

POLITECNICO DI MILANO

Dipartimento di Energia



***SISTEMI CATALITICI Pt-Ba SUPPORTATI SU ALLUMINA
PER LA RIMOZIONE
SIMULTANEA DI NO_x E PARTICOLATO: EFFETTO
DELLA PRESENZA DEL PARTICOLATO SULLE
PRESTAZIONI CATALITICHE***

Relatore: Prof. LUCA LIETTI

Correlatori: Dott.ssa Lidia Castoldi

Dott.Roberto Matarrese

Ing.Nancy Artioli

Elaborato di laurea in Ingegneria Chimica di:

JHONATAN DANY VALDIVIANO HUERTAS

matr. 737243

A.A. 2009-2010

Indice

Introduzione	III
1 I principali inquinanti dai processi di combustione e i metodi di abbattimento	1
1.1 Emissioni di inquinanti da sorgenti mobili	3
1.1.1 Classificazione delle emissioni	7
1.1.2 Gli ossidi di azoto (NO _x)	8
1.1.3 Il particolato (<i>soot</i>)	18
1.2 Normative e regolamentazioni	27
1.3 Metodi di abbattimento	30
1.3.1 Abbattimento degli NO _x	30
1.3.2 Abbattimento del particolato	40
1.3.3 I sistemi combinati	51
Bibliografia	57
2 Impianto e procedure sperimentali	58
2.1 Apparato sperimentale	58
2.1.1 Sezione di controllo e regolazione dei gas	60
2.1.2 Sezione di alimentazione	63
2.1.3 Sezione di reazione	65
2.1.4 Sezione di analisi e misurazione	67
2.2 Preparazione e caratterizzazione dei materiali utilizzati	71
2.2.1 Materiale catalitico	71
2.2.2 Particolato (<i>soot</i>)	72
2.2.3 Miscela catalizzatore- <i>soot</i>	73
2.3 Procedure e metodologie sperimentali	75
2.3.1 Prove TRM (Transient Response Method)	75

2.3.2	TPD (Temperature Programmed Desorption) e TPO(Temperature Programmed Oxidation)	77
2.4	Elaborazione dei dati sperimentali e analisi quantitativa	78
2.4.1	Spettrometro di massa	78
2.4.2	Analizzatore UV (Limas)	80
2.4.3	Micro-gascromatografo	80
2.4.4	Prove TRM	83
	Bibliografia	88
3	Prove di abbattimento simultaneo di NO_x e particolato sul sistema catalitico Pt-Ba/γAl₂O₃	89
3.1	Prove TRM in assenza di particolato	90
3.2	Prove TRM in presenza di particolato	95
3.3	Effetto della concentrazione di NO	99
3.4	Effetto della temperatura	115
	Bibliografia	131
4	Effeto del soot sulla stabilit� degli NO_x	132
4.1	Prove TPD	132
4.2	Prove TPO	135
	Bibliografia	140
	Conclusioni	141

Introduzione

Le emissioni di inquinanti dagli autoveicoli rappresentano un serio problema ambientale con gravi rischi per la salute dell'uomo. Negli ultimi anni, sono stati intrapresi numerosi studi sulle possibili tecnologie che possano portare ad una riduzione delle emissioni, in ottemperanza alle sempre più stringenti normative anti-inquinamento che riguardano il settore trasporti.

Per questo motivo sono stati sviluppati sistemi di post-trattamento per gli inquinanti, tra cui i catalizzatori a tre vie TWC – *Three Way Catalyst* - per i motori a benzina. Nei motori Diesel non è però possibile l'utilizzo dei catalizzatori a tre vie (in grado di ridurre gli ossidi di azoto, il monossido di carbonio e gli idrocarburi incombusti) come nei motori a benzina, poiché la marmitta catalitica a tre vie richiede una miscela il più possibile stechiometrica allo scarico, laddove nei Diesel si ha sempre un eccesso di ossigeno. Per i motori diesel si rendono quindi necessari altri sistemi in grado di ridurre le emissioni di ossidi di azoto e di particolato.

Tra le varie soluzioni tecnologiche proposte, è risultato particolarmente interessante il sistema DPNR – *Diesel Particulate NO_x Reduction* - proposto dalla Toyota, in grado di promuovere la riduzione combinata di ambedue gli inquinanti.

Questa tecnologia sfrutta catalizzatori che lavorano in condizioni cicliche, ovvero tramite l'alternanza nel motore di una fase magra in eccesso di ossigeno, nel corso della quale sull'elemento alcalino di adsorbono gli ossidi di azoto sotto forma di nitrati, e una fase ricca in cui si ha la riduzione dei nitrati e la formazione di azoto. Durante la fase *lean*, grazie alla presenza di NO_x e O_2 , avviene anche l'ossidazione del particolato. Per fare questo, il catalizzatore è costituito da elementi alcalini o alcalino terrosi, come il *Ba*, e da metalli nobili, come il *Pt*.

Il presente lavoro di tesi si sviluppa all'interno di un'attività di ricerca incentrata sull'analisi del funzionamento di catalizzatori di tipo DPNR. In lavori di tesi precedenti è stata dimostrata l'attività del sistema catalitico Pt-Ba / γ - Al_2O_3 nell'abbattimento simultaneo di particolato e NO_x .

Nel presente lavoro di tesi l'attenzione è stata focalizzata sull'interazione tra particolato e sistema catalitico Pt-Ba / γ - Al_2O_3 e in particolare sull'influenza del particolato sulle prestazioni del sistema catalitico

La presente tesi è strutturata nel modo seguente:

- nel capitolo 1 viene introdotta la problematica dell'inquinamento ambientale, con particolare riferimento alla normativa europea per gli autoveicoli, e vengono presentati i principali metodi di abbattimento delle emissioni;
- nel capitolo 2 sono illustrati l'apparato sperimentale, le procedure utilizzate per la rielaborazione dei dati, le tipologie di prove svolte;
- nei capitoli 3 e 4 sono presentati i risultati delle prove condotte sul sistema Pt-Ba / γ Al₂O₃, al fine sia di analizzare le influenze delle diverse variabili operative sulle prestazioni del catalizzatore, in presenza ed in assenza di particolato.

Capitolo 1

I principali inquinanti da processi di combustione e i metodi di abbattimento

Come si evince dalla Figura 1.1, che rappresenta la distribuzione dei generici contributi all'inquinamento atmosferico derivanti da diverse fonti, i maggiori responsabili dell'inquinamento atmosferico sono senza dubbio il traffico veicolare (60% dell'inquinamento totale), le lavorazioni industriali (19%) e il riscaldamento domestico (7%).

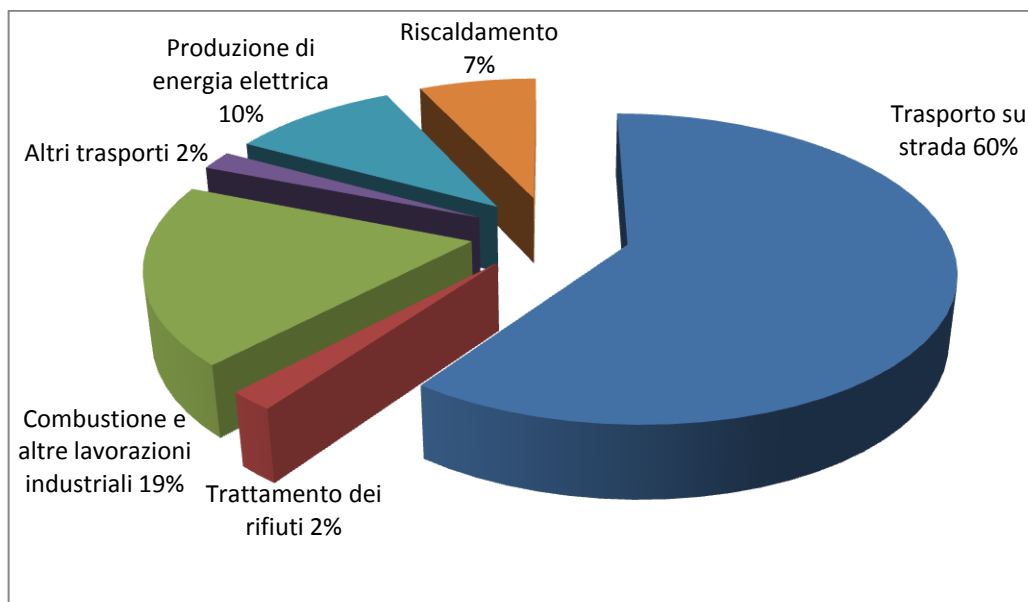
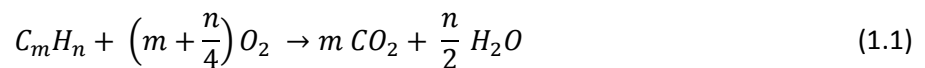


Figura 1. 1 Distribuzione delle principali fonti di inquinamento atmosferico [1]

La produzione mondiale di energia si basa, per circa il 90%, su processi che coinvolgono la combustione di combustibili fossili o biomasse. Le emissioni derivanti da questi impianti, sia fissi che mobili, risultano essere fra le cause principali dell'inquinamento atmosferico.

Soprattutto gli autoveicoli, a causa dell'alta densità del traffico, giocano un ruolo centrale nello stato di insalubrità dell'aria delle grandi città. Dagli scarichi dei motori, benzina e diesel, vengono emessi numerosi inquinanti sotto forma di gas, aerosol e particolato, che si disperdono nello spazio circostante. Gli inquinanti emessi in prevalenza sono: monossido di carbonio, biossido di azoto, idrocarburi incombusti e aromatici.

Le emissioni di sostanze inquinanti derivanti dalla combustione di combustibili fossili o biomasse sono dovute essenzialmente dalla non idealità della reazione di combustione (1.1).



I prodotti di reazione dovrebbero essere solamente acqua e anidride carbonica, ma problemi di resa e selettività di reazione possono portare alla formazione di specie indesiderate nei fumi di combustione come, per esempio, CO e idrocarburi incombusti (derivanti da un'ossidazione incompleta), aldeidi e alcoli (nel caso di ossidazione intermedia). Inoltre, nei gas esausti è possibile trovare SO_x , che si formano a partire dalle specie solforate contenute nel combustibile, e NO_x , che si generano attraverso tre diversi meccanismi a seconda delle condizioni operative (vedi sezione 1.1.2).

Nei paragrafi successivi verranno sinteticamente descritti i principali inquinanti dell'aria, facendo riferimento in particolare alle specie derivanti da motori di tipo Diesel.

1.1 Emissioni inquinanti da sorgenti mobili

I gas di scarico derivanti dalla combustione nei motori degli autoveicoli sono costituiti da miscele molto complesse le cui composizioni dipendono da molteplici fattori; tra questi predomina certamente la tipologia di motore (Diesel o benzina), come si osserva dai dati in Tab. 1.1.

Componenti	Composizione dei gas di scarico per motori Diesel	Composizione dei gas di scarico per motori a benzina
O ₂	5 – 15%	0.2 – 2%
CO ₂	1.5 – 7%	10 – 13.5%
H ₂ O	2-10%	10 - 12%
N ₂	70-75%	70-75%
NO _x	350 – 1000 ppm	100 – 3000 ppm
SO _x	15 – 50 ppm	10 – 30 ppm
HC	50 – 300 ppmC	500 – 3000 ppmC
CO	300 – 1000 ppm	1000-10000 ppm
PM	1 – 10 g / kg _{fuel}	trascurabile
Aldeidi	0 g / kg _{fuel}	0.62 g / kg _{fuel}
Ammoniaca	0.03 g / kg _{fuel}	0.04 g / kg _{fuel}
Cianuri	0.015 g / kg _{fuel}	0.1 g / kg _{fuel}
Benzene	0.061 g / kg _{fuel}	0.82 g / kg _{fuel}
Toluene	0.03 g / kg _{fuel}	2.5 g / kg _{fuel}
PAH	0.003 g / kg _{fuel}	0.002 g / kg _{fuel}

Tab. 1.1 Confronto fra le tipiche emissioni di un motore Diesel e benzina [2]

Le diversità riscontrabili nelle emissioni sono dovute alle differenti modalità di funzionamento dei motori.

La prima grande differenza è, ovviamente, la tipologia di combustibile: nei Diesel l'utilizzo di gasolio, che presenta una più alta percentuale di composti solforati, comporta la produzione di una maggiore quantità di SO_x.

La seconda differenza che si riscontra è relativa alla modalità d'immissione della miscela di combustibile. Nei motori Otto l'aria e il combustibile sono miscelati prima di essere introdotti nel cilindro dove vengono compressi. La combustione ha inizio allo scoccare della

scintilla della candela posta in testa e procede velocemente causando un elevato picco di pressione; in questa fase è necessario evitare il fenomeno dell'autoignizione che comporterebbe un malfunzionamento del motore poiché la potenza erogata all'albero sarebbe minore. È per questo che è importante, in primo luogo, utilizzare benzine con proprietà antidetonanti e, in secondo luogo, mantenere il rapporto di compressione (rapporto fra il volume della camera di combustione al punto morto superiore e quello al punto morto inferiore) ad un valore inferiore a 10. La Figura 1.2 riporta la fasi di un ciclo a combustione interna a quattro tempi con accensione comandata (ciclo Otto).

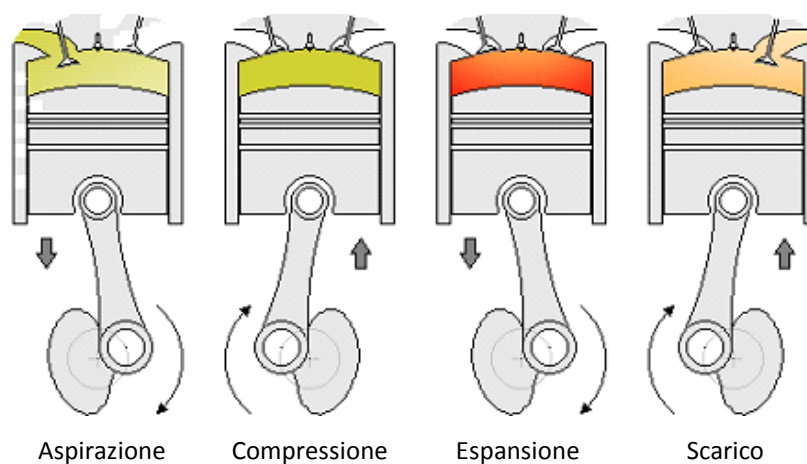


Figura 1. 2 *Fasi di un ciclo a combustione interna a quattro tempi*

Nei motori Diesel, invece, il combustibile è iniettato all'interno della camera dove è contenuta l'aria precedentemente compressa e viene consumato immediatamente: grazie alle sue proprietà di autoignizione le gocce di combustibile bruciano spontaneamente. Il vantaggio principale di tale modalità d'immissione si ha sul rapporto di compressione che in questo caso non viene limitato dalla necessità di evitare l'autoignizione, ma dalla resistenza meccanica del materiale del motore; esso assume valori di 16-24. I maggiori rapporti di compressione raggiungibili danno la possibilità di convertire il calore di combustione in energia meccanica in maniera più efficiente.

A fronte di una maggiore efficienza si ha però uno svantaggio sulle emissioni (NO_x e particolato). La Figura 1.3 rappresenta schematicamente come possano formarsi i diversi inquinanti in seguito all'iniezione di uno spray di gasolio in aria.

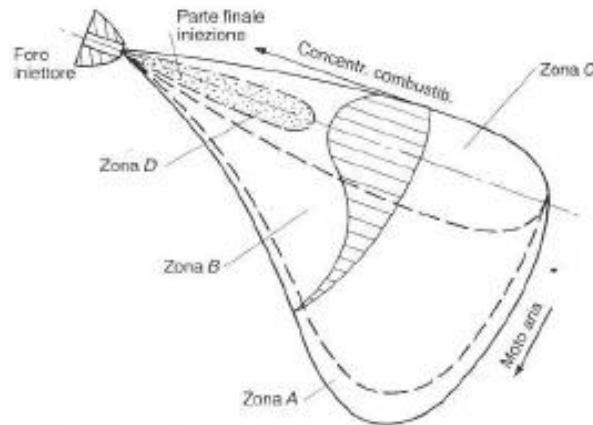


Figura 1. 3 Meccanismo di formazione degli inquinanti dagli iniettori dei motori diesel [3]

In figura si possono evidenziare quattro zone principali di combustione:

- una zona A dove prevalgono i prodotti derivanti da un'ossidazione parziale;
- una zona B in cui i prodotti parzialmente ossidati completano la combustione;
- una zona C dove si trovano prevalentemente prodotti di ossidazione completa ed NO_x e prodotti di ossidazione parziale e particolato;
- una zona D costituita principalmente da prodotti di ossidazione parziale e particolato.

Facendo sempre riferimento alla figura precedente, si nota che gli idrocarburi incombusti si possono trovare nella zona periferica dello spray, dove si raggiungono condizioni non adeguate per l'autoaccensione, oppure possono derivare da ossidazioni parziali (caso meno probabile poiché si lavora in eccesso di ossigeno). Il particolato, che ha una rilevante importanza nei rilasci dei motori Diesel ed è trascurabile nei benzina, sembra formarsi principalmente nel nucleo centrale dei getti di combustibile, dove la combustione è più ricca e le fiamme si propagano in maniera diffusiva [3]. Infine gli NO_x si trovano prevalentemente nelle zone debolmente magre intorno al getto di combustibile (grazie alla presenza di ossigeno ad elevata temperatura) ed in corrispondenza del nucleo centrale dello spray, dove si hanno le massime temperature ed elevate concentrazioni di ossigeno.

Un' ulteriore differenza fra i motori Diesel e benzina è legata al rapporto aria/combustibile (A/F), cioè al rapporto tra la massa di aria consumata dal motore rispetto alla massa di combustibile alimentata; tale rapporto può essere anche espresso in termini di fattore " λ ", come valore normalizzato rispetto al caso stechiometrico (a $\lambda=1$ corrisponde un valore di

A/F = 14.7, pari appunto allo stechiometrico) [4]. In Figura 1.4 è riportato un tipico andamento degli effetti del rapporto aria/combustibile sulle emissioni dei motori.

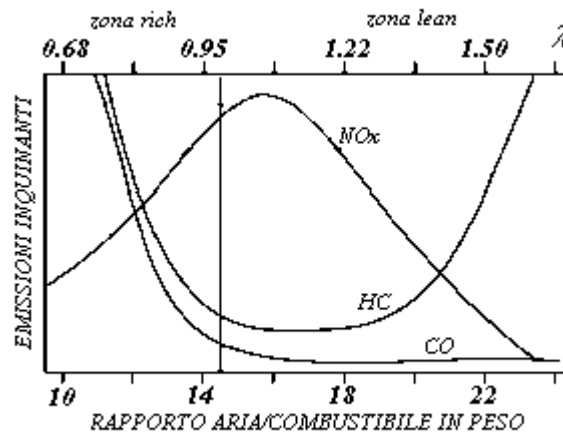


Figura 1. 4 Effetti del rapporto aria/combustibile sulle emissioni inquinanti

Dal grafico si nota l'esistenza di due zone principali: una ricca (*rich*) in cui il combustibile è in eccesso, e una magra (*lean*) dove è l'ossigeno ad essere in eccesso; lungo le ordinate si leggono invece le quantità dei diversi inquinanti. Nei motori a benzina il rapporto tra aria e carburante è stechiometrico, mentre i motori Diesel lavorano in eccesso di aria, con valori di λ tipicamente compresi fra 1.1 e 6.

Per questi valori di λ prevalgono le specie ossidanti (O_2 e NO_x) rispetto a quelle riducenti (HC e CO, che sono elevate nei benzina), si ha un consumo minore di carburante ed una migliore efficienza delle reazioni che avvengono all'interno del motore stesso.

Quest'ultima caratteristica, insieme al minor costo del combustibile, hanno fatto incrementare negli ultimi anni l'utilizzo dei motori Diesel rispetto a quelli a benzina; rimangono però da risolvere i problemi relativi alle emissioni, in ottemperanza alle sempre più stringenti normative anti-inquinamento che riguardano il settore dei trasporti.

1.1.1 *Classificazione delle emissioni*

Come si può notare dalla Tabella 1.1, la composizione dei gas esausti è molto complessa e le specie presenti nei gas di scarico possono essere classificate in base a diversi criteri.

Una prima classificazione viene attuata secondo l'abbondanza con cui un particolare inquinante è presente in atmosfera. Si possono così distinguere due gruppi principali:

- **macroinquinanti:** si intendono quelle sostanze le cui concentrazioni in atmosfera sono più abbondanti (dell'ordine dei mg/m^3 o $\mu\text{g}/\text{m}^3$); è il caso di sostanze quali CO_2 , CO, NO_x , SO_x e l'ozono;
- **microinquinanti:** comprendono quelle sostanze che si trovano in atmosfera in concentrazioni dell'ordine dei ng/m^3 ; è il caso di sostanze quali i metalli pesanti, PAH (*polycyclic aromatic hydrocarbons*) e le diossine.

Un ulteriore raggruppamento delle sostanze inquinanti viene effettuato in funzione della loro origine:

- **inquinanti primari:** vengono emessi direttamente dalla sorgente. Le sostanze principali sono quelle emesse dai processi di combustione di combustibili o biomasse, quali CO_2 , CO, NO, NO_2 , composti organici volatili (COV) e PAH;
- **inquinanti secondari:** si intendono quelle sostanze che si formano in atmosfera a seguito di reazioni chimico-fisiche a partire dagli inquinanti primari, che sono soggetti a processi di diffusione, trasporto e deposizione; un tipico inquinante secondario è l'ozono che si produce a seguito di una serie di reazioni che avvengono fra gli ossidi di azoto e i composti organici sotto l'effetto della radiazione solare. Questa catena di reazioni porta alla formazione anche di altri composti complessi, quali il perossiacetilnitrato (PAN), l'acido nitrico, la formaldeide e altre sostanze minori.

Un' ultima classificazione, che fa riferimento non solo agli aspetti dannosi per la salute dell'uomo, ma anche a norme legislative sul problema degli inquinanti, consente di suddividere le sostanze in tre macrogruppi:

- **non nocive:** O_2 , N_2 , H_2O e CO_2 ;
- **nocive e regolamentate:** CO, HC, NO_x , Particolato (*soot*), SO_x ;
- **nocive non regolamentate:** aldeidi, ammoniaca, cianuri, benzene, toluene, PAH. Quest'ultimi sono composti che derivano dagli olii lubrificanti, dal combustibile e dai

processi di degradazione degli idrocarburi e sono presenti in parte in fase gas oppure adsorbiti sulle particelle di *soot*. Sono nocivi perché cancerogeni ed il loro contenuto nelle emissioni aumenta al crescere dei PAH e degli aromatici nel combustibile.

I dispositivi di post-trattamento sono focalizzati sull'abbattimento delle specie del secondo gruppo; per i Diesel in particolare è stata focalizzata l'attenzione su NO_x e particolato.

1.1.2 Gli ossidi di azoto (NO_x)

Gli NO_x sono miscele di ossidi di azoto (NO e NO_2); ad alta temperatura tali miscele sono costituite per circa il 95% da NO e per il restante 5% da NO_2 , mentre al di sotto dei 200 °C la quantità relativa di NO_2 tende ad aumentare a causa dell'ossidazione di NO da parte dell'ossigeno e dell'ozono presente nell'aria.

L'ossido di azoto (NO) è un gas incolore, insapore e inodore ed è prodotto soprattutto nel corso dei processi di combustione ad alta temperatura insieme a NO_2 . La tossicità del monossido di azoto è limitata, al contrario di quella del biossido di azoto che risulta invece elevata.

Il biossido di azoto (NO_2) presente in atmosfera deriva per lo più dall'ossidazione di NO e rappresenta, dunque, un inquinante secondario. Si presenta come gas di color giallo-rosso (il classico colore giallognolo delle foschie che ricoprono le zone a traffico sostenuto dipende proprio da NO_2), presenta un odore forte e pungente, è dotato di notevole potere irritante, ossidante e corrosivo. Esiste in due forme: dimera (N_2O_4) e semplice (NO_2), quest'ultima dovuta alla dissociazione delle molecole dimere. I fumi di combustione possono evidenziare la presenza di NO_2 qualora presentino un colore rossastro. Il biossido di azoto svolge un ruolo fondamentale nella formazione dello smog fotochimico in quanto costituisce l'intermedio di base per la produzione di tutta una serie di inquinanti secondari molto pericolosi come l'ozono, l'acido nitrico e nitroso, gli alchilnitrati, i perossiacetilnitrati, ecc.

Si stima che in Italia vengano emesse in atmosfera più di 2 milioni di tonnellate di ossidi di azoto l'anno. Circa la metà di questi è dovuta al traffico degli autoveicoli, mentre l'altra metà deriva da impianti termici e centrali termoelettriche, da impianti per la produzione di fertilizzanti azotati, per la produzione di acido nitrico da ammoniaca e per la fabbricazione di esplosivi, oltre che da tutti gli impianti che prevedono processi chimici che impiegano acido nitrico.

In Figura 1.5 sono riportate i principali contributi delle emissioni di NO_x nel mondo.

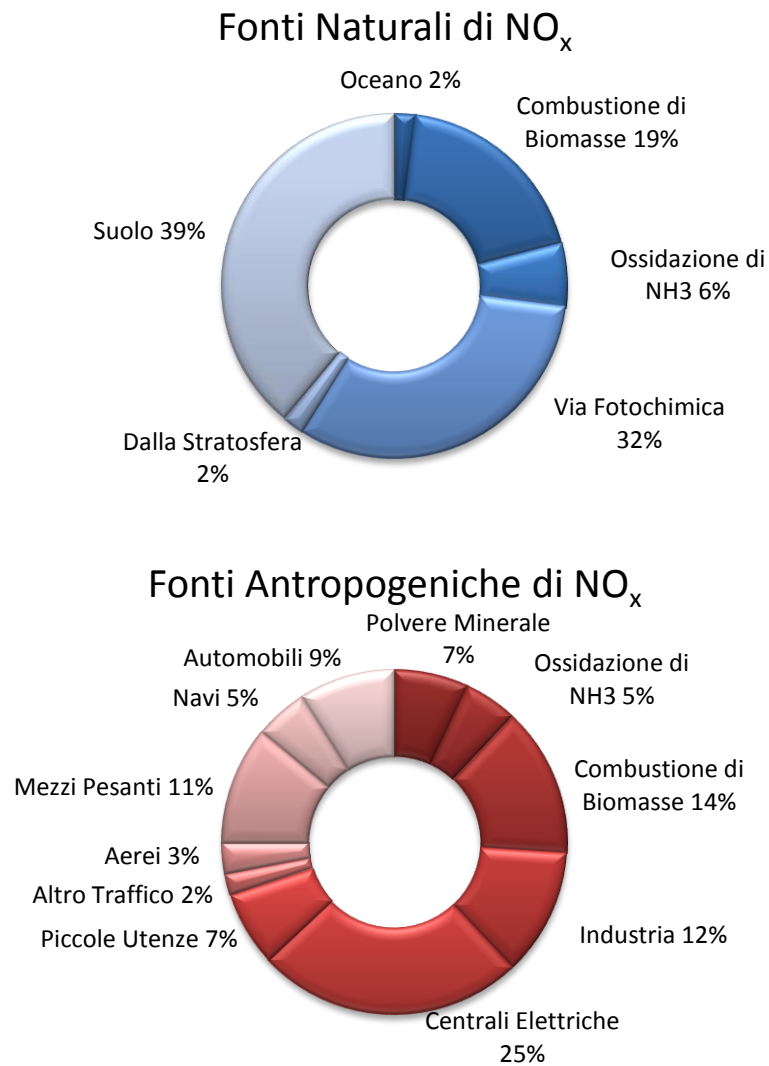


Figura 1.5 Fonti naturali e antropogeniche di NO_x [5] anno 2005

Durante i processi di combustione esistono tre possibili meccanismi di formazione degli ossidi di azoto. Le specie e le reazioni coinvolte nei tre possibili meccanismi possono essere schematizzate nella Figura 1.6:

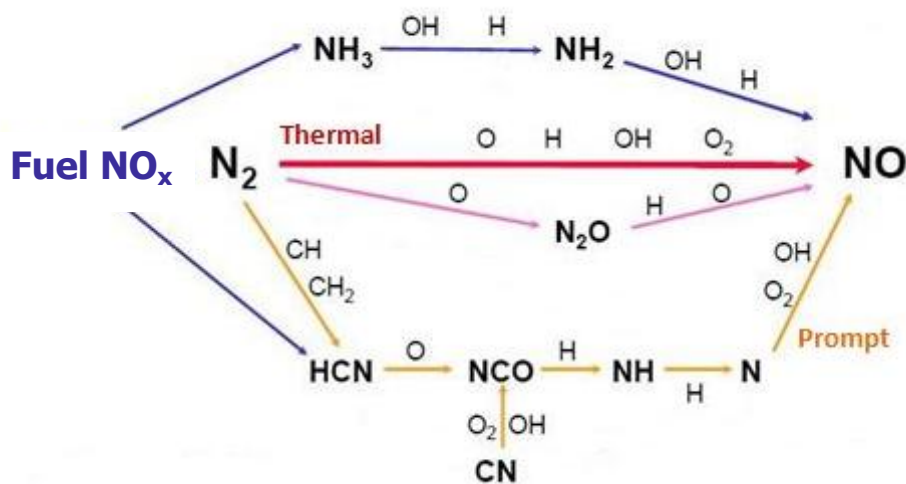


Figura 1. 6 Specie e reazioni coinvolte nei tre meccanismi di formazione degli NO_x: Thermal NO_x (linea rossa), Prompt NO_x (linea arancione) e Fuel NO_x (linea blu)

Thermal NO_x: secondo questo meccanismo, gli ossidi di azoto sono generati dalla reazione di ossidazione dell'azoto atmosferico con l'ossigeno dell'aria in condizioni drastiche: elevate temperature, eccesso di ossigeno e lunghi tempi di residenza. Tali condizioni di reazione sono necessarie a causa dell'elevata stabilità dell'azoto molecolare.

Le tre principali reazioni coinvolte nella formazione dei *Thermal* NO_x, secondo il meccanismo di fissazione descritto da Zeldovich (1946) e successivamente modificato nel cosiddetto meccanismo di Zeldovich esteso, sono:



Le tre reazioni proposte sono all'equilibrio; la prima reazione è determinante per la velocità del processo verso destra, mentre l'ultima si verifica prevalentemente nelle fiamme grasse, più ricche di combustibile.

Ricerche sperimentali hanno dimostrato che la produzione di NO_x termici è governata dalla seguente funzione:

$$[NO_x] = k_1 \exp\left(-\frac{k_2}{T}\right) [N_2][O_2]^{1/2} \tau \quad (1.3)$$

dove le specie chimiche sono espresse in concentrazioni molari, k_1 e k_2 sono costanti sperimentali, T è la temperatura assoluta e τ è il tempo di permanenza a tale temperatura. La produzione di NO_x di tipo *thermal*, quindi, è tanto maggiore quanto più elevate sono le temperatura della fiamma, il tempo di permanenza e l'eccesso di aria di combustione. La dipendenza degli NO_x termici dalla temperatura è considerevole, non soltanto perché nella funzione scritta in precedenza essa compare all'interno dell'esponenziale, ma anche perché determina, nella prima delle tre reazioni, la concentrazione di O^* proveniente dalla dissociazione di O_2 . Nota la forte influenza della temperatura, il migliore modo per ridurre la formazione degli ossidi di azoto risulta essere quello di ridurre la temperatura dei gas di combustione.

Le reazioni proposte dal meccanismo di Zeldovich sono rappresentative della formazione di NO ; per quanto riguarda l'ulteriore ossidazione di NO a dare NO_2 , essa non procede poiché è cineticamente e termodinamicamente favorita a bassa temperatura ($T < 130^\circ\text{C}$). Il monossido di azoto è stabile ad alta temperatura e un lento raffreddamento ne favorisce la dissociazione nei reagenti. Al contrario, un raffreddamento repentino in ambiente ossidante promuoverebbe l'ossidazione a NO_2 . In condizioni di combustione ordinarie e per la maggior parte dei bruciatori, la concentrazione di NO_2 è minore del 2% della somma di NO e NO_2 .

Prompt NO_x : secondo questa seconda tipologia di meccanismo, attivo nei primi stadi del processo di combustione, il monossido di azoto si forma per rapido attacco dei radicali idrocarburici, derivanti dal combustibile nelle fiamme, sulla molecola di N_2 con la formazione di azoto atomico, ammino e/o ciano-composti (NH_i e CN). Solo successivamente si ha la più facile ossidazione di queste ultime specie a dare NO .

Per la rapidità con cui questa via viene percorsa, gli NO_x così generati sono denominati *prompt*, diretti. Le costanti cinetiche in gioco sono, infatti, maggiori di quelle attribuibili ai meccanismi termici.

Le seguenti reazioni sono state proposte come base per la formazione dei *prompt* NO_x :





In questo meccanismo, dunque, sono condizionanti le reazioni di formazione dei radicali *CH_i , quindi le reazioni dei radicali H^* e *OH sulle specie idrocarburiche e i relativi radicali.

Il contributo dei prompt NO_x è rilevante in fiamme a gas o idrocarburi con basso rapporto H/C (C_2H_2 , C_6H_6), per le quali la percentuale tra prompt NO_x e NO_x totali può arrivare al 30%. Nel caso di combustibili contenenti azoto (N=1%), a cui si applicano tecniche di combustione convenzionale, la percentuale scende sotto il 2%.

Fuel NO_x : più recentemente rispetto agli altri due casi, è stato accertato che gli ossidi di azoto generati attraverso questo meccanismo derivano dai composti azotati presenti nel carburante. Infatti, nei combustibili idrocarburici (in particolare negli oli pesanti, nel carbone e nel coke, dove l'azoto è presente tra lo 0,2 e il 5 % in peso) può essere contenuto azoto, detto FBN (*Fuel-Bound Nitrogen*, ovvero azoto legato chimicamente al combustibile). Le reazioni in fase gassosa dell'azoto del combustibile sono dovute ad una conversione rapida e praticamente quantitativa dei precursori azotati che vengono convertiti principalmente a acido cianidrico e ammoniaca, ma anche cianogeni, ossicianogeni e composti ammoniacali, che, in atmosfera ossidante, vanno a dare NO_x .

Si può concludere, quindi, sulla base della descrizione dei tre possibili meccanismi di formazione degli ossidi di azoto, che l'efficienza della conversione degli NO_x dipende chiaramente dalle condizioni operative, soprattutto da stechiometria e temperatura di reazione, nonché dalla percentuale iniziale di composti azotati nella miscela di combustibile ed aria [4]. L'andamento degli NO_x prodotti in funzione della stechiometria della reazione di combustione è riportato in Figura 1.6. Dal grafico si può anche dedurre che la formazione di NO_x è cinematicamente controllata; ciò significa che gli NO_x prodotti da una reazione di combustione sono quantitativamente inferiori rispetto agli NO_x che si formerebbero in condizioni di equilibrio termodinamico.

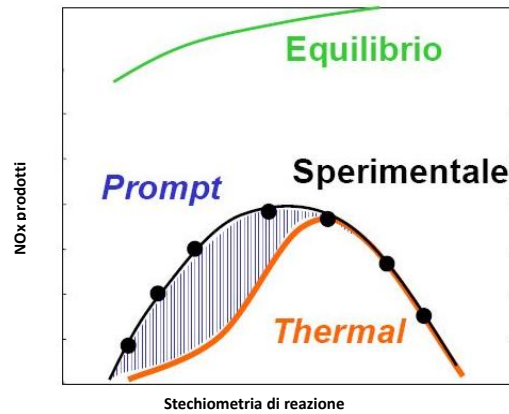


Figura 1. 7 Confronto tra NO_x in condizioni di equilibrio termodinamico e NO_x Thermal e Prompt prodotti nella reazione di combustione del metano in funzione della stechiometria della reazione

L'effetto della temperatura sulla formazione di NO_x è illustrato in Figura 1.8. Gli NO_x prodotti a temperature modeste sono quantitativamente inferiori rispetto a quelli formatasi a temperature più elevate. Inoltre, si può notare che nel caso a 1600 K, l'andamento degli NO_x prodotti presenta un netto cambio di pendenza rappresentativo del fatto che il meccanismo *thermal* (secondo tratto della curva) diventa più importante di quello *prompt* (primo tratto a pendenza più elevata). A temperature inferiori (1550 e 1500 K), il passaggio da un meccanismo all'altro non è così accentuato, tanto da determinare un andamento a doppio gradino con un doppio cambio di pendenza nell'andamento della curva.

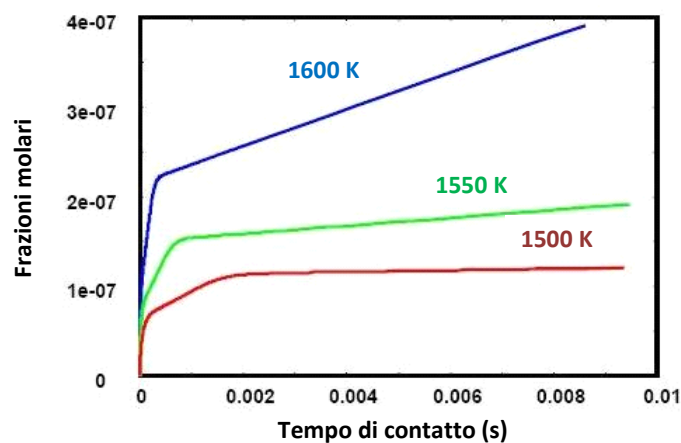


Figura 1. 8 Confronto tra NO_x prodotti nella reazione di combustione del metano a diverse temperature

La definizione delle condizioni operative ottimali consente di adottare adeguate soluzioni motoristiche con lo scopo di evitare la formazione degli ossidi di azoto. Le variabili

motoristiche che maggiormente influenzano la formazione degli NO_x sono, in ordine di importanza:

- il rapporto aria/combustibile della miscela di alimentazione. Tale variabile influenza la quantità di NO_x sia direttamente, perché varia la concentrazione di N_2 e composti azotati presenti in miscela, che indirettamente, attraverso la temperatura di combustione. Infatti T in funzione di Φ , che indica il rapporto tra il combustibile usato e quello stechiometrico, presenta un massimo per valori leggermente ricchi ($\Phi \approx 1.1$); in queste condizioni la concentrazione di ossigeno libero è però bassa, quindi il massimo di concentrazione degli NO_x non coincide con quello della temperatura. Il massimo di ossidi d'azoto invece si trova nella zona delle miscele debolmente magre ($\Phi \approx 0.9$) perché, pur diminuendo la temperatura, aumenta la concentrazione di ossigeno che ne favorisce la formazione;
- il valore di anticipo all'accensione, rispetto al PMS (la posizione massima che raggiunge il pistone);
- il ricircolo di parte dei gas combusti in aspirazione;
- il valore del carico e del regime di rotazione del motore;
- il rapporto di compressione e il grado di sovralimentazione [3].

