ad esempio utilizzando un metodo di introduzione del vanadio più efficace, permettendo quindi l'ottenimento di catalizzatori con attività maggiore rispetto ai sistemi a base di TiO<sub>2</sub>. I sistemi contenenti ZrO<sub>2</sub> mantengono bassa densità superficiale

anche dopo trattamento ad elevata temperatura confermando l'effetto positivo di questo additivo.

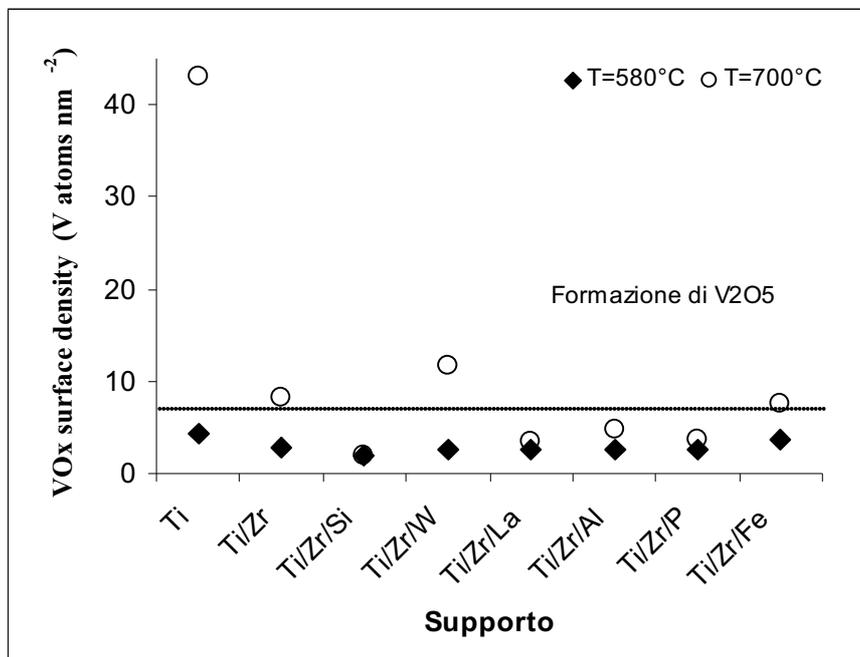


Figura 10.50. Densità superficiale VOx per i diversi supporti utilizzati.

Per verificare la possibilità di migliorare ulteriormente la dispersione del vanadio e la stabilità delle prestazioni catalitiche di questi sistemi nel tempo (correlate alla stabilità strutturale del materiale), sono stati introdotti altri additivi noti come stabilizzanti o modificatori superficiali quali  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $La_2O_3$ ,  $WO_3$  e  $F_2O_3$ . In particolare, l'introduzione di  $SiO_2$  migliora drasticamente la stabilità strutturale e come si nota in figura 10.51, permette l'ottenimento di sistemi perfettamente integri anche dopo trattamento ad elevata temperatura. Anche in questo caso, la preparazione del campione mediante impregnazione uniforme i risultati catalitici, ma i dati ottenuti permettono di prevedere un'ampia possibilità di miglioramento.

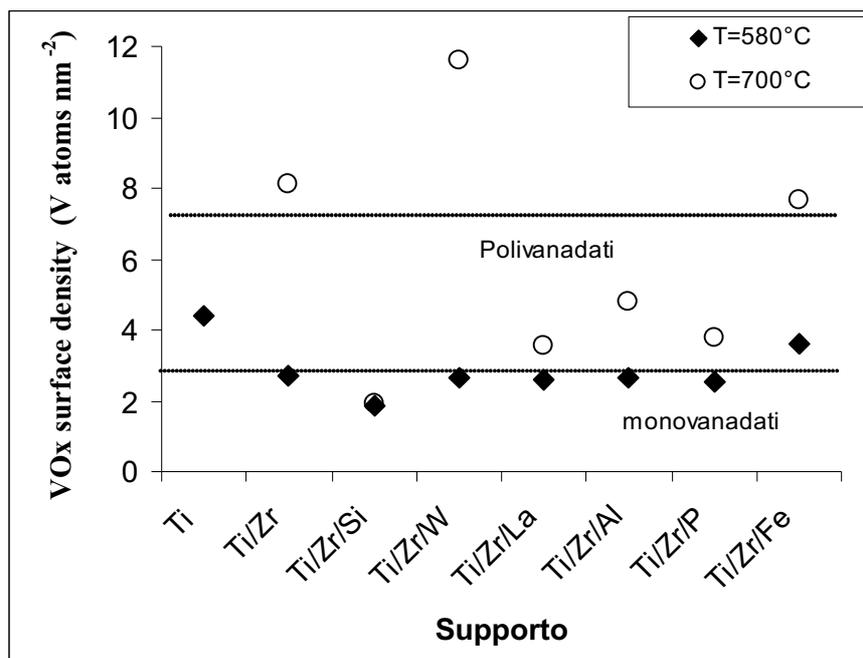


Figura 10.51. Densità superficiale VOx per i diversi supporti utilizzati.

Buoni risultati di stabilità strutturale, sono stati conseguiti anche per i supporti ternari contenenti  $Al_2O_3$  e  $P_2O_5$ . Per quanto riguarda, però, l'attività catalitica, questi sistemi mostrano un comportamento completamente diverso. Infatti, mentre la reattività del sistema contenente silice non si discosta dall'ossido misto  $TiO_2/ZrO_2$ , suggerendo che non vi è alcuna interazione tra questo additivo ed il vanadio, l'introduzione del  $P_2O_5$  ha comportato un netto peggioramento dell'attività catalitica. Questo fenomeno può essere imputato alla reattività dell'additivo presente sulla superficie del supporto con la fase attiva. Dai dati XRD è infatti stata osservata la formazione del fosfato  $VOPO_4$ .

La medesima considerazione può essere fatta riguardo al campione contenente  $La_2O_3$ , per il quale si nota la formazione del vanadato di lantanio  $LaVO_4$ . Questo additivo è stato introdotto per conferire proprietà basiche alla superficie del supporto  $TiO_2/ZrO_2$ , ma è noto anche per la sua capacità di rallentare la sinterizzazione delle particelle di  $TiO_2$ .

La figura 10.52 riporta un sommario delle considerazioni appena fatte sul comportamento dei diversi additivi sia sulla stabilità strutturale dell'ossido misto a base di titanio che sull'interazione di tali additivi con la fase attiva.