Effetti nocivi

Studi svolti precedentemente hanno sottolineato come gli ossidi di azoto abbiano diversi effetti nocivi sulla salute dell'uomo, sull'ecosistema e sulle infrastrutture.

Per quanto concerne gli effetti sulla salute umana, sembra che il monossido di azoto sia circa 30 volte meno tossico del biossido, ma i passati esperimenti sulla tossicità di NO sono stati difficili da interpretare per via della rapida conversione da NO a NO_2 . Il reale problema del monossido di azoto, infatti, risiede nel fatto che a contatto con l'aria, in presenza della luce solare e idrocarburi incombusti, esso si trasforma rapidamente nel più tossico NO_2 . Appurata l'importanza della molecola di NO , è stata sviluppata una serie di approfondite ricerche per la valutazione delle sue proprietà tossicologiche o eventualmente terapeutiche. L'azione diretta del monossido di azoto sull'uomo è tuttavia relativamente blanda: il limite di sicurezza per un essere umano con un'esposizione media di 8 ore (TWA) è 25 ppm, mentre si innalza a 35 ppm se l'esposizione si riduce a 15 minuti (TLV-STEL). La ricerca relativa al biossido di azoto e ai suoi possibili effetti sulle vie respiratorie ha portato alla definizione di

limiti più stringenti: i limiti di esposizione sono di 5 ppm per 8 ore (gli standard inglesi prevedono invece un valore di 3 ppm) e 5 ppm per 15 minuti. La normativa US NIOSH prevede addirittura che il valore limite per un'esposizione di 15 minuti TWA non sia superiore a 1 ppm [3]. A causa della sua alta reattività, il biossido non riesce a raggiungere intatto i polmoni, ma la sua penetrazione per inalazione è in grado comunque di distruggere parte della struttura polmonare: lunghe esposizioni anche a basse concentrazioni provocano una drastica diminuzione delle difese polmonari con conseguente aumento di rischio di infezioni alle vie respiratorie. Questo gas è irritante per le mucose e può contribuire all'insorgere di varie alterazioni delle funzioni polmonari, bronchiti croniche, asma ed enfisema.

Va comunque sottolineato che il maggior pericolo relativo alle emissioni degli NO_x , non è dovuto tanto ad una loro istantanea tossicità, quanto piuttosto alla loro attività chimica nell'atmosfera ed in particolar modo alla loro capacità potenziale di subire reazioni fotochimiche che portano alla produzione di ozono, formaldeide, alchilnitrati e perossiacetilnitrati, oltre che ad acido nitrico e nitroso. A causa della loro influenza negativa sugli strati dell'atmosfera terrestre, gli ossidi di azoto giocano un ruolo fondamentale nella formazione delle piogge acide che risultano essere la causa predominante della deforestazione, dell'alterazione della vita acquatica, ma anche del danneggiamento dei materiali dei monumenti e degli edifici. Le piogge acide si formano principalmente negli strati nuvolosi superiori, dove gli ossidi di azoto reagendo con acqua e altri ossidanti, vanno a formare HNO_3 , il responsabile dell'acidità delle piogge, della neve o della nebbia, per via della sua alta solubilità in acqua.

Gli NO_x derivanti dalle emissioni in atmosfera di attività industriali e traffico entrano nel ciclo dell'azoto (Figura 1.9) alterandolo sensibilmente.

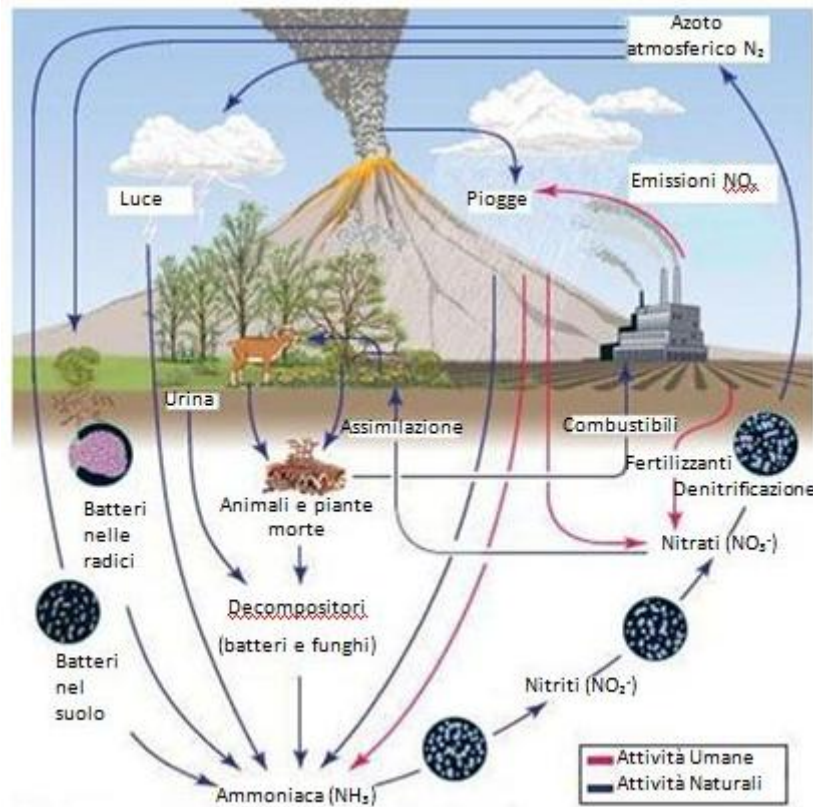
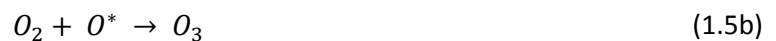
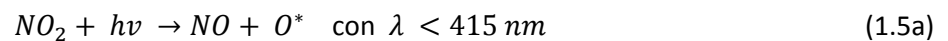


Figura 1.9 Ciclo dell'azoto

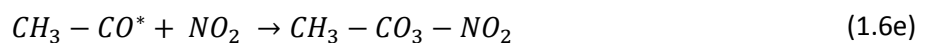
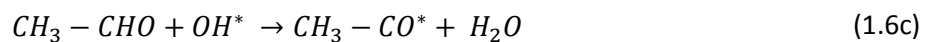
Un altro effetto negativo degli NO_x sull'ambiente è rappresentato dalla distruzione dell'ozono nella stratosfera e dalla formazione di ozono nella troposfera, sostanza che rappresenta un serio pericolo per la vegetazione e può recare danni anche permanenti all'apparato respiratorio umano. La quantità di ozono presente in troposfera dipende dal trasporto verso il basso di ozono stratosferico e dalle reazioni di produzione e distruzione in troposfera, regolate dall'intensità della radiazione solare e dalla quantità di ossidi di azoto presenti. Il meccanismo di formazione/distruzione dell'ozono avviene attraverso le seguenti reazioni:



L' NO_2 si decompone in modo fotochimico in NO ed ossigeno atomico sotto l'azione della luce ultravioletta e quest'ultimo si combina poi con l'ossigeno molecolare a dare ozono (reazioni

1.5a e b). La distruzione di ozono, invece, avviene a causa della presenza di NO (reazione 1.5c). In aria inquinata da scarichi industriali o autoveicoli, la presenza di radicali perossidici derivanti dalla reazione atmosferica di idrocarburi (HC) ed altri composti organici, permette all'NO di riossidarsi a NO₂ senza che per questo il quantitativo di O₃ diminuisca. Si ha accumulo di ozono in quanto la reazione di distruzione non avviene in modo significativo. La formazione di O₃ avviene anche quando l'aria inquinata si sposta dai siti produttivi, come le aree urbane, ad altri siti; dunque, essa può avvenire anche a grandi distanze dalle sorgenti di NO₂ e HC. Ciò spiega la bassa concentrazione di O₃ che viene di solito misurata nei pressi di sorgenti note di ossidi di azoto.

Oltre all'ozono sono stati rilevati altri composti formati dagli NO_x per via fotochimica, come per esempio il perossiacetilene nitrato (PAN). Esso è un forte inquinante e viene prodotto a partire da processi radicalici a catena che possono essere descritti attraverso le reazioni:



Gli NO_x contribuiscono anche all'aumento della concentrazione di polveri sottili attraverso la formazione di particolato secondario. Studi recenti hanno infatti dimostrato come gli NO_x possano reagire con l'ammoniaca proveniente dalle attività zootecniche producendo nitrato d'ammonio.

1.1.3 Il particolato (soot)

Secondo una definizione dell'EPA (*Environmental Protection Agency*) per particolato si intende qualsiasi tipo di materiale che venga raccolto da un filtro per i gas di scarico in seguito ad un certo ciclo standard del motore e ad una temperatura costante pari a 52°C [2]. Esso è costituito da un nucleo di carbonio e materiale inorganico sul quale sono adsorbiti idrocarburi (SOF, *soluble organic fraction*), SO₃ e acqua (Figura 1.10).

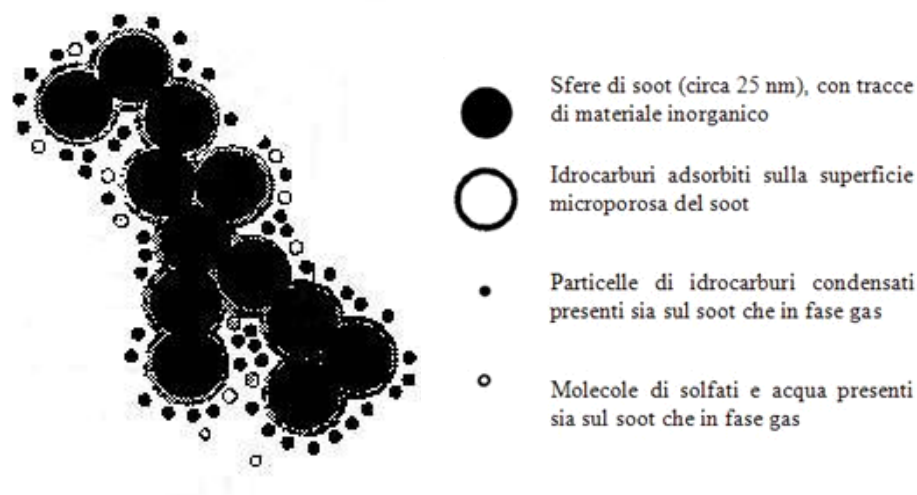


Figura 1. 10 Struttura del particolato

Il particolato presente in atmosfera si origina sia da fonti naturali che antropogeniche e può essere classificato come particolato primario (emesso direttamente nell'atmosfera e derivante principalmente da processi di combustione) o secondario (formatasi in atmosfera attraverso reazioni chimiche in fase gas).

Per quanto riguarda la composizione chimica percentuale delle catene di particolato, essa dipende dall'area di provenienza e dalla tipologia delle sorgenti di emissione dominanti, cioè dal tipo di insediamenti della zona. Dalla Figura 1.11 si può notare come il soot che si origina in aree urbane o naturali presenti caratteristiche comuni, tranne che per la concentrazione del carbonio elementare che nel caso di particolato naturale risulta assente.

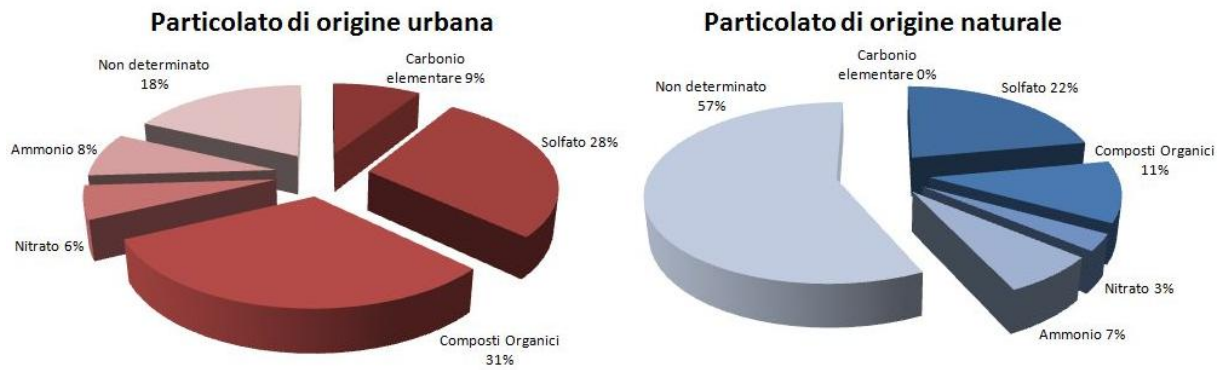


Figura 1. 11 Confronto tra la composizione chimica del particolato di origine urbana e naturale [6]

Il *soot* si trova sottoforma di particelle di diverse dimensioni: frazioni fini o sottili che sono rappresentate sia da particolato primario sia da quello secondario, e quelle più grossolane, le quali si sviluppano tendenzialmente da processi meccanici e dunque vanno a costituire solo particolato primario [7].

La caratterizzazione della distribuzione dimensionale del particolato è basata per convenzione su una distribuzione trimodale in funzione del diametro aerodinamico che consente di suddividere il particolato nelle seguenti frazioni:

- **ultrafine:** diametro della particella compreso tra 0,01 e 0,1 μm ;
- **fine:** diametro aerodinamico compreso tra 0,1 e 2,5 μm ;
- **grossolana:** diametro particellare compreso tra 2,5 e 100 μm .

Le dimensioni delle particelle rappresentano uno dei parametri più importanti per la descrizione del loro comportamento e della loro origine; la composizione chimica, la rimozione e il tempo di residenza in atmosfera sono caratteristiche correlate alle dimensioni del *soot*.

Una distribuzione delle particelle solide emesse da motori Diesel può essere di tipo log-normale (circa 60-120 nm), come mostrato in Figura 1.12 con leggere differenze solo nella zona finale dello scarico. La maggior parte dell'aerosol è al di sotto della soglia del visibile (<400 nm); la parte visibile dei fumi da Diesel consiste in pochi (ma grossi) agglomerati, dovuti alla combustione prossima alle pareti, in leggero eccesso d'aria [8].

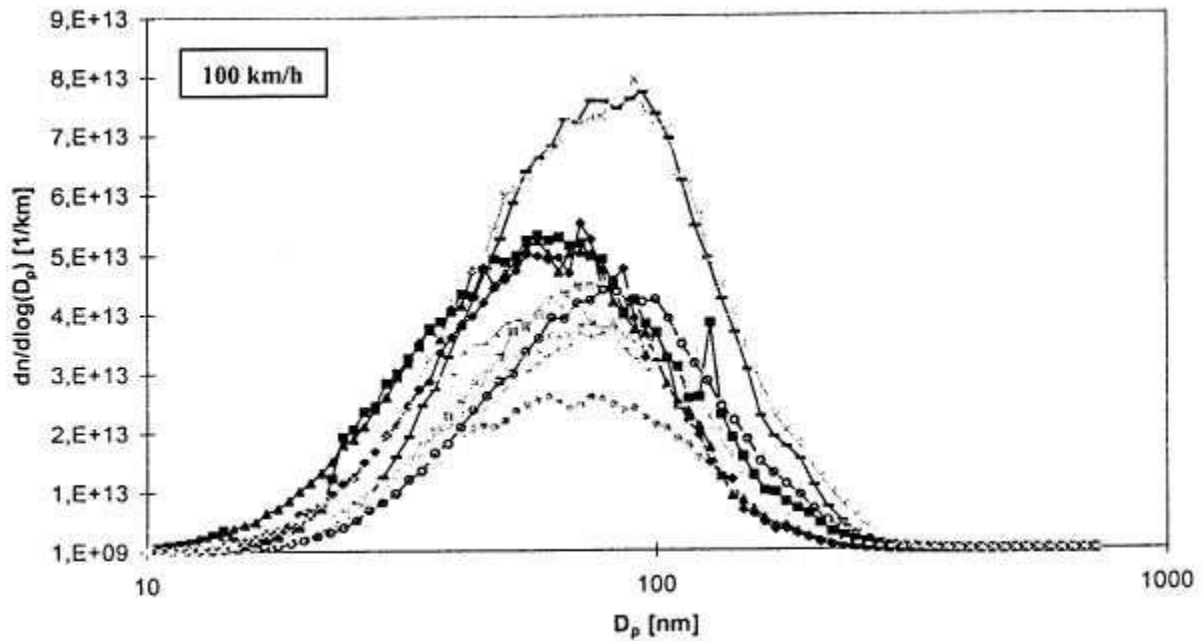


Figura 1. 12 Distribuzione della dimensione delle particelle solide emesse da un tipico motore Diesel, valutata per 11 diversi modelli di veicoli automobilistici [8] D_p= diametro delle particelle

Un'altra classificazione del particolato, oltre a quella basata sulla dimensione delle particelle, fa riferimento alla sorgente da cui esso deriva (Figura 1.13).

Le principali fonti naturali di particolato primario sono le eruzioni vulcaniche, gli incendi, i fenomeni di erosione e disgregazione delle rocce, i pollini residui vegetali, le spore, lo spray marino e alcuni resti di insetti. Il particolato naturale secondario si forma in seguito all'ossidazione di sostanze come SO₂ e H₂SO₄ (da eruzioni vulcaniche e incendi), ossidi di azoto liberati dai terreni e composti idrocarburici emessi dalla vegetazione.

Il particolato primario di origine antropica si genera invece dall'utilizzo di combustibili fossili per il riscaldamento domestico o in centrali termoelettriche, dalla combustione per autotrazione, dall'usura degli pneumatici o dei freni e alcuni processi industriali. Secondarie sono invece le polveri antropogeniche che dipendono dall'ossidazione di idrocarburi, ossidi di zolfo e ossidi di azoto, emesse a causa delle molteplici attività umane [4].

A livello globale, le masse di particolato prodotte per cause naturali sono preponderanti (circa il 94%) rispetto a quelle prodotte dalle attività umane, tuttavia, le sorgenti antropologiche sono in grado di immettere in atmosfera una maggior quantità di particelle contenenti sostanze tossiche rilevanti per la salute dell'uomo e per l'ambiente.

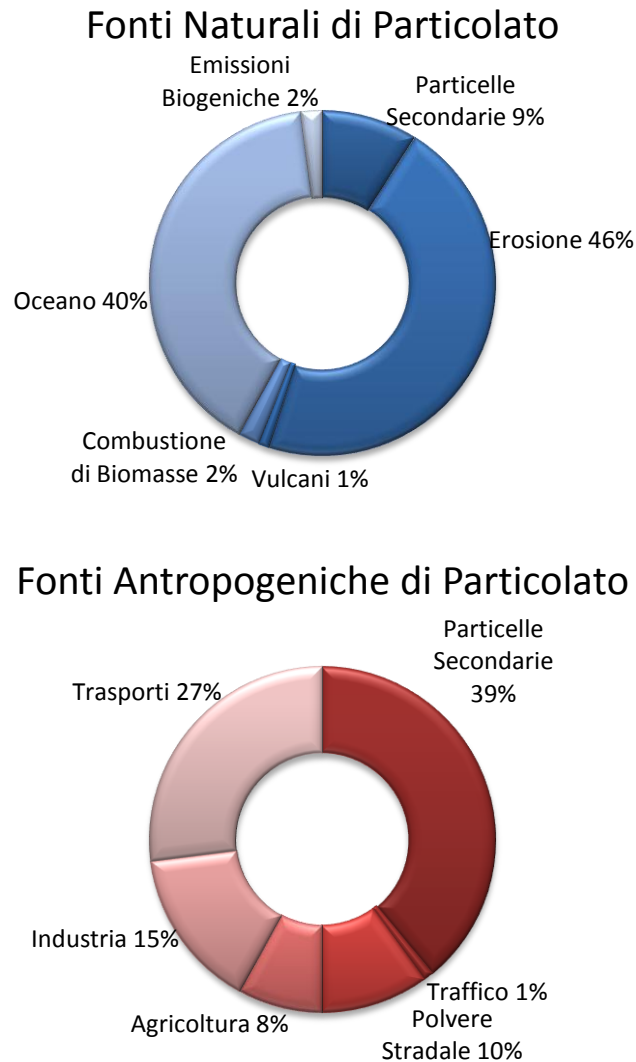


Figura 1. 13 Fonti naturali e antropogeniche di particolato, [5] anno 2005

Considerando i numerosi processi che possono portare alla formazione delle strutture policicliche aromatiche caratteristiche del particolato, uno dei più significativi è rappresentato dalla combustione degli idrocarburi all'interno di un motore Diesel. Il particolato emesso da questo tipo di motori è generato da un meccanismo di formazione estremamente complesso caratterizzato da una serie di stadi elementari, riportati in Figura 1.14. Le diverse fasi del meccanismo sono caratterizzate da scale temporali differenti che vanno da pochi millisecondi (inizio del processo di nucleazione) fino a tempi più significativi [2].

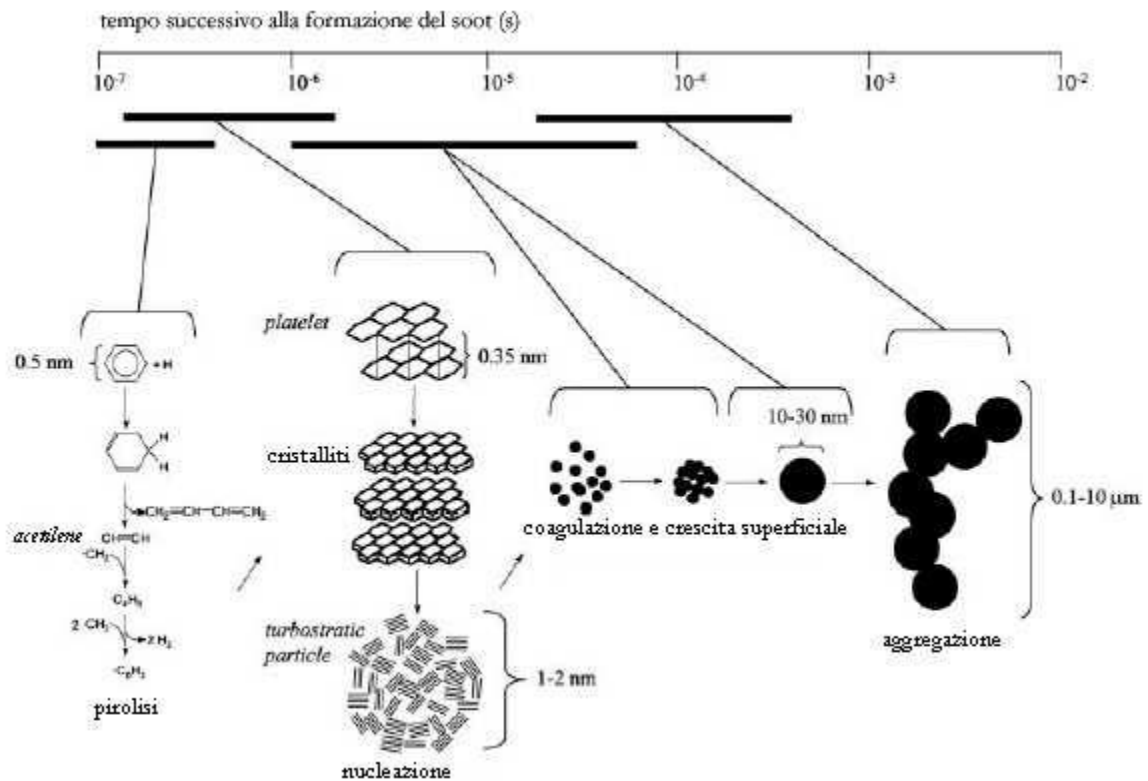


Figura 1. 14 Meccanismo di formazione del soot

L'inizio del processo di formazione del particolato è costituito dalla fase di **pirolisi**: i composti alifatici ed aromatici danno luogo alla produzione di olefine ed acetilene, che è ritenuto il maggiore responsabile della formazione di molecole policicliche ad anello chiuso. Queste strutture sono dette *platelets* (risultano infatti simili a fogli di grafite) e possono essere considerati i blocchi di partenza per la formazione del *soot*. I *platelets* coalescono poi tra loro fino a formare cristalliti, che, tramite il processo di **nucleazione**, crescono di dimensione fino a formare dei piccoli nuclei, detti *turbostratic particles*¹. Quest'ultima fase descritta avviene ad elevate temperature e concentrazioni delle specie reattive derivanti dalla pirolisi. In queste condizioni la velocità di decomposizione dei germi di particolato è più bassa rispetto a quella delle reazioni che coinvolgono gli idrocarburi; ciò comporta un aumento netto del numero di nuclei di *soot*.

Durante la successiva fase di **coagulazione e crescita superficiale**, la dimensione delle particelle aumenta da 1-2 nm a circa 10-30 nm. Le piccole particelle di *soot* possono collidere

¹ Per *turbostratic particle* si intende una particella in cui i blocchi partenza per la sua formazione (come ad esempio i *platelets*) sono concentrati in modo casuale intorno al centro della particella stessa.

e coalescere, formando agglomerati di dimensioni superiori e di geometria maggiormente sferica. E' stato dimostrato che durante questa fase le particelle non si aggregano più in modo casuale, ma perpendicolarmente rispetto al raggio, garantendo così la rigidità tipica del *soot*, termodinamicamente molto più stabile dei nuclei centrali. Sebbene la coagulazione contribuisce ad aumentare il volume delle particelle, la crescita superficiale è da considerarsi comunque il vero processo responsabile dello sviluppo delle dimensioni del particolato. L'aggiunta di molecole di acetilene o poliacetilene in fase gas attraverso meccanismi simili alla nucleazione riempie gli spazi tra le particelle coagulate e grazie a ciò queste rimangono sferiche. Il risultato di questa aggiunta è la diminuzione del rapporto H/C rispetto ai nuclei iniziali. La velocità di formazione di particolato durante lo sviluppo superficiale è funzione del numero di nuclei presenti e può generalmente variare da pochi microsecondi fino a 0,05 millisecondi.

Terminata la crescita superficiale, le particelle sferiche formatesi negli stadi precedenti collidono tra di loro dando luogo alla fase di **aggregazione**: essa porta allo sviluppo di strutture a forma di catena che possono raggiungere lunghezze di qualche centinaio di nm in tempi ridottissimi (in genere non più di 0,02-0,07 ms).

A seconda di quale fra queste fasi prevalga nel processo di formazione, si ottiene un *soot* con una struttura (Fig. 1.15) e distribuzione differente (Fig. 1.16). Se predomina la nucleazione si tende a produrre un numero più elevato di particelle fini (curva rossa in Fig. 1.16); viceversa se prevale l'aggregazione si ottiene invece un'unica grande catena (curva blu in Fig. 1.16).

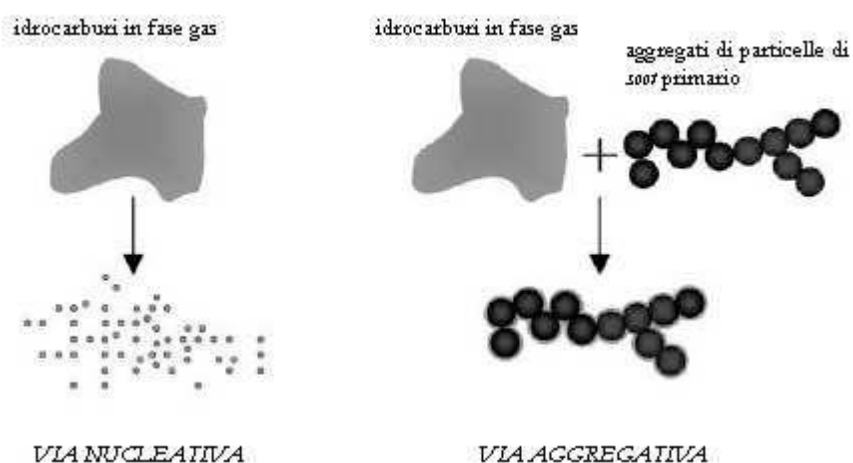


Figura 1. 15 *Illustrazione dei meccanismi di condensazione tipici dei motori Diesel [9]*

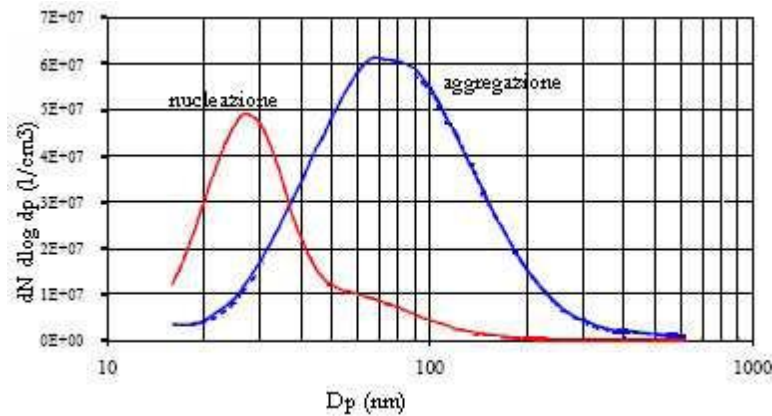


Figura 1. 16 Distribuzione schematica della dimensione delle particelle attraverso la via nucleativa e aggregativa [10] – D_p = diametro particella

Effetti nocivi

Il particolato viene collocato tra i principali fattori di rischio per la salute umana, il clima, gli ecosistemi, le infrastrutture e la visibilità atmosferica.

Il particolato derivante da motori Diesel contribuisce all'aumento della concentrazione della *total suspended particulate* (TSP); una parte di esso, in particolare i PM-10 (frazione di particelle con diametro aerodinamico minore o uguale a $10\mu\text{m}$) e le particelle di dimensioni inferiori, sono probabilmente i più pericolosi per la nostra salute [3]. Studi precedenti hanno infatti provato che un'esposizione troppo alta al particolato dell'aria è associata a una crescita di mortalità e malessere nella popolazione. Il sistema maggiormente attaccato dal particolato è quello respiratorio e il fattore di maggior rilievo per lo studio degli effetti è la dimensione delle particelle, in quanto da essa dipende la capacità di penetrazione nelle vie respiratorie. I PM-10 infatti sono in grado di penetrare nel sistema respiratorio a varie profondità e permanere per lunghi periodi di tempo prima di essere rimossi, aggravando malattie respiratorie croniche come asma, bronchite, enfisema e generando effetti irritanti. Il tutto è poi aggravato dal fatto che queste piccole particelle possono essere portatrici di sostanze tossiche e cancerogene. Le vie respiratorie, però, possiedono una serie di "meccanismi di difesa" contro le sostanze estranee che penetrano in esse, quindi sono in grado di filtrare almeno in parte le particelle di particolato: quelle più grosse vengono separate nel tratto respiratorio superiore, mentre quelle più piccole penetrano con facilità sempre maggiore al diminuire delle dimensioni ($\leq 1 \mu\text{m}$) riuscendo a raggiungere addirittura gli alveoli polmonari ed i vasi capillari. Se le particelle depositate sono liquide o solubili,

possono essere assorbite dai tessuti e provocare danni intorno al punto di deposito; le particelle insolubili, invece, possono essere trasportate, in base alle loro dimensioni, verso il tratto respiratorio o altre parti del corpo, dove possono essere assorbite o provocare altri danni biologici. Nella Fig. 1.17 è rappresentata l'efficienza di filtraggio nel tratto respiratorio:

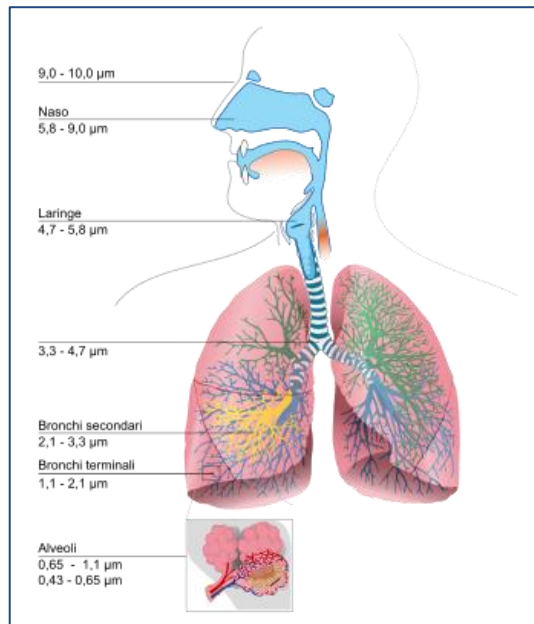


Figura 1. 17 *Separazione delle particelle lungo l'apparato respiratorio [11]*

Per la particolare struttura della superficie del *soot*, inoltre, le particelle possono anche adsorbire dall'aria sostanze chimiche cancerogene (PAH, nitro-PAH e idrocarburi policromatici) che, una volta entrate nei tratti respiratori, prolungando i tempi di residenza, ne accentuano gli effetti. Le particelle più piccole penetrano nel sistema respiratorio a grande profondità e possono trascorrere lunghi periodi di tempo prima che vengano rimosse, per questo sono considerate le più pericolose. Oltre a malattie respiratorie, il *soot* è *anche responsabile* dello sviluppo del cancro al polmone, nonché del cancro alla vescica; i nitro-PAH inducono mutazioni nei batteri e nelle cellule mammarie inducendo scompensi cromosomici; studi epidemiologici hanno infatti mostrato un'associazione tra l'esposizione alle emissioni da gasolio e un eccesso di rischio di tumore nell'essere umano.

Oltre agli effetti sulla salute degli esseri umani e degli animali, il particolato contribuisce significativamente allo sporco delle costruzioni e al danneggiamento dei circuiti elettrici ed elettronici esposti, degli edifici e delle opere d'arte. Inoltre, il particolato assorbe e/o riflette le radiazioni solari in funzione della dimensione e della composizione chimica

delle particelle e della lunghezza d'onda delle radiazioni stesse, quindi provoca una diminuzione della visibilità atmosferica e della luminosità. Negli ultimi 50 anni si è notata una diminuzione della visibilità del 50%, ed il fenomeno risulta tanto più grave quanto più ci si avvicina alle grandi aree abitative ed industriali. La presenza del *soot* ha, dunque, un'influenza diretta sul bilancio energetico terrestre, a cui è legato il clima: un aumento di 4 volte della concentrazione del particolato in atmosfera comporterebbe una diminuzione della temperatura globale della terra pari a 3,5°C per un effetto di riflessione e schermatura della luce solare. È stato infatti dimostrato che negli anni immediatamente successivi alle più grandi eruzioni vulcaniche di tipo esplosivo (caratterizzate dalla emissione in atmosfera di un'enorme quantità di particolato), sono seguiti anni con inverni particolarmente rigidi. In ogni caso tale azione è comunque mitigata dal fatto che le particelle riflettono anche le radiazioni infrarosse provenienti dalla terra [3].

Infine, il particolato sospeso favorisce la formazione di nebbie e nuvole, in quanto funge da nucleo attorno al quale si condensano le gocce d'acqua: di conseguenza, anche il particolato porta (insieme agli NO_x e agli SO_x) al verificarsi dei fenomeni delle piogge acide.

1.2 Normative e regolamentazioni

Dopo l'emanazione nel 1997 del protocollo di Kyoto, il quale prevede la diminuzione entro il 2012 del 10% delle emissioni di CO₂ riferite al 1990, l'attenzione per il problema dell'inquinamento è aumentata e ciò ha portato la Comunità Europea e i singoli stati ad elaborare nuove normative volte alla diminuzione delle emissioni non solo della CO₂, ma anche di molti altri inquinanti da sorgenti mobili e migliorare la qualità dei combustibili.

Le normative dell'Unione Europea si diversificano in base alla direttiva 70/220/EEC che divide i vari mezzi di trasporto tra motori a benzina/ciclo Diesel e veicoli leggeri (destinati al trasporto di persone)/pesanti (destinati al trasporto di merci). I limiti imposti da questa norma sono stati elencati negli standard Euro I e Euro II.

Successivamente, nell'anno 1999, è stata emanata la norma 1999/96/EC che ha definito lo standard Euro III a cui sono seguiti gli standard Euro IV (2005), Euro V (2009) e Euro VI (in fase di definizione nel 2009, entrata in vigore prevista per il 2014):

- Standard Euro I (conosciuti anche come EC 93): Direttive 91/441/EEC (solo autoveicoli per trasporto di passeggeri) o 93/59/EEC (tutti gli autoveicoli leggeri);
- Standard Euro II (EC 96): Direttive 94/12/EC o 96/69/EC;
- Standard Euro III/IV (2000/2005): Direttive 98/69/EC e ulteriori emendamenti nelle Direttive 2002/80/EC;
- Standard Euro V/VI (2009/2014): presentata la regolamentazione Euro V pubblicata nel dicembre 2005; proposti i limiti Euro VI pubblicati dal Parlamento Europeo nel dicembre 2006.

Nelle Tabelle 1.2 e 1.3 sono riassunti i limiti rispettivamente per automobili a benzina e Diesel.

Standard	Anno	CO	HC	HC + NO _x	NO _x	PM
Euro I	1992	2.72	-	0.97	-	-
Euro II	1996	2.20	-	0.50	-	-
Euro III	2000	2.30	0.20	-	0.15	-
Euro IV	2005	1.00	0.10	-	0.08	-
Euro V	2009	1.00	0.10	-	0.06	0.005
Euro VI	2014	1.00	0.10	-	0.06	0.005

Tab. 1.2 *Limiti europei per automobili a benzina (g/km) [12]*

Standard	Anno	CO	HC	HC + NO _x	NO _x	PM
Euro I	1992	2.72	-	0.97	-	0.14
Euro II-IDI	1996	1.00	-	0.70	-	0.08
Euro II-DI	1996	1.00	-	0.90	-	0.10
Euro III	2000	0.64	-	0.56	0.50	0.05
Euro IV	2005	0.50	-	0.30	0.25	0.025
Euro V	2009	0.50	-	0.23	0.18	0.005
Euro VI	2014	0.50	-	0.17	0.08	0.005

Tab. 1.3 *Limiti europei per automobili Diesel (g/km) [12]*

Nelle due tabelle precedenti sono riportati tutti i limiti imposti dalla Comunità Europea per le emissioni sia di motori a benzina che di motori Diesel. Come si può notare, gli standard Euro V e VI impongono, per motori a benzina, un abbassamento dei quantitativi di NO_x ed idrocarburi incombusti ed introducono un limite anche per il particolato (prima inesistente). Per quanto riguarda i motori Diesel, sono stati imposti nuovi limiti sulle emissioni di CO, di idrocarburi incombusti, di NO_x e di particolato.

Gli Standard Euro I per i mezzi pesanti sono stati introdotti nel 1992, seguiti nel 1996 dagli Euro II. Nel 1999 il Parlamento Europeo e il Consiglio del Ministero dell'Ambiente hanno successivamente adottato gli Euro III (Direttiva 1999/96/EC) e indicato anche le direttive per gli Euro IV/V per gli anni 2005/2008. Questi valori sono riportati nella Tabella 1.4.