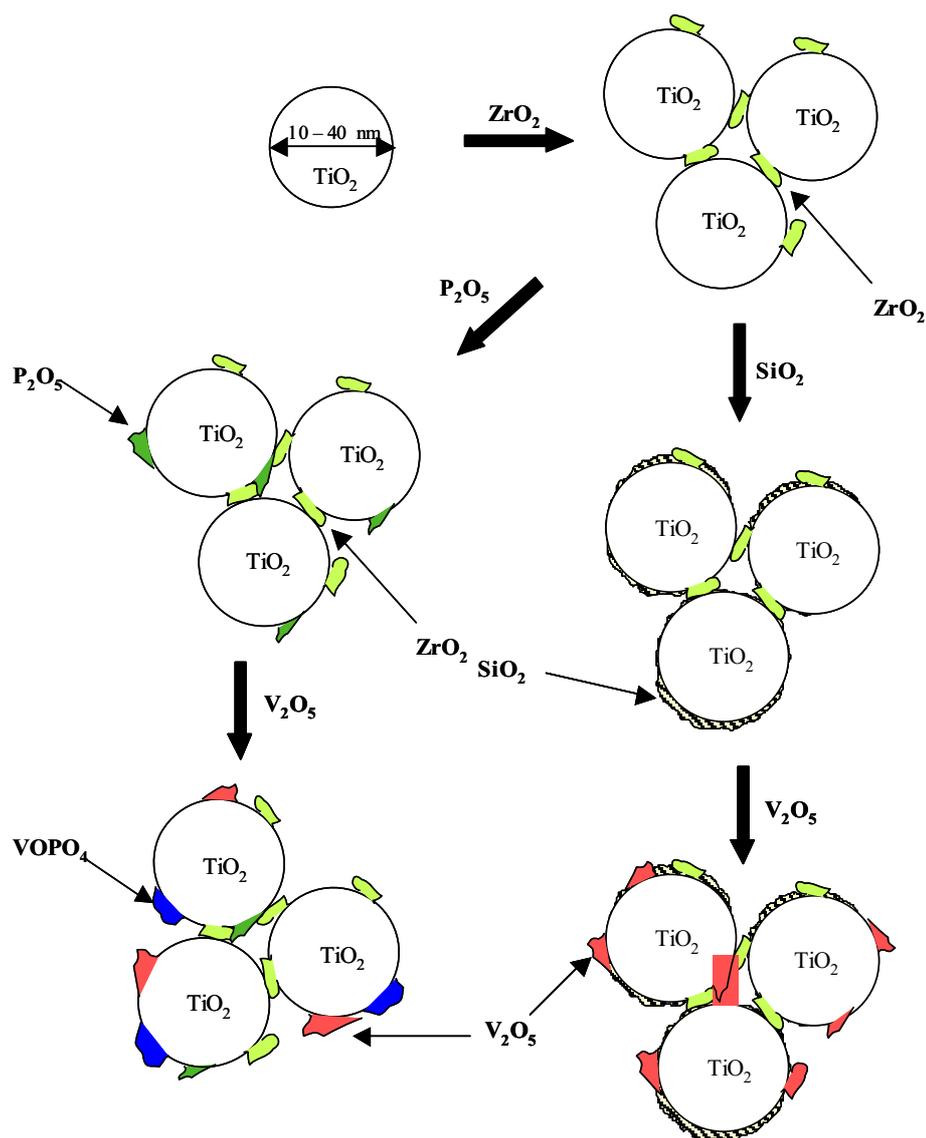


Figura 10.52. Rappresentazione della disposizione e dell'interazione con la fase attiva degli additivi sulla superficie del  $TiO_2$

Un discorso a parte va fatto per i sistemi contenenti  $WO_3$  e  $Fe_2O_3$ , che non interagiscono con il vanadio, ma presentano proprietà redox proprie. Inoltre, entrambi questi ossidi portano a destabilizzazione strutturale del supporto ad alta temperatura e devono essere quindi dosati accuratamente per non provocare il collasso della struttura.

La presenza del  $WO_3$  comporta un aumento di attività catalitica sia su  $TiO_2$  che su  $TiO_2/ZrO_2$ . Tuttavia per questi catalizzatori si nota la formazione di un prodotto di ossidazione parziale (l'anidride dicloromaleica) e si ottengono selettività di  $CO_2$  inferiori a quelle ottenute per tutti gli altri sistemi.

Al contrario, l'introduzione del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nel supporto TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, porta ad una modesta destabilizzazione strutturale del materiale ma ad un notevole incremento della selettività in CO<sub>2</sub>. Questo additivo, facendo un bilancio complessivo, sembra essere uno dei più promettenti per il miglioramento dei catalizzatori a base di titanio per la decomposizione di composti organici clorurati.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] H.H. Kung, Stud. Surf.sci. Catal., 45(1989)1.
- [2] V.E. Henrich, P.A. Cox The surface science of metal oxides, Cambridge University Press, (1994).
- [3] C. Noguera, Physic and Chemistry at Oxide Surface; Cambridge University Press, (1996).
- [4] I. Wang, W.F. Chang, R.J. Shiau, J.C. Wu, C.C. Chung, J.Catal.,83 (1983) 428.
- [5] J.C.Wu, C.C.Chung, C.L.Ay, I.Wang, J.Catal.,87 (1984) 98.
- [6] I.Wang, J.C. Wu, C.C Chung, Appl. Catal.,16 (1985) 89.
- [7] B.M.Reddy, I.Ganesh, B. Choudhury, Catal.Today, 49 (1999) 115.
- [8] Brevetto US 2005/0175525.
- [9] T. Noguchi, M. Mizuno, Sol. Energy, 11 (1967) 56.

## **11. MECCANISMO DI REAZIONE**

### **11.1. INTRODUZIONE**

Nei capitoli precedenti abbiamo studiato l'effetto dei catalizzatori a base di  $\text{TiO}_2$  drogati con vari additivi sulla decomposizione delle diossine, usando una molecola modello l' *o*-diclorobenzene (DCB). In questi test abbiamo evidenziato una buona attività catalitica su tutti i sistemi studiati, attività che varia in base al tipo di additivo aggiunto al  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$ , e mediante caratterizzazione abbiamo dimostrato che le specie  $\text{VO}_x$  altamente disperse sul supporto costituiscono la fase attiva. Abbiamo anche notato la formazione in alcuni casi di una molecola di ossidazione parziale il 3,4-diclofuran-2,5-dione (DCMA). La formazione di questo composto può essere usata per capire meglio l'interazione tra il DCB ed il catalizzatore permettendo di migliorare il design di questo ultimo, in particolare, poiché la formazione di DCMA potrebbe essere fortemente influenzato dall'acidità del catalizzatore, nel presente capitolo abbiamo investigato l'effetto di questo parametro mediante misure adsorbimento di piridina. Sulla base dei risultati ottenuti è stato proposto un meccanismo di reazione del DCB sul catalizzatore a base di  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$ .

### **11.2. OSSIDAZIONE CATALITICA DELL'*o*-DCB: IPOTESI DEL MECCANISMO DI REAZIONE**

- **Caratterizzazione dell'acidità dei catalizzatori**

Per determinare l'acidità di Lewis e di Bronsted, viene usata la piridina come molecola modello la quale in effetti interagisce con diversi siti acidi attraverso gli elettroni liberi dell'atomo di azoto: tale interazione viene studiata con la spettroscopia infrarossa. Le frequenze dello stretching ( $\nu_{8a,b}$  e  $\nu_{19a,b}$  secondo la nomenclatura di Kline e Turkevich [1]) dell'anello di

piridina sono le più sensibile usate in IR per lo studio della natura e della forza dei siti acidi [2]. In generale le bande a circa 1640 e 1540  $\text{cm}^{-1}$  sono caratteristiche dell'ione piridinio ( adsorbimento della piridina sull'acidità di Bronsted), mentre le bande nella regione tra 1600-1630  $\text{cm}^{-1}$  e 1440-1445  $\text{cm}^{-1}$ , sono attribuite alla piridina adsorbita sui siti di Lewis [3]. La banda a 1492  $\text{cm}^{-1}$  è meno indicativa, perché viene associata ai siti di Lewis e di Bronsted. Al variare dell'acidità del solido, le bande dell'ione piridinio non presentano differenze sostanziali, invece le bande legate ai siti di Lewis si spostano ad alte frequenze, essendo la banda  $\nu_{8a}$  (1600-1630  $\text{cm}^{-1}$ ) la più sensibile.