Standard	Anno	CO	HC	NOx	PM	Smoke
Euro I	1992 < 85 kW	4.50	1.10	8.00	0.612	-
	1992 > 85 kW	4.50	1.10	8.00	0.36	-
Euro II	1996	4.00	1.10	7.00	0.25	-
	1998	4.00	1.10	7.00	0.15	-
Euro III	1999	1.50	0.25	2.00	0.02	0.15
	2000	2.10	0.66	5.00	0.10	0.80
Euro IV	2005	1.50	0.46	3.50	0.02	0.50
Euro V	2008	1.50	0.46	2.00	0.02	0.50
Euro VI	2013	1.50	0.13	0.5	0.01	-

Tab. 1.3 *Standard europei per mezzi pesanti con motori Diesel con meno di 0,75 dm³ di volume attraversato dal cilindro [12]*

Le regolamentazioni delle emissioni per gli autoveicoli sono state originariamente specificate nella Direttiva europea 17/220/EEC; gli emendamenti alle regolazioni includono gli standard Euro I/II , compresi nella Direttiva 93/59/EC, ed i più recenti limiti Euro III/IV, compresi nella Direttiva 98/69/EC.

Per la valutazione delle emissioni vengono condotte prove standardizzate sui diversi motori. A questo proposito occorre aggiungere che, unitamente alla crescente sensibilità ambientalista ed alla richiesta di maggiori limitazioni nelle emissioni, è cresciuta anche la necessità di adottare nuove metodologie di prove più avanzate e sicure.

In particolare, a partire dagli standard Euro III, le tipologie di test per la valutazione delle emissioni sono state modificate; il vecchio ciclo di test denominato ECE R-49 è stato sostituito da un sistema ben più sicuro e preciso che comprende due cicli di prove: una condotta in stazionario denominata ESC (*European Stationary Cycle*) ed una condotta in transitorio ETC (*European Transient Cycle*).

1.3 Metodi di abbattimento

Per rispettare i limiti delle emissioni fissati dalle più recenti normative europee sono stati sviluppati negli ultimi anni alcuni dispositivi in grado di ridurre i potenziali inquinanti prima che vengano emessi in atmosfera. La riduzione delle emissioni inquinanti può essere raggiunta attraverso il miglioramento del livello tecnologico dei motori: common rail, Exhaust Gas Recirculation (EGR) oppure con tecnologie di post-trattamento. Attualmente le tecnologie presenti sono diverse e possono essere classificate a seconda dell'inquinante che si desidera abbattere:

- Tecnologie per l'abbattimento degli NO_x;
- Tecnologie per l'abbattimento del particolato;
- Tecnologie per l'abbattimento combinato.

Nei paragrafi successivi verranno descritti i principali sistemi di abbattimento di ossidi di azoto e *soot* utilizzati dalle sorgenti mobili.

1.3.1 Abbattimento degli NO_x

Nella storia dei dispositivi per l'abbattimento di NO_x sono stati proposti diversi sistemi, che operano in condizioni differenti a seconda del tipo di motore per i quali vengono utilizzati: in particolare, i catalizzatori a tre vie sono adatti ai benzina, mentre gli NSR sono indicati per quelli che lavorano in eccesso di ossigeno, ovvero in condizioni *lean*, tra cui i motori Diesel.

Catalizzatori a tre vie

Ai primi convertitori catalitici, utilizzati per il trattamento dei gas esausti degli autoveicoli, era richiesto solamente di ridurre l'emissione di idrocarburi incombusti e di CO, senza prestare particolare attenzione agli ossidi di azoto. Successivamente, a causa delle sempre più stringenti limitazioni sulle emissioni di NO_x, sono state studiate metodologie alternative per ridurre contemporaneamente sia gli ossidi di azoto che gli incombusti e il CO: è nato così il catalizzatore a tre vie (*Three-way Catalyst*), utilizzato nelle marmitte catalitiche, che ha rappresentato un'evoluzione straordinaria nel controllo dell'inquinamento da autoveicoli.

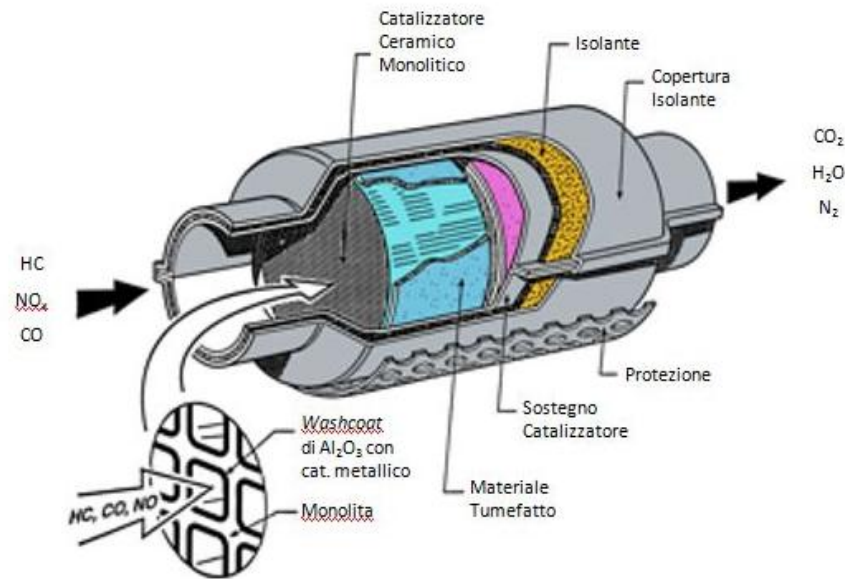


Figura 1. 18 Catalizzatori a tre vie utilizzati nella marmitta catalitica [13]

Per ridurre l'emissione di incombusti e CO questo dispositivo prevede l'ossidazione catalitica di queste specie realizzata pompando una quantità aggiuntiva di aria (aria secondaria) all'interno del gas esausto da valle verso monte del convertitore. Per quanto riguarda i catalizzatori di ossidazione, sono stati testati diversi materiali, ma solamente i metalli nobili (soprattutto Pt e Pd) supportati su γ - Al_2O_3 hanno mostrato un'attività sufficientemente elevata per lo scopo prefissato.

Per l'abbattimento degli NO_x , invece, sono stati proposti il riciclo dei gas esausti, che consente una riduzione della temperatura di combustione e quindi una riduzione della formazione degli ossidi di azoto termici, e l'uso del Rh nei catalizzatori supportati che riduce gli NO_x ad azoto. Il supporto monolitico su cui vengono depositati Pt-Pd e Rh può essere di materiale ceramico o metallico. Il materiale ceramico preferibilmente utilizzato è la cordierite, minerale a base di ciclo silicato di alluminio, ferro e magnesio; esso presenta buone caratteristiche meccaniche e basso coefficiente di espansione termica.

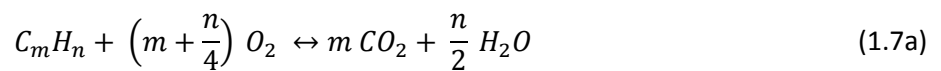
Il substrato ceramico viene ottenuto per estrusione; tale struttura ha però un'area superficiale inadeguata per realizzare una conversione sufficiente dei gas di scarico; essa viene quindi ricoperta dal *washcoat*, un sottile strato costituito da una miscela di ossidi organici con un'area superficiale specifica molto elevata. I componenti del *washcoat* supportano il catalizzatore tal quale e garantiscono una maggiore resistenza alla

disattivazione termica dei metalli nobili ad alte temperature (è possibile raggiungere anche valori intorno ai 900°C a pieno regime).

Sebbene i componenti primari e le loro funzioni all'interno della marmitta catalitica siano rimasti relativamente inalterati nel corso degli anni, ogni materiale costituente è stato interessato da una continua evoluzione, nell'obiettivo di un miglioramento delle prestazioni con costi competitivi.

Le reazioni che coinvolgono il classico catalizzatore a tre vie sono:

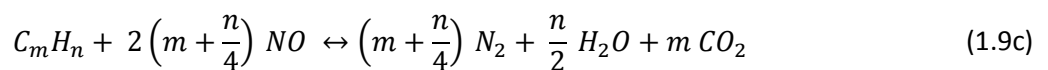
Ossidazione di CO e idrocarburi:



Reazione di shift:



Riduzione degli NO_x a formare N₂:



E' inoltre da rilevare la presenza di reazioni secondarie, che portano alla ossidazione/riduzione di SO_x e NO_x a dare rispettivamente SO₃ o H₂S e NO₂, N₂O, NH₃; dal momento che si tratta di prodotti inquinanti, i sistemi catalitici hanno il compito di essere particolarmente selettivi verso le reazioni precedentemente riportate.

Per permettere il corretto funzionamento della marmitta catalitica è richiesto un sistema integrato che, oltre a contenere il convertitore catalitico a tre vie, sia costituito da una centralina di controllo che regoli la portata di aria e combustibile all'interno dei cilindri in base ad un segnale di *feed-back* (sistema ad anello chiuso) generato da una sonda ossigeno

(sonda λ) situata appena prima del convertitore che consente di mantenere il rapporto A/F in un intervallo ottimale intorno al valore di funzionamento.

Il corpo della sonda λ è costituito da materiale ceramico (ZrO_2 oppure TiO_2) e la sua superficie è dotata di elettrodi costituiti da un sottile strato di platino che permette il passaggio degli ioni ossigeno già alla temperatura di $300^\circ C$.

La sonda λ è formata da due estremità, una direttamente a contatto con i gas di scarico uscenti dal motore, mentre l'altra a contatto con l'atmosfera; in questo modo è possibile valutare la differenza di ossigeno tra i gas esausti e l'ambiente esterno: se variare il rapporto di ossigeno tra le due estremità della sonda, si verifica una tensione misurabile tra gli elettrodi. In particolare la sonda emette un segnale di tensione che tende a zero quando la miscela diventa magra, diminuisce notevolmente quando il sensore è investito da un flusso di gas di scarico di composizione stechiometrica e aumenta quando la miscela dei gas diviene leggermente ricca.

Il segnale viene rilevato dalla centralina che è in grado di gestire l'iniezione e controllare l'alimentazione del motore, così da mantenere la composizione ottimale dei gas di scarico in ingresso al sistema catalitico. Una rappresentazione del funzionamento della marmitta catalitica con catalizzatore a tre vie è illustrato in Figura 1.19:

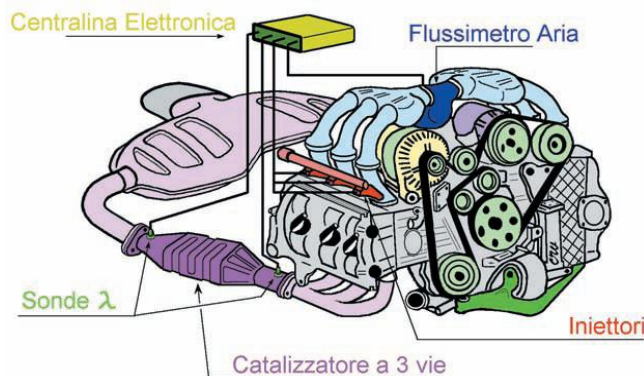


Figura 1. 19 Schema di controllo dell'alimentazione di un sistema catalitico a tre vie

Un'alternativa al sistema ad anello chiuso, presentato nella Figura 1.19, è il sistema ad anello aperto, per il quale non è previsto un controllo in retroazione e l'alimentazione è determinata indipendentemente dalla composizione dei gas di scarico. In questo caso, tuttavia, l'intervallo di variazione per la composizione dei gas esausti è più ampio e rischia di non soddisfare le limitazioni legislative.

Poiché il sensore è caratterizzato da un tempo di risposta, il sistema di controllo risulta molto delicato nelle fasi di transitorio. In particolare, il funzionamento delle marmitte catalitiche è ottimale solo quando viene raggiunto uno stato stazionario, mentre durante il transitorio le emissioni non sono altrettanto controllate (situazione purtroppo assai comune nelle normali condizioni di traffico cittadino).

Nonostante i TWC rappresentino la tecnologia più utilizzata ed altamente efficace per la riduzione dell'inquinamento, tuttavia, presentano alcune limitazioni:

- bassa attività alle basse temperature (*start-up* del motore);
- uso di un rapporto A/F stechiometrico che provoca una fuoriuscita di HC del 50-80% prima che il TWC raggiunga la temperatura di massima efficienza (*light-off*);
- non applicabilità a veicoli che utilizzano motori diesel o a combustione magra (eccesso di O₂ nei gas di scarico che impedisce la riduzione degli NO_x).

Catalizzatori NSR (*NO_x Storage-Reduction*)

I motori a combustione magra sono stati sviluppati al fine di rispondere alla crescente necessità di ottimizzare i consumi di combustibile sia per motivi economici sia per questioni di valorizzazione delle risorse energetiche non rinnovabili. Poiché tali motori lavorano in eccesso di ossigeno, i catalizzatori a tre vie risultano inadeguati alla riduzione di NO_x in accordo con le normative, come già discusso nei paragrafi precedenti.

Nell'ambito di tale problematica la Toyota ha sviluppato un nuovo modello di catalizzatore, denominato catalizzatore di accumulo e riduzione di NO_x (*NO_x Storage Reduction catalyst*, NSR), in grado di ridurre gli ossidi di azoto in condizioni di eccesso di ossigeno.

Questo sistema catalitico lavora in particolari condizioni operative alternando ciclicamente una fase povera ed una fase ricca: il catalizzatore accumula gli ossidi di azoto, sull'elemento alcalino o alcalino-terroso, sottoforma di nitriti e nitrati mentre si trova in condizioni *lean*, per poi consentirne la riduzione ad azoto molecolare durante la fase *rich*, grazie all'azione riducente degli idrocarburi incombusti, del CO e dell'H₂ presenti nei gas esausti.

Analizzando un sistema catalitico di tipo NSR, possono essere individuate tre parti fondamentali che lo caratterizzano:

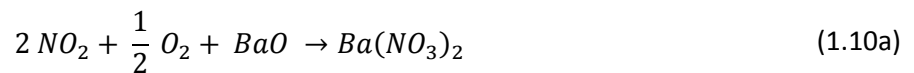
- uno strato poroso ad alta area superficiale (tipicamente $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) supportato da un substrato di materiale termicamente stabile, solitamente di tipo monolitico (in

cordierite o metallico); generalmente lo strato poroso può essere anche costituito da zeolite, zirconia, silicati, silico-alluminati oppure una combinazione di questi;

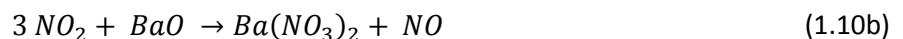
- un ossido alcalino o alcalino-terroso, componente responsabile dell'accumulo degli NO_x sul catalizzatore. A tal fine i più utilizzati sono gli elementi Li, K, Na e Rb (metalli alcalini), Ba, Mg, Sr e Ca (metalli alcalino-terrosi) e La, Y, Pr, Nd, Sm e Ce (terre rare);
- un metallo nobile attivo nelle fasi *redox*: in generale si utilizzano metalli quali Pt, Pd, Rh, Ir e Ru. Tipicamente il metallo nobile caricato è costituito sia da Pt, per le reazioni di ossidazione, sia da Rh per aumentare la velocità delle reazioni di riduzione.

Il sistema catalitico di riferimento per questa tipologia di catalizzatori è il sistema Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

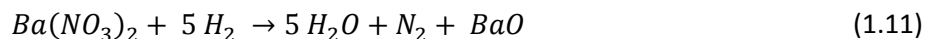
Sono stati proposti diversi meccanismi riguardanti l'adsorbimento degli NO_x sul catalizzatore. Un possibile processo di adsorbimento degli NO_x sembra essere a carico dell' NO_2 : poiché il gas esausto contiene NO e O_2 , l'ossidazione di NO a NO_2 risulta il primo stadio utile a consentire l'accumulo degli NO_x in condizioni magre. Assumendo che BaO sia il componente di accumulo, questo reagisce per dare nitrati secondo le seguenti stechiometrie:



oppure:



La successiva fase di decomposizione degli NO_x accumulati avviene in condizioni di lavoro ricche, secondo la reazione:



Tuttavia, diverse analisi hanno evidenziato, oltre alla presenza di ioni nitrato, anche la presenza di ioni nitrito sulla superficie catalitica; questo ha portato alla formulazione di un meccanismo di accumulo differente.

In particolare, è stato proposto un meccanismo [15](riportato in Figura 1.20) secondo cui la fase di accumulo avviene su due vie parallele:

- una “via nitriti”, che prevede l’ossidazione dell’NO in presenza di ossigeno, a dare specie nitrito adsorbite che vengono poi progressivamente ossidate a nitrati;
- una “via nitrati”, che prevede l’ossidazione di NO a dare NO₂ che si adsorbe sul catalizzatore tramite disproporzione a dare nitrati.

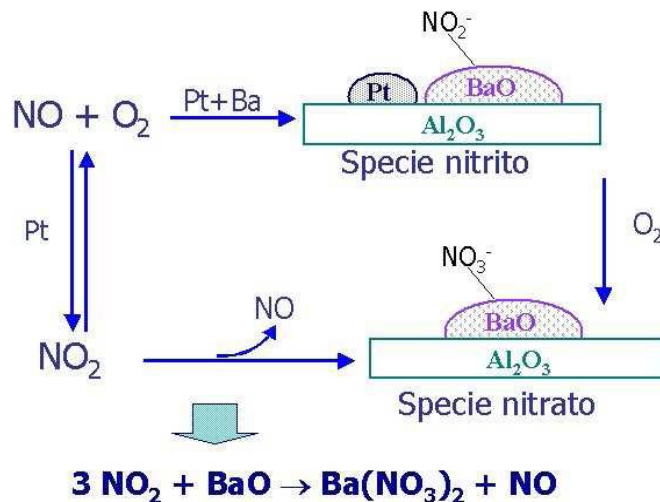


Figura 1. 20 Schema del ciclo di funzionamento di un sistema catalitico NSR del tipo Pt/Ba- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Il principale problema di questa famiglia di catalizzatori è legato alla bassa efficienza del componente responsabile dell’accumulo in presenza di SO_x. In effetti l’ossidazione di SO₂ ad SO₃ è facilitata dal sistema stesso in condizioni ossidanti; una volta formato, l’S₃ reagisce con il vapore presente nei gas esausti producendo H₂SO₄. Quest’ultimo, reagendo con il componente addetto all’accumulo degli NO_x, si fissa sotto forma di solfati, che risultano essere sostanze molto stabili che avvelenano il catalizzatore e ne bloccano i siti attivi. In queste condizioni l’elemento metallico non può adsorbire gli NO_x e quindi le prestazioni del catalizzatore diminuiscono notevolmente.

Allo stesso modo anche il supporto, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, è interessata dall’avvelenamento ad opera dei solfati che ne bloccano, ostruendoli, i siti attivi.

Per ovviare a questi problemi la Toyota ha proposto due soluzioni alternative:

- la sostituzione del supporto di allumina con del TiO₂, che si solfata significativamente meno; il suo utilizzo riduce però in parte l’attività, a sfavore dell’adsorbimento degli NO_x;

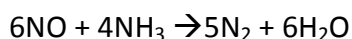
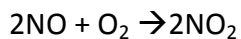
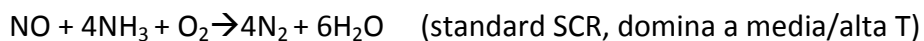
- l'uso di un sistema catalitico più complesso rispetto a quelli proposti precedentemente: il catalizzatore, oltre al supporto poroso e a un elemento attivo nei confronti delle reazioni ossidanti e riducenti (Pt o Pd), include altri due elementi in grado di reagire con gli ossidi di azoto e con il biossido di zolfo contenuti nei gas, per formare nitrati e solfati; il primo elemento deve essere scelto nel gruppo delle terre rare e la scelta deve cadere preferibilmente su lantanidi (La, Pr, Nd, Sm), il secondo all'interno del gruppo dei metalli di transizione (Fe, Co, Ni, Mn).

Durante il processo di purificazione dei gas esausti il catalizzatore così composto è portato a contatto con i gas prodotti durante il funzionamento in condizioni povere e il biossido di zolfo contenuto nei fumi di combustione viene trasformato in solfati grazie all'azione combinata di tutti gli elementi presenti sul catalizzatore; questi solfati decompongono poi più facilmente a bassa temperatura in atmosfera stechiometrica o riducente rispetto a quelli che si formano sugli altri tipi di catalizzatori, consentendo la rigenerazione dei siti preposti all'accumulo degli NO_x. Questo sistema catalitico non dà comunque prestazioni soddisfacenti in termini di abbattimento degli ossidi di azoto e di resistenza alle alte temperature.

L'introduzione di nuovi e più stringenti limiti alle percentuali di zolfo nei combustibili ridurrà sensibilmente il problema, risolvendolo all'origine.

Catalizzatori SCR (Selective Catalytic Reduction)

La tecnologia SCR è basata sulla reazione tra NO_x presente nei gas di combustione (costituito prevalentemente da NO) ed NH₃ immessa nei gas di scarico su catalizzatore monolitico:



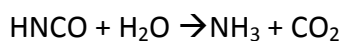
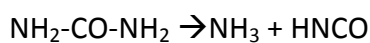
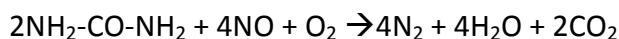
La seconda reazione risulta essere dieci volte più veloce della prima alle basse temperature caratteristiche dell'autotrazione. La tecnologia maggiormente sviluppata è quindi basata sulla fast SCR.

La reazione fast SCR comporta un consumo di quantità equimolari di NO ed NO₂ e richiede l'impiego di un catalizzatore di ossidazione a base di metalli nobili disposto a monte del catalizzatore SCR in grado di ossidare NO ad NO₂.

La tecnologia SCR permette la riduzione del 90% degli ossidi di azoto tramite l'utilizzo di un agente chimico riducente allo stato liquido o gassoso che viene aggiunto ai gas di scarico e, per effetto dell'azione combinata di temperatura e catalizzatore, gli NO_x reagiscono con l'ammoniaca formando N₂ e H₂O. L'SCR permette la reazione a temperature attorno ai 300 °C (temperatura tipica delle emissioni da motori diesel) ed in tempi brevi.

Il termine "selettiva" si riferisce alla capacità dell'NH₃ di reagire con NO invece di essere direttamente ossidata dall'ossigeno dell'aria. Nelle tipiche condizioni operative viene utilizzato un rapporto NH₃/NO < 1 per limitare l'emissione di NH₃ non reagita ("slip" di ammoniaca). C'è da aggiungere che l'utilizzo di NH₃ gassosa crea molti problemi di applicazione e di sicurezza e quindi è stato sviluppato un processo che utilizza urea (NH₂-CO-NH₂) come agente riducente. L'urea infatti si decompone ad elevata temperatura sviluppando ammoniaca e CO₂, ma ha il vantaggio di essere molto meno tossica, facile da maneggiare ed, inoltre, essendo liquida, occupa molto meno spazio rispetto all'NH₃ gassosa. Questi risultano essere notevoli vantaggi dato che queste soluzioni sono destinate ad applicazioni mobili.

Le reazioni che avvengono quando si utilizza urea sono:



Il sistema SCR è costituito da:

- Un catalizzatore ossidante che converte il CO e gli HC e ossida l'NO a NO₂.
- Una zona di decomposizione dell'urea a dare ammoniaca.
- Reattore SCR vero e proprio.
- Ossidazione dell'ammoniaca non convertita.

Nelle figure 1.21 e 1.22 viene illustrato un schema semplificato di un sistema SCR e le reazioni coinvolte nello stesso.

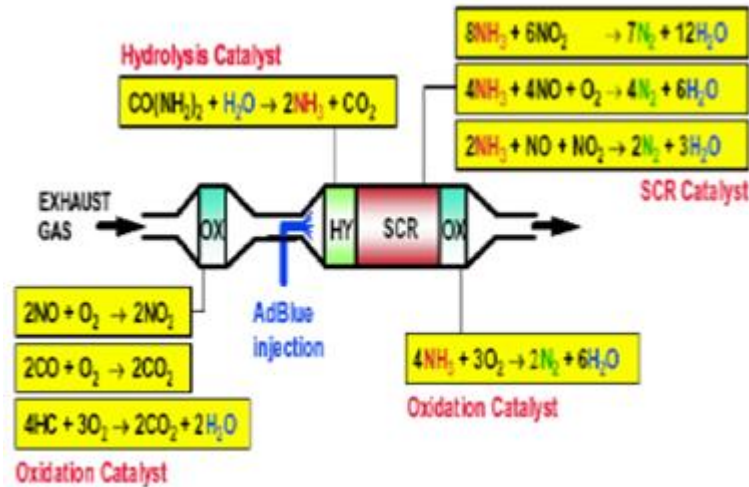


Figura 1.21: Reazioni coinvolte nel sistema SCR.

Il sistema SCR, introdotto commercialmente nel 2005 per HD diesel, si è dimostrato efficiente e robusto nelle prestazioni e consente un funzionamento ottimale del motore con alte emissioni di NO_x e basse emissioni di PM (a monte del post-trattamento).

Deve essere ancora migliorata l'attività SCR a bassa temperatura, particolarmente in previsione dell'introduzione di nuovi test cycle che prevedono un periodo prolungato di funzionamento a bassa temperatura. Inoltre deve essere migliorata la decomposizione dell'urea a bassa temperatura, ad esempio mediante un riscaldamento in by-pass. Infine miglioramenti potrebbero riguardare i catalizzatori di slip in grado di rimuovere le emissioni secondarie del sistema SCR come ammoniaca, N_2O ed HC.

Si manifesta anche un crescente interesse per sistemi combinati NSR-SCR. In questo caso il catalizzatore SCR disposto a valle del sistema LNT è in grado di adsorbire l'ammoniaca generata nella trappola NSR durante la fase di funzionamento in condizioni ricche.

L'ammoniaca adsorbita sul catalizzatore SCR reagisce con gli NO_x prodotti nella fase di rigenerazione della trappola ovvero con quelli che non vengono adsorbiti nella fase di accumulo sulla trappola. In questo modo l'efficienza del sistema aumenta ovvero il carico di metalli nobili può essere ridotto a pari efficienza di riduzione.

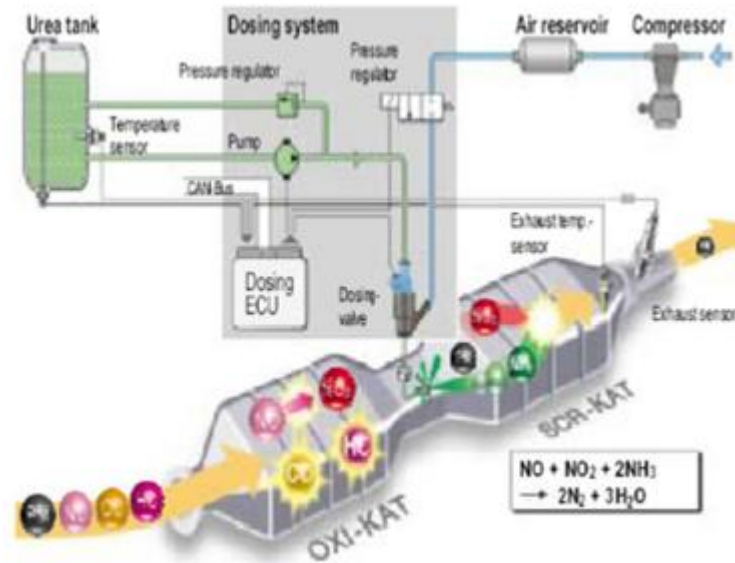


Figura 1.22: Schema semplificato di un sistema catalitico SCR.

1.3.2 Abbattimento del particolato

Durante gli ultimi anni sono stati fatti notevoli progressi nello sviluppo di nuove tecnologie per il controllo delle emissioni di particolato dai motori Diesel.

L'attenzione è stata principalmente rivolta a migliorare le caratteristiche del motore e del combustibile, all'utilizzo di combustibili alternativi e allo sviluppo di sistemi filtranti di post-trattamento, catalitici e non catalitici.

I filtri posizionati sullo scarico vengono intasati dal particolato generato dalla combustione con il conseguente aumento delle perdite di carico e dei consumi. Si prevede, quindi, una fase di rigenerazione (combustione catalitica del particolato depositato sul filtro stesso).

La Figura 1.23 mostra i tre principali tipi di trappole disponibili sul mercato:

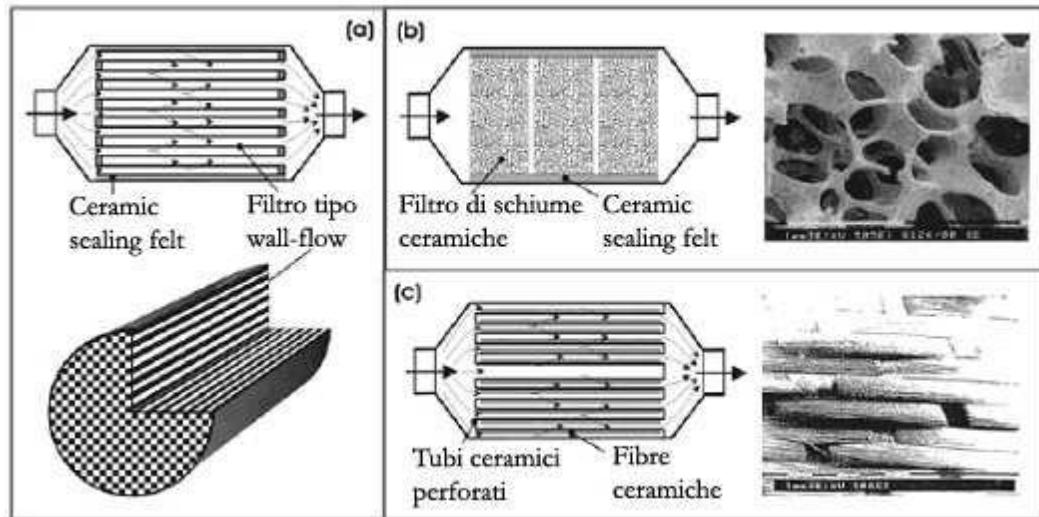


Figura 1.23 Schema dei tre principali filtri catalitici presenti sul mercato [4]

Nella Figura 1.23(a) è rappresentato un monolita *wall-flow* in carburo di silicio (SiC) o in cordierite (ciclo silicato di alluminio, ferro e magnesio), con dimensione dei pori di 10 μm ; in Figura 1.21(b) sono rappresentati i filtri a schiuma ceramica, con dimensione media dei pori di 100-400 μm ; in Fig. 1.21(c), infine, sono schematizzati i filtri a fibre ceramiche con pori di dimensioni di 10 μm .

La filtrazione del *soot* avviene sulle pareti porose del filtro; una volta che si è accumulato un primo strato di particolato, la resistenza al flusso aumenta ed anche le particelle più piccole vengono rimosse dalla corrente gassosa in uscita dal motore.

Il vantaggio dell'utilizzo dei filtri catalitici sta nella capacità dei catalizzatori di ossidare il *soot* accumulato sul filtro a bassa temperatura rendendo possibile una rigenerazione continua dello stesso e un'elevata efficienza di contatto *soot*-catalizzatore. I filtri devono soddisfare numerose esigenze cruciali per la loro applicazione: buona resistenza agli shock termici, basse perdite di carico, buona efficienza di filtrazione, ecc.; queste caratteristiche, infatti, influenzano le condizioni di esercizio del motore.

La migliore tecnologia per la filtrazione del *soot* allo scarico di un motore Diesel si basa sull'utilizzo di un filtro ceramico a nido d'ape del tipo *wall-flow* che consente un'efficienza superiore al 90% grazie al meccanismo di filtrazione a torta.

I filtri di tipo *wall-flow* presentano una struttura tipo *honeycomb* simile quella utilizzata per i catalizzatori tradizionali. A differenza di questi, però, nei filtri *wall-flow* i canali sono

alternativamente a fondo cieco; questo permette di forzare il moto dei gas esausti attraverso l'elemento filtrante permettendo così la rimozione meccanica delle particelle come schematicamente illustrato in Figura 1.24.

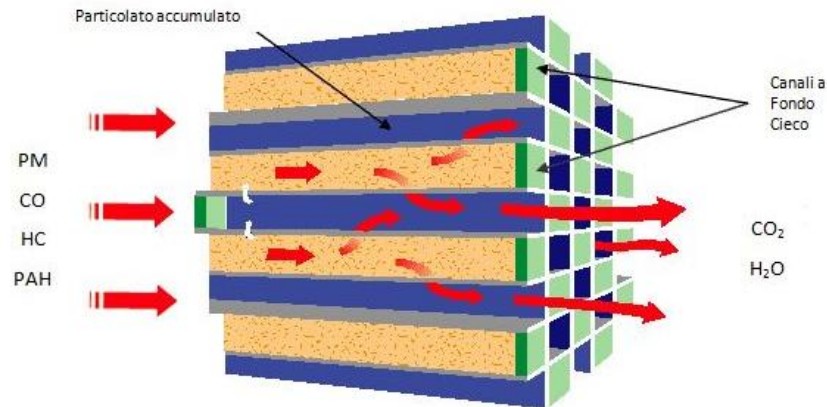


Figura 1. 24 Principio di funzionamento di una trappola *wall-flow* [13]

Tuttavia, dato che nei filtri *wall-flow* il *soot* si deposita in strati densamente impaccati, durante la rigenerazione l'esotermicità della reazione di ossidazione può dar luogo a elevati gradienti termici con possibili innalzamenti locali di temperatura (*hot spot*) che possono portare alla degradazione strutturale oppure ad una vera e propria rottura del filtro. Non di rado, infatti, si registrano aumenti di temperatura nel filtro dell'ordine di grandezza di mille gradi in pochi secondi.

Oltre ai monoliti *wall-flow* a base di cordierite o SiC, sono stati studiati filtri alternativi, quali schiume ceramiche, filtri a candela, filtri a lana metallica, filtri a maglia metallica in grado di ridurre le emissioni e consentire di rispettare gli standard legislativi. Essi differiscono dai precedenti nel meccanismo di filtrazione e nell'efficienza di filtrazione.

Tra queste ultime appaiono molto promettenti per un utilizzo futuro, le schiume ceramiche, che operano secondo un meccanismo di filtrazione definito "*deep filtration*" e consentono un miglior contattamento tra *soot* e catalizzatore, il trattamento di flussi di gas a velocità relativamente elevate con perdite di carico più contenute e infine l'accumulo di grandi quantità di nerofumo senza un drammatico incremento delle perdite di carico attraverso il filtro o un danneggiamento termico della trappola durante la fase di rigenerazione.

A fronte di tali vantaggi è da tenere in considerazione un'efficienza di filtrazione modesta e l'intrinseca fragilità delle schiume ceramiche. Tali caratteristiche tuttavia possono passare in secondo piano progettando la trappola in modo appropriato: una buona fluidodinamica può aumentare in maniera rilevante l'efficienza di filtrazione e specifici dettagli costruttivi possono minimizzare l'effetto di forze e vibrazioni meccaniche sull'integrità della trappola.

Per quanto riguarda i catalizzatori utilizzati nei filtri catalitici, esistono diverse alternative e negli ultimi anni sono state proposte un gran numero di formulazioni.

Recentemente sono stati testati catalizzatori a base di sali fusi preparati a partire da miscele eutettiche di MoO_3 , V_2O_5 , Cs_2O o miscele a base di $\text{CsVO}_3 + \text{KCl}$ e $\text{KVO}_3 + \text{KCl}$, stabilendo attraverso la fusione un intimo contatto con il *soot*.

Purtroppo i catalizzatori a base di metavanadati e pirovanadati di cesio mostrano una scarsa stabilità a causa della perdita rilevante di materiale catalitico per evaporazione, rendendo il loro utilizzo limitato.

Tali catalizzatori sono dotati di notevole mobilità e non possono, quindi, venir impiegati con i più efficienti filtri *wall-flow* in quanto verrebbero risucchiati per capillarità all'interno dei piccoli pori, intasando così la trappola. Per questo motivo, nuovi catalizzatori di tipo perovskitico sono stati preparati e depositati su filtri *wall-flow* in cordierite o carburo di silicio mediante la tecnica detta di "*combustion synthesis*". La natura solida di questi catalizzatori non permette ottime condizioni di contatto, ma la tecnica di deposizione e sintesi permette l'ottenimento di strati molto corrugati che invece sembrano avere un buon funzionamento.

Inoltre, sono stati testati altri sistemi catalitici basati su metalli di transizione, la cui attività è legata alla capacità di questi di cambiare facilmente il loro stato di ossidazione (quindi alle loro proprietà *redox*); oltre a ciò, possono essere menzionati catalizzatori basati su metalli preziosi e sistemi più complessi basati sull'effetto sinergico di più componenti, come Mo/K/Cu , Cu/V/K e Co/Mg/K .

Anche i catalizzatori basati su CeO_2 e ZrO_2 sono stati oggetto di notevole interesse grazie alle loro proprietà di accumulo di ossigeno (fungono da "serbatoi" di ossigeno); in particolare la modificazione strutturale del reticolo di CeO_2 attraverso l'inserzione di zirconia accresce la mobilità dell'ossigeno molecolare.

I sistemi catalitici proposti, sebbene molto diversi nella loro formulazione e operanti con meccanismi e prestazioni differenti, mostrano una problematica comune che risiede nell'impossibilità di ottenere la rigenerazione continua del filtro catalitico alle normali temperature dei gas di scarico. La soluzione più immediata sembrerebbe essere, quindi, quella di riscaldare il particolato accumulato all'interno del filtro catalitico fino alla temperatura d'ignizione.

Si effettua perciò un incenerimento termico attraverso un bruciatore o mediante riscaldamento elettrico; in entrambi i casi devono ancora essere superate difficoltà intrinseche alla tipologia del problema.

Ipotizzando di utilizzare un bruciatore, è richiesto un complesso apparato ausiliario, costituito da un iniettore di combustibile supplementare, un alimentatore di aria, un innesco ed un sistema di controllo e di *by-pass* per i gas esausti. In alternativa è stato anche proposto il riscaldamento elettrico che richiede una più bassa energia di utilizzazione; tuttavia esso presenta una minore efficienza di rigenerazione ed è difficile fornire la potenza richiesta (dell'ordine del kW) attraverso la batteria dell'autoveicolo.

L'ossidazione del particolato avviene a temperature di circa 600°C, ma nelle autovetture la temperatura dei gas di scarico è generalmente compresa tra i 200 ed i 300°C. Poiché durante le condizioni di marcia normali riscontrabili in circuito urbano la temperatura dei gas di scarico dei motori Diesel raramente raggiunge l'intervallo di temperatura ottimale per promuovere l'innesco della rigenerazione (circa 400-500°C), sarebbe necessario posizionarla tra le valvole di scarico e la turbina di sovralimentazione, ossia nel vano motore. Tuttavia, gli ingombri e le temperature elevate hanno fatto sì che questa soluzione non abbia trovato impiego a bordo delle vetture in commercio: le trappole vengono quindi normalmente collocate nel sottoscocca.