Nella figura 11.1 si può osservare nella regione 1700-1400  $\text{cm}^{-1}$  l'analisi FT-IR dei catalizzatori a base di  $\text{TiO}_2$ , dopo adsorbimento di piridina e successiva evacuazione della stessa a temperatura ambiente in modo da eliminare le specie debolmente adsorbite.

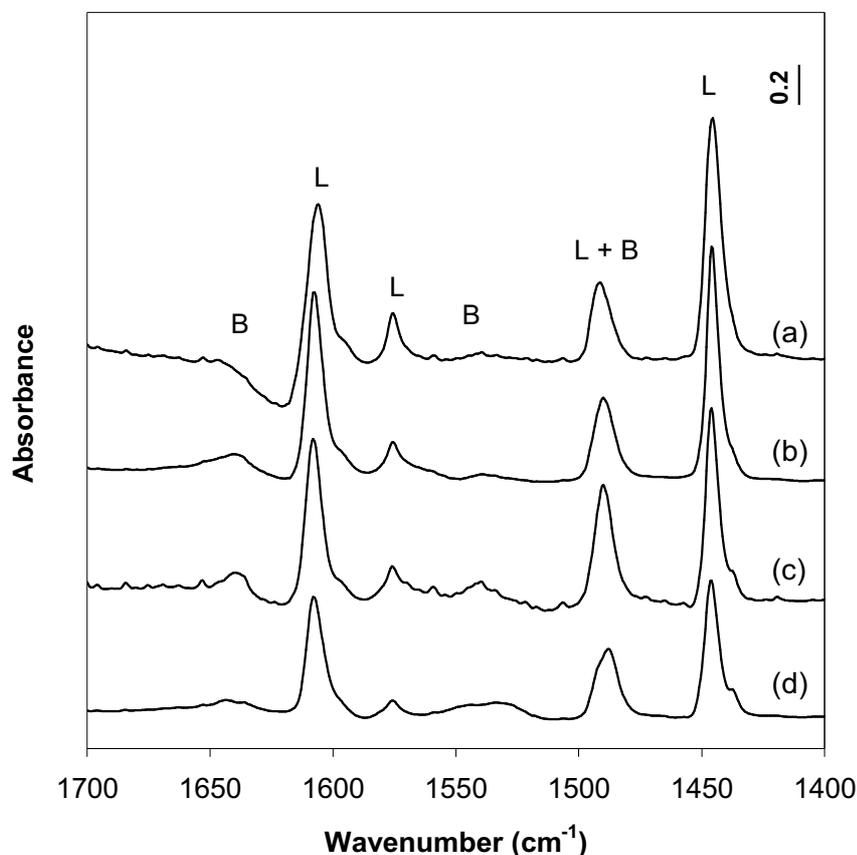


Figura 11.1 – Spettro FT-IR  $\text{cm}^{-1}$  dei catalizzatori a base di  $\text{TiO}_2$ , dopo adsorbimento ed evacuazione di piridina a temperatura ambiente. (a)  $\text{V}_2\text{O}_5 = 0$  wt. %, (b)  $\text{V}_2\text{O}_5 = 1.8$  wt. %, (c)  $\text{V}_2\text{O}_5 = 3$  wt. %, (d)  $\text{V}_2\text{O}_5 = 5$  wt. %. (L = acidità di Lewis; B: acidità di Brønsted).

Lo spettro di  $\text{TiO}_2$  (a) presenta la banda  $\nu_{19b}$  a  $1445 \text{ cm}^{-1}$  e la banda  $\nu_{8a}$  a  $1605 \text{ cm}^{-1}$ , tipiche dell'acidità di Lewis di media forza. Questo dato è in accordo con la letteratura che riportata la presenza dei siti di Lewis per il titanio in forma anatase e rutilo [4]. Si evince una banda meno intensa a circa  $1540 \text{ cm}^{-1}$ , relativa ai siti di Bronsted in traccia alla superficie del titanio. La presenza di questi siti in traccia è stata riportata in letteratura ed è giustificata dall'esistenza di impurità di solfati o cloruri presente sul  $\text{TiO}_2$  [5,6].

## Capitolo 11. Meccanismo di reazione

Sui campioni contenenti il vanadio (spettri b-d) si nota una leggera diminuzione dei siti di Lewis per 1,8% di vanadio rispetto al  $\text{TiO}_2$  puro, diminuzione che diventa importante a 3% e molto significativo a 5%. Secondo la letteratura, ciò è legato alla formazione dei cluster di vanadio sull'anatase [4, 7]. Dal grafico 11.1 si evince anche che la banda dell'ione piridinico non è influenzato a bassa concentrazione di vanadio, ma aumenta in modo evidente a 3%, per diminuire a concentrazione del 5%. Questo comportamento può essere spiegato considerando che un ricoprimento maggiore di vanadio genera acidità di Bronsted dovuta alla presenza di gruppi V-OH terminali [4,8]. È importante sottolineare che dopo l'evacuazione di piridina ad alta temperatura, si evidenzia una diminuzione di intensità di tutte le bande, più marcata per lo ione piridinico rispetto alla piridina coordinatamente legata, indicando una forza maggiore per l'acidità di Lewis rispetto a quella di Bronsted [9].

Nella figura 11.2 è rappresentato lo spettro FT-IR nella regione 1700-1400  $\text{cm}^{-1}$  dei campioni  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ . Lo spettro del campione senza vanadio (a) evidenzia la presenza dei siti di Lewis e siti di Bronsted ed indica chiaramente come l'introduzione di tungsteno sul  $\text{TiO}_2$  porti alla formazione dei siti di Bronsted [4,8], non presente sulla  $\text{TiO}_2$ . Dal punto di vista quantitativo, si può notare che il numero di siti di Lewis sulla  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  è paragonabile a quello presente sulla  $\text{TiO}_2$ .

Il vanadio (spettri b-d), è direttamente collegato ai siti Lewis: infatti un aumento del primo provoca la diminuzione del secondo. Questo comportamento è simile a quello osservato nella serie  $\text{TiO}_2$  a diverso contenuto di vanadio in cui si nota un aumento dei siti di Bronsted con l'introduzione di vanadio fino ad un massimo di 3% seguito da una diminuzione a contenuto di vanadio maggiore.

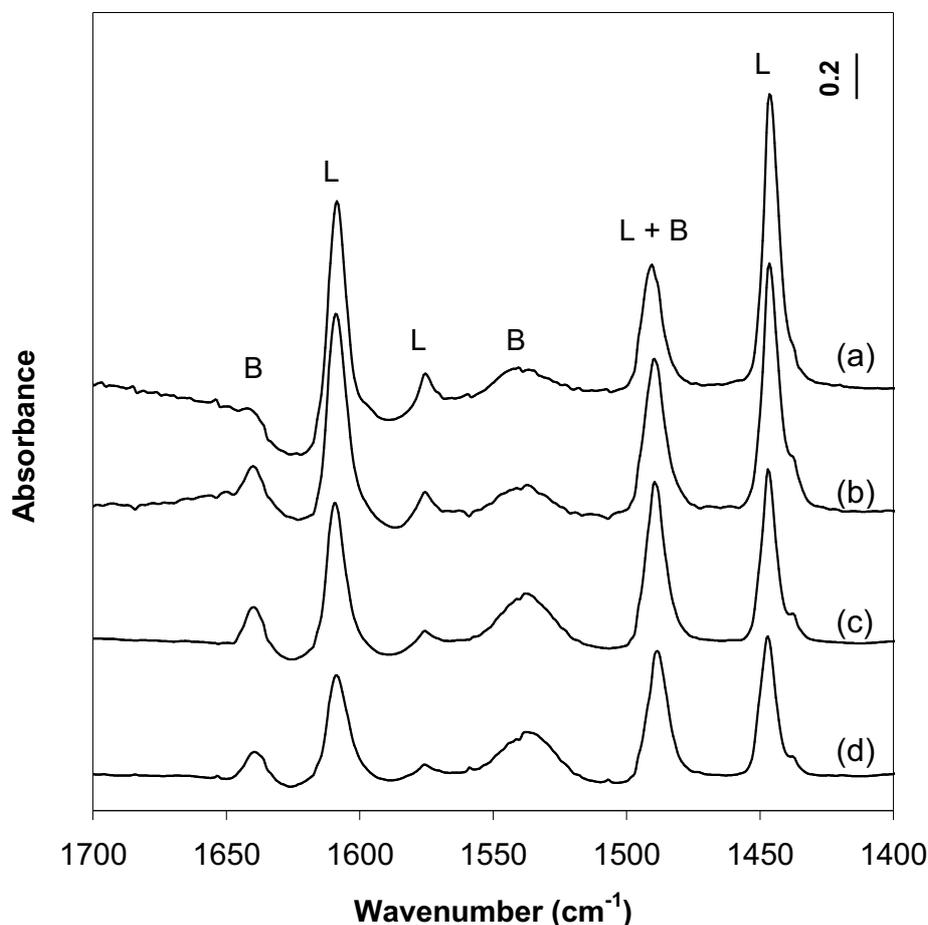


Figure 11.2 - Spettro FT-IR 1700–1400  $\text{cm}^{-1}$  sui catalizzatori a base di  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , dopo adsorbimento e evacuazione di piridina a temperatura ambiente. (a)  $\text{V}_2\text{O}_5=0$  wt. % (b)  $\text{V}_2\text{O}_5=1.8$  wt. %, (c)  $\text{V}_2\text{O}_5=3$  wt. %, (d)  $\text{V}_2\text{O}_5=5$  wt. %. (L = acidità di Lewis; B: acidità di Brønsted).

- **Discussione**

Dai dati catalitici, abbiamo evidenziato che la conversione in *o*-DCB aumenta all'aumentare di vanadio. In questi due sistemi posti a confronto a fine di studiarne l'acidità,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  il massimo di attività viene raggiunto per quantità di vanadio intorno a 3% ed i campioni contenenti  $\text{WO}_3$  evidenziano attività maggiore rispetto ai campioni senza.

L'andamento di attività segue l'andamento dell'acidità di Bronsted nei due supporti, come rappresentato nella figura 11.3.

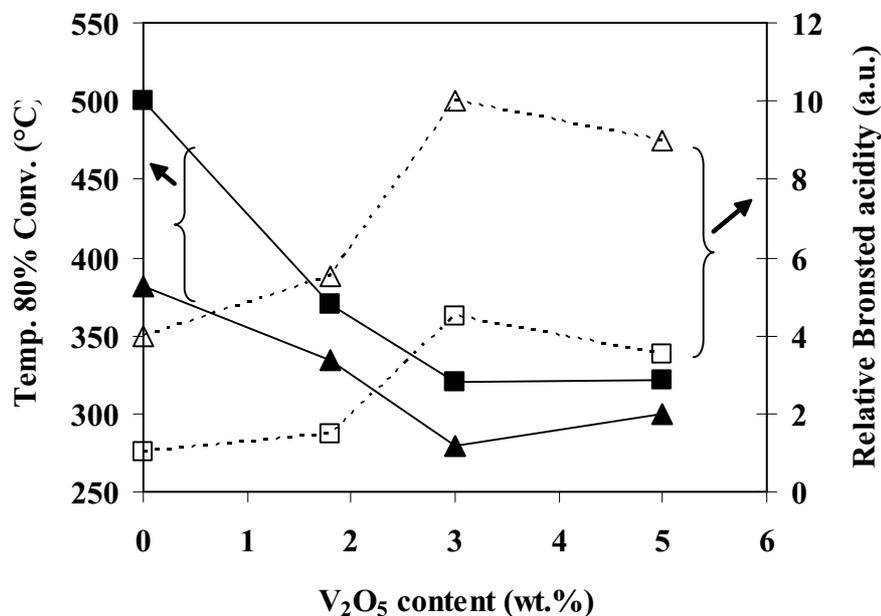


Figure 11.3 – Temperatura necessaria per raggiungere 80% di conversione (simboli pieni, linee piene) e acidità di Brønsted (simboli aperti, linee tratteggiate) in funzione del contenuto di vanadio su catalizzatori a base di TiO<sub>2</sub> (■,□) e TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> (▲,△). (L'acidità di Brønsted è stato stimata mediante l'integrazione dell'area del picco 1540 cm<sup>-1</sup>).

Secondo la figura, il numero di siti di Bronsted in effetti raggiunge il massimo nei due su sistemi al 3% di vanadio. Dalla stessa figura, si evince che il catalizzatore a base di TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> mostra un numero maggiore di siti di Bronsted rispetto a TiO<sub>2</sub>. Nella figura 11.4 si evidenzia al contrario una diminuzione dei siti di Lewis nei due sistemi all'aumentare del contenuto di vanadio ed inoltre i due sistemi hanno un numero di siti paragonabili, nonostante la reattività molto diversa.

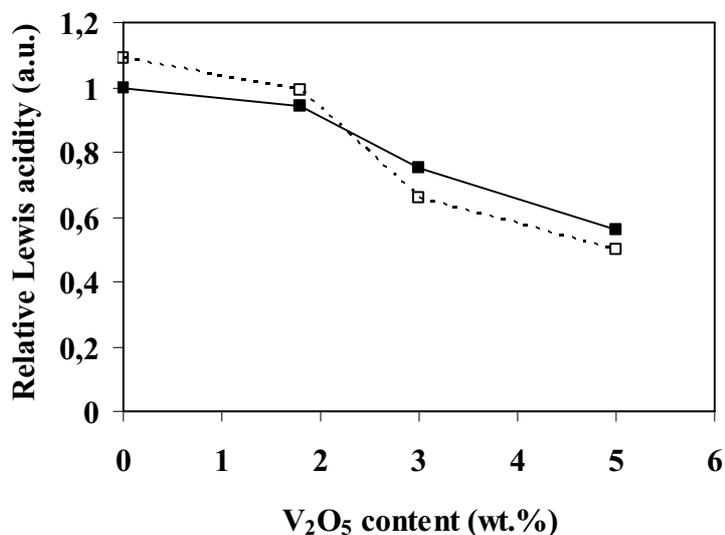


Figure 11.4 – Acidità di Lewis in funzione del contenuto di vanadio su catalizzatori a base di TiO<sub>2</sub> (simbolo pieno linea piena) e TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> (simbolo aperto, linea tratteggiata). (L'acidità di Lewis è stato stimata integrando l'area del picco 1445 cm<sup>-1</sup>).