Recentemente sono state studiate le microonde come strumento innovativo anche se si deve ancora chiarire se queste influenzino direttamente la chimica delle reazioni accelerandole o aumentino solamente la temperature dei reagenti. Il riscaldamento attraverso microonde differisce enormemente dal riscaldamento convenzionale poiché coinvolge l'intero volume, in quanto le microonde penetrano nel materiale ad una profondità che dipende dalla costante dielettrica e lo riscaldano dall'interno; il riscaldamento

convenzionale può essere visto come un fenomeno solamente superficiale, poiché il calore raggiunge la parte interna del materiale trattato passando attraverso la superficie esposta.

La diversa permittività dei materiali rende possibile un riscaldamento selettivo: l'acqua e il carbonio, infatti, assorbono molto le microonde, mentre la maggior parte delle ceramiche sono ad esse trasparenti.

L'irradiazione con microonde è stata proposta come mezzo efficace per la rigenerazione delle trappole per il particolato, consentendo di superare alcune delle difficoltà incontrate con altre tecniche di rigenerazione.

In particolare, la penetrazione istantanea delle microonde nel filtro ed il loro assorbimento selettivo consentono al particolato di bruciare senza danneggiare il filtro ceramico.

Sistemi catalitici alternativi

Un parametro fondamentale per il buon funzionamento di un sistema catalitico per l'abbattimento del particolato è il contatto che si stabilisce tra *soot* e catalizzatore; il metodo più semplice per mettere a contatto tali fasi è filtrare il *soot* direttamente allo scarico del motore.

In Figura 1.25 sono riassunti i sistemi catalitici commerciali che sono stati sviluppati negli ultimi anni e quelli ancora in fase di studio.

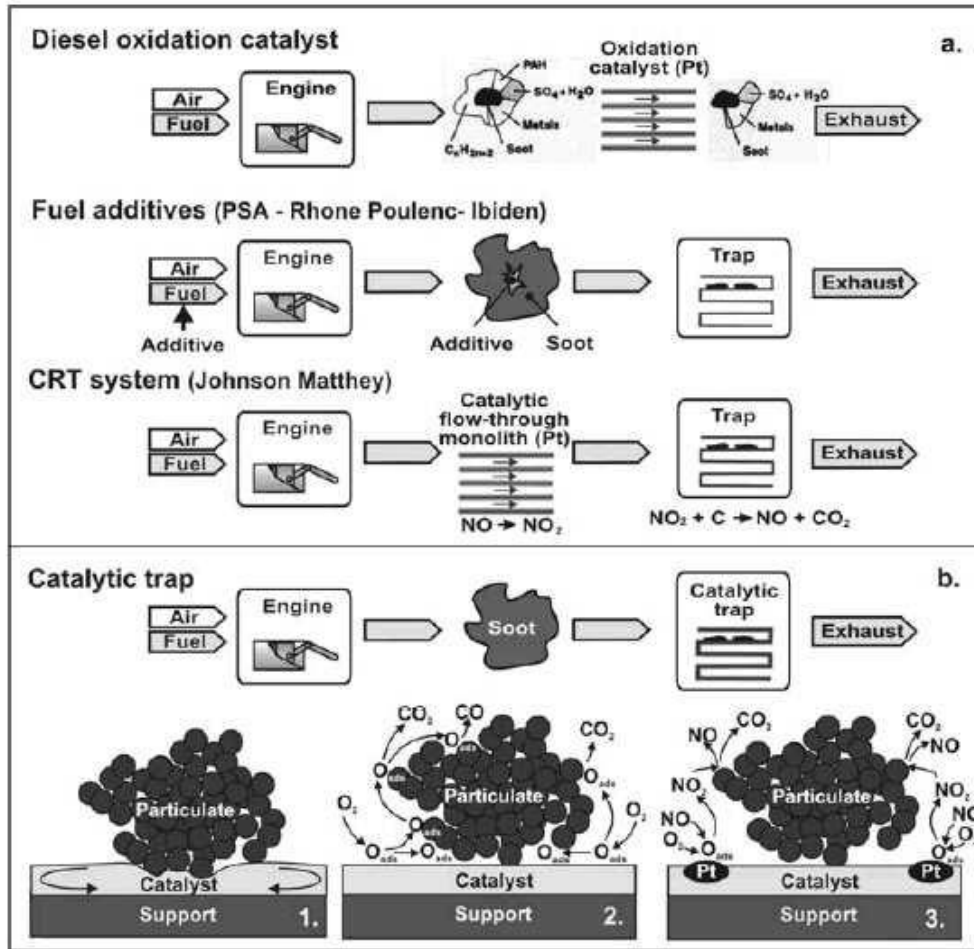


Figura 1.25 Alternative commerciali (a) ed a livello di ricerca (b) per la rigenerazione dei filtri [4]

LEGENDA: b.1= catalizzatore mobile

b.2 = catalizzatore che promuove lo *spill-over* dell'ossigeno

b.3 = catalizzatore che accoppia la funzionalità $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ (cat. indiretto)

Nello schema in Figura 1.25a è possibile visualizzare alcune tipologie di sistemi già presenti in commercio; sono sistemi che affiancano agli ordinari convertitori catalitici gli additivi chimici per il combustibile, o che sfruttano la presenza di NO_2 (prodotto mediante ossidazione catalitica dell' NO) come ossidante attivo nel processo di combustione del particolato.

Nello schema in Figura 1.25b è possibile visualizzare alcune vie intraprese nella ricerca allo scopo di accrescere l'efficienza di abbattimento del soot. In particolare il contattamento tra catalizzatore e soot può essere migliorato utilizzando:

- un catalizzatore che diventa liquido nelle condizioni di esercizio (schema in Figura 1.25b.1, adatto ai sistemi a filtrazione interstiziale);
- un catalizzatore che promuove lo *spill-over* dell'ossigeno (schema in Figura 1.25b.2);

- un catalizzatore multifunzionale che promuove l'ossidazione del particolato per via diretta (tramite i punti di contatto) e indiretta (grazie alla formazione di NO₂) (schema in Figura 1.25b.3).

Catalizzatori di ossidazione

Il Diesel Oxidation Catalyst è divenuto obbligatorio sulle auto equipaggiate con motori Diesel dal 1996 negli Stati Uniti e solo dal 1998 in Europa.

Questo tipo di convertitori è simile a quello montato sulle auto a benzina e si differenzia solo per alcune modifiche alla composizione del catalizzatore (comunque basato su metalli nobili), necessarie a ottimizzarne l'attività in condizioni *lean*. Ovviamente il particolato non viene filtrato da questi sistemi, ma il monossido di carbonio e gli idrocarburi incombusti (anche quelli adsorbiti sul particolato) vengono bruciati già a partire da 200°C. Tuttavia l'efficienza di abbattimento del particolato è inferiore al 5% operando con velocità spaziali orarie del gas di 50.000-300.000 h⁻¹.

Alcuni problemi potrebbero verificarsi in seguito all'ossidazione di SO₂ a SO₃ e alla conseguente formazione di solfati, i quali accrescono la massa di particolato e inibiscono l'attività catalitica.

Sistema PSA (*Peugeot-Citröen Société d'Automobiles*)

Nella Figura seguente è rappresentata la struttura schematica del sistema PSA, proposto dalla Peugeot:

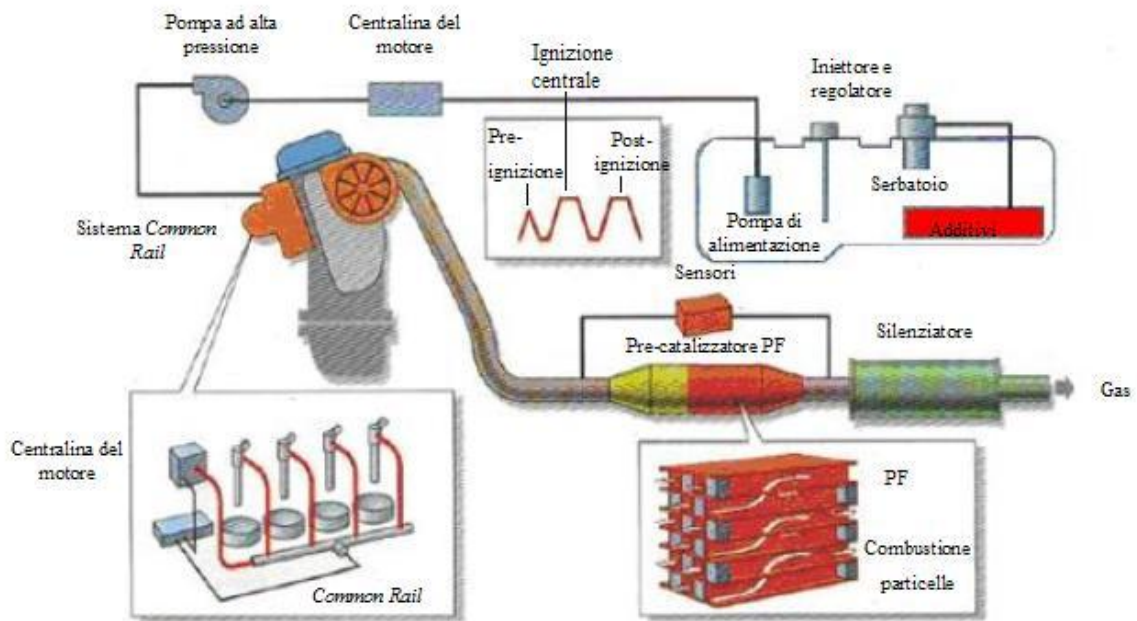


Figura 1.26 Schema del sistema PSA basato sull'uso di additivi chimici [4]

Il sistema PSA è costituito dai seguenti componenti principali:

- il monolita *wall-flow* a base di carburo di silicio: utilizzato per la sua alta efficienza di filtrazione e per le adeguate proprietà fisiche (resistenza alle alte temperature e agli shock termici);
- il sistema *common-rail* (strategia di rigenerazione attiva): permette la rigenerazione del filtro attraverso multiple post-iniezioni di carburante che vengono attivate quando alcuni sensori registrano perdite di carico oltre un certo valore. La post-iniezione permette un aumento delle temperature dei gas esausti e fornisce idrocarburi incombusti al *pre-oxidiser*;
- il *pre-oxidiser*: convertitore catalitico che brucia gli idrocarburi post-iniettati alzando ulteriormente la temperatura dei gas esausti migliorando, così, la combustione del particolato intrappolato;
- gli additivi a base cerio (Ce): vengono dosati nel serbatoio al fine di abbassare la temperatura di innesco della combustione del particolato da 550-600°C a 450°C. Ciò è permesso dalla formazione di particelle di CeO_2 che si inglobano nella struttura del particolato e creano così un eccellente contattamento con esso; queste abbassano la temperatura di ignizione del particolato e costituiscono un beneficio economico non

indifferente in termini di riduzione del quantitativo di combustibile da post-iniettare per completare la combustione del *soot*.

Il sistema PSA sta funzionando apparentemente con successo sui veicoli in commercio, tuttavia presenta degli inconvenienti: le case automobilistiche gradiscono poco l'uso di additivi chimici (poiché richiedono un sistema elettronico di dosaggio e un serbatoio addizionale). Il dispositivo *common-rail* ed il *pre-oxidiser* sono complicati da gestire e regolare, il tutto si riflette in un aumento importante dei costi di investimento e di esercizio: il combustibile post-iniettato non contribuisce al potere di guida e così corrisponde ad un costo; infine i depositi di CeO_2 , derivanti dall'aggiunta del Ce come additivo, richiedono una pulizia periodica delle trappole.

Sistema CRT (*Continuously Regenerating Trap system*)

Il sistema CRT della Johnson Matthey si basa sulle prime scoperte di Cooper e Thoss riguardanti il ruolo dell' NO_2 come ossidante molto attivo nei confronti della combustione del particolato proveniente dai motori Diesel.

La struttura consiste in un pre-convertitore ossidante catalitico (*pre-oxidiser*) ed un filtro a canali ciechi non catalitico (Figura 1.27).

Il pre-convertitore ossida all'incirca il 90% degli HC e del CO presenti nei gas di scarico e promuove la riduzione di almeno il 3% degli NO_x .

La caratteristica più interessante del sistema di CRT è comunque la sua abilità nel promuovere una continua rigenerazione della trappola in un intervallo di temperatura compreso tra 200°C e 450°C; al di sopra dei 200°C l'attività del pre-convertitore è sufficiente a bruciare in modo continuo gli HC e il CO così come a convertire NO ad NO_2 , il quale può rapidamente ossidare il particolato e formare nuovamente NO. Al di sopra dei 450°C la termodinamica gioca un ruolo sfavorevole nella formazione di NO_2 .

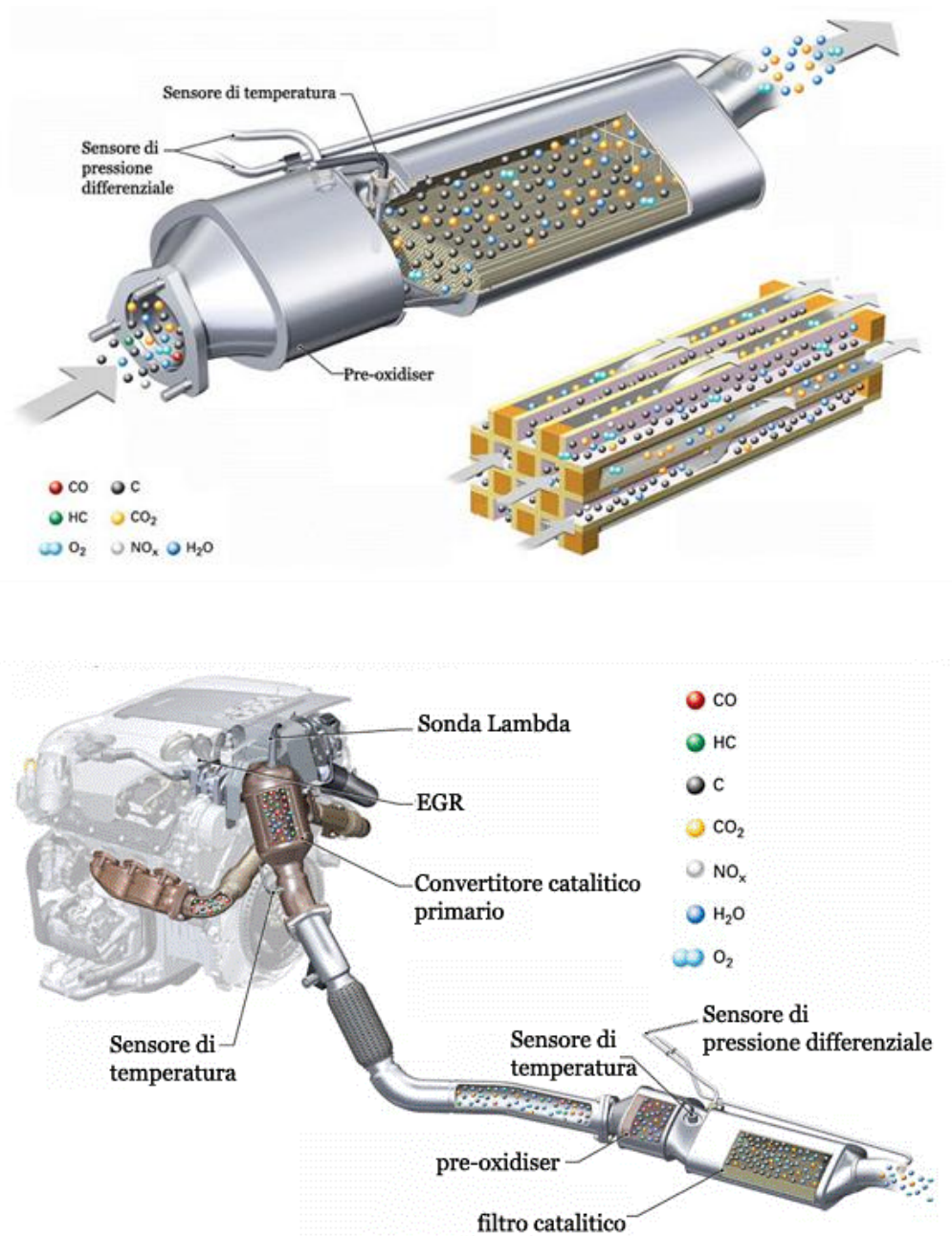


Figura 1.27 Sistema catalitico CRT [14]

L'inconveniente notevole del sistema di CRT risiede nella sensibilità del *pre-oxidiser* alla presenza di composti a base di zolfo; ciò ha impedito la sua introduzione significativa nel mercato sino alla fine del 2005, quando l'adozione di combustibili a basso tenore di zolfo è diventata obbligatoria in tutta Europa consentendo una maggiore introduzione di questa tecnologia. Un altro punto debole del sistema è la sua dipendenza dalla presenza di un rapporto $\text{NO}_x\text{-soot}$ sufficientemente alto e pressoché costante per permettere una attività soddisfacente del sistema che non in tutte le condizioni di funzionamento viene garantito.

1.3.3 I sistemi combinati

Al fine di ridurre ulteriormente le emissioni dei veicoli, per rientrare all'interno dei parametri imposti dalle normative, che riguardano sia gli ossidi di azoto che il particolato, sono stati sviluppati alcuni sistemi che combinano le tecnologie sopra descritte. La figura 1.28 mostra come questi, permettano di rientrare all'interno degli standard Euro 5 ed Euro 6.

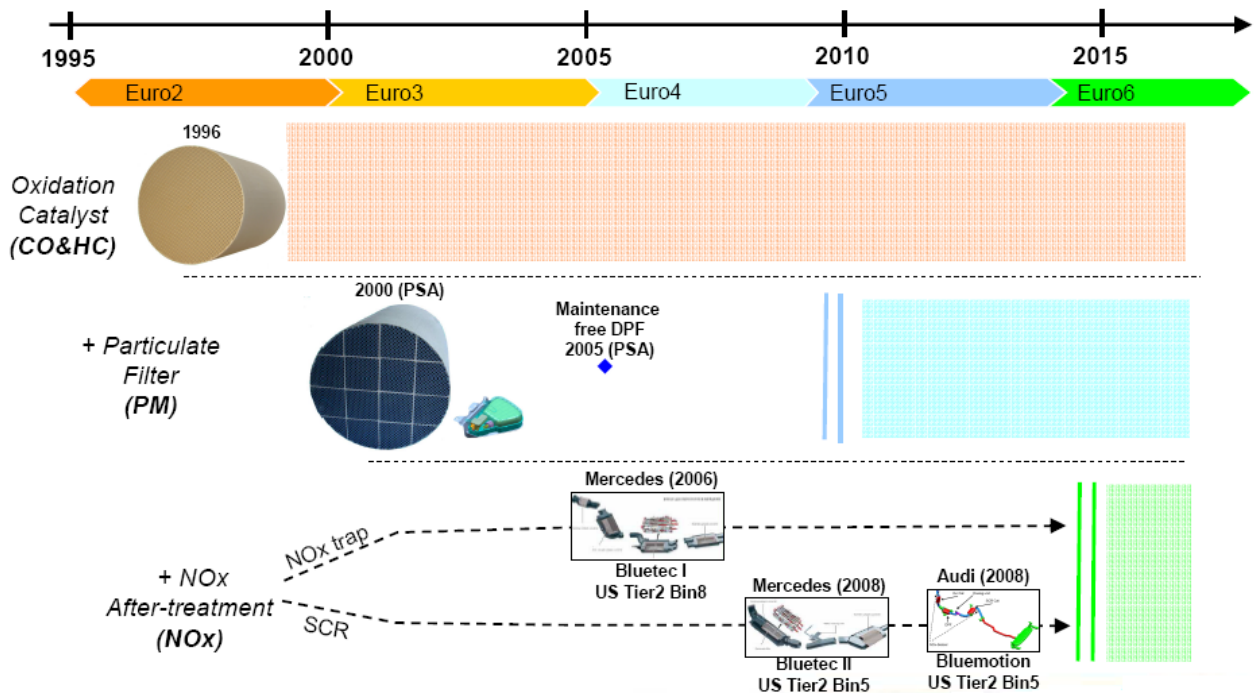


Figura 1.28: lo sviluppo dei sistemi combinati in relazione alle normative introdotte, con particolare riferimento alla tecnologia BlueTec [1].

Dei vari sistemi che sono stati prodotti, verranno analizzati il Bluetec, prodotto da Daimler, che sfrutta la tecnologia SCR, e la combina a DOC e DPF, e DPNR – Diesel Particulate NO_x Reduction -, commercializzato da Toyota, che risulta essere l'unico vero sistema integrato.

Tecnologia Blue Tec

Come sistema modulare per l'efficace riduzione dei consumi e delle emissioni dei motori diesel, la tecnologia BlueTEC è stata sviluppata inizialmente all'interno della divisione Veicoli Industriali Mercedes-Benz. BlueTEC comprende diversi accorgimenti tecnici armonizzati tra loro che prevedono la riduzione al minimo delle emissioni grezze già all'interno del propulsore e l'efficace post-trattamento dei gas di scarico. Durante questo processo, tutte le componenti nocive delle emissioni vengono ridotte al minimo gradualmente e sistematicamente. A tale scopo si utilizzano anche il catalizzatore ossidante ed il filtro antiparticolato. L'obiettivo principale è ridurre drasticamente gli ossidi di azoto, le uniche

emissioni nocive che nei diesel, a causa del loro stesso principio di funzionamento, risultano ancora superiori rispetto ai propulsori benzina. BlueTEC è una tecnologia modulare composta da diversi elementi. In questo sistema l'additivo AdBlue, una soluzione acquosa a base di urea, viene iniettato nel flusso dei gas delle emissioni grezze. Attraverso questo processo si libera ammoniaca, una sostanza che, una volta immessa all'interno del catalizzatore SCR disposto a valle, trasforma fino all'80% degli ossidi di azoto in innocuo azoto ed acqua. In figura 1.29 è mostrato il funzionamento del sistema Blue Tec.

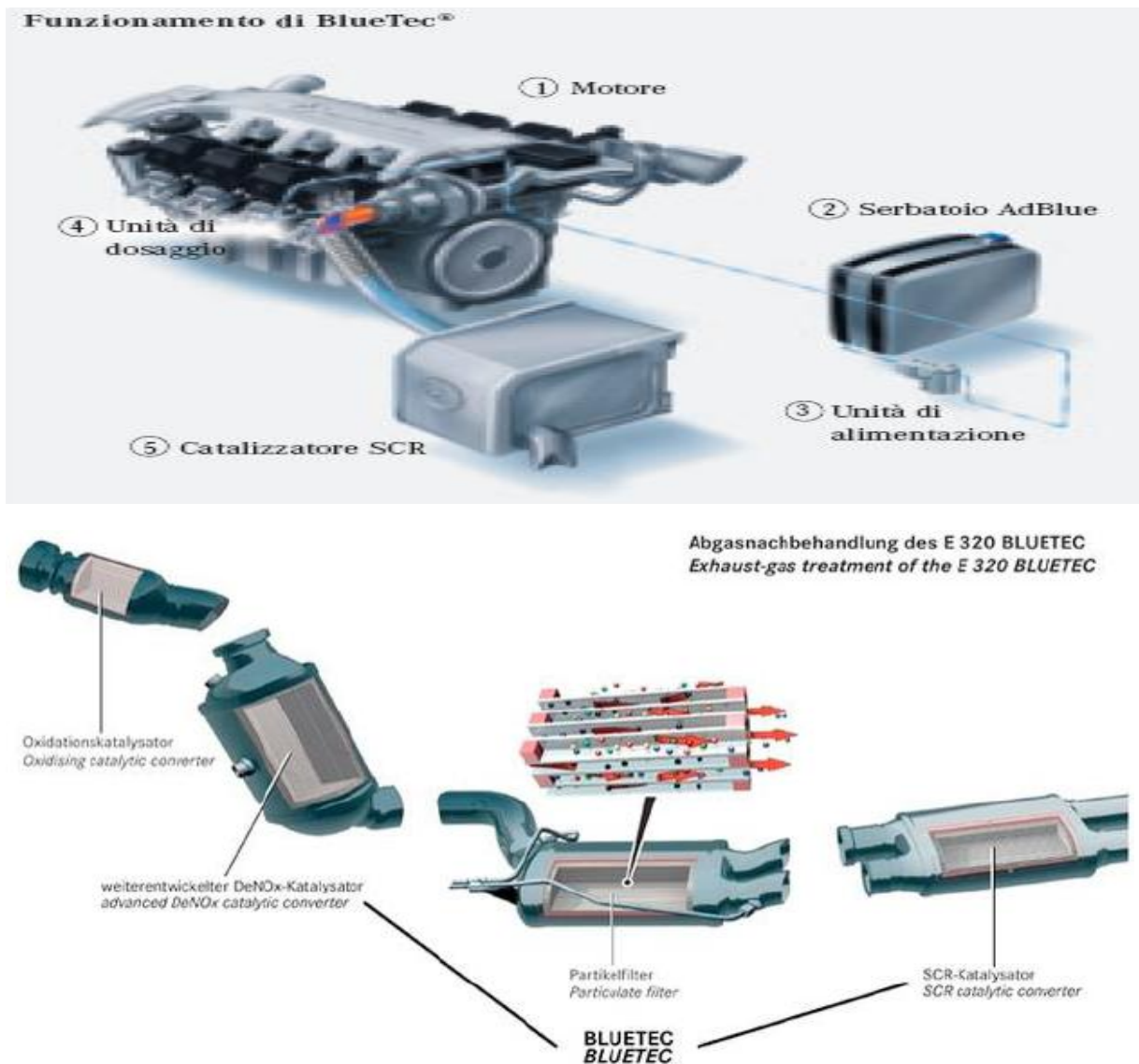


Figura 1.29 Diagramma di un motore Diesel equipaggiato con il sistema Blue Tec

Di seguito sono riportate in dettaglio le diverse fasi di questa innovativa tecnologia di trattamento dei gas di scarico:

- ottimizzare propulsori e processi di combustione per ridurre il più possibile le emissioni grezze. Gli aspetti interessati sono: gestione elettronica del motore, tecnica delle quattro valvole per cilindro, iniezione diretta common-rail di terza generazione con piezoiniettori, turbocompressore a geometria variabile e ricircolo dei gas di scarico;
- utilizzare catalizzatori ossidanti per ridurre al minimo le concentrazioni di monossido di carbonio (CO) ed idrocarburi (HC) incombusti;
- adottare il filtro antiparticolato, che riduce le emissioni di particolato a livelli praticamente impercettibili;
- ridurre gli ossidi di azoto attraverso il sistema di iniezione AdBlue abbinato ad un catalizzatore SCR (o dei due catalizzatori SCR, nel caso della E 350 BlueTEC). Grazie a questo efficace metodo di post-trattamento dei gas di scarico, i veicoli BlueTEC possono vantare una riduzione fino all'80% delle emissioni di ossidi di azoto.

Attraverso l'immissione nei gas di scarico caldi e pretrattati, l'AdBlue si scompone in acqua e urea, per poi trasformarsi, a partire da una temperatura di circa 170 gradi Celsius, in ammoniaca (NH₃) la sostanza effettivamente necessaria per questo processo chimico.

L'ammoniaca, accumulata nel catalizzatore, trasforma gli ossidi di azoto in innocuo azoto, non appena i gas di scarico contenenti queste sostanze attraversano il catalizzatore. La gestione elettronica del motore regola l'iniezione di AdBlue in modo tale che il serbatoio di ammoniaca dal catalizzatore SCR ne contenga sempre una riserva sufficiente, evitando, al tempo stesso, eventuali sovradosaggi grazie ad un apposito sensore di NOx.

Nei modelli Mercedes-Benz BlueTEC, in media occorrono solo circa 0,1 litri di AdBlue per 100 chilometri (ovvero dall'1 al 3% del consumo di gasolio). Il rifornimento di AdBlue viene effettuato in corrispondenza dei regolari intervalli di manutenzione della vettura. Per il liquido AdBlue, su E 350 BlueTEC è montato un serbatoio da 25 litri dotato di pompa a membrana, valvola, sensore della pressione e della temperatura, nonché di un riscaldamento elettrico che impedisce il congelamento della soluzione ureica al 33% a basse temperature. Nei modelli ML 350 BlueTEC e R 350 BlueTEC il serbatoio contiene circa 28 litri, mentre su GL 350 BlueTEC la capacità è pari a 32 litri; una quantità sufficiente anche per le sollecitazioni di marcia più elevate come, ad esempio, nell'esercizio con rimorchio.

Sistema DPNR (Diesel Particulate-NOx Reduction)

Una tecnica innovativa, basata sul concetto di accumulo degli NO_x e del contemporaneo abbattimento di particolato, è il sistema DPNR, presentato da Toyota.

Esso si pone come un'interessante alternativa agli altri sistemi di *after-treatment* che consentono il simultaneo abbattimento di NO_x e particolato; nei primi stadi il sistema Toyota consente addirittura un abbattimento dell'80% del quantitativo totale di ossidi di azoto e particolato.

In Fig. 1.30 è illustrato lo schema di un sistema catalitico DPNR: tale sistema consiste in una struttura porosa a nido d'ape di materiale ceramico impregnata dai medesimi catalizzatori sfruttati nei sistemi NSR. La struttura presenta una particolare conformazione dei canali filtranti che vengono costruiti in modo tale da essere alternativamente a fondo cieco; questo consente di interrompere il flusso di gas uscente e forzarlo attraverso le superfici porose dei vari canali, consentendo così la deposizione e l'intrappolamento del particolato.

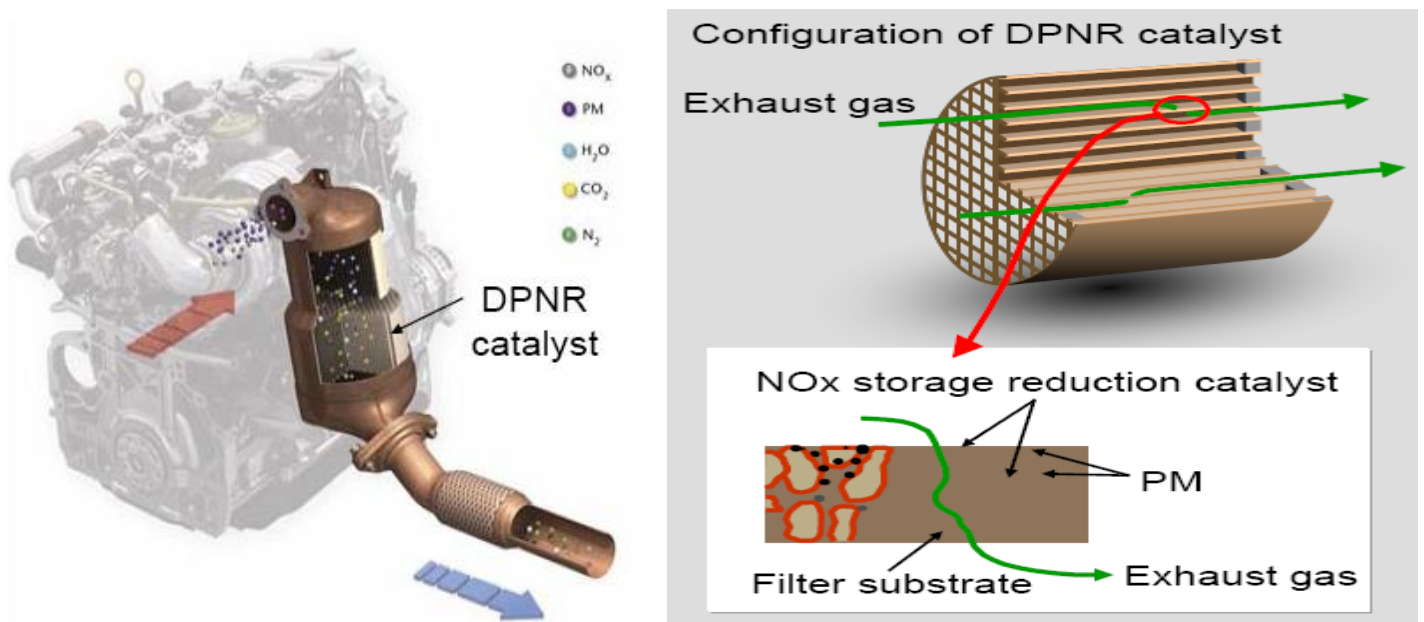


Figura 1. 30 Struttura di un catalizzatore DPNR di riferimento

I sistemi NSR contengono metalli preziosi, quali platino e rodio, per la reazione di ossidazione di NO a NO_2 e per la reazione di riduzione di NO_x ad azoto molecolare, ed elementi alcalini o alcalino-terrosi (come Ba) per la fase di accumulo degli ossidi di azoto; per questo motivo il meccanismo di reazione all'interno del sistema DPNR poco si discosta dal meccanismo NSR presentato in precedenza.

E' interessante descrivere ciò che succede al particolato e agli ossidi di azoto durante le due diverse fasi di lavoro.

Durante la fase *lean* (eccesso di ossigeno) l'NO viene ossidato a carico dell'ossigeno (e per la presenza di platino) a NO₂ rilasciando quello che viene chiamato "ossigeno attivo"; quest'ultimo unito all'eccesso di ossigeno è in grado di ossidare anche il particolato rilasciando CO₂.

Passando alle condizioni *rich* gli NO_x vengono ridotti dall'eccesso di idrocarburi incombusti e da altre specie riducenti ad azoto molecolare; la riduzione degli NO_x comporta il rilascio dell'ossigeno attivo che, anche se non si opera in condizioni favorevoli alla combustione (in condizioni *rich* si ha un'atmosfera riducente), è in grado di bruciare il particolato presente sulla superficie del catalizzatore.

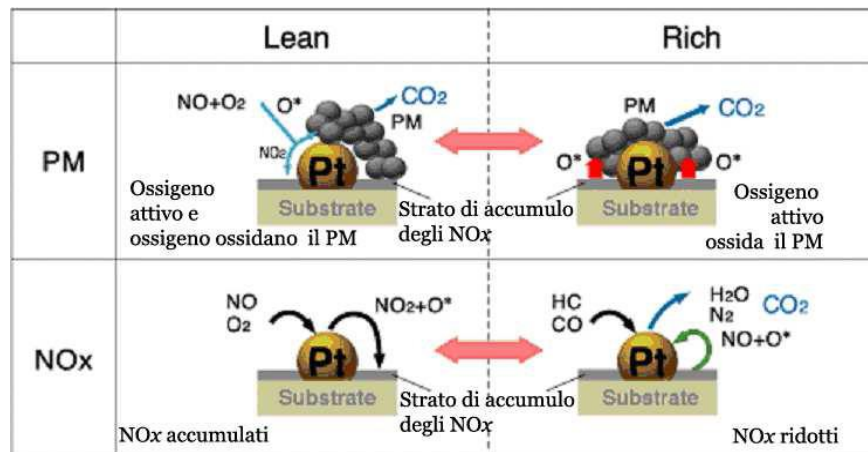


Figura 1.31 Meccanismo di reazione NO_x-PM in un sistema DPNR

Il grande vantaggio, quindi, di questa tipologia di catalizzatori è la capacità di rimozione del particolato presente sulla superficie del catalizzatore sia durante la fase *lean* che in quella *rich*, oltre che alla capacità di rimozione degli NO_x.

In definitiva si osserva che la riduzione simultanea di ossidi di azoto e particolato è garantita dal controllo del rapporto aria/combustibile all'interno del motore Diesel e dall'alternanza fra condizioni ricche (in difetto di ossigeno) e condizioni magre, tipiche di questa tipologia di motori (in eccesso di ossigeno).

In particolare la fase ricca o fase riducente, necessaria per ottenere la riduzione degli NO_x da parte di CO , H_2 e HC incombusti, viene in genere realizzata attraverso un sistema di post-iniezione di combustibile.

In Fig. 1.32 viene illustrato uno schema esemplificativo di un motore Diesel in cui le condizioni *rich* sono realizzate attraverso combustioni a bassa temperatura e iniezione di *fuel* supplementare nei gas esausti.

Il sistema presenta un classico motore di Diesel a iniezione diretta equipaggiato con un sistema detto EGR (*Exhaust Gas Recirculation*), che regola la ricircolazione dei gas esausti nel motore oltre a un sistema *common-rail* di ultima generazione che regola elettronicamente la post-iniezione del carburante.

Il catalizzatore DPNR è localizzato dopo il *turbocharger* ed è presente un iniettore di combustibile aggiuntivo attraverso un collettore dedicato a tale scopo.

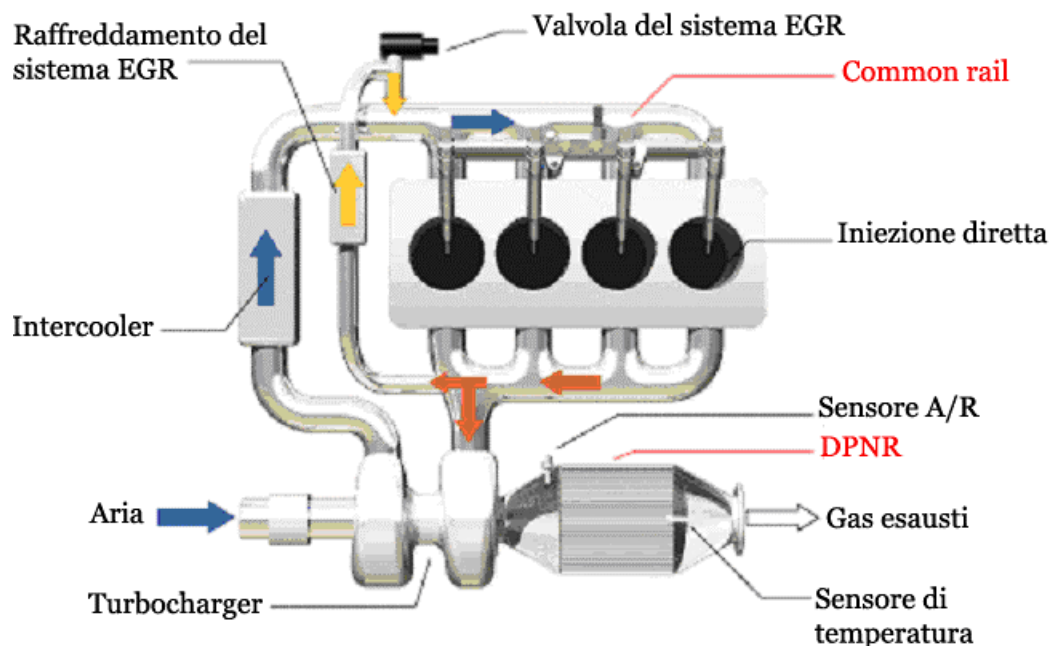


Figura 1.32 *Diagramma di un motore Diesel equipaggiato con il sistema DPNR*

Questo sistema catalitico presenta i medesimi problemi applicativi dei catalizzatori tipici NO_x *Storage-Reduction*, in particolare necessita di combustibile con basso contenuto di zolfo per mantenere un'efficienza di conversione elevata per lunga durata.

Nonostante esista una soluzione commerciale del sistema DPNR, non è ancora ben chiaro il ruolo dell' O_2 , dell' NO_2 e dell' H_2O nel processo di ossidazione del particolato in assenza di catalizzatore.

Bibliografia

- [1] Shaping the Terms of Competition: Environmental Regulation and Corporate Strategies to Reduce Diesel Vehicle Emissions by Christine Bik-Kay Ng Massachusetts Institute of Technology.
- [2] <http://www.enco-journal.com/journal/ej15/negro.html>
- [3] V. Rocco "Sistemi di filtrazione del particolato emesso da motori diesel" , dispense del corso "Motori a combustione interna", Università di Tor Vergata Roma (AA 2007 – 2008)
- [4] <http://www.eurochamp.org>
- [5] <http://www.minambiente.it>
- [6] www.dieselnet.com/standards.html
- [7] A. Mayer "Encyclopaedic Article on Particulate-Filter-Systems, Particle-Traps" (2003)
- [8] B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catalysis Reviews*, 43(4), 489-564 (2001).
- [9] www.acea.be "ACEA programme on emissions of fine particles from passenger cars" Report (Luglio 2002).
- [10] <http://it.wikipedia.org>
- [11] www.dieselnet.com
- [12] www.meca.org
- [13] www.audiforum.nl
- [14] Nova, Castoldi, Lietti, J. Catal., 222 (2004), 377-388

Capitolo 2

Impianto e procedure sperimentali

L'attività di ricerca condotta consiste in prove di adsorbimento/riduzione degli ossidi azoto in presenza di particolato per analizzare il simultaneo abbattimento degli NO_x e del *soot* a seconda delle diverse condizioni operative. Tali prove sono state effettuate mediante un impianto su scala di laboratorio. Il *soot* utilizzato nelle prove è sintetico; si tratta infatti di un particolato commerciale denominato *Printex-U* e prodotto dalla Degussa. Esso è ovviamente diverso da quello reale ma in letteratura è considerato come riferimento per lo studio dell'ossidazione del particolato [4].

2.1 Apparato sperimentale

Lo schema completo dell'apparato sperimentale utilizzato è rappresentato in Figura 2.1; dal disegno si possono distinguere le quattro principali sezioni di riferimento:

- sezione di controllo e regolazione dei gas;
- sezione di alimentazione;
- sezione di reazione;
- sezione di analisi e misurazione.

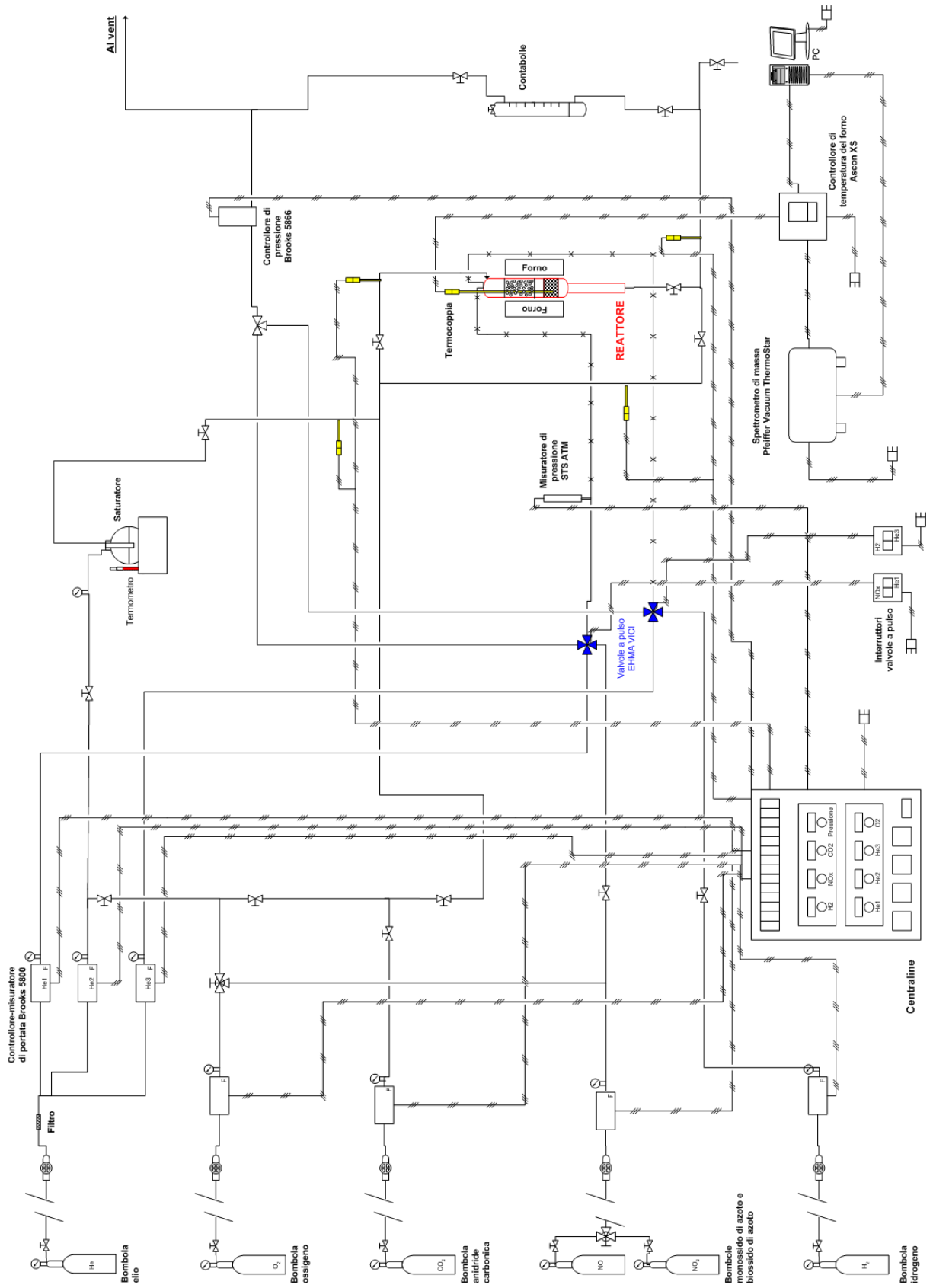


Figura 2. 1 Schema dell'impianto di laboratorio

2.1.1 *Sezione di controllo e regolazione dei gas*

Nella sezione di controllo e regolazione dei gas è possibile alimentare al reattore le specie gassose desiderate nelle opportune concentrazioni. I reagenti di interesse, provenienti dalle bombole situate nell'apposito locale bombole esterno all'edificio del laboratorio, non sono alimentati puri all'impianto, ma diluiti in elio e con l'aggiunta di argon come tracciante.

L'elio puro è utilizzato anche come gas di complemento col fine di mantenere la portata totale alimentata al reattore costante e pari a 100 Ncc/min. La corrente di elio utilizzata come gas di complemento e quella utilizzata come gas di trasporto al micro-gascromatografo, necessitano del passaggio attraverso una trappola a freddo (Oxiclear Mod. DGP-125-R1) per la rimozione di specie indesiderate (O₂, composti ossigenati e tracce di CO₂ e H₂O).

Dalle bombole situate esternamente al laboratorio, i gas giungono all'impianto attraverso linee in acciaio inox o rame, di diametro pari a 1/8 di pollice e vengono intercettate, ove necessario, da valvole on/off e da appositi filtri.

La pressione su ciascuna linea è regolata da riduttori di pressione situati su ogni singola bombola (regolati a 3 bar) ed in prossimità dei rubinetti delle linee in ingresso all'impianto (regolati a 2 bar).

Al fine di verificare l'assenza di problemi lungo le linee (occlusioni o perdite di carico) e per evidenziare eventuali problemi di perdite dell'impianto, a valle di ciascun misuratore di pressione ed in prossimità delle valvole di non ritorno è posto un indicatore di pressione.

La portata dei gas attraverso ciascuna linea è regolata da controllori-misuratori del tipo *Brooks* serie 5800, collegati ad appositi centraline analogiche che ne gestiscono la percentuale di apertura.

Tali strumenti necessitano di un'adeguata taratura in modo da stabilire una relazione tra la portata realmente alimentata al reattore e la percentuale di apertura, il cui valore di *set point* viene impostato attraverso una centralina.

Per eseguire la taratura si impostano sulla centralina diversi valori percentuali di *set point* d'apertura della valvola di regolazione e si misura il corrispondente valore di portata effettiva attraverso un flussimetro a bolle posizionato a valle del controllore-misuratore.

La velocità di risalita della bolla nel flussimetro dipende dalla portata e dalla temperatura del gas stesso che spinge la bolla verso l'alto; prima di effettuare la misurazione si stabilisce un

volume di percorrenza della bolla e, tramite l'utilizzo di un cronometro, si misura il tempo necessario a percorrere tale volume.

Per effettuare una misurazione che sia il più corretta possibile, si effettuano cinque misurazioni e si mediano i tempi calcolati; noto il tempo, fissati la temperatura di ingresso del gas al flussimetro (approssimabile a quella ambiente) e il volume percorso, si può calcolare la portata effettivamente alimentata come:

$$Q \left[\frac{Ncc}{min} \right] = \frac{V[Ncc] \cdot 60 \left[\frac{s}{min} \right]}{\bar{t}[s]} \cdot \frac{273,15}{T[^\circ C] + 273,15} \quad (2.1)$$

dove:

Q = portata misurata

V = volume percorso dalla bolla

\bar{t} = tempo di misurazione

T = temperatura registrata al flussimetro

Attraverso la procedura di taratura è possibile determinare una correlazione lineare tra portata reale e percentuale di apertura dei *Brooks*; la taratura dipende dal gas utilizzato perché è funzione della sua concentrazione in bombola.

A scopo esemplificativo, vengono riportate in Figura 2.2 le misure effettuate durante la taratura del *Brooks* dell'He per aperture che vanno dallo 0% al 100% e la relativa retta di taratura ricavata per interpolazione lineare delle misurazioni di portata effettuate a diverse percentuali di apertura.

Elio (He 3)	
Apertura Brooks [%]	Q [Ncc/min]
0	0,00
15,0	17,53
30,0	35,19
45,0	52,94
60,0	70,78
75,0	88,70
90,0	106,70
100	118,27
Regressione $y = m \cdot x + q$	
m	1,1856
q	-0,3575

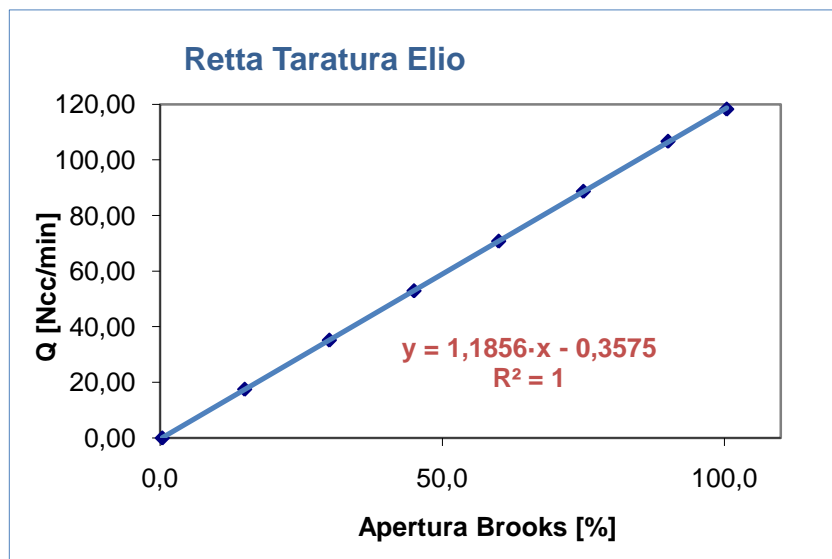


Figura 2. 2 Esempio di taratura per un misuratore di portata

La retta di taratura così ottenuta viene usata per il calcolo delle percentuali di apertura da impostare per i diversi *Brooks* al variare delle concentrazioni da alimentare al reattore.

Si è osservato che per piccole portate, i valori misurati differiscono da quelli ottenuti per estrapolazione dalla retta di taratura; risulta perciò opportuno condurre una taratura specifica nell'intorno del valore desiderato. Tale accorgimento può essere adottato anche per altri intervalli, al fine di regolare con la massima precisione la portata che si intende alimentare e, di conseguenza, la concentrazione di un singolo gas nella corrente diretta al reattore.

La portata di ogni singola specie è determinata in funzione della concentrazione che si desidera alimentare al reattore e della portata complessiva della corrente gassosa, secondo la seguente formula:

$$Q_i = \frac{C_i \cdot Q_{tot}}{C_{iB}} \quad (2.2)$$

dove:

Q_i = portata di alimentazione del singolo componente [Ncc/min]

Q_{tot} = portata complessiva al reattore [Ncc/min]

C_i = concentrazione del singolo componente da alimentare a reattore [ppm]

C_{iB} = concentrazione del singolo componente in bombola [ppm]

Per determinare la percentuale di apertura del *Brooks* tarato, nota Q_i , si procede utilizzando i valori del coefficiente angolare e dell'intercetta della retta di taratura ricavata in precedenza per interpolazione (Figura 2.2):

$$tacca = \frac{Q_i - m}{q} \quad (2.3)$$

dove:

m = coefficiente angolare della retta di taratura

q = intercetta della retta di taratura

2.1.2 Sezione di alimentazione

Le prove effettuate prevedono due tipi diversi di alimentazione: una di tipo continuo, inviata costantemente al reattore, e una a gradino (o a pulso). L'alimentazione in continuo è garantita dalla linea principale, che giunge al reattore coibentata da una calza riscaldante che mantiene il gas a un'opportuna temperatura (110°C) in modo da evitare l'eventuale condensazione di acqua o vapori a monte del reattore.

L'alimentazione a pulso è invece resa possibile attraverso l'impiego di una delle due valvole a quattro vie del tipo EHMA VICI presenti sull'impianto. Esse garantiscono una variazione istantanea a gradino della concentrazione della specie alimentata al reattore.

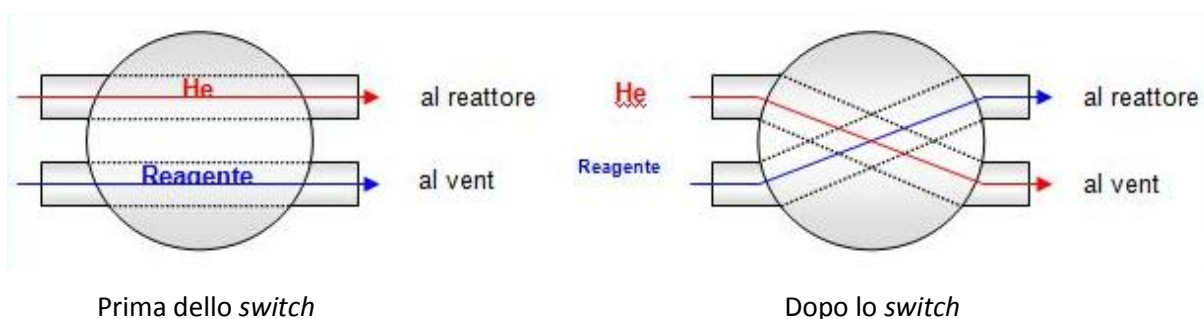


Figura 2.3 Valvola a pulso

La Figura 2.3 illustra il funzionamento della valvola a quattro vie: i due flussi entranti (nel nostro caso He e un reagente: NO o H₂ a seconda della valvola considerata) vengono alternativamente inviati al reattore, passando attraverso un capillare di silice fusa da 0,53 mm (utilizzato per minimizzare i volumi morti), o allo scarico (*vent*) attraverso un tubo di materiale plastico. Un'operazione di *switch* della valvola consente di invertire istantaneamente le due correnti.

Al fine di evitare fenomeni di retrodiffusione dei gas durante la commutazione, è opportuno che entrambi i flussi abbiano la medesima portata e pressione.

Il valore della pressione a valle delle valvole a pulso è misurato da un misuratore STS modello ATM e gestito da un controllore di pressione (*back-pressure*) del tipo Brooks 5866 che trasmette il segnale al lettore Eurotherm 2132i; per mantenere costante la pressione dell'impianto, il valore corrispondente alla pressione effettiva nel reattore deve essere inserito manualmente come valore di *set point* alla centralina collegata al regolatore di pressione dei gas di complemento alle valvole a pulso.

Per quanto riguarda l'alimentazione di acqua, questa viene realizzata per saturazione della corrente di He e dell'eventuale gas di alimentazione costante (CO₂ e/o O₂) da utilizzare nelle diverse prove.

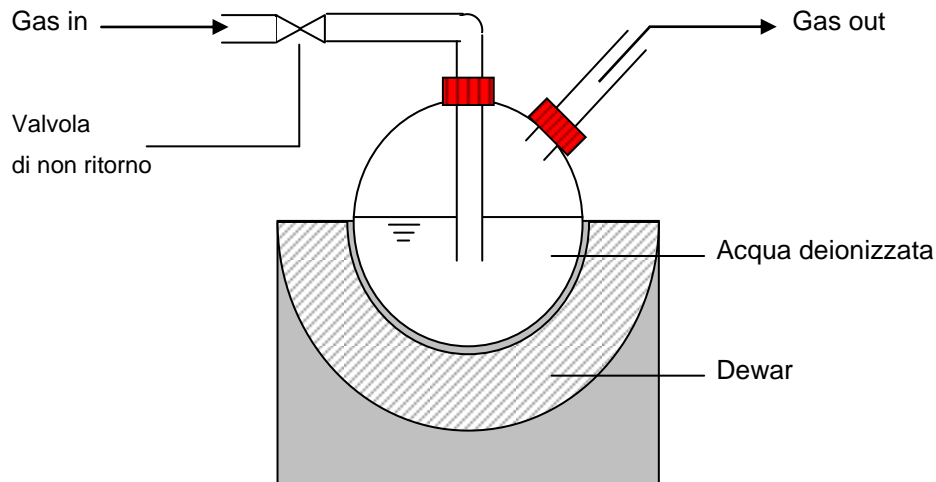


Figura 2. 4 Sistema di saturazione dei gas [1]

Come è schematizzato in Figura 2.4, l'alimentazione di gas viene fatta passare attraverso il saturatore, costituito da un pallone in vetro *pirex*, riempito con acqua deionizzata e immerso in un *dewar* così da mantenere all'interno del pallone la temperatura necessaria a garantire uno stabilito grado di saturazione della corrente in ingresso al reattore.

Infatti, in questo modo è possibile alimentare al reattore la concentrazione di H₂O desiderata; la tensione di vapor saturo (e quindi la concentrazione di H₂O al reattore) è infatti funzione solo della temperatura T [°C], secondo la legge di Antoine:

$$\ln P_{vap} = A - \frac{B}{T + C} \quad (2.4)$$

dove:

P_{vap} = tensione di vapore [torr]

A, B, C = costanti specifiche dell'acqua ($A = 18,3036$; $B = 3816,44$; $C = -46,14$)

Per impedire il riflusso nelle linee a monte, i gas arrivano al saturatore attraverso una valvola di non ritorno, si saturano di acqua e vengono inviati al reattore.

Per evitare fenomeni di condensazione dell'acqua, le linee sono avvolte in calze riscaldanti collegate a *relay* gestiti da controllori di temperatura di tipo Italmec TM48-D, al fine di mantenere la temperatura intorno ai 100-110°C.

2.1.3 Sezione di reazione

I test di laboratorio sono stati condotti in un reattore tubolare in quarzo (diametro interno di 7 mm), illustrato in modo schematico in Figura 2.5.

La carica del reattore è costituita da una miscela omogenea di catalizzatore e *soot* in rapporto 9:1 per un totale di 66 mg. Il *soot* utilizzato nel reattore subisce due operazioni preliminari: esso viene pestato in un mortaio e essiccato in stufa a 120°C per 3h. La prima operazione consente di rompere gli agglomerati e di ottenere così un *soot* il più possibile uniforme mentre la seconda permette la rimozione dell'umidità dal campione. Il catalizzatore viene anch'esso essiccato e setacciato per ottenere una frazione compresa tra i 105-125 μm . Infine, viene realizzata una miscela meccanica catalizzatore-*soot* che viene posta tra due strati di lana di quarzo, che svolgono la funzione di supporto al letto catalitico lungo circa 6-7 mm.

Il reattore viene riempito nella parte superiore e inferiore con granuli di quarzo ultra puri per reattori di laboratorio prodotti da Heraeus. Gli strati di quarzo in grani svolgono tre diverse funzioni: minimizzare i volumi morti, distribuire in modo omogeneo i gas e tenere ferma la termocoppia al centro della sezione del letto catalitico.

I due capillari in silice fusa, attraverso i quali si realizzano le alimentazioni a gradino, immettono i gas in prossimità dello strato di granuli di quarzo di riempimento, per evitare reazioni in fase gas e minimizzare gli effetti di dispersione.

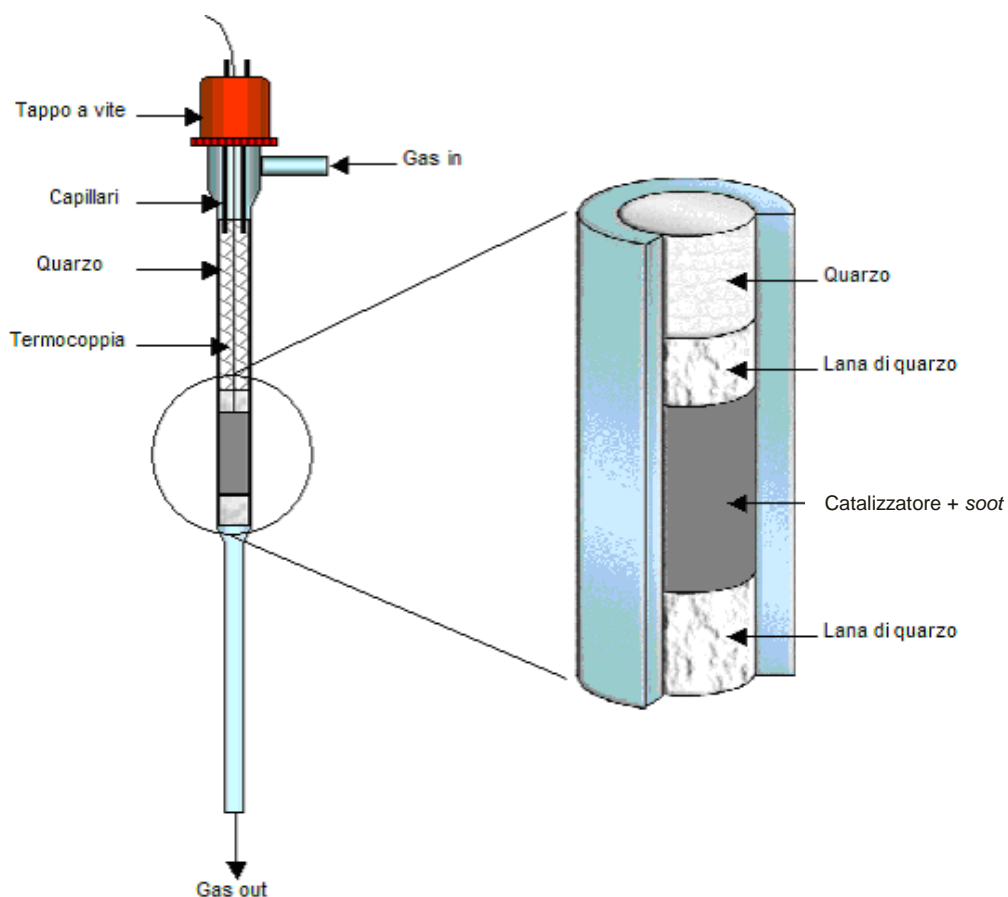


Figura 2. 5 Schema del reattore [1]

Il reattore è poi inserito in un fornello e riscaldato mediante resistenze elettriche. Un apposito controllore (modello Eurotherm 2408) di tipo PID proporzionale integrale derivativo (in grado quindi di garantire la velocità di risposta alle variazioni e la stabilità del segnale) ha permesso di programmare scalate di temperatura a velocità variabile (10°C/min-15°C/min).

Il letto catalitico può essere in prima approssimazione assunto isoterma, sia per le ridotte dimensioni, sia per la scarsa quantità di calore di reazione sviluppato lavorando a basse concentrazioni di reagenti. Tuttavia, vista la necessità di conoscere con maggiore precisione le temperature durante la reazione, è stata inserita una termocoppia di tipo K, precisamente all'inizio del letto, tra la lana di quarzo e la miscela (soot+catalizzatore), avendo cura di mantenere il medesimo posizionamento della stessa in tutte le prove condotte.

Una volta montato il reattore occorre verificarne la tenuta e controllare che l'impaccamento del letto non comporti perdite di carico eccessive.

2.1.4 Sezione di analisi e misurazione

La sezione di analisi è costituita da:

- spettrometro di massa Pfeiffer Vacuum ThermoStar™,
- analizzatore UV Limas 11 HW,
- micro-gascromatografo Agilent 3000.

Spettrometro di massa

Lo spettrometro di massa Pfeiffer Vacuum ThermoStar™ è lo strumento che permette l'analisi in continuo delle specie uscenti dal reattore. In particolare, nelle prove condotte vengono analizzati i segnali di He, H₂O, CO₂, O₂, NO, NO₂, CO, H₂, NH₃ e N₂.

La spettrometria di massa è una tecnica analitica che prevede l'analisi degli ioni formati in una corrente gassosa di molecole inizialmente neutre, in base al loro rapporto massa/carica (m/e). Gli ioni formati hanno carica positiva e possono decomporsi in frammenti ionici più piccoli, anch'essi rilevati dallo strumento; poiché gli ioni a carica multipla si formano in quantità trascurabili rispetto agli ioni a carica singola, il valore m/e può essere direttamente associato alla massa della specie analizzata.

Lo spettrometro di massa è dotato di una sorgente a ionizzazione elettronica, posta in una camera di alto vuoto; un filamento in tungsteno (o iridio), portato a incandescenza per riscaldamento elettrico, emette elettroni ad alta energia che interagiscono con la corrente gassosa alimentata ionizzandone le molecole (Figura 2.6).

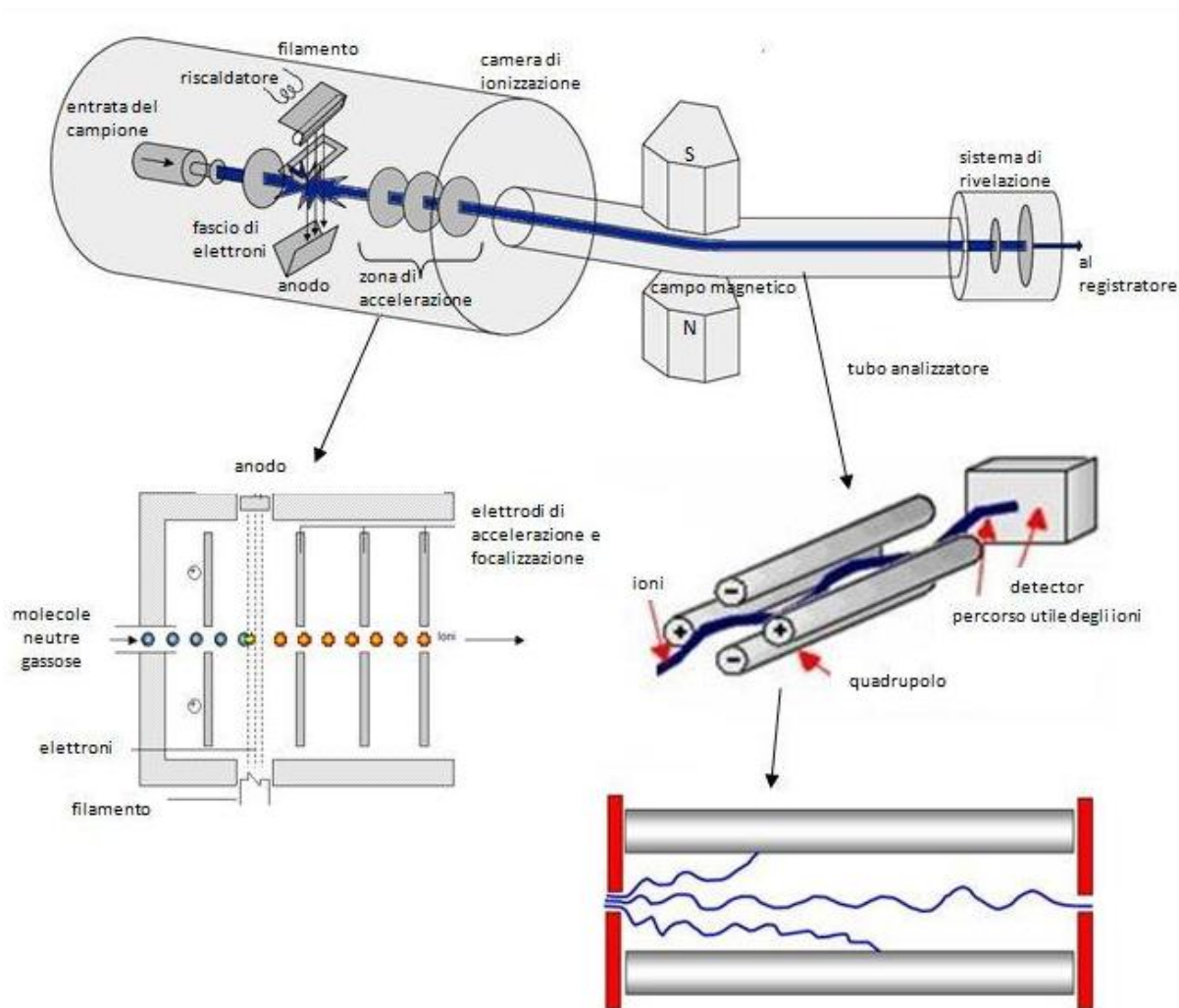


Figura 2. 6 Ionizzazione per impatto elettronico in uno spettrometro di massa

Gli ioni così formati e i frammenti da essi derivati vengono accelerati da un campo elettrico prima di arrivare ad un analizzatore quadrupolare; quest'ultimo è costituito da quattro barre metalliche cilindriche collegate a due a due a un generatore di potenziale elettrostatico e a un generatore di radiofrequenza. Durante la scansione, soltanto gli ioni con una determinata traiettoria (quindi con un determinato rapporto m/e) riescono ad oltrepassare il quadrupolo e a raggiungere il rivelatore dando origine allo spettro. Lo spettro viene acquisito, memorizzato e presentato su un computer dotato di un apposito software; il risultato ottenuto è un tracciato che riporta la misura del segnale elettronico prodotto dal detector in funzione del tempo.

Lo spettrometro di massa lavora in condizioni di vuoto spinto: la pressione nella camera di ionizzazione assume valori intorno ai $2 \cdot 10^{-6}$ bar. Per garantire un tale grado di vuoto, è

necessario l'impiego di un sistema di pompaggio che prevede una pompa turbo molecolare in grado di far scendere la pressione ai livelli richiesti.

Analizzatore UV (Limas)

L'analizzatore Limas 11 HW è in grado di misurare in continuo le concentrazioni di NO, NO₂ e NH₃, presenti nel gas in uscita dall'impianto, basandosi sul principio della spettrofotometria UV. Le quantità di NH₃ e di NO₂ vengono determinate con un normale assorbimento UV, mentre per l'analisi dell'NO viene sfruttato l'assorbimento di risonanza UV. In Figura 2.7 è rappresentato lo schema di funzionamento dell'analizzatore.

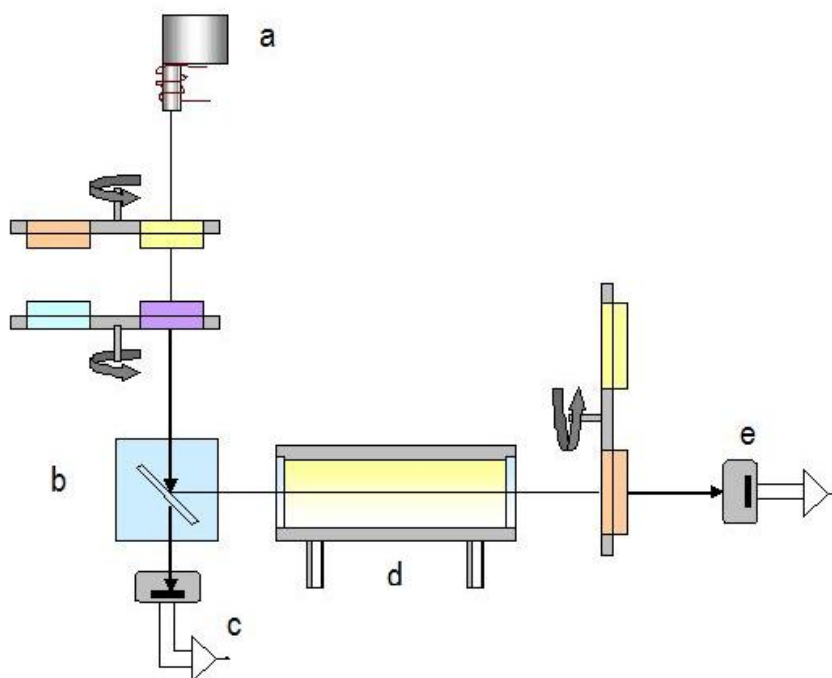


Figura 2.7 Schema funzionamento Limas

Tipicamente, negli spettrofotometri UV si utilizza una lampada ad arco, in cui il bulbo in quarzo è riempito di deuterio che, eccitato dalle scariche elettriche, emette uno spettro in continuo. La luce emessa da questa lampada (a) viene guidata attraverso un monocromatore (b) che scompone la radiazione policromatica in bande il più possibile monocromatiche. Uno di questi raggi monocromatici è direttamente catturato dal primo detector (c), mentre l'altra radiazione di una particolare lunghezza d'onda viene inviata in una cella contenente la miscela gassosa in analisi (d). Attraversato il campione, il raggio di luce è inviato nel secondo detector (e). L'intensità rimanente della radiazione viene misurata mediante un rivelatore

costituito da un fotodiodo o da un altro sensore luminoso. La concentrazione dei gas viene calcolata comparando le intensità luminose analizzate nei due detector.

Micro-gascromatografo

Una parte del gas in uscita dal reattore (circa 3 Ncc/min), dopo essere passata dal Limas, viene inviata tramite una linea in acciaio inox da 1/16 di pollice al micro-gascromatografo.

In Figura 2.8 si propone uno schema della strumentazione relativa al micro-GC:

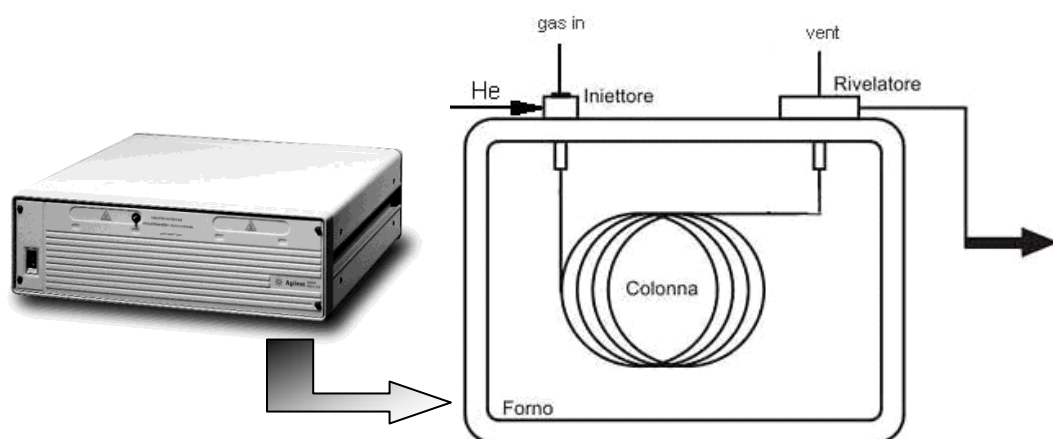


Figura 2. 8 Schema sequenziale della strumentazione usata per l'analisi con micro-GC

All'interno del micro-gascromatografo sono presenti una coppia di colonne in silice fusa con un rivelatore a termo conducibilità. La prima colonna è una "porapak Q" e consente di identificare CO_2 , N_2O , H_2O e specie organiche fino a C-10 (in particolare C_3H_6 e C_3H_8); vengono rilevati anche N_2 , O_2 e Ar, ma i picchi corrispondenti non sono distinguibili tra loro e non consentono un'analisi quantitativa.

La seconda colonna è una "setacci molecolari" (5 \AA) che permette di separare N_2 e CO, O_2 e Ar che però non sono distinguibili tra loro.

L'analisi gascromatografica, che ha una durata di circa 3 minuti, fornisce un risultato puntuale relativo all'istante in cui il campione di gas viene prelevato ed inviato alle due colonne. Le temperature d'esercizio per le due colonne sono state fissate a 60°C per la "porapak Q" e 90°C per la "setacci molecolari".

I dati vengono raccolti, tramite apposito programma, da un computer dedicato.

2.2 Preparazione e caratterizzazione dei materiali utilizzati

Durante lo svolgimento delle prove sperimentali allo scopo di studiare l'abbattimento simultaneo di NO_x e particolato è stato utilizzato un letto catalitico costituito da una miscela catalizzatore-*soot* in rapporto 9:1. Il *soot* presente in miscela è sintetico e differisce da quello reale prodotto dai motori Diesel, ma può essere considerato un buon riferimento per lo studio della combustione del particolato.

2.2.1 Materiale catalitico

Il supporto utilizzato, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, è stato ottenuto per calcinazione a 700°C di un'allumina commerciale (Versal 250). La preparazione del materiale catalitico è stata effettuata mediante impregnazione per bagnamento incipiente del supporto, utilizzando una soluzione dell'elemento attivo da depositare, opportunamente preparata in relazione alla quantità di platino e di bario desiderata e alla porosità del supporto stesso. A questa fase sono seguiti l'essiccamento a 80°C per una notte e la calcinazione a 500°C per 5 ore dello stesso, in modo da eliminare l'acqua e decomporre i precursori degli elementi, così da preparare quindi la fase attiva disponibile per i successivi test di attività.

Nella Tabella 2.1 sono riassunte le caratteristiche morfologiche relative al sistema catalitico utilizzato, cioè il Pt(1)-Ba(16)/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Esse sono state definite utilizzando il metodo BET che consiste nella misura dell'area superficiale di un solido in polvere basandosi sulla quantità di molecole di gas adsorbite sulla superficie dei grani.