Perciò si può affermare che l'acidità di Bronsted abbia un ruolo determinante nell'ossidazione dell'o-DCB sopra i catalizzatore a base di TiO<sub>2</sub>, probabilmente attivando l'anello aromatico. Questo tipo di attivazione è già stata riportata in letteratura. In effetti, è stato rilevato l'adsorbimento degli idrocarburi (aromatici e non) su siti acidi del supporto e sull'ossigeno del sito attivo del metallo su catalizzatori a base di Pt-ossido [10-12]. I campioni a base di Pt/zeolite, che esibiscono sia acidità di Bronsted che quello di Lewis, sono stati trovati più attivi rispetto ai catalizzatori a base di Pt/• -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dove sono presenti solo siti di Lewis. La relazione tra l'attività e l'acidità di Bronsted è già stata studiata

## *Capitolo 11. Meccanismo di reazione*

nell'ossidazione di idrocarburi alifatici clorurati su H-zeolite [13]. L'esistenza di una forte interazione tra il cloro benzene ed i ponti acidi OH della zeolite è stata confermata dall'analisi FTIR del cloro benzene adsorbito su catalizzatore a base di Pt-zeolite [14]. È però anche necessario ricordare che l'adsorbimento dei composti clorurati su siti di Lewis attraverso il cloro è già stato riportato [12]. Questi tipi di interazione si stabiliscono quando sono presenti siti di Bronsted.

Il meccanismo di ossidazione totale del cloro benzene è stato studiato da diversi autori. Per esempio l'ossidazione dei differenti gradi di clorurazione del benzene è stato studiato da Amiridis e al. [14] che riporta lo studio FTIR in situ. In effetti questo lavoro riporta la presenza di chinoni, maleati, acetati e fenolati come intermedi durante l'ossidazione su catalizzatori a base di titanio-vanadio. La presenza di composti ossigenati sulla superficie del catalizzatore in condizioni di reazione ed in assenza di ossigeno, indica che l'ossigeno superficiale interviene nella loro formazione. In generale il primo stadio proposto per il meccanismo di reazione è l'adsorbimento dell'anello aromatico mediante attacco nucleofilo su cloro, seguito da una sostituzione elettrofila dei composti parzialmente dechlorurati ( Figura 11.16B).

Oltre a questa teoria, per spiegare la degradazione di queste molecole su H-zeolite sono stati proposti differenti meccanismi dell'ossidazione di 1,2 o-DCB [ 15]. In questo caso si è verificato che l'acidità di Bronsted è un

parametro importante per controllare la decomposizione di sotto prodotti clorurati.

D'altro canto, la formazione di quantità significativa di DCMA durante le nostre prove, e di conseguenza l'attacco sul carbonio sostituito con idrogeno, indica che anche nel caso dei catalizzatori a base di vanadio supportato, lo stadio iniziale può essere l'attacco su un legame C-H dell'anello aromatico. Questa ipotesi è già stata proposta da Weber et al. [16] studiando l'ossidazione di PCB.

I dati dei test catalitici presentati nei capitoli precedenti suggeriscono quindi una forte correlazione tra il numero e il tipo di siti acidi e la selettività in DCMA, come riassunto nella figura 11.5

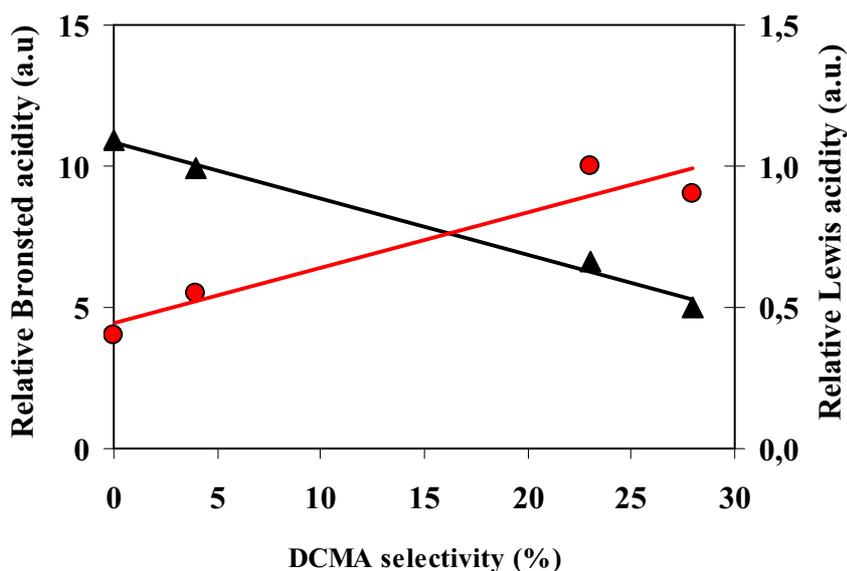


Figura 11.5 –Selettività in DCMA in funzione dell'acidità di Lewis (▲) e dell'acidità di Brønsted (●) per il catalizzatori a base di  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ .

## Capitolo 11. Meccanismo di reazione

Tale comportamento può essere razionalizzato considerando il fatto che su campioni con elevati numero di siti di Bronsted, lo stadio iniziale potrebbe essere diverso dall'attacco nucleofilo sul cloro (figura 11.6B). Come riportato nel caso delle zeolite [15], due molecole di o-DCB potrebbero essere coinvolte attraverso un meccanismo concertato (figura 11.6A). La prima molecola di o-DCB potrebbe reagire direttamente con il protone del sito di Bronsted, portando alla formazione di HCl, mentre la seconda reagisce con la prima per dare clorobenzene e specie diclorurate adsorbite. La DCMA può essere formato dalla reazione tra quella specie chemiadsorbita e l'ossigeno molecolare. L'anidride dicloromaleica è stabile e non subisce ulteriore ossidazione se la superficie del catalizzatore ne permette un rapido desorbimento [1]. Per questo motivo, i catalizzatori con pochi siti di Lewis, dove la DCMA formata è debolmente adsorbita, potrebbe favorire il desorbimento evitando un'ulteriore ossidazione a CO<sub>2</sub>.

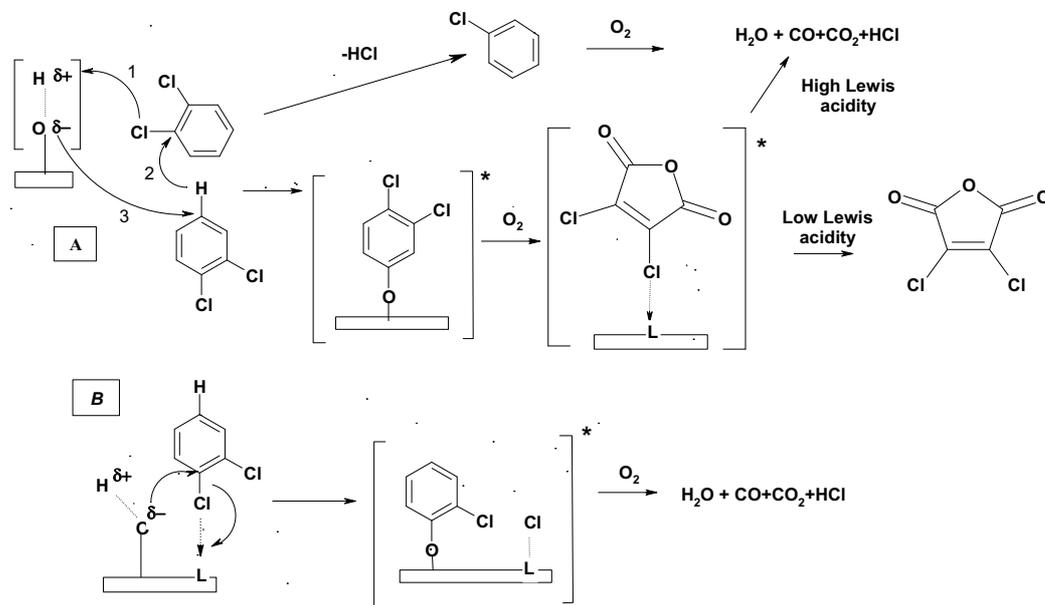


Figure 11.6 – Meccanismo di reazione proposto per l'ossidazione di o-diclorobenzene con catalizzatori a base di vanadio in presenza di siti acidi di tipo diverso . [A] Numero elevato di siti di Brønsted; [B] Prevalenza di siti di Lewis

### **11.3. CONCLUSIONI**

Lo studio dell'acidità dei catalizzatori a base di  $V_2O_5/TiO_2$  e  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  ci ha permesso di trovare una correlazione tra il numero e il tipo di siti acidi e la selettività in DCMA osservato durante le prove di attività su questi catalizzatori.

Questo studio ci ha permesso di proporre un meccanismo di reazione, ma anche di capire la migliore formulazione del catalizzatore per portare i prodotti clorurati alla decomposizione totale senza formazione di sotto prodotti pericolosi.

#### **11.4. BIBLIOGRAFIA**

1. C.H.Kline, J.Turkevich, *J.Chem.Phys.* 12 (1944) 300-309.
2. H. Knoezinger, *Adv. Catal.* 25 (1976) 184-271.
3. G. Busca, *Catal. Today* 41 (1998) 191-206.
4. S.K. Maurya, P. Patil, S.B. Umbarkar, M.K. Gurjar, M. Dongare, S. Ridiger, E. Kemnitz, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 234 (2005) 51-57.
5. N.Y. Topsoe, *J.Catal.* 128 (1991) 499-511.
6. B. Grzybowska-Swierkosz, *Appl. Catal. A* 157 (1997) 263-310.
7. I.E. Wachs, G. Deo, B.M. Weckhuysen, A. Andreini, M.A. Vuurman, M. de Boer, M.D. Amiridis, *J. Catal.* 161 (1996) 211-221.
8. U. Bentrup, A.Bruckner, C. Rudinger, H-J. Eberle, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 237-248.
9. C. Martin, G. Solana, V. Rives, G. Marci, L. Palmisano, A. Sclafani, *Catal. Lett.* 49 (1997) 235-243.
10. S. Chatterjee and H.L. Greene, *J. Catal.* 130 (1991) 76-85.
11. S. Scire, S. Minico and C. Crisafulli, *Appl. Catal. B* 45 (2003) 117-125.
12. S.Scire, S.Minico, *Catal. Lett.* 91, (2003) 199-205.
13. J.R. Gonzalez-Velasco, R. Lopez-Fonseca, A. Aranzabal, J.I. Gutierrez-Ortiz and P. Steltenpohl, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 233-242.
14. J. Lichtenberger, M. D. Amiridis, *J. Catal.* 223 (2004) 296-308.
15. M. Taralunga, J. Mijoin, P. Magnoux, *Catal. Commun.* 7 (2006) 115-121.
16. R. Weber, T. Sakurai, *Appl. Catal. B* 34 (2001) 113-127.

## **CAPITOLO 12. CONCLUSIONI**

Recentemente è stato dimostrato che catalizzatori a base di ossido di vanadio supportato su TiO<sub>2</sub>, generalmente utilizzati per la reazione di riduzione catalitica selettiva degli NO<sub>x</sub> (NH<sub>3</sub>-SCR), sono in grado di decomporre anche le diossine/furani presenti nei gas di scarico di inceneritori ed impianti di combustione in genere.

L'esigenza di meglio comprendere il meccanismo di questa reazione catalitica risiede nell'interesse applicativo per lo sviluppo di catalizzatori tipo SCR modificato in grado di decomporre contemporaneamente gli NO<sub>x</sub> e le diossine nei fumi emessi da questi impianti.

Il questo lavoro di ricerca quindi, come prima cosa, è stata verificata la reattività di catalizzatori di tipo SCR commerciale nella decomposizione catalitica dei composti organici clorurati. Successivamente i sistemi sono stati modificati, cercando di ottimizzarne le caratteristiche per massimizzare le prestazioni catalitiche nella combustione totale di questi composti. In particolare, vista l'impossibilità di utilizzare direttamente le diossine nello studio catalitico, il clorobenzene ed il diclorobenzene, generalmente riportati nella letteratura scientifica quali molecole modello per simulare il comportamento delle diossine, sono state utilizzate per le prove di reattività.

Nel corso delle prove catalitiche, nonostante la generale alta selettività dei materiali studiati nell'ossidazione totale dell'*o*-diclorobenzene, alcuni sistemi hanno evidenziato la formazione di quantità notevoli di una molecola di ossidazione parziale, l'anidride dicloromaleica, sottolineando la possibilità di due meccanismi competitivi di degradazione (Figura 12.1). L'identificazione di questa molecola, mai riportata prima, nelle nostre condizioni di reazione ed analisi, ci ha permesso di valutare le proprietà dei materiali necessarie per lo sviluppo di catalizzatori attivi ma soprattutto selettivi nell'ossidazione totale di composti organici clorurati. La presenza o meno di questa molecola tra i prodotti di reazione è stata infatti utilizzata per l'identificazione delle proprietà del

catalizzatore più importanti per il controllo delle emissioni di composti organici clorurati senza formazione di intermedi ossigenati.

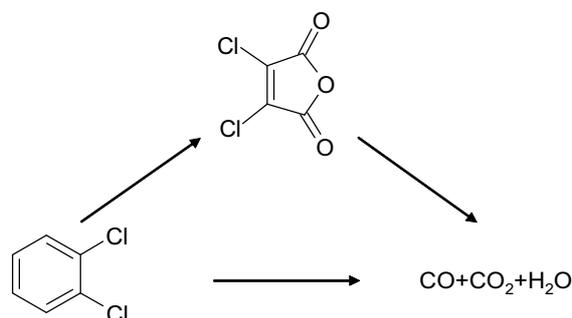


Figura 12.1. Schema di reazione semplificato per l'ossidazione dell'*o*-diclorobenzene.