	Pt(1)-Ba(16)/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$
Area superficiale [m ² /g]	160,6
Volume poroso [cm ³ /g]	0,8
Diametro dei pori [Å]	173,6

Tabella 2.1 Caratteristiche morfologiche del catalizzatore utilizzato definite attraverso il metodo BET

2.2.2 Particolato (soot)

La fase di rigenerazione dei sistemi filtranti per l'abbattimento del particolato dipende fortemente dalle caratteristiche del soot intrappolato nel filtro; per questo motivo la scelta della tipologia di particolato utilizzato per le prove sperimentali risulta importante. Le caratteristiche del soot variano molto in base a:

- tipologia di motore
- tipologia di carburante
- funzionamento del veicolo

Per le prove di laboratorio presentate nel capitolo 3 è stato utilizzato un particolato sintetico denominato *Printex-U* prodotto dalla Degussa.

Le caratteristiche morfologiche del *Printex-U* sono riassunte nella Tabella 2.2.

	<i>Soot Printex-U</i>
Area superficiale [m ² /g]	80,82
Volume poroso [cm ³ /g]	0,36
Diametro dei pori [Å]	171,5

Tabella 2.2 Caratteristiche morfologiche del soot *Printex-U* definite attraverso il metodo BET
L'analisi XRD ha mostrato che si tratta di un materiale completamente amorfo.

Le principali differenze fra un soot reale e sintetico consistono nel contenuto di composti volatili e nella composizione del campione. Il contenuto di composti volatili è molto elevato per i soot reali (fino al 25% del peso iniziale [2]), mentre è praticamente nullo per quelli sintetici (1-3%), come il *Printex-U*. Ciò è dovuto al fatto che il particolato reale presenta elevate quantità di SOF (*Soluble Organic Fraction*) che si accumulano sul soot intrappolato nel filtro, durante il funzionamento del veicolo e che costituiscono la parte più reattiva all'ossidazione. Ciò influenza ovviamente la composizione del particolato e rappresenta un'importante differenza fra i soot reali e quelli sintetici.

Questo risulta evidente analizzando la Tabella 2.3, in cui è riportato il confronto fra la composizione del *Printex-U* e di un campione di soot reale [4]:

	Soot Printex-U	Soot reali
N [% w/w]	0,22	0,49
C [% w/w]	90,5	84,73
H [% w/w]	0,70	1,05
S [% w/w]	0,15	0,79
O [% w/w]	8,4	12,9

Tabella 2.3 Composizione del Printex-U e di un soot reale [4]

Il *Printex-U* è un materiale molto simile alla grafite per l'elevata percentuale di C, mentre la composizione dei particolati reali varia in base alla tipologia di veicolo dal quale sono stati prelevati e alle condizioni di esercizio del veicolo stesso. Il *soot* HDV (*Heavy Duty Vehicle*), per esempio, presenta una percentuale di zolfo più elevata perché questo è contenuto in quantità maggiori nel combustibile utilizzato nei mezzi pesanti; mentre nel caso dei LDV (*Light Duty Vehicle*) risulta maggiore, invece, il contenuto di H.

Tutti questi aspetti potrebbero influenzare sia la rigenerazione che il funzionamento dei sistemi filtranti: è per questo che in letteratura sono presenti diversi lavori in cui è stata analizzata l'ossidazione di campioni di *soot* prelevati da filtri reali [2,3,4]. Per le prove di laboratorio presenti nei capitoli seguenti è stato tuttavia utilizzato un *soot* sintetico che garantisce una maggiore riproducibilità dei test sperimentali, requisito fondamentale per effettuare una corretta analisi di sensitività sulla fase di rigenerazione. Il *Printex-U* è inoltre risultato meno reattivo della maggior parte dei soot reali, consentendo di ottenere risultati conservativi in termini di reattività [3,5].

2.2.3 Miscela catalizzatore-soot

Il sistema catalizzatore/*soot* è stato ottenuto miscelando le due sostanze secondo il rapporto catalizzatore/*soot* desiderato. La miscelazione di tipo meccanico è stata eseguita con un sistema di tipo *ball-milling* a velocità controllata (50 rpm) per 24 ore.

La Figura 2.9 rappresenta in modo schematico lo strumento utilizzato:

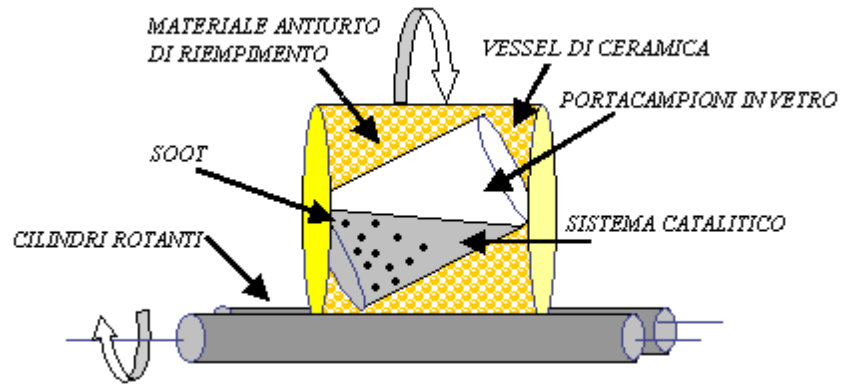


Figura 2. 9 Schema del ball-milling utilizzato per il contattamento catalizzatore/soot

2.3 Procedure e metodologie sperimentali

I test di attività catalitica del sistema Pt(1)-Ba(16)/ γ Al₂O₃ prevedono l'utilizzo di prove tipo TRM (*Transient Response Method*), che consentono di analizzare separatamente la fase di adsorbimento e la fase di riduzione degli NO_x. Tale tipologia di prova verrà descritta dettagliatamente nella Sezione 2.3.2.

Le prove TRM sono precedute dalla TPD (*Temperated Programmed Desoption*), presentata nel paragrafo 2.3.1.

2.3.1 Prove TRM (*Transient Response Method*)

Le prove TRM permettono di valutare la risposta del sistema in seguito a una variazione istantanea a gradino della concentrazione di uno o più reagenti in ingresso al reattore.

Le varie fasi previste dalla procedura sperimentale sono illustrate in Figura 2.11; i segnali sono espressi in termini di andamento delle concentrazioni delle specie alimentate.

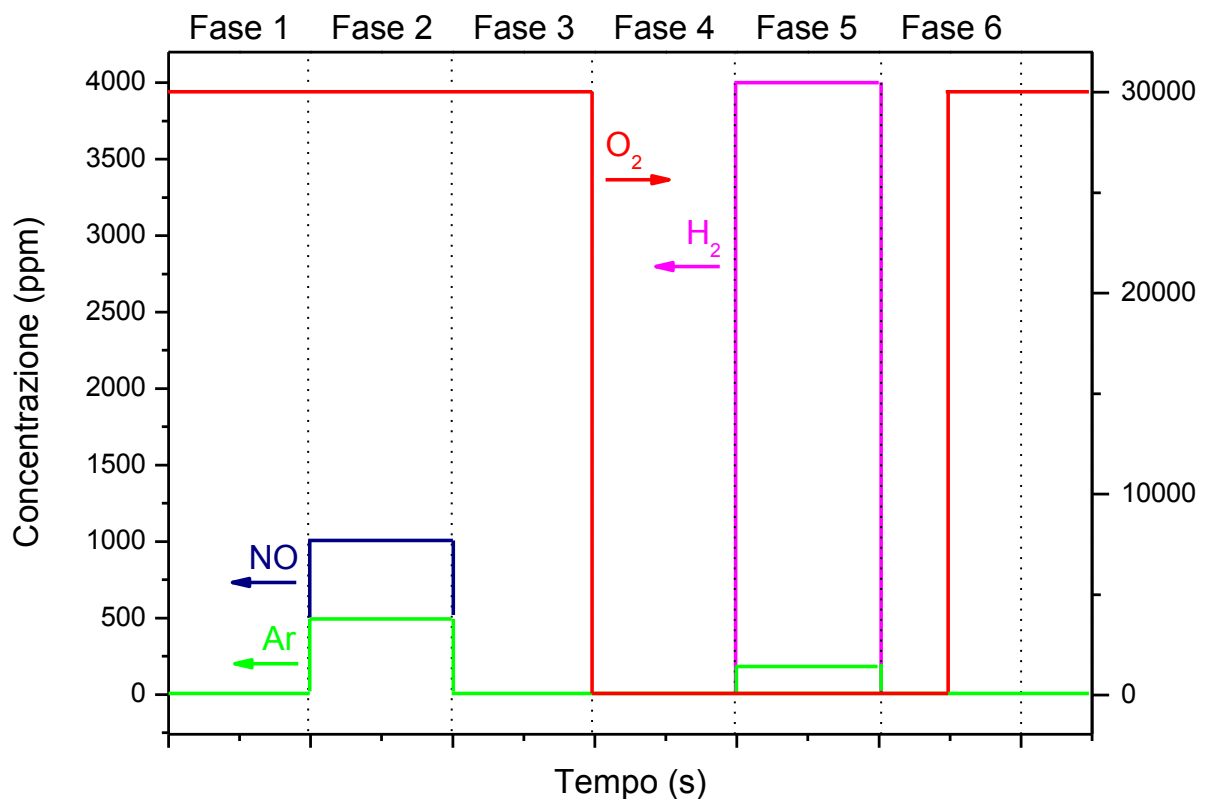


Figura 2. 10 Andamento tipico di una TRM (pulso di NO seguito da riduzione con H₂)

Come schematizzato, in questo tipo di prove si possono evidenziare sei fasi principali:

- Fase 1: viene alimentata costantemente una corrente di fondo, costituita da He + H₂O(1%) + CO₂ (1000ppm) + O₂(3%);
- Fase 2: dopo la stabilizzazione dei segnali, viene alimentato a pulso un flusso di NO alla concentrazione desiderata (1000 ppm in figura), in modo da realizzare l'adsorbimento degli NO_x;
- Fase 3: dopo la stabilizzazione dei segnali, l'alimentazione dell'ossidante viene interrotta in modo da far tornare a zero il relativo segnale: durante questa fase si ha desorbimento di specie debolmente adsorbite;
- Fase 4: l'alimentazione di fondo viene modificata togliendo l'ossigeno presente, così da raggiungere le condizioni necessarie per la rimozione degli NO_x accumulati sul catalizzatore;
- Fase 5: quando i segnali sono stabili, viene alimentato a pulso un flusso di H₂ (riducente) alla concentrazione desiderata (4000 ppm);
- Fase 6: dopo la stabilizzazione dei segnali, l'alimentazione del riducente viene interrotta in modo da far tornare a zero il relativo segnale e vengono fatti stabilizzare i segnali.

La tipologia di prova descritta è stata eseguita sul sistema catalitico sia in presenza di diversi tenori di *soot*, che sul catalizzatore tal quale. Il sistema viene condizionato da una serie di cicli di adsorbimento seguiti da cicli di riduzione; la sequenza viene ripetuta finché il sistema analizzato non mostra una situazione di funzionamento pressoché costante (ossia quando due pulsivi successivi evidenziano un comportamento ragionevolmente simile in termini di tempo di sfondamento² e andamento delle curve delle specie di interesse, sia in fase di adsorbimento che in fase di riduzione).

² 1Per tempo di sfondamento si intende l'intervallo trascorso dall'apertura del pulso di NO fino all'istante in cui l'ossidante non è più completamente adsorbito dal catalizzatore, cioè quando la sua concentrazione in uscita dal reattore non è più nulla.

2.3.2 TPD (Temperature Programmed Desorption) e TPO (Temperature Programmed Oxidation)

Le prove TPD vengono svolte al fine di analizzare la stabilità termica dei nitrati e la loro interazione con il particolato. Sono state dunque svolte in assenza e in presenza di soot.

Esse sono precedute dalla fase di adsorbimento, eseguita solitamente a 350°C, secondo la metodologia indicata nel paragrafo precedente (un pulso di 1000 ppm di NO , con CO_2 al 0,1% v/v, H_2O all'1% v/v, O_2 al 3% v/v).

Come mostrato in figura 2. 5, le TPD consistono in un riscaldamento a velocità programmata (10°C/min) da 250 a 500°C, alimentando al reattore una portata costante di 100 Ncc/min di He , con CO_2 al 0,1% v/v, H_2O all'1%. Raggiunta la temperatura finale, essa è mantenuta per circa 20 minuti, al fine di completare i processi di decomposizione.

Al termine della prova, il sistema è sottoposto al pulso di riducente a 350°C, in maniera tale da ultimare la decomposizione dei nitrati residui (4000 ppm di H_2 , con CO_2 al 0,1% v/v, H_2O all'1% v/v).

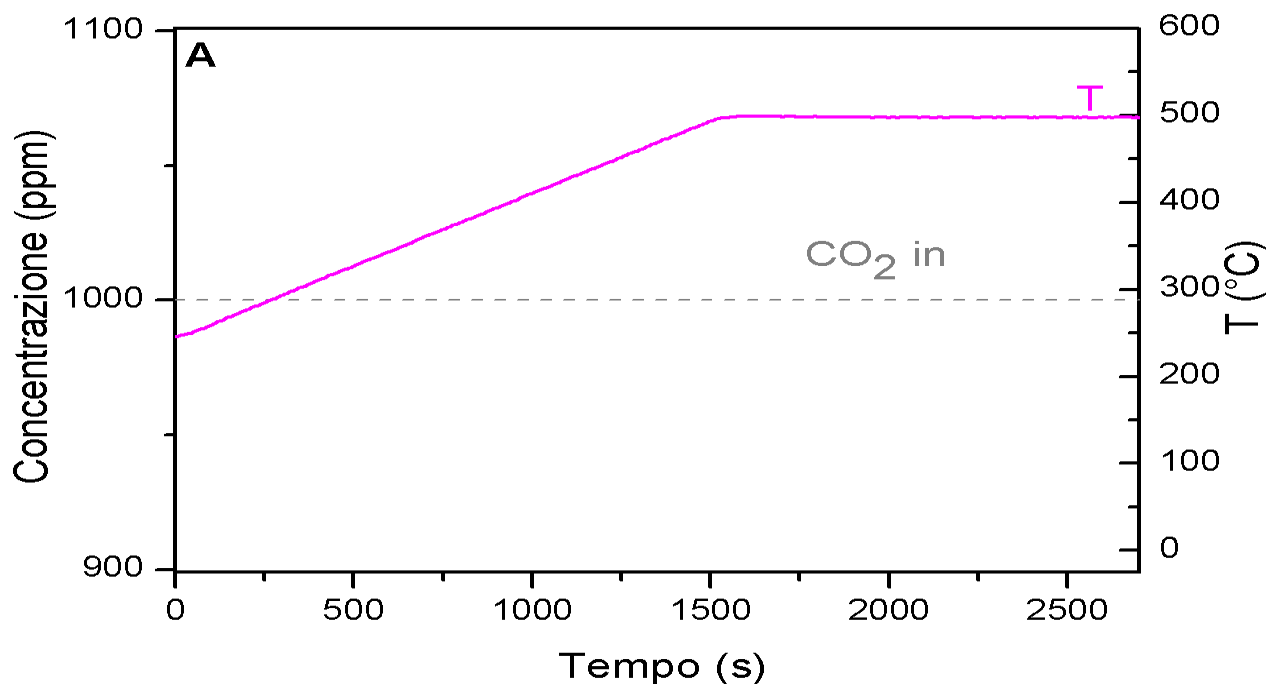


Figura 2.10: alimentazioni in entrata nel corso della prova TPD

Le prove TPO differiscono dalle TPD solo per la presenza nella corrente di alimentazione di O_2 al 3% v/v.

La TPD costituisce la fase preliminare delle prove TRM e permette di decomporre tutte le specie debolmente adsorbite sulla superficie del catalizzatore come, per esempio, i carbonati, l'acqua, etc.

2.4 Elaborazione dei dati sperimentali e analisi quantitativa

I dati acquisiti tramite le apparecchiature descritte nella sezione di analisi, sono stati rielaborati. I risultati dalle rielaborazioni sono stati utilizzati in seguito per un'analisi quantitativa dei dati riferiti alle diverse specie, sfruttando le procedure più opportune a seconda del tipo di prova effettuata.

2.4.1 Spettrometro di massa

Lo spettrometro di massa è stato utilizzato per monitorare in continuo l'andamento di tutte le specie presenti nell'ambiente di reazione e per razionalizzare la lettura dei dati più complessi: A questo proposito si sono calcolati i fattori di risposta β_i dello strumento per ciascuna specie alimentata e l'influenza α_{ij} di ogni specie rispetto a tutti gli altri componenti di interesse.

Conoscendo la concentrazione di alimentazione (C_i^0) è possibile, per una determinata specie i , ricavare il fattore di risposta β_i dello strumento, dato dall'equazione:

$$\beta_i = \frac{\Delta_i}{C_i^0} \quad (2.5)$$

dove Δ_i è la differenza tra il valore di concentrazione ionica durante il pulso e quello relativo al fondo, il cui valore è diverso da zero e dipende dalla sensibilità dello strumento. Utilizzando la (2.5) si può quindi valutare il fattore di risposta dell'argon e di ognuna delle specie considerate.

I valori di β_i e di β_{Ar} variano ad ogni prova, ma il loro rapporto può essere ritenuto ragionevolmente costante nel tempo; per questo motivo è opportuno stimare i parametri χ_i , così definiti:

$$\chi_i = \frac{\beta_i}{\beta_{Ar}} \quad (2.6)$$

Per elaborare i dati di una prova sarà quindi sufficiente calcolare il fattore di risposta β_{Ar} , ricavando i relativi β_i , secondo la formula:

$$\beta_{i,prova} = \beta_{Ar,prova} \cdot \chi_i \quad (2.7)$$

In conclusione, la concentrazione della specie di interesse è ricavabile dalla seguente equazione:

$$C_{i,prova} = \frac{\Delta_{i,prova}}{\beta_{i,prova}} \quad (2.8)$$

dove $\Delta_{i,prova}$ è la differenza tra i valori di alimentazione e di fondo della specie durante la prova considerata.

I dati così ottenuti non rendono però conto delle eventuali influenze di altre masse su masse non direttamente associabili (ciò è dovuto al fatto che nella camera di ionizzazione dello spettrometro di massa ogni specie può dare origine a frammenti più piccoli). E' necessario quindi calcolare opportuni coefficienti correttivi, detti fattori di influenza α_{ij} , così definiti:

$$\alpha_{ij} = \frac{\Delta_i}{\Delta_j} \quad (2.9)$$

dove Δ_i è la variazione della traccia della specie i alimentata e Δ_j è la variazione della traccia della specie j .

Tali parametri possono ritenersi ragionevolmente costanti nel tempo.

I valori di $\Delta_{i,prova}$ devono quindi essere corretti tenendo conto anche delle influenze reciproche tra le diverse specie. Introducendo una matrice dei coefficienti $[\alpha_{ij}]$ è possibile ricavare i valori corretti di Δ_i per ogni specie attraverso il seguente sistema di equazioni:

$$[\Delta_{i,eff}] = \frac{[\Delta_i]}{[\alpha_{ij}]} \quad (2.10)$$

2.4.2 Analizzatore UV (Limas)

L'analizzatore UV (Limas) raccoglie in continuo i valori di concentrazione di NO, NO₂ e NH₃ presenti all'uscita del reattore espressi direttamente in ppm. Questi sono visibili sia numericamente sul display dello strumento stesso, sia graficamente sul computer collegato all'analizzatore UV per mezzo di un apposito programma di lettura.

Al fine di garantire una corretta lettura di NO, NO₂ e NH₃, il Limas necessita di un'operazione di taratura che consiste nella costruzione di una retta di calibrazione alimentando concentrazioni note dei reagenti. La retta viene creata automaticamente dall'apparecchiatura su tre punti: il primo e il terzo a concentrazione nota (0 e 800 ppm scelti in base al campo di alimentazione di NO e NO₂ generalmente alimentati al reattore), mentre con una concentrazione intermedia (300 ppm) viene controllata la linearità della retta di calibrazione; se tale linearità non è verificata, lo strumento è in grado di modificare la retta in modo adeguato. Per avere una lettura il più corretta possibile, la taratura è effettuata in presenza di H₂O 1% analogamente alle condizioni di prova.

E' opportuno inoltre effettuare una taratura incrociata dello strumento, denominata "cross-sensitivity". La taratura incrociata ha come scopo quello di eliminare l'eventuale influenza di ciascuna specie analizzata (NO, NO₂, NH₃) rispetto alle altre due. Per il Limas 11 HW, l'NO₂ influisce sulla lettura della concentrazione di NO e dell'NH₃, mentre l'NO influisce solo sull'NH₃.

I segnali forniti dall'analizzatore Limas 11 HW non necessitano di alcuna rielaborazione. Il programma di acquisizione del PC, infatti, genera un file di testo nel quale sono registrate le concentrazioni dei gas espressi in ppm in funzione del tempo.

2.4.3 Micro-gascromatografo

Il micro-gascromatografo effettua analisi puntuali dei gas ogni 3'30" circa prelevando 3 Ncc/min dalla corrente in uscita dal reattore; il gas di trasporto utilizzato è l'elio proveniente dalla valvola d'intercettazione situata all'ingresso dell'impianto di laboratorio.

I picchi letti dalle due colonne del micro-GC vengono graficati e visualizzati per mezzo dell'apposito software installato sul PC.

Conoscendo i tempi caratteristici di eluizione dei componenti della miscela gassosa per ciascuna delle due colonne del micro-gascromatografo, è possibile integrare le aree sottese

ai picchi e quantificare, quindi, la concentrazione di ciascuna delle specie presenti (Figura 2.12).

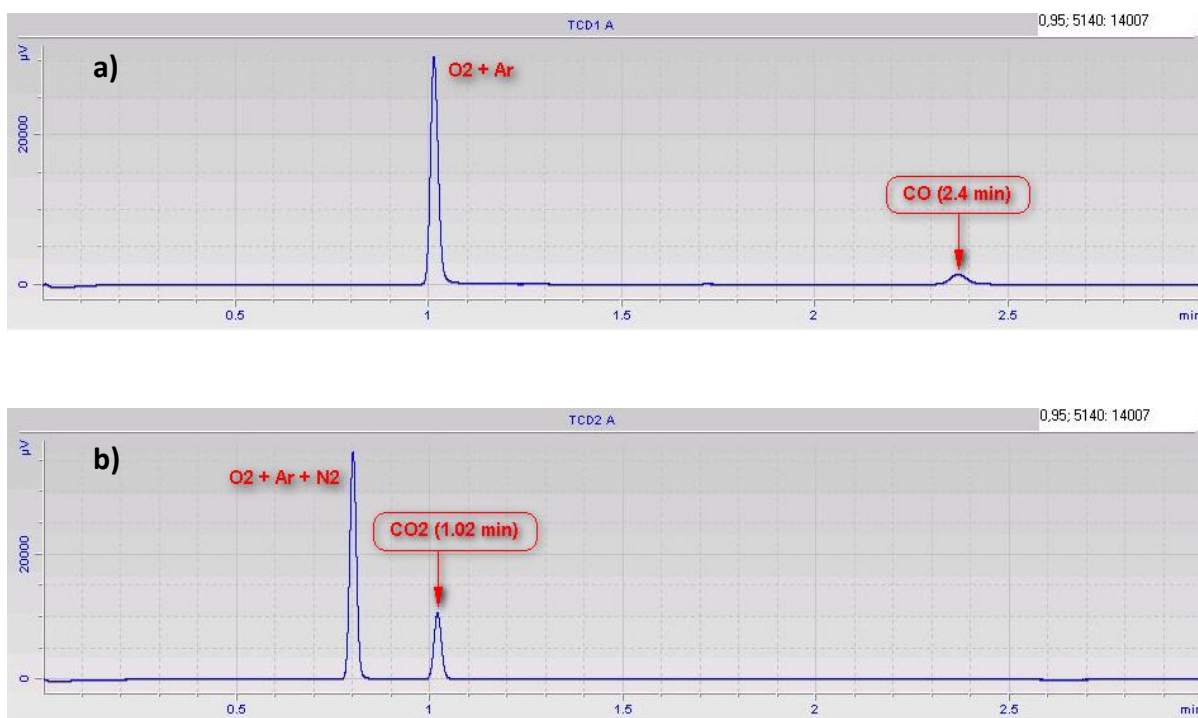


Figura 2. 11 a) Cromatogramma colonna “setacci molecolari” del micro-GC, b) Grafico colonna “porapak Q” del micro-GC

Calcolo della concentrazione di CO dall’analisi cromatografica

L’area sottesa al picco della specie considerata viene integrata e confrontata con l’area del picco della stessa specie ottenuto analizzando una miscela a composizione nota.

Passando da una semplice proporzione, è possibile calcolare la concentrazione di CO per una generica analisi:

$$y_{CO}^{analisi\ generica} = \frac{A_{CO}^{analisi\ generica} \cdot y_{CO}^{BIANCO}}{A_{CO}^{BIANCO}} \quad (2.11)$$

dove:

y_{CO}^{BIANCO} = concentrazione nota del composto (CO) nel bianco

$y_{CO}^{analisi\ generica}$ = concentrazione di CO in un determinato istante (analisi puntuale)

$A_{CO}^{analisi\ generica}$ = area sottesa al picco relativo a CO in un determinato istante

A_{CO}^{BIANCO} = area sottesa al picco realizzato per relativo a CO relativo alla prova in bianco

Calcolo della concentrazione di CO₂ dall'analisi cromatografica

Per quanto riguarda la CO₂ è stato calcolato il fattore di risposta col metodo dello standard interno (*std. int.*).

Il fattore di risposta del componente i-esimo è un numero (in linea di principio diverso per ciascun componente) che permette di relazionare il picco del componente i-esimo alla concentrazione di quel componente nella miscela analizzata.

Per determinare il fattore di risposta della CO₂ si procede come segue:

- si determina lo standard interno, ovvero una specie chimica individuata nell'analisi gascromatografica per la quale la concentrazione rimane fissa in tutte le prove; nel nostro caso è l'azoto;
- si calcola la concentrazione dello standard interno che è costante in tutti gli esperimenti mediante la formula:

$$y_{N_2}^{BIANCO} = \frac{y_{N_2}^{ARIA} \cdot A_{N_2}^{BIANCO}}{A_{N_2}^{ARIA}} \cdot fr_{N_2} \quad (2.12)$$

dove:

fr_{N_2} = fattore di risposta dello *std. int.* = 1

$y_{N_2}^{ARIA} = 79\%$

$A_{N_2}^{BIANCO}$ = area dell'azoto nel bianco (H₂O 2% + CO₂ 0,3%)

$A_{N_2}^{ARIA}$ = area dell'azoto nell'aria

Tale metodo prevede che venga associato un fattore di risposta pari a 1 per la specie scelta come standard interno; nota la concentrazione di questa specie in aria ($y_{N_2}^{ARIA} = 79\%$) e ricavati i valori $A_{N_2}^{BIANCO}$ e $A_{N_2}^{ARIA}$ mediante l'integrazione dei picchi ricavati dal gascromatografo, si può calcolare $y_{N_2}^{BIANCO}$.

- Nota $y_{N_2}^{BIANCO}$, si calcola il fattore di risposta della CO₂ mediante la proporzione:

$$fr_{CO_2} = \frac{y_{CO_2}^{BIANCO}}{A_{CO_2}^{BIANCO}} \cdot \frac{A_{N_2}^{BIANCO} \cdot fr_{N_2}}{y_{N_2}^{BIANCO}} \quad (2.13)$$

dove:

$y_{CO_2}^{BIANCO} = 0,3\%$

$A_{CO_2}^{BIANCO}$ = area di CO₂ nel bianco (H₂O 2% + CO₂ 0,3%)

- Il fattore di risposta così calcolato permette di determinare, per ciascuna analisi gascromatografica, la concentrazione di CO₂ mediante:

$$y_{CO_2}^{analisi\ generica} = fr_{CO_2} \cdot \frac{A_{CO_2}^{analisi\ generica} \cdot y_{N_2}^{BIANCO}}{A_{N_2}^{BIANCO}} \quad (2.14)$$

2.4.4 Prove TRM

Una volta ottenuti i segnali delle varie specie reagenti dalla rielaborazione illustrata nei paragrafi precedenti (2.4.1, 2.4.2 e 2.4.3) per i diversi strumenti, è possibile procedere ad un'analisi quantitativa dei dati sperimentali.

Per comprendere meglio l'analisi effettuata è utile riportare, a titolo esemplificativo, i segnali rielaborati di una prova TRM sia nella fase di accumulo che di rigenerazione.

Fase di accumulo

La fase di accumulo, riportata in Figura 2.14, fa riferimento a quella che nella Sezione 2.3.2 è stata indicata come Fase 2. Sono perciò prese in considerazione le grandezze relative all'adsorbimento degli NO_x.

Per quanto riguarda la scala temporale, è possibile definire degli intervalli di tempo caratteristici della fase di *storage* degli NO_x:

- **Tempo di adsorbimento** (t_{ads}), l'intervallo di tempo trascorso dall'apertura del pulso fino alla sua chiusura;
- **Tempo di sfondamento** (t_{sf}), l'intervallo di tempo trascorso dall'apertura del pulso fino all'istante in cui l'NO non è più completamente adsorbito dal catalizzatore; tale istante è rilevabile dai segnali della spettrometria di massa valutando il momento in cui la concentrazione in uscita dell'ossidante non è più nulla;
- **Periodo di scodamento** (nella sezione 2.3.2 come Fase 3), l'intervallo di tempo necessario di interesse per desorbire dopo la chiusura del pulso di alimentazione e tornare a un valore nullo.

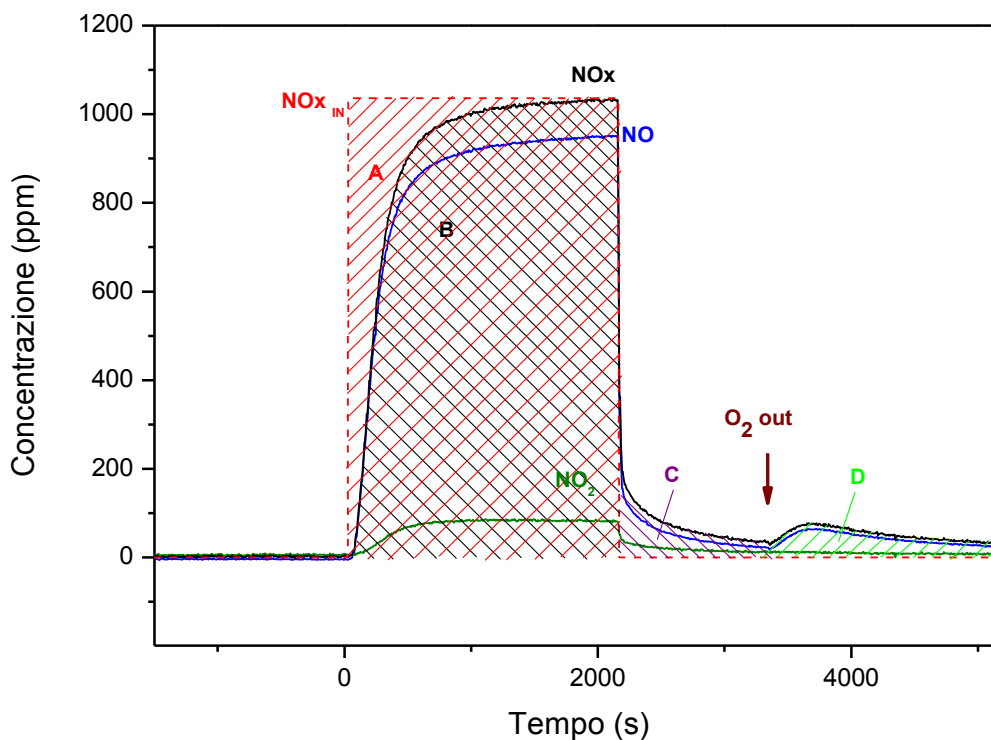


Figura 2. 12 Pulso di NO (1000 ppm) alimentato nella fase di adsorbimento

- Area A: quantità di NO_x alimentati
- Area B: NO_x non adsorbiti sul sistema catalitico
- Area C: NO_x desorbiti dopo la chiusura del pulso
- Area D: NO_x desorbiti dopo la chiusura dell'ossigeno

Per quanto riguarda, invece, le specie considerate è possibile individuare:

- la quantità di NO_x alimentati (area A in rosso in Figura 2.14). Questa è ottenuta moltiplicando il valore di alimentazione (ppm) per il tempo di adsorbimento;
- la quantità di NO e NO_2 non adsorbiti come l'area sottesa alla curva degli NO_x (area B in nero);
- la quantità degli NO_x desorbiti alla chiusura del pulso di alimentazione rappresentata dall'area C in viola;
- la quantità degli NO_x desorbiti dopo la chiusura del flusso di ossigeno (area D).

Fase di riduzione

La fase di rigenerazione consiste nella riduzione degli NO_x adsorbiti sulla superficie del catalizzatore mediante un'alimentazione di H_2 ad una concentrazione pari a 4000 ppm. Il riducente è alimentato a gradino, come visto per l'NO nella fase di accumulo. In Figura 2.15 si riportano i segnali delle varie specie reagenti nella fase di riduzione:

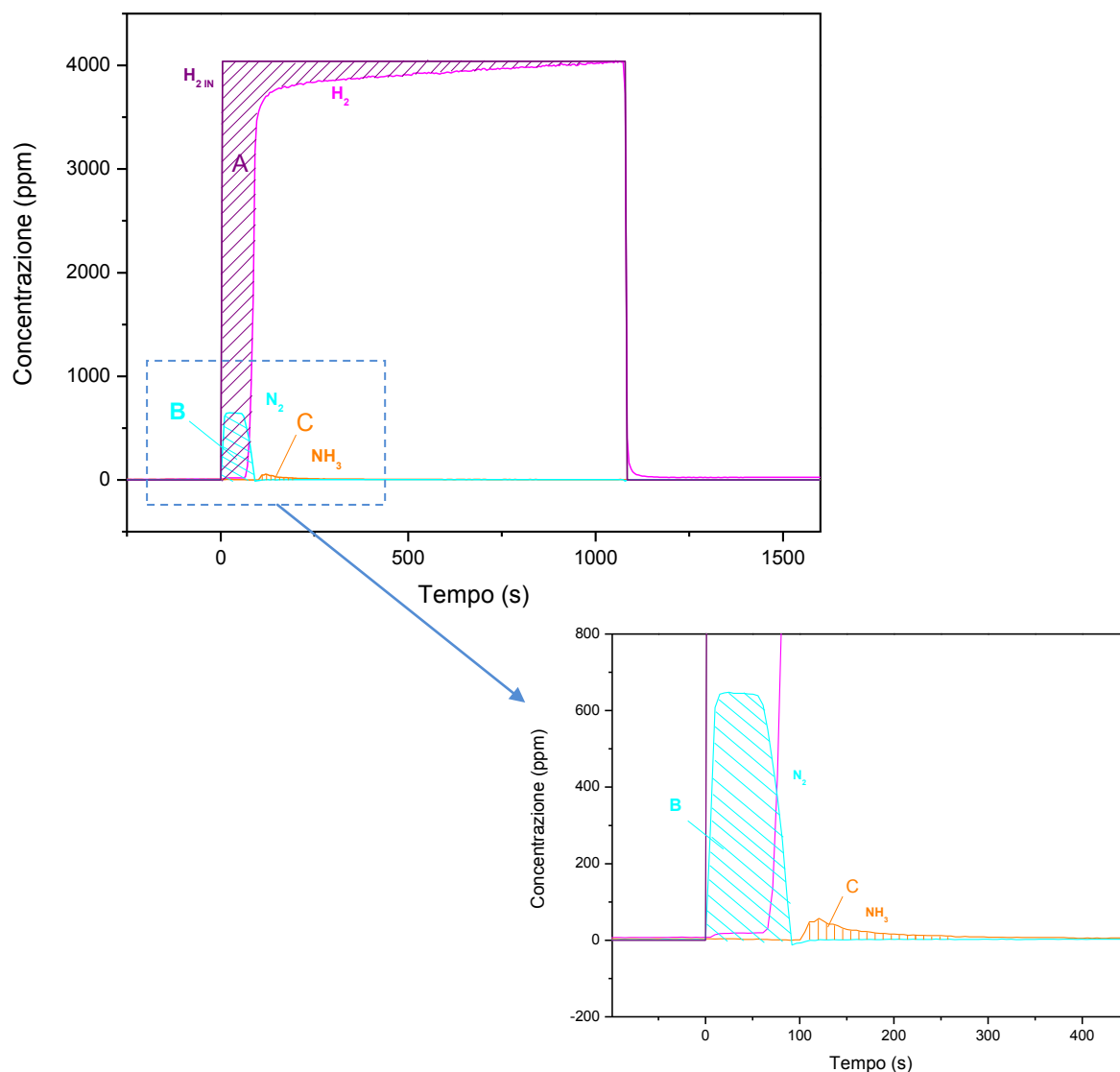


Figura 2. 13 Pulso di H_2 (4000 ppm) alimentato nella fase di riduzione

- Area A: quantità di H_2 consumato durante la riduzione
- Area B: N_2 prodotto dalla riduzione degli NO_x
- Area C: NH_3 prodotta dalla riduzione degli NO_x

La quantità di idrogeno consumato dalla riduzione degli NO_x è rappresentato dall'area A: essa è ottenuto integrando la differenza tra l' H_2 alimentato e il segnale dell' H_2 in uscita.

Le aree B e C, infine, rappresentano rispettivamente le quantità di azoto e ammoniaca prodotte e rendono conto degli NO_x che vengono ridotti in fase di rigenerazione.

Una volta individuate e quantificate le grandezze relative alla fase di accumulo e riduzione degli ossidi di azoto e di combustione del particolato, si può procedere con i bilanci.