I risultati ottenuti nel corso di questo studio mostrano che le prestazioni catalitiche di questi catalizzatori dipendono fortemente dal contenuto di ossido di vanadio presente nel materiale e dalla sua distribuzione sulla superficie del supporto.

In generale, è noto che l'interazione tra il  $V_2O_5$  ed il supporto può generare le seguenti specie (Figura 12.2):

- (a) specie di vanadio isolato, chimicamente interagenti con il supporto in coordinazione tetraedrica o ottaedrica con gli atomi di ossigeno;
- (b) specie polimeriche disperse sul titanio;
- (c)  $V_2O_5$  bulk, in forma amorfa o cristallina.

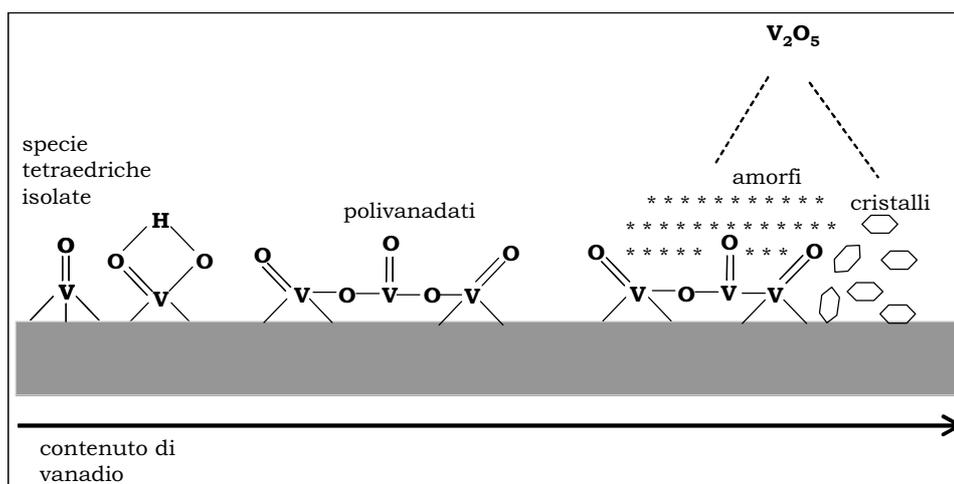


Figura 12.2. Specie di vanadio presenti sul supporto in funzione del contenuto di  $V_2O_5$ . I risultati di attività catalitica e di caratterizzazione chimico-fisica da noi ottenuti mostrano come le specie attive di vanadio per l'ossidazione totale di *o*-DCB

## Capitolo 12. Conclusioni

risultino essere quelle altamente disperse, dunque monovanadati isolati di  $V^{5+}$  in coordinazione tetraedrica ed ottaedrica, tipiche dei campioni a più basso contenuto di vanadio.

L'attività catalitica dei materiali è inoltre fortemente influenzata dalla presenza di additivi (Figura 12.3). Ad esempio i sistemi a base di  $V_2O_5/TiO_2$  presentano una bassa attività catalitica rispetto a quelli contenuti il  $WO_3$  e questa differenza risulta essere dovuta alla sinergia vanadio-tungsteno ed all'alto numero di siti di Bronsted introdotti dalla presenza di  $WO_3$ . Questi siti, infatti, favoriscono l'adsorbimento dell'*o*-diclorobenzene e ne facilitano l'attivazione.

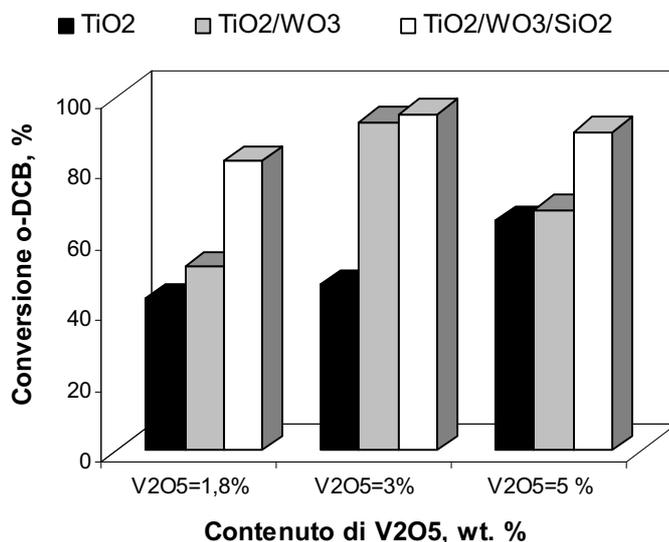


Figura 12.3. Conversione dell'*o*-diclorobenzene in funzione del contenuto di vanadio per sistemi catalitici contenenti diversi additivi.

L'aggiunto della silice al sistema  $WO_3/TiO_2$  ha comportato un ulteriore miglioramento in termine di attività. In effetti, l'ossido di silicio si è dimostrato essere un additivo inerte nei confronti della fase attiva, ma che si coordina direttamente con il supporto, stabilizzandone l'area superficiale ed impendendone la degradazione strutturale significativa ad alto contenuto di vanadio.

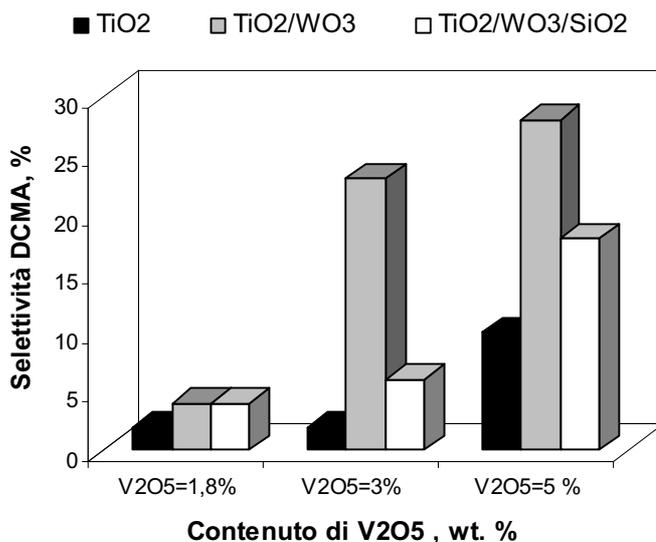


Figura 12.4. Selettività in DCMA in funzione del contenuto di vanadio per sistemi catalitici contenenti diversi additivi.

Nonostante l'elevata selettività a CO e CO<sub>2</sub> di alcuni dei sistemi studiati, in presenza di WO<sub>3</sub> si evidenzia la formazione di considerevoli quantità di anidride dicloromaleica; inoltre se per bassi contenuti di vanadio l'anidride scompare aumentando la conversione di o-DCB, ad alti contenuti di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> la selettività a DMCA si rivela alquanto elevata.

Un approfondito studio sembra spiegare tale comportamento, più che per la diversa attività dei siti attivi presenti nei catalizzatori, sulla base della presenza di siti acidi di tipo diverso, che favoriscono o meno il desorbimento delle molecole, prima della completa decomposizione. La presenza di siti acidi di Lewis sulla superficie del TiO<sub>2</sub> anatase, come conseguenza del carattere ionico del legame metallo-ossigeno è infatti noto dalla letteratura e giustifica il rilevante potere elettron-attrattore di questi sistemi.

In effetti i dati ottenuti dalle misure di acidità sui sistemi TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> suggeriscono una forte correlazione tra il numero e il tipo di siti acidi e la selettività in DCMA. Dallo studio di acidità portato avanti su questi catalizzatori è stato ipotizzato il meccanismo sotto schematizzato:

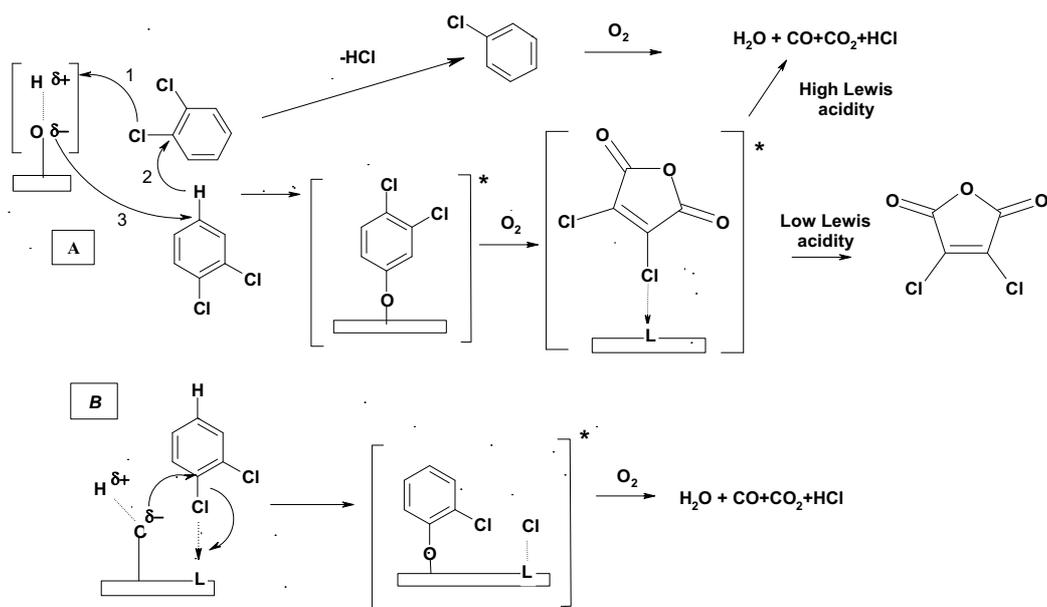


Figure 12.5 – Meccanismo di reazione per l’ossidazione dell’*o*-diclorobenzene utilizzando catalizzatori a base di vanadio supportato in presenza dei siti acidi diversi. [A] Numero elevato di siti con acidità di Brønsted; [B] Prevalenza di siti con acidità di Lewis

Sui campioni con numero elevato di siti di Bronsted, lo stadio iniziale potrebbe essere diverso dall’attacco nucleofilo sul cloro generalmente riportato in letteratura. Come riportato nel caso delle zeoliti, due molecole di *o*-DCB potrebbero essere coinvolte attraverso un meccanismo concertato come riportato in figura 12.5A. La prima molecola di *o*-DCB potrebbe reagire direttamente con il protone del sito di Bronsted, portando alla formazione di HCl, mentre la seconda molecola di *o*-DCB può reagire con la prima per dare clorobenzene e una specie diclorurata adsorbita sulla superficie del catalizzatore. La DCMA può formarsi dalla reazione tra questa specie chemiadsorbita e l’ossigeno molecolare. Poiché l’anidride dicloromaleica è una molecola particolarmente stabile, se la superficie del catalizzatore ne permette un rapido desorbimento non subisce l’ulteriore ossidazione a prodotti di combustione totale. Per questo motivo, con catalizzatori che presentano pochi siti di Lewis, dove la DCMA formata è solo debolmente adsorbita, può facilmente desorbire evitando un’ulteriore ossidazione a CO<sub>2</sub>. Al momento, il meccanismo proposto è solo un’ipotesi ma sono in corso

## *Capitolo 12. Conclusioni*

ulteriori studi mediante FTIR e studi di reattività alimentando dicloromaleica per verificare questa ipotesi.

## **RINGRAZIAMENTI**

Un padre disse un giorno a suo figlio “figlio mio ovunque vai, sappi dire grazie”, grazie è una parola semplice ma piena di significato: senza dilungarmi troppo, vorrei esprimere attraverso queste righe un sentimento di gratitudine dal profondo del mio cuore a tutte le persone che mi sono state vicine durante gli anni di questo lavoro. Per me è stata un’esperienza di vita, una formazione, una scuola. L’esperienza e le conoscenze acquisite rimarranno per sempre una parte di me. Ho imparato molto, ho conosciuto tante persone e soprattutto mi sono anche divertito assai. Il nostro comportamento, le nostre azioni diventano per gli altri come le pagine di quel romanzo di orrore o quel film romantico che ci fa sognare a occhi aperti e che si imprime nei nostri ricordi. Spero che gli anni di questo lavoro, nella mente di chi mi è stato vicino, non siano un film dell’orrore, ma un film romantico e che i miei difetti (ne ho tantissimi) non abbiano lasciato nella mente e nel cuore di chi è stato vicino dei sentimenti negativi.

Detto questo vorrei dire Grazie alla mia famiglia: fratelli, suoceri, cognati, che mi hanno sostenuto in questi anni.

Grazie al Professore Trifirò che mi ha dato l’opportunità di realizzare il mio sogno, il dottorato di ricerca.

Questo lavoro non sarebbe stato possibile senza l’aiuto di Stefania che è stata un consigliere e una mamma piena di affetto: un grazie infinito, i tuoi consigli e le tue osservazioni saranno luce per i miei passi.

Non sono stato solo in questi anni, pertanto dico grazie ai miei compagni di avventura:

Max rompi....., sei un amico e un collega che ha accompagnato in questo lavoro. Alessandra la mia ex vicina di scrivania, Cisco con le sue ambizioni politiche, Gaia, Michela senza dimenticare il grande Bugani: è stato un bello stare insieme a voi.

Non dimentico i miei collaboratori in questi anni: Beatrice, Andrea, Rosa, grazie del bel lavoro e dell’abnegazione con cui avete lavorato.

## *Ringraziamenti*

Non posso non dire grazie a tutti ragazzi che sono passati nel nostro dipartimento in questi anni e con i quali abbiamo instaurato un bellissimo rapporto.

Concludo dicendo grazie alle persone più care della mia vita, mia moglie e mia figlia: grazie tesoro hai saputo sopportare ogni mio “sclero”, cattivo umore, senza di te l’avrei fatto però con molta fatica, con la tua presenza al mio fianco mi è stato molto più facile, grazie di tutto.