Bilancio all'azoto

Il bilancio all'azoto prende in considerazione le quantità di NO_x relative al tempo di adsorbimento e riduzione.

$$\text{Bilancio} = \frac{\text{NO}_x^{IN}}{2 N_2 + \text{NH}_3 + \text{NO}_x + \text{NO}_x^{des} + \text{NO}_x^{des} \text{ O}_2 \text{ out}} \quad (2.15)$$

dove:

NO_x^{IN} = NO_x in ingresso (area A in Figura 2.14)

NO_x = NO_x in uscita durante il pulso di adsorbimento (area B)

NO_x^{des} = NO_x desorbiti alla chiusura del pulso di NO in alimentazione (area C)

$\text{NO}_x^{des} \text{ O}_2 \text{ out}$ = NO_x desorbiti dopo la chiusura del flusso di O_2 (area D)

N_2 e NH_3 = area sottesa al rispettivo segnale riportato in Figura 2.15

Conversione

La conversione del particolato viene ricavata dalla seguente formula:

$$\text{Conversione} = \frac{[\text{Area}[\text{ppm} \cdot \text{s}] \cdot 10^{-6} \cdot Q[\text{Ncc/s}] \cdot \text{PM}[\text{g/mol}]]}{22414[\text{Ncc/mol}] \cdot m_C^0} \quad (2.16)$$

dove:

Area = area compresa tra le curve di CO_2 in alimentazione e CO_2 netta

Q = portata volumetrica d'alimentazione

PM = peso molecolare del carbonio

m_C^0 = massa di soot inizialmente caricata nel reattore

Il valore dell'area da utilizzare nella relazione 2.16 è ricavato per integrazione dell'area compresa tra la curve di CO_2 in alimentazione e la curva di CO_2 netta, come è visibile in Figura 2.15:

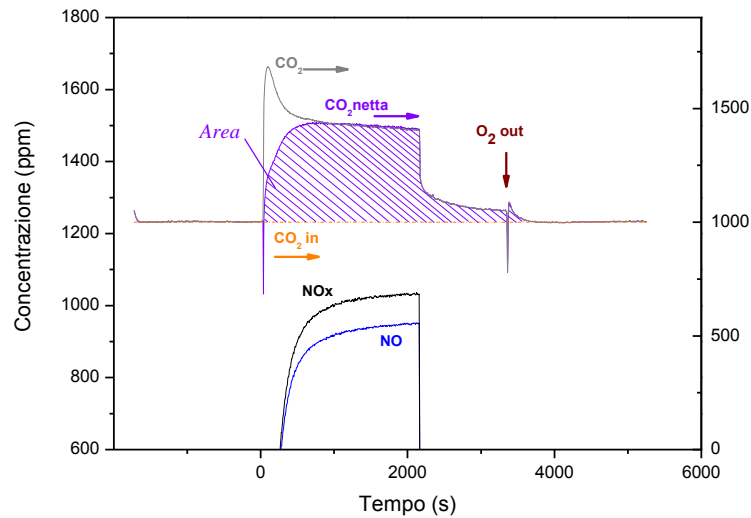
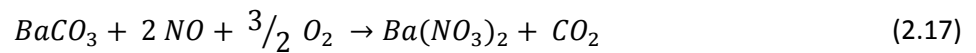


Figura 2. 14 Area compresa tra la curve di CO₂ in alimentazione e la curva di CO₂ netta

La curva della CO₂ netta permette di quantificare la CO₂ prodotta dalla sola combustione del particolato escludendo, così, il termine quantitativo legato alla decomposizione dei carbonati presenti sulla superficie del catalizzatore. La curva della CO₂ netta è ottenuta sottraendo puntualmente al segnale della CO₂ in uscita la metà del valore degli NO_x adsorbiti secondo la stechiometria della reazione:



Selettività (ζ)

È considerata come indice della capacità del catalizzatore di ridurre le specie azotate adsorbite ad azoto molecolare; essa è valutata come:

$$\zeta = \frac{2 N_2}{2 N_2 + NH_3} \cdot 100 \quad (2.18)$$

dove:

N_2, NH_3 = quantità delle specie considerate uscenti nella sola fase di riduzione.

Bibliografia

- [1] C. Bergamelli, I. Coschiera “Studio di sistemi catalitici per l’abbattimento simultaneo di NO_x e particolato” tesi di Laurea Magistrale Politecnico di Milano (A.A. 2004-05).

- [2] A. Messerer, R. Niessner, U. Pöschl *Comprehensive kinetic characterisation of the oxidation and gasification of model and real Diesel soot by nitrogen oxides and oxygen under engine exhaust conditions: measurement, Langmuir – Hinshelwood and Arrhenius parameters*. Carbon 44 (2006) 307-324.

- [3] A. Setiabudi, M. Makkee, J. A. Moulijn *The role of NO_2 and O_2 in the accelerated combustion of soot in Diesel exhaust gases*. Applied Catalysis B: Environmental 50 (2004) 285-294.

- [4] N. Nejar, M. Makkee, M.J. Illán-Gómez *Catalytic removal of NO_x and soot from diesel exhaust: Oxidation behaviour of carbon materials used as model soot*. Applied Catalysis B: Environmental 75 (2007) 11–16.

- [5] D. Mescia, J.C. Caroca , N. Russo, N. Labhsetwar, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia *Towards a single brick solution for the abatement of NO_x and soot from Diesel engine exhausts* Catalysis Today 137 (2008) 300–305.

Capitolo 3

Prove di abbattimento simultaneo di NO_x e particolato sul sistema catalitico Pt-Ba/ γ Al₂O₃

Le prove sperimentali presentate in questo capitolo sono state condotte per valutare il comportamento del sistema catalitico Pt-Ba / γ Al₂O₃ nella rimozione simultanea di NO_x e particolato. In particolare è stato valutato l'effetto della concentrazione di NO in alimentazione e della temperatura sulle prestazioni catalitiche del sistema.

A tale scopo sono state eseguite cicli di accumulo e riduzione (prove TRM) in assenza e in presenza di particolato. Questa tipologia di prove, già descritta nel capitolo 2, prevede l'alternarsi di una fase di adsorbimento degli NO_x in cui in presenza di O₂ (3% v/v) viene alimentato NO (1000 ppm) e una fase di rigenerazione tramite l'immissione di H₂ (4000 ppm). Per valutare l'effetto della concentrazione dell'NO sull'attività catalitica, sono state eseguite una serie di prove a diversa concentrazione di NO (250, 500, 1000 ppm) mantenendo costante le altre variabili.

Analogamente l'effetto della temperatura è stato valutato effettuando una serie di cicli di adsorbimento e riduzione alle temperature di 200, 250, 300 e 350°C.

Tutte le prove sono state condotte in presenza di CO₂ e H₂O consentendo di operare in condizioni simili a quelle reali d'utilizzo.

Nonostante la concentrazione di CO_2 sia più bassa di quella dell'applicazione reale, rimane pur sempre rappresentativo; tuttavia l'uso di tali concentrazioni ci ha permesso di osservare piccole variazioni nella concentrazione di CO_2 durante gli esperimenti.

Per poter effettuare le prove è stato necessario condizionare il catalizzatore attraverso il riscaldamento da temperatura ambiente fino a 400°C in fondo He, per desorbire specie fisiosorbite o chemisorbite sulla superficie catalitica.

3.1 Prove TRM in assenza di soot

In primo luogo sul sistema Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ sono state effettuate prove di attività catalitica in condizioni dinamiche per valutare l'abbattimento degli NO_x in assenza di particolato, alimentando 1000ppm di NO durante una fase di accumulo di NO_x alla temperatura di 350°C e H_2 (4000 ppm) durante la fase di riduzione alla stessa temperatura(condizione standard). Entrambi le fasi sono state separate da una purga di He.

La sequenza di adsorbimento e riduzione è stata ripetuta ciclicamente fino a che il sistema non ha raggiunto una situazione di regime, cioè quando si è potuto riscontrare un funzionamento pressoché identico tra un ciclo e quello successivo: il condizionamento tipicamente richiede 3-4 cicli completi di adsorbimento e riduzione.

Fase di accumulo

Nella Figura 3.1 sono riportati gli andamenti delle concentrazioni di NO, NO_2 e NO_x ($\text{NO}+\text{NO}_2$), CO_2 , registrati alimentando NO (1000 ppm) in fondo He e O_2 (3% v/v)+ CO_2 (0.1%v/v) ed elio(1% v/v) a 350°C . NO_{IN} rappresenta l'andamento teorico del monossido di azoto alimentato al reattore.

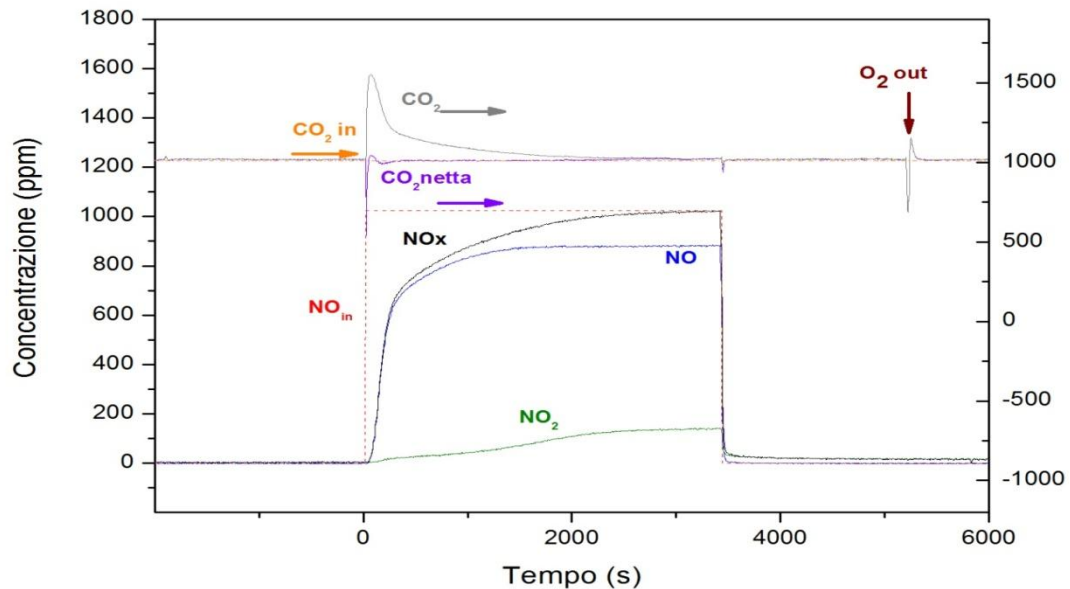


Figura 3. 1 Andamento delle concentrazioni di NO, NO₂, NO_x, CO₂ e CO₂ netta durante la fase di adsorbimento degli NO_x in seguito a un pulso di NO (1000 ppm) sul sistema catalitico Pt-Ba/γAl₂O₃, in condizioni standard a 350°C in assenza di soot

Dopo aver alimentato NO al tempo t=0, la concentrazione cresce lentamente fino a un valore asintotico di saturazione ad un tempo di circa t=2000s cui si osserva una concentrazione pari a 880 ppm. Contemporaneamente la concentrazione del biossido di azoto cresce lentamente fino ad un valore asintotico di circa 140 ppm. La produzione di NO₂ è dovuta alla reazione di ossidazione di NO sul Platino, secondo la reazione:

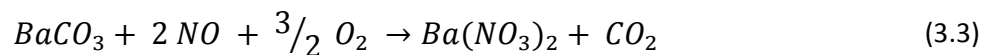


La somma di NO e NO₂ fornisce la traccia di NO_x che cresce fino ad un valore asintotico prossimo a quello di alimentazione di NO (1000ppm). Ciò indica la completa saturazione della superficie catalitica da parte degli NO_x adsorbiti.

La presenza dell'anidride carbonica in alimentazione comporta la carbonatazione della superficie catalitica secondo la reazione :



Alimentando NO sul catalizzatore ternario si ha prima l'ossidazione a NO₂ sui siti di metallo nobile e successivamente la fase di adsorbimento inizia a coinvolgere i carbonati presenti sulla superficie catalitica: si assiste all'accumulo degli NO_x sulla superficie del catalizzatore sotto forma di nitrati di Ba, con il conseguente rilascio di CO₂:



Ciò spiega l'andamento osservato della concentrazione di CO₂

Non appena viene alimentato NO infatti la concentrazione di CO₂ in uscita aumenta di oltre 500 ppm, scendendo poi lentamente a partire dal punto in cui gli NO_x non sono più adsorbiti sul catalizzatore.

Un'ulteriore conferma della sostituzione carbonati/nitrati si ha dall'andamento speculare dei segnali di CO₂ e NO_x. Infatti mentre il livello degli NO_x è nullo, il segnale della CO₂, sale di circa 550 ppm, valore pari circa alla metà della concentrazione di NO in alimentazione, cioè ogni 2 moli di NO adsorbite viene desorbita una mole di CO₂.

In Figura 3.1. è riportato anche l'andamento della CO₂ netta ottenuto sottraendo al valore della CO₂ in uscita, la metà del valore dei nitrati adsorbiti come imposto dalla stechiometria della reazione 3.3.

Si può osservare come la traccia della CO₂ netta rimane costante al valore di alimentazione di 1000 ppm ad indicare che la CO₂ prodotta è dovuta interamente alla formazione dei nitrati.

Durante la fase di accumulo si è potuto calcolare che circa 0,59 mmol/g_{cat} di NO_x vengono adsorbiti sul sistema catalitico fino al termine del pulso. Dopo la chiusura dell'alimentazione di NO, si osserva una lieve scodatura delle tracce di NO e NO₂ dovuta al desorbimento delle specie NO_x più debolmente adsorbite prima della riduzione. Sottraendo gli NO_x dello scodamento a quelli accumulati si può calcolare che sul catalizzatore rimangono 0,53 mmol/g_{cat}, ovvero circa il 90% degli NO_x inizialmente adsorbiti.

Fase di riduzione

La Figura 3.2 riporta l'andamento delle concentrazioni di N₂, H₂ e NH₃ all'uscita del reattore, misurate durante la fase di riduzione con idrogeno (4000 ppm).

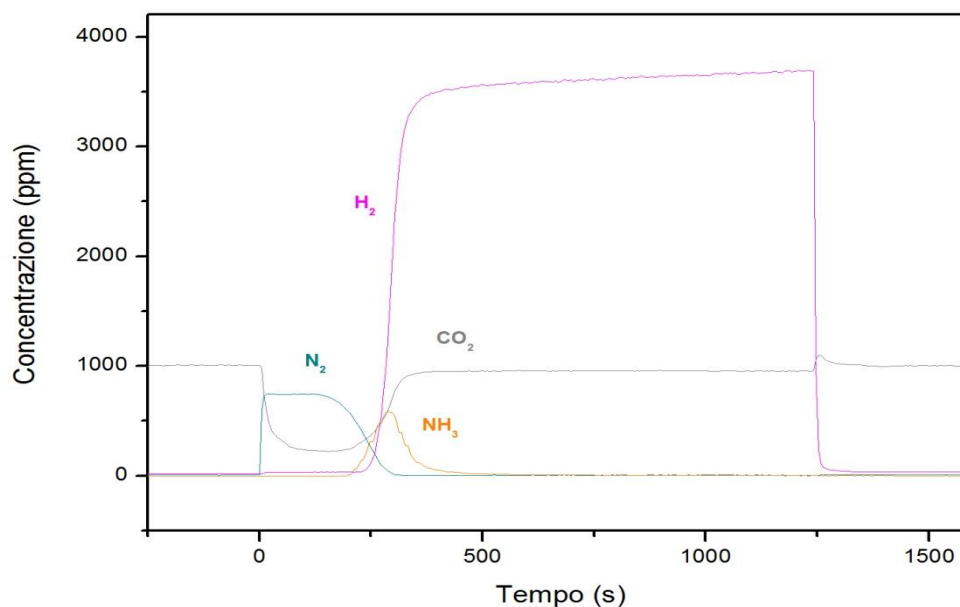
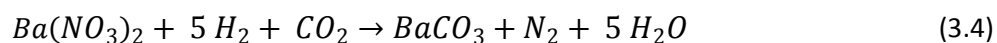


Figura 3. 2 Andamento delle concentrazioni di H₂, N₂, NH₃ e CO₂ durante la fase di riduzione degli NO_x con H₂ (4000 ppm) sul sistema catalitico Pt(1)-Ba(16)/γAl₂O₃, in condizioni standard a 350°C in assenza di soot

L'azoto comincia a salire istantaneamente non appena viene alimentato il riducente e raggiunge il valore costante di 800 ppm. Ciò indica che gli NO_x adsorbiti nella fase di accumulo si stanno riducendo. La concentrazione di azoto prodotto è in accordo con la stechiometria di reazione:



Successivamente il segnale di N₂ scende gradualmente contemporaneamente si osserva una produzione significativa di NH₃, mentre la concentrazione di idrogeno comincia a salire fino a portarsi al valore di alimentazione (4000 ppm) non essendo più consumato nella reazione di riduzione.

Da un'analisi quantitativa si ricava che l'azoto prodotto è di 0.21 mmol/g_{cat}. Il pulso di riduzione mostra anche una produzione notevole di NH₃ quantificabile in 0,07 mmol/g_{cat}.

La presenza di N₂ e NH₃ come prodotti di riduzione è in linea con il meccanismo di riduzione proposto per questi sistemi che prevede due stadi in serie :durante il primo stadio (3.5) i nitrati accumulati reagiscono con l'H₂ alimentato al reattore per dare NH₃; durante il secondo stadio (3.6 stadio lento) , l'ammoniaca reagisce con altri NO_x accumulati formando N₂. Poiché il comportamento del reattore è di tipo PF (Plug Flow), si genera un fronte di idrogeno che si muove lungo il letto catalitico; quando il fronte d'idrogeno raggiunge la fine del letto catalitico, questo non trova più NO_x adsorbiti . Questo comporta lo sviluppo dell'ammoniaca che viene osservata all'uscita del reattore.



Per quanto riguarda il segnale della CO₂, esso scende sotto il valore di alimentazione non appena inizia il pulso, in quanto la CO₂ si adsorbe sui siti attivi rimasti liberi dagli NO_x ridotti ad azoto molecolare in accordo con la reazione (3.4). Quando tutti gli NO_x sono stati ridotti e il segnale di idrogeno è tornato al valore di alimentazione i carbonati risultano completamente ripristinati sulla superficie catalitica. Una volta terminata la fase di riduzione degli NO_x ad azoto, si nota la formazione di pochi ppm di CO, in quanto la presenza di CO₂ in alimentazione partecipa alla reazione di *shift* inversa:



Infine, allo scopo di valutare la variazione nella distribuzione dei prodotti di riduzione nelle diverse condizioni operative , definiamo ζ come la selettività nel dare N₂ durante la fase di riduzione .

La selettività è stata calcolata come:

$$\zeta = \frac{2 N_2}{2 N_2 + NH_3} \quad (3.8)$$

dove con N₂ e NH₃ si intende rispettivamente l'area sottesa alla curva dell'N₂ e quella dell'NH₃ .

Il N₂O non è stato considerato nell'equazione 3.8 in quanto la sua formazione è trascurabile.

La selettività a N₂ calcolata per il sistema catalitico in assenza di particolato è 86%.

3.2 Prove TRM in presenza di particolato

Fase di accumulo

La Figura 3.3 riporta gli andamenti delle concentrazioni di NO, NO_2 e NO_x ($\text{NO}+\text{NO}_2$), registrati alimentando NO (1000 ppm) in presenza di H_2O (1%), CO_2 (1000 ppm) e O_2 (3%) a 350°C con il catalizzatore miscelato con soot. A tale scopo viene utilizzata, una miscela catalizzatore/soot(rapporto 9:1 in peso).

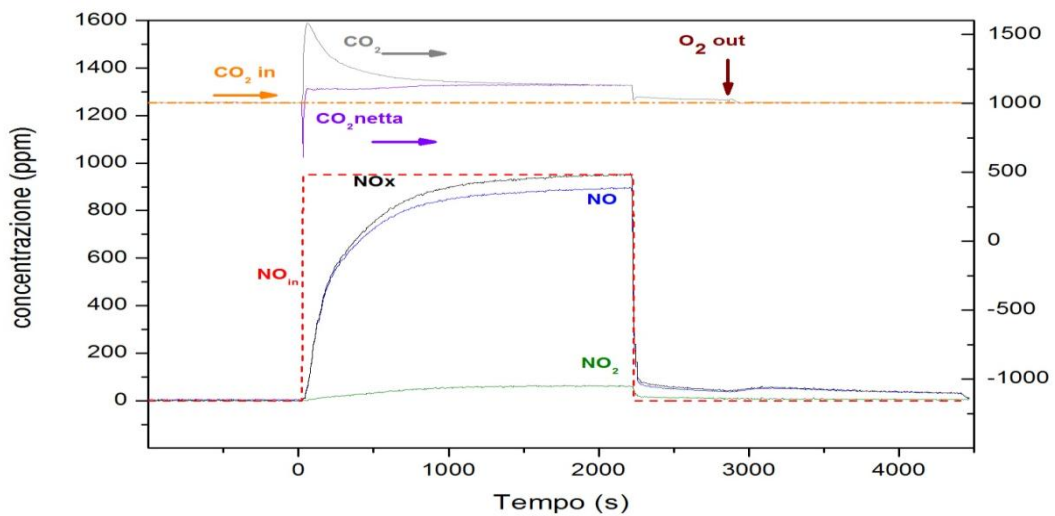
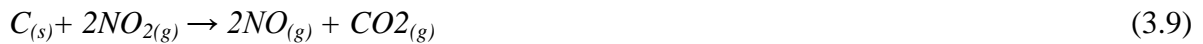


Figura 3. 3 Andamento delle concentrazioni di NO, NO_2 , NO_x , CO_2 e CO_2 netta durante la fase di adsorbimento degli NO_x in seguito a un pulso di NO (1000 ppm) sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, in condizioni standard a 350°C in presenza di soot

Al tempo $t = 0$ si alimenta al reattore una concentrazione di 1000 ppm di NO. La curva dell'ossido di azoto cresce lentamente fino ad un valore asintotico pari a 900 ppm. Ciò indica che gli NO_x si adsorbono sulla superficie del catalizzatore fino alla saturazione di quest'ultima. Contemporaneamente si osserva anche una modesta produzione di NO_2 . La concentrazione del biossido di azoto cresce lentamente fino ad un valore asintotico di circa 60 ppm.

Osservando il segnale della CO_2 , si può notare come la concentrazione aumenti non appena viene alimentato NO, presentando un massimo di circa 580 ppm e attestandosi successivamente a un valore di regime di circa 130 ppm al di sopra del valore di alimentazione.

Ricavando, come indicato precedentemente, la curva della CO₂ netta, che rappresenta la frazione di CO₂ che deriva dalla sola combustione del soot, si osserva come il sistema sia in grado di promuovere la combustione del particolato. L'area compresa tra la curva della CO₂ netta e la CO_{2 in} rappresenta la frazione della CO₂ derivata dalla sola combustione del particolato, che avviene secondo la reazione:



Confrontando il rapporto NO/NO₂ in assenza e presenza di soot si osserva che questo chiaramente risente della presenza del soot. Infatti cresce da 6.5 (in assenza di soot) a 15 (in presenza del soot) dimostrando la partecipazione del NO₂ nell'ossidazione del soot.

Diversi esperimenti di ossidazione del soot con NO₂ in assenza di catalizzatore rivelano un'apprezzabile quantità di CO [1]; per quanto riguarda i nostri esperimenti invece la quantità di CO non è stata osservata, probabilmente poiché la CO formata è ulteriormente ossidata a CO₂ sui siti Pt.

La quantità di NO_x adsorbiti sulla superficie catalitica è pari a 0.40 mmol/g_{cat}.

Alla chiusura del pulso di NO si può osservare uno scodamento nella traccia degli NO_x dovuto al desorbimento di specie debolmente adsorbite di circa 0.061 mmol/g_{cat}; questo contributo risulta più significativo di quello osservato in assenza di soot. Inoltre, in corrispondenza della chiusura dell'alimentazione di O₂ (Figura 3.3), si nota un ulteriore desorbimento degli NO_x, pari a 0.084 mmol/g_{cat}, non presente nel caso del catalizzatore privo di soot. Questo può indicare che il soot ha un effetto destabilizzante sulle specie nitrato adsorbite sul catalizzatore.

Le ragioni dell'effetto destabilizzante nei nitrati adsorbiti non sono ancora chiari, ma è ipotizzabile che la specie nitrato, che è considerata mobile nella superficie catalitica, possa interagire direttamente col soot partecipando all'ossidazione di quest'ultimo. Questo aspetto verrà chiarito maggiormente nel capitolo 4.

Infine si confronta l'integrale di NO_x adsorbiti (Figura 3.4) e la curva dell'integrali di desorbiti (Figura 3.5) in presenza e assenza di soot.

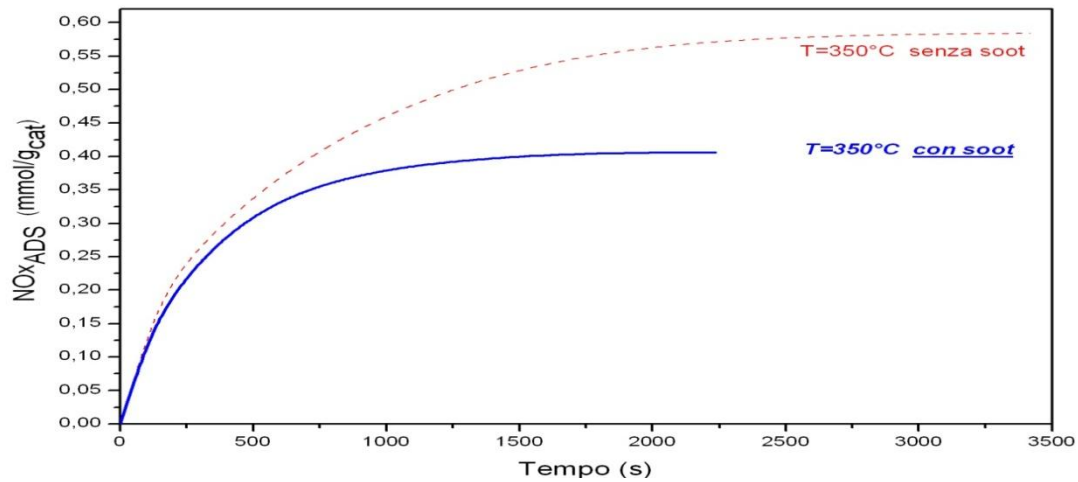


Figura 3. 4 Confronto delle curve integrali degli NOx adsorbiti sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in assenza e in presenza di soot, con 1000 ppm di NO_{IN}

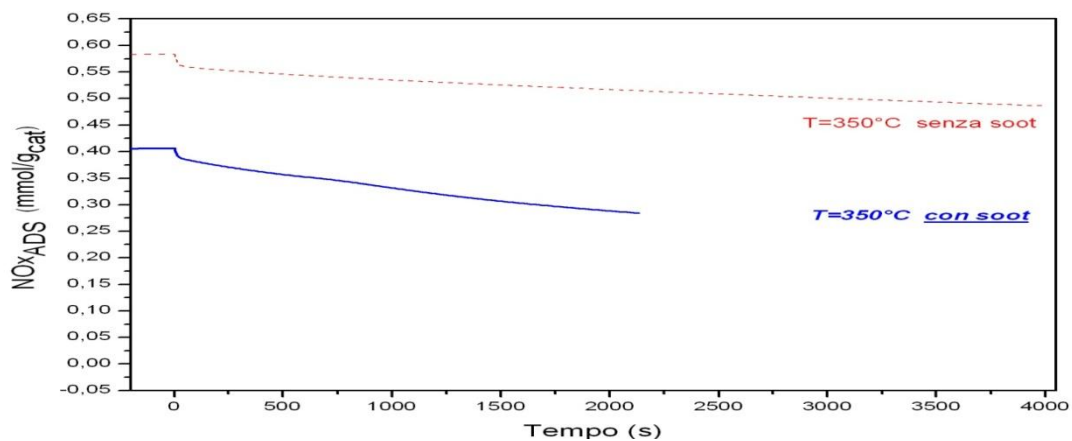


Figura 3. 5 Confronto delle curve integrali degli NOx desorbiti sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in assenza e in presenza di soot, con 1000 ppm di NO_{IN}

I dati indicano chiaramente che il soot riduce sia la capacità di adsorbimento degli NO_x (Figura 3.4) sia la loro stabilità (Figura 3.5).

Fase di riduzione

Dopo la fase di accumulo e la purga in elio, la riduzione degli NO_x adsorbiti è stata eseguita in presenza di CO_2 (0.1% v/v), H_2O (1% v/v) e alimentando H_2 (4000 ppm). La Figura 3.6 riporta l'andamento delle concentrazioni di N_2 , H_2 e NH_3 all'uscita del reattore, misurate durante la fase di riduzione.

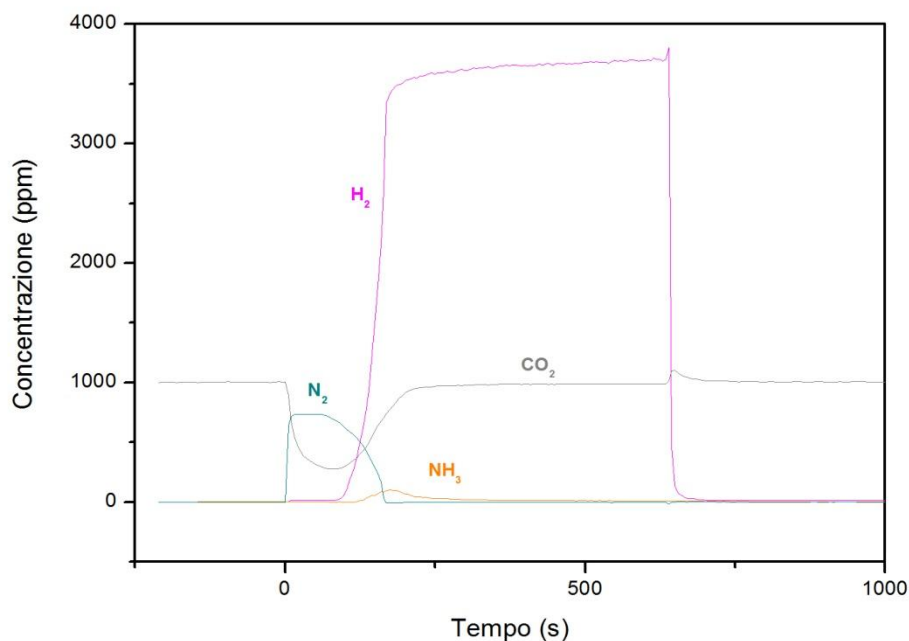


Figura 3. 6 Andamento delle concentrazioni di H_2 , N_2 , NH_3 e CO_2 durante la fase di riduzione degli NO_x con H_2 (4000 ppm) sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, in condizioni standard a 350°C in presenza di soot

All'apertura del pulso di idrogeno si osserva una produzione istantanea di azoto di circa $0,11 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$. In corrispondenza della discesa del segnale dell'azoto, l'idrogeno torna a salire fino al valore di alimentazione e si ha una modesta produzione di NH_3 ($0,02 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$).

In presenza di soot, la reazione procede secondo quanto evidenziato nella prove condotta senza soot, senza evidenziare grosse differenze, eccetto una minore produzione di ammoniaca per il catalizzatore miscelato con il soot, per cui la selettività aumenta dal 86% all' 92%.

Confrontando inoltre le quantità dei prodotti di riduzione (N_2 e NH_3) misurate in presenza di soot, queste risultano inferiori rispetto alla prova condotta senza soot, in quanto in presenza di soot le quantità di NO_x accumulate sono minori durante la fase di adsorbimento

3.3 Prove a diverse concentrazioni di NO

Fase di Adsorbimento

Al fine di valutare l'effetto della concentrazione del monossido d'azoto sulle prestazioni catalitiche del sistema Pt-Ba / $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ studiato sono state eseguite una serie di prove a diversa concentrazione di NO (250, 500 e 1000 ppm) mantenendo costanti le altre variabili (temperatura di 350°C e alimentazione costante di H_2O (1%) e CO_2 (1000 ppm), in presenza e in assenza di particolato.

I risultati ottenuti durante la fase di adsorbimento in assenza di soot sono presentati in Figura 3.7 per le diverse concentrazioni in ingresso di NO.

Aumentando la concentrazione di NO in ingresso, si osserva una diminuzione del tempo di sfondamento che passa da 150 s con 250 ppm di NO in ingresso a 70 s con 500 ppm e 40 s con 1000 ppm di NO in ingresso. Per quanto riguarda la traccia dell' NO_2 proveniente dall'ossidazione dell'NO, in accordo con la reazione (3.1), si osserva un aumento al crescere della concentrazione di NO in alimentazione. Si osserva infatti la formazione di 42 ppm di NO_2 a saturazione con 250 ppm di NO_{IN} e di 87 e 140 ppm di NO_2 rispettivamente con 500 e 1000 ppm di NO in alimentazione.

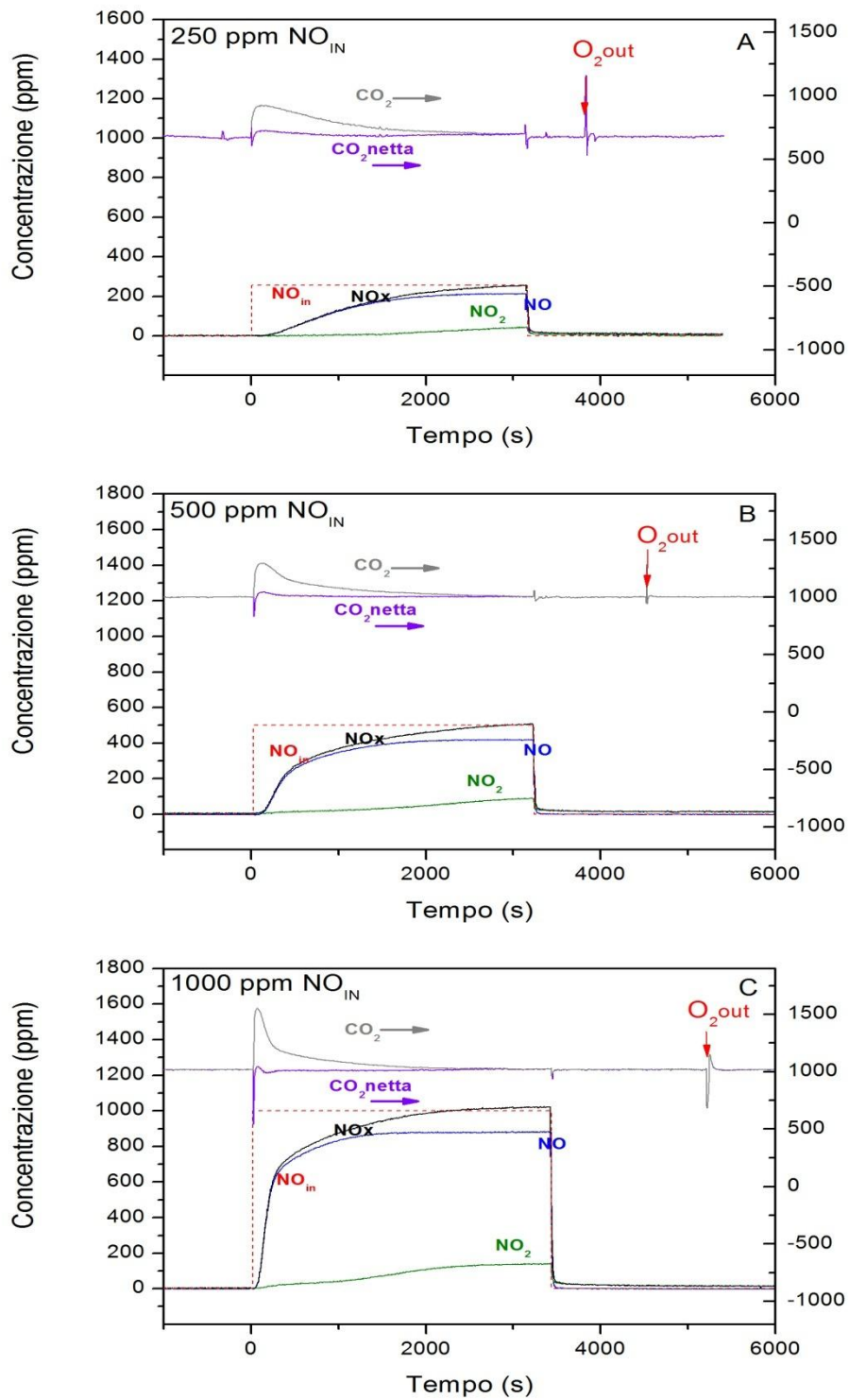
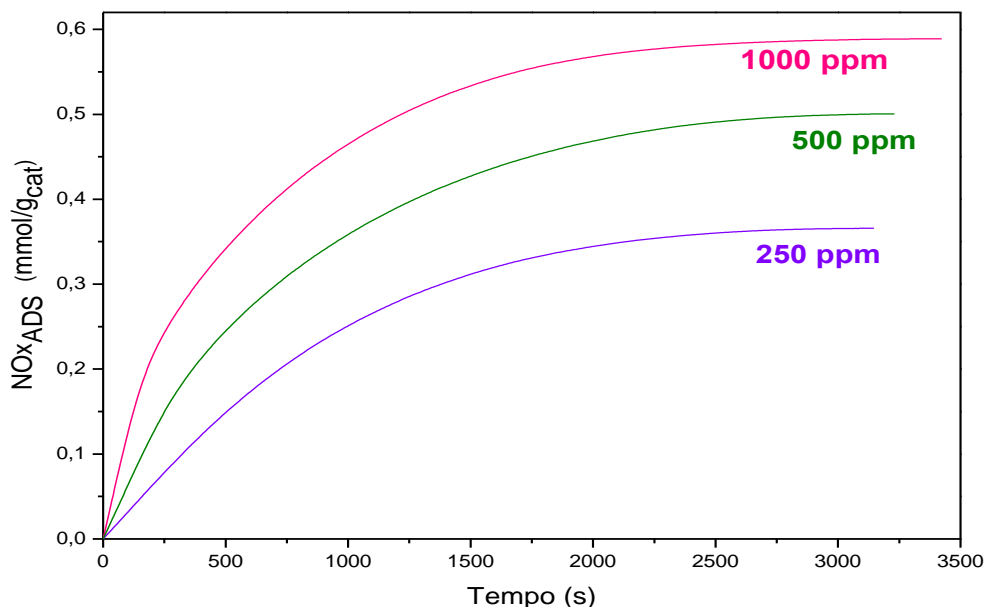


Fig 3.7 Confronto tra le fasi di adsorbimento degli NO_x relative ai pulsi di NO , sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in assenza di soot, alle diverse concentrazioni di NO (Fig 3.5.A 250 ppm, Fig 3.5.B 500 ppm, Fig 3.5.C 1000 ppm)

Variando la concentrazione di NO in ingresso si influenza la quantità di NO_x adsorbiti a saturazione. Ciò risulta evidente osservando la Figura 3.8 in cui si riportano le curve integrale di NO_x adsorbiti alle varie concentrazioni di NO_{IN} :



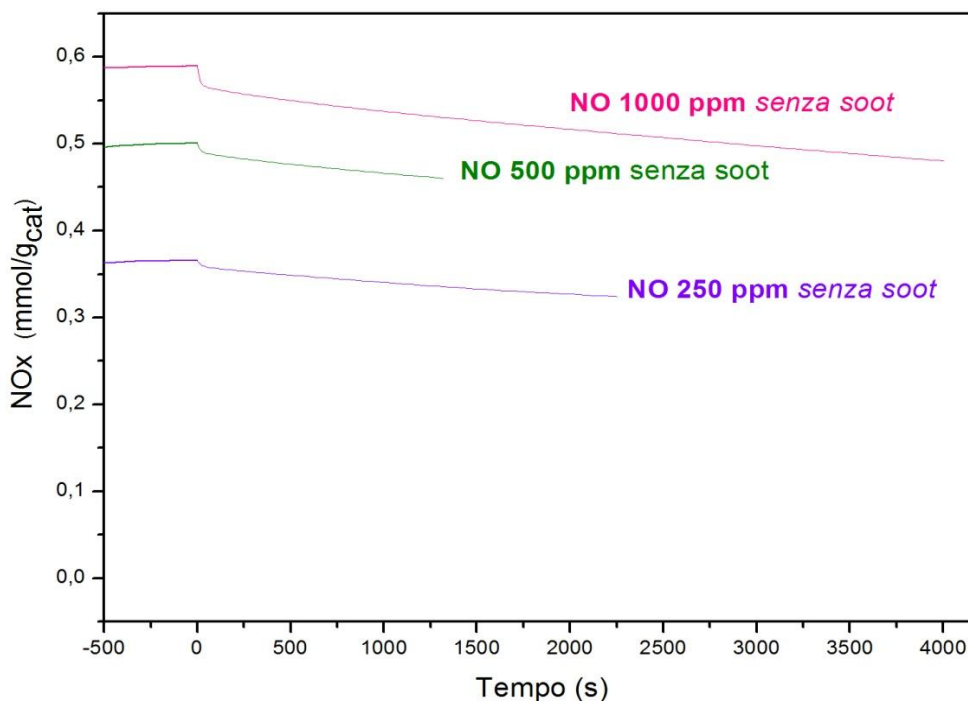
3. 8 Andamento delle curve integrali degli NO_x adsorbiti sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in assenza di soot ,alle diverse concentrazioni di NO_{IN} (250 ppm,500 ppm,1000 ppm)

Con 250 ppm di NO_{IN} si adsorbono 0.36 $\text{mmol/g}_{\text{cat}}$,a 250 ppm di NO in ingresso si ha 0.50 $\text{mmol/g}_{\text{cat}}$ di NO_x adsorbiti ,infine in corrispondenza 1000 ppm di NO in ingresso si adsorbono 0.59 $\text{mmol/g}_{\text{cat}}$. I dati mostrano come riducendo la concentrazione di NO in alimentazione diminuisca la quantità degli NO_x adsorbiti .

Osservando la Figura 3.7 si nota che ,la produzione di CO_2 comincia non appena viene aggiunto NO all'alimentazione e mostra qualitativamente lo stesso comportamento per tutti i casi illustrati. In particolare nei primi istanti si osserva un picco di CO_2 ; in seguito il segnale della CO_2 scende fino a raggiungere il valore di alimentazione (1000ppm).Questo comportamento della CO_2 deriva dalla decomposizione del carbonato di bario a favore della formazione di nitrati come discusso nel paragrafo 3.1.1. In particolare si osserva come i picchi di CO_2 manifestino un medesimo comportamento con la concentrazione di NO in ingresso(1165 ppm ,1298 ppm e 1550 ppm in corrispondenza di 250,500 e 1000 ppm di NO_{IN}),in quanto essi sono proporzionali alla quantità di NO_x adsorbiti.

Come atteso, l'andamento del segnale della CO_2 netta risulta costante e pari alla concentrazione di alimentazione (1000 ppm) per le diverse concentrazioni, in quanto in assenza di soot non si assiste ad alcun processo di combustione.

In corrispondenza della chiusura del pulso di NO è possibile notare una marcata differenza nel tratto di desorbimento della curva integrale (come indicato in Figura 3.9).



3.9 Andamento delle curve integrali degli NO_x desorbiti sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in assenza di soot, alle diverse concentrazioni di NO_{IN} (250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm).

Anche la quantità di NO_x desorbiti in seguito alla chiusura dell' NO aumenta con la concentrazione d'ingresso come evidenziato dalla pendenza del tratto della curva di desorbiti. Gli NO_x desorbiti sono 0.02 mmol/g_{cat}, 0.04 mmol/g_{cat}, 0.11 mmol/g_{cat} in corrispondenza di 250 ppm, 500ppm e 1000ppm di NO, queste quantità rappresentano rispettivamente 5%, 8%, 19% della quantità totale dei NO_x previamente adsorbiti.

I risultati ottenuti in presenza di soot durante la fase di adsorbimento sono riportati in Figura 3.10 per le diverse concentrazioni di NO in ingresso.

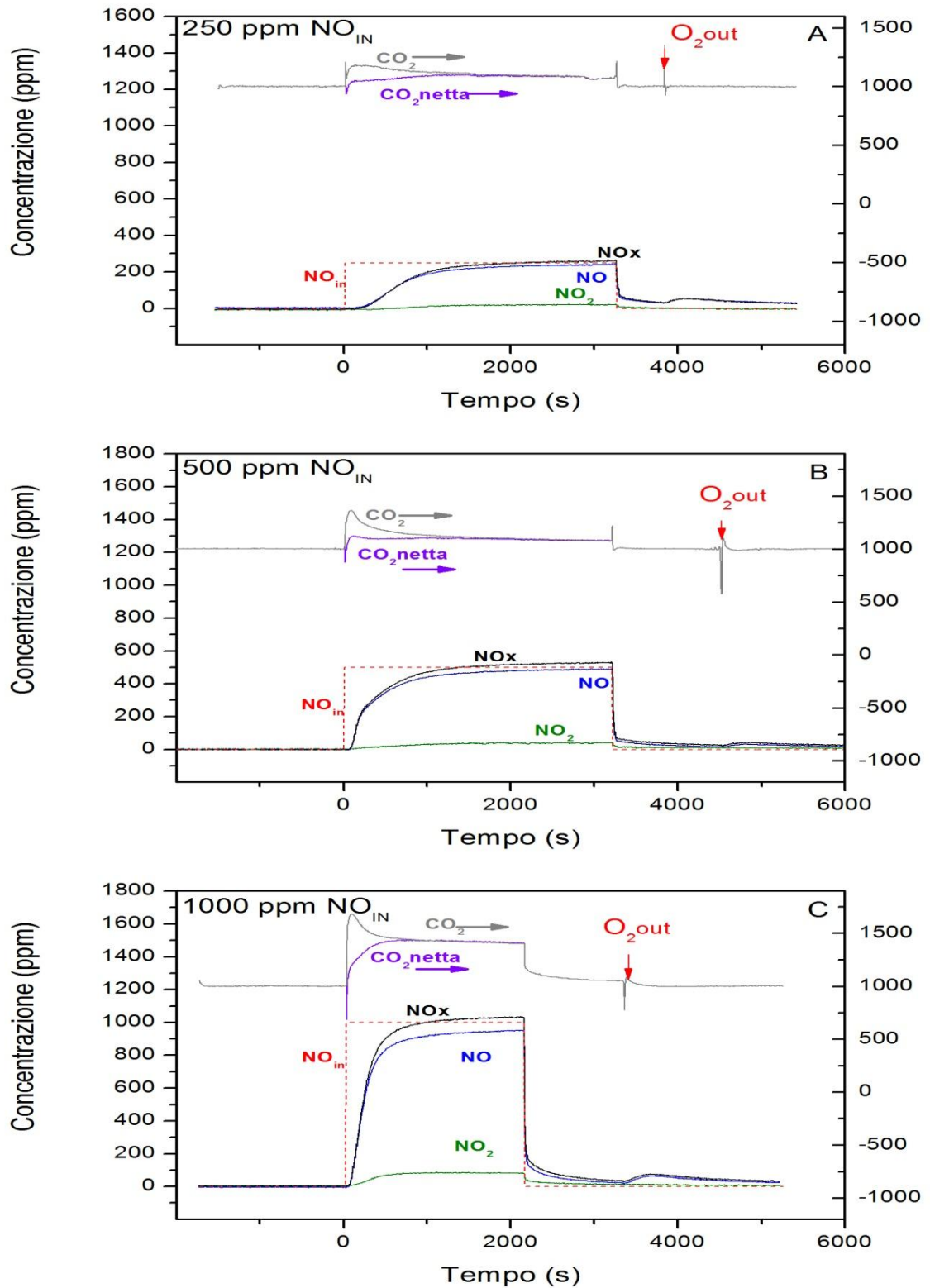


Fig 3.10 Confronto tra le fasi di adsorbimento degli NO_x relative ai pulsi di NO , sul sistema catalitico $\text{Pt-Ba}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ miscelato con soot, alle diverse concentrazioni di NO (A 250 ppm, B 500 ppm, C 1000 ppm)

Prendendo in considerazione il segnale degli NO_x anche in questo caso si osserva come il tempo di sfondamento diminuisca all'aumentare della concentrazione di NO in alimentazione. Risulta infatti di circa 140 s in presenza di 250 ppm di NO_{IN} , 60 s con 250 ppm di NO_{IN} e quasi nullo con 1000 ppm di NO_{IN} .

Analogamente a quanto osservato nelle prove senza soot, si osserva un aumento della concentrazione di NO_2 a saturazione al crescere del NO_{IN} , come evidenziato dalla figura 3.10. Per confronto sono riportati anche i dati ottenuti in assenza di particolato.

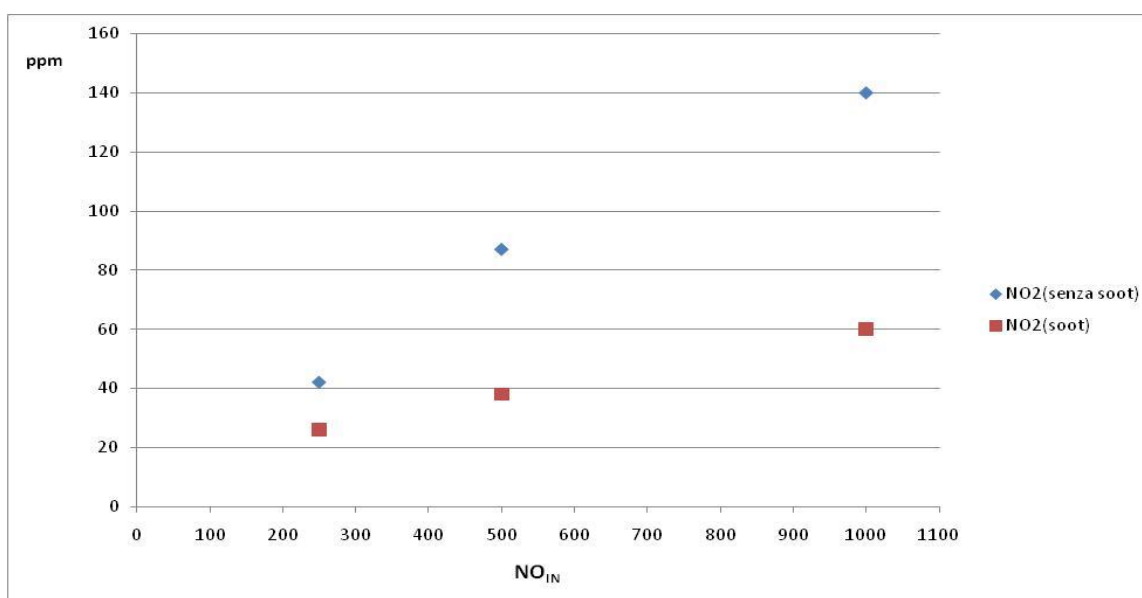


Figura 3. 10 Confronto tra il segnale di NO_2 ottenuto a saturazione durante la fase di adsorbimento degli NO_x in seguito a un pulso di NO sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in assenza e in presenza di soot, alle diverse concentrazioni di NO (250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm)

Osservando la Figura 3.10 è evidente come in presenza di soot la concentrazione di NO_2 a saturazione risulta minore.

Tale fenomeno è tanto più evidente qualora si confrontino le evoluzioni dei rapporti NO/NO_2 al variare della concentrazione di NO in alimentazione per i due sistemi, come evidenziato dalla Figura 3.11.

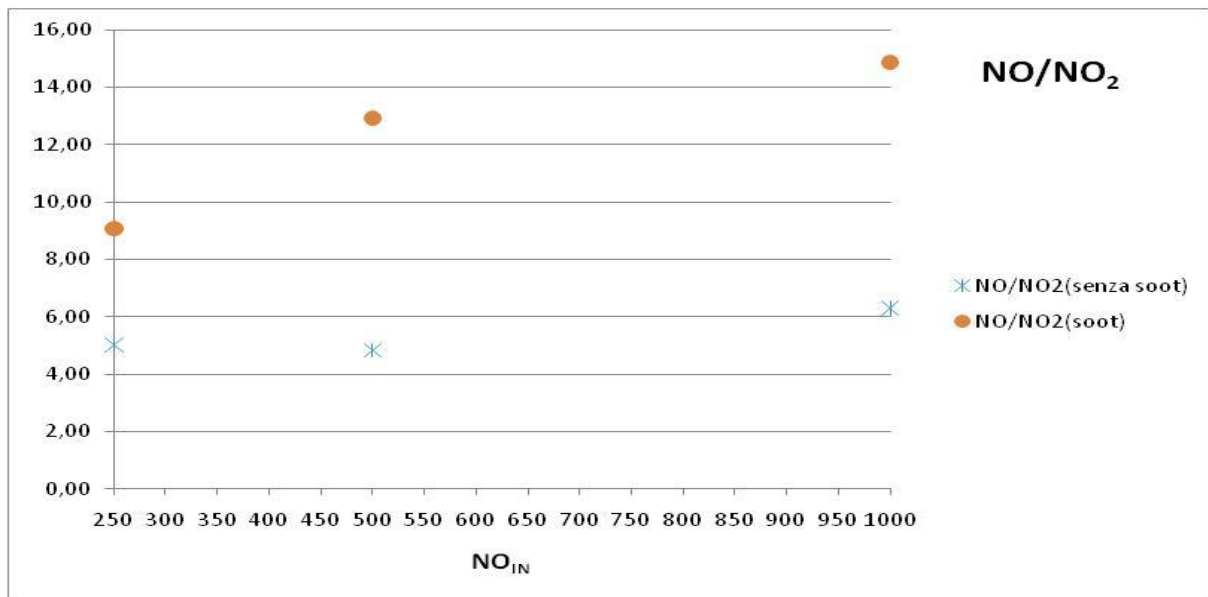


Figura 3. 11 Confronto tra il rapporto NO/NO_2 ottenuto a saturazione durante la fase di adsorbimento degli NO_x in seguito a un pulso di NO sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in assenza e in presenza di soot, alle diverse concentrazioni di NO (250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm)

In Figura 3.12 riporta l'analisi quantitativa dei nitrati adsorbiti in termini di curve integrali alle varie concentrazioni di NO_{IN} . Per confronto sono riportate anche le curve ottenute in assenza di particolato.

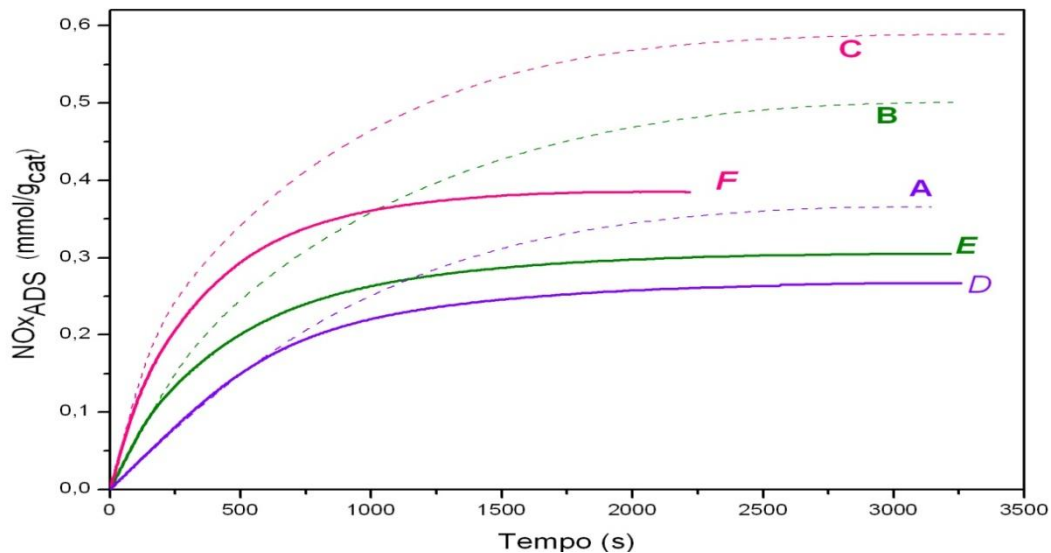


Fig 3.12 Confronto delle curve integrali degli NO_x adsorbiti in funzione del tempo, durante il pulso di adsorbimento (1000 ppm di NO) sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ per le diverse concentrazioni di NO in alimentazione: A 250ppm, B 500ppm, C 1000ppm in assenza di soot (linee tratteggiate), e D 250ppm, E 500ppm, F 1000ppm in **presenza di soot** (linee continue).

Alla fine della fase di adsorbimento in presenza di soot sono stati adsorbiti :0.27, 0.31, 0.40 mmol $\text{NO}_x/\text{g}_{\text{cat}}$ sulla superficie catalitica corrispondenti a 250 ,500, e 1000 ppm di NO_{IN} . Nonostante la quantità di NO_x adsorbiti in entrambi i sistemi, si incrementi con l'aumento nella concentrazione di alimentazione di NO, risulta evidente che la presenza del soot peggiora la capacità di accumulo del sistema catalitico. Ciò è ben evidenziato dalla minore quantità di NO_x adsorbiti sul catalizzatore miscelato con soot per tutte le concentrazioni di ingresso studiate.

Un'indicazione della velocità media di adsorbimento è data dalle pendenze delle curve integrali di NO_x adsorbiti ,infatti ciò conferma quanto detto prima ,per le varie concentrazioni di NO_{IN} si osserva l'influenza negativa del soot .

Il segnale della CO_2 per tutte le diverse concentrazioni presenta lo stesso andamento visto nel caso precedente(in assenza di soot) .Nella Figura 3.10 si osservano picchi iniziali di circa 1181ppm,1370ppm e 1580 ppm in corrispondenza di 250ppm,500ppm e 1000ppm di NO in alimentazione. Osservando l'andamento della CO_2 netta nella Figura 3.10 è possibile ricavare informazioni circa l'ossidazione del soot .La quantità di CO_2 netta aumenta con la concentrazione di NO_{IN} .

A concentrazione di NO in alimentazione pari a 250 ppm è di circa 75 ppm al di sopra del valore di fondo della CO_2 (1000 ppm).A concentrazioni di NO superiori (500 ppm) ,il segnale della CO_2 netta supera di circa 84 ppm il valore di alimentazione.

Ciò è evidente osservando la Figura 3.13 in cui vengono mostrati i valori asintotici di CO_2 netta al variare di NO_{IN} .

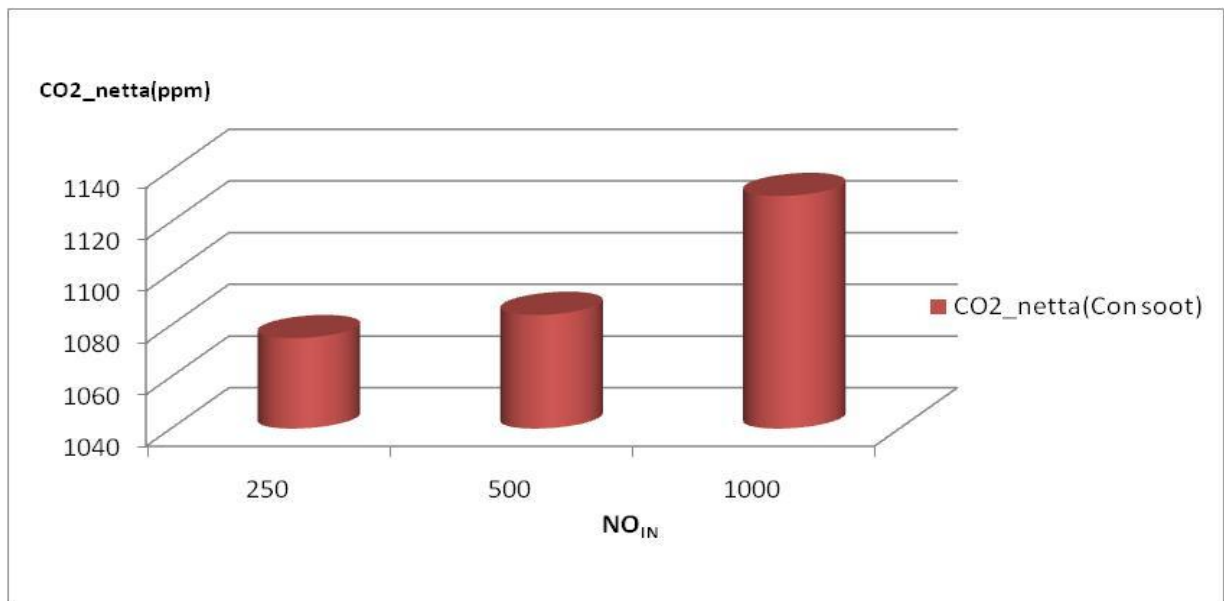


Figura 3. 13 CO_2 netta durante la fase di adsorbimento degli NO_x in seguito a un pulso di NO sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in presenza di soot, alle diverse concentrazioni di NO (250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm).

In presenza di soot quindi l'elevato rapporto NO/NO_2 precedentemente osservato è legato alle quantità elevate di CO_2 prodotte : incrementando la concentrazione di NO in alimentazione aumenta la quantità di NO_2 e quindi risulta favorita la combustione del soot secondo la reazione 3.9 .Essendo l' NO_2 coinvolto nella combustione del particolato ne risulta quindi un maggior rapporto NO/NO_2 .

Per quanto riguarda la quantità di NO_x desorbiti, in corrispondenza della chiusura del pulso di NO , la figura 3.14 mette a confronto la quantità di NO_x desorbiti in presenza e assenza di soot .

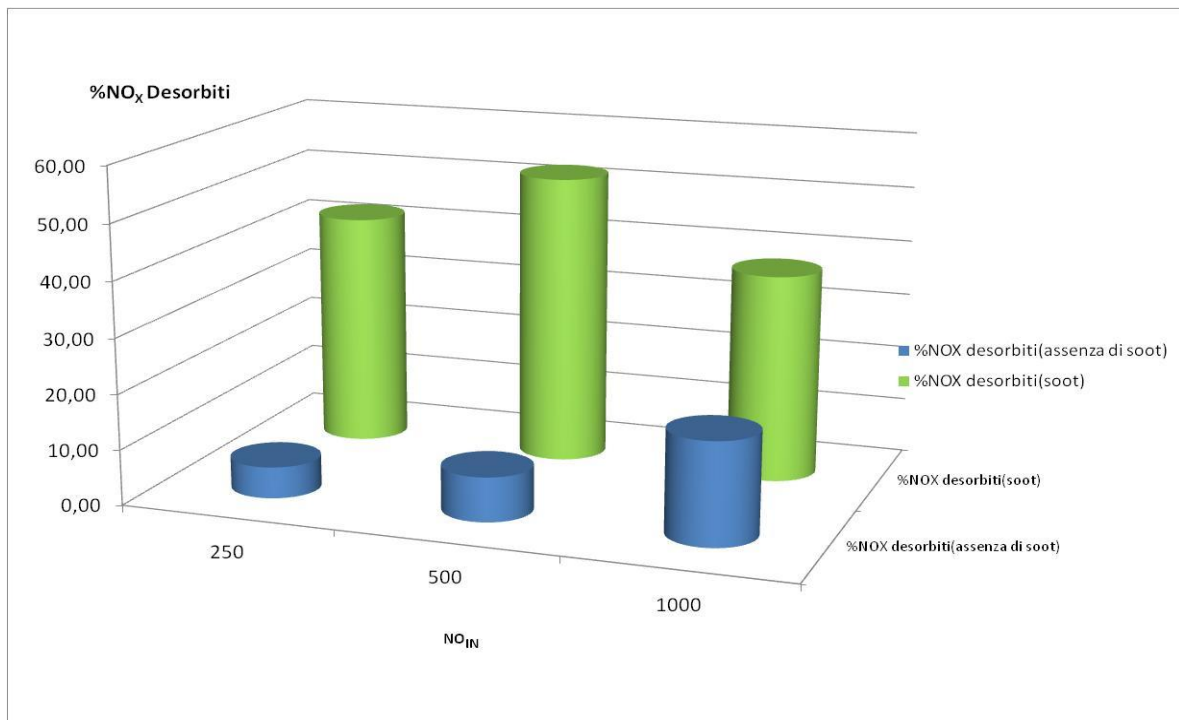


Fig.3.14 NO_x desorbiti per le diverse concentrazioni di NO in alimentazione: 250ppm, 500ppm, 1000ppm NO in assenza di soot, e 250ppm, 500ppm, 1000ppm NO in presenza di soot.

Contrariamente a quanto osservato per il sistema catalitico tal quale, non è possibile evidenziare una tendenza al variare della concentrazione di NO in alimentazione. Infatti a 250 ppm la quantità di desorbiti rappresenta il 42% degli NO_x previamente adsorbiti, mentre a 500 ppm e 1000 ppm corrispondono il 52% e 38%.

Risultano invece evidenti differenze nel desorbimento confrontando i due sistemi a pari concentrazione, è chiaro come la presenza di soot determini una maggiore quantità degli NO_x desorbiti in virtù di un suo probabile effetto destabilizzante.

Fase di Riduzione

In Figura 3.15 sono rappresentate le fasi di riduzione successive ai pulsuri di NO a diverse concentrazioni (250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm) del sistema catalitico in assenza di soot.

La riduzione degli NO_x adsorbiti non mostra differenze particolari in tutti i tre casi. I pulsuri sono praticamente identici, e in accordo con quanto descritto nel paragrafo (3.1.2), fatto salvo per una maggiore quantità nei prodotti di riduzione e una diminuzione nella selettività a N_2 .

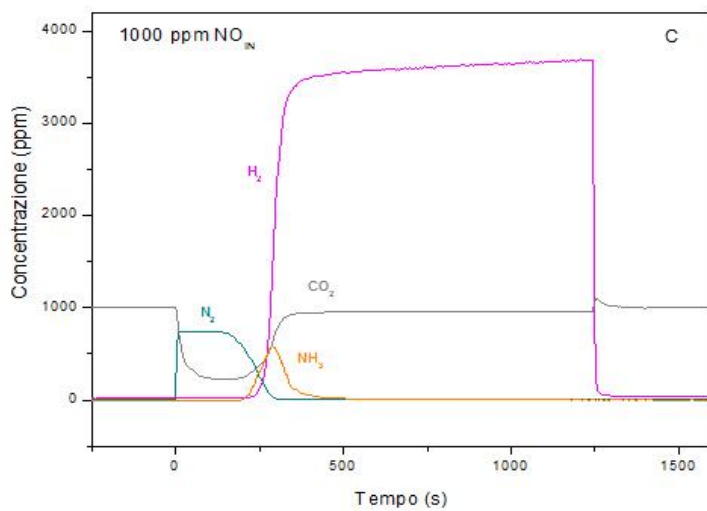
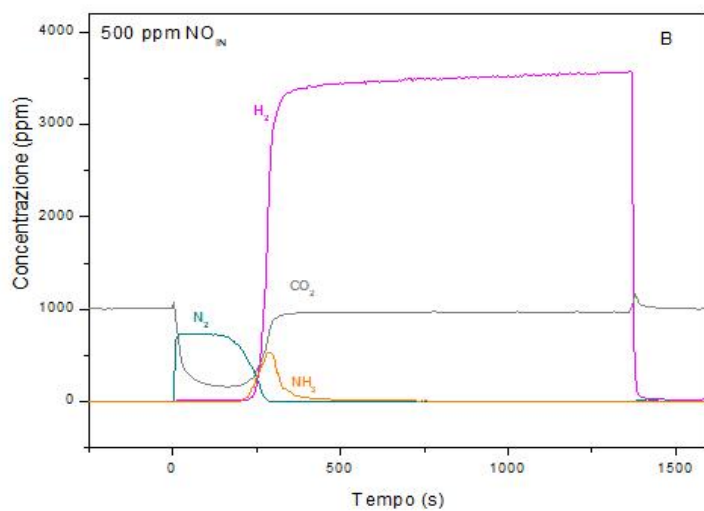
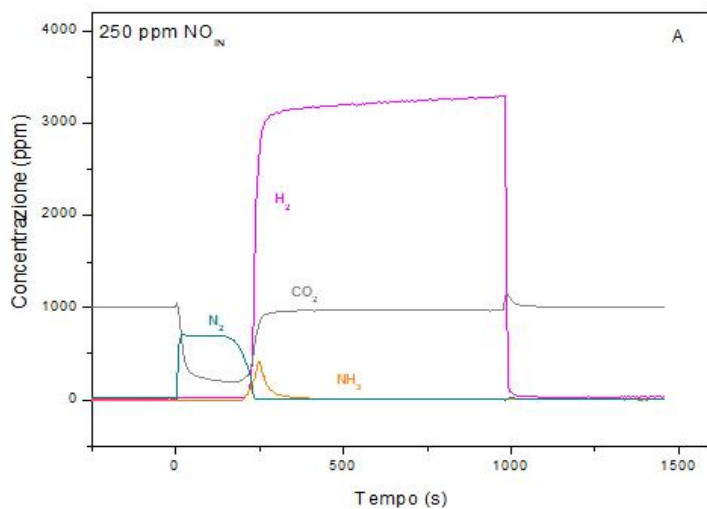


Fig 3.15 Confronto tra le fasi di riduzione degli NO_x con H_2 (4000 ppm) relative ai pulsii di NO ,sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in assenza di soot ,alle diverse concentrazione di NO (Fig 3.5.A 250 ppm, Fig 3.5B 500 ppm, Fig 3.5C 1000ppm)

La Figura 3.16 mostra i prodotti di riduzione alle diverse concentrazione di NO in alimentazione

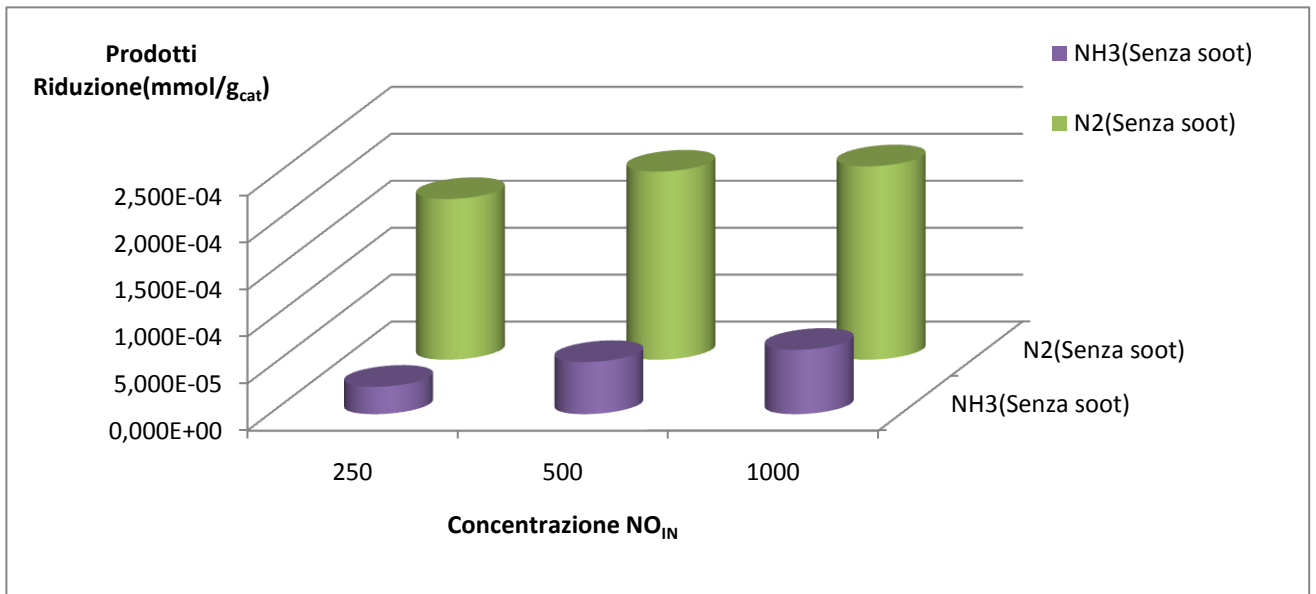


Fig.3.16 Distribuzione dei prodotti di riduzione per le diversi concentrazione di NO in alimentazione in assenza di soot.

In accordo con la maggiore quantità di NO_x adsorbiti ,la quantità di N_2 e NH_3 prodotte aumentano con la concentrazione di NO in ingresso : 0.17 mmol/ g_{cat} di N_2 e 0.03 mmol/ g_{cat} NH_3 sono state prodotte in corrispondenza di 250 ppm di NO_{IN} e 0.21 mmol/ g_{cat} di N_2 e 0.07 mmol/ g_{cat} NH_3 sono stati osservati in presenza di 1000 ppm di NO_{IN} .

La seconda differenza sostanziale per i tre pulsii risulta evidente ,qualora si confronti la selettività per le diversi concentrazione in alimentazione ,come mostrato in Fig 3.17 .

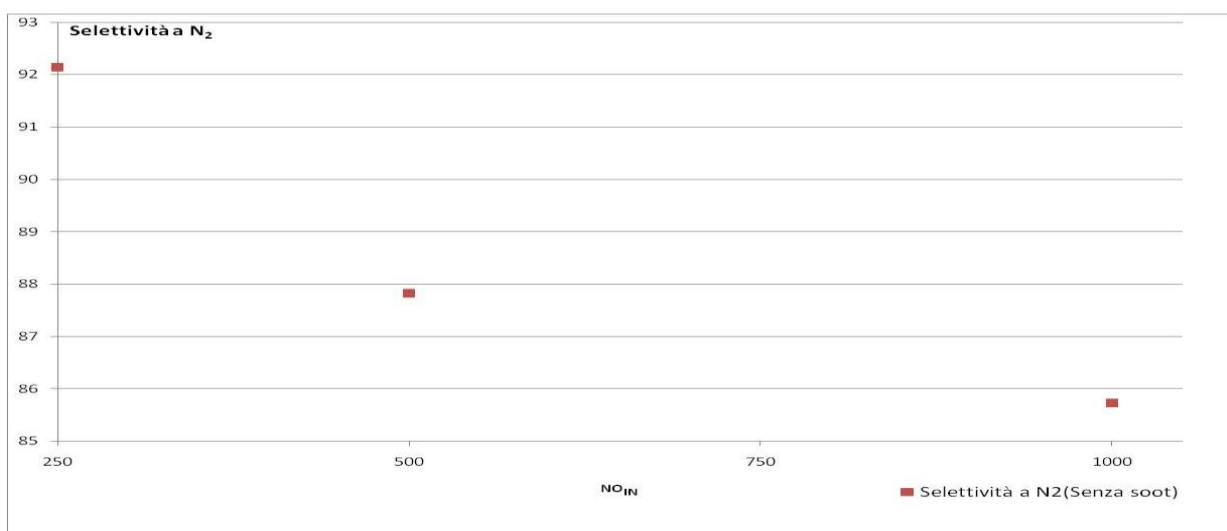


Fig.3.17 Selettività a N_2 in funzione dei diversi valori di concentrazione di NO in ingresso(250ppm,500ppm e 1000 ppm) : in assenza di soot.

In Figura 3.18 è rappresentata la fase di riduzione successiva al pulso di NO a diverse concentrazioni(250 ppm,500 ppm,1000 ppm) in presenza di soot.

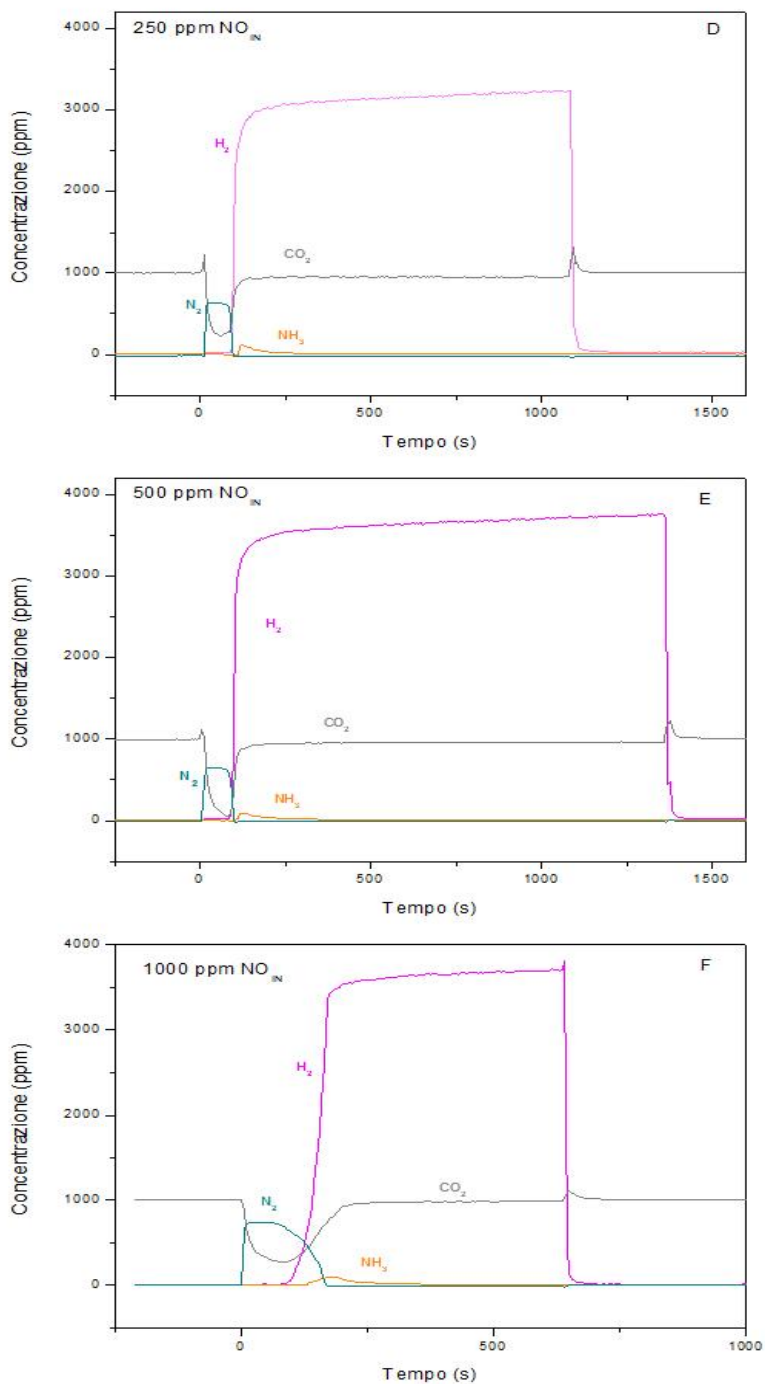


Fig 3.18 Confronto tra le fasi di riduzione degli NO_x con H_2 (4000 ppm) relative ai pulsdi NO ,sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in presenza di soot ,alle diverse concentrazione di NO (Fig 3.5.A 250 ppm, Fig 3.5B 500 ppm, Fig 3.5C 1000ppm)

Le riduzioni degli ossidi di azoto successive alle fasi di accumulo alle diversi concentrazione di NO in presenza di soot non mostrano differenze sostanziali tra loro.

La figura 3.19 mette a confronto i prodotti di riduzione in presenza e assenza di particolato.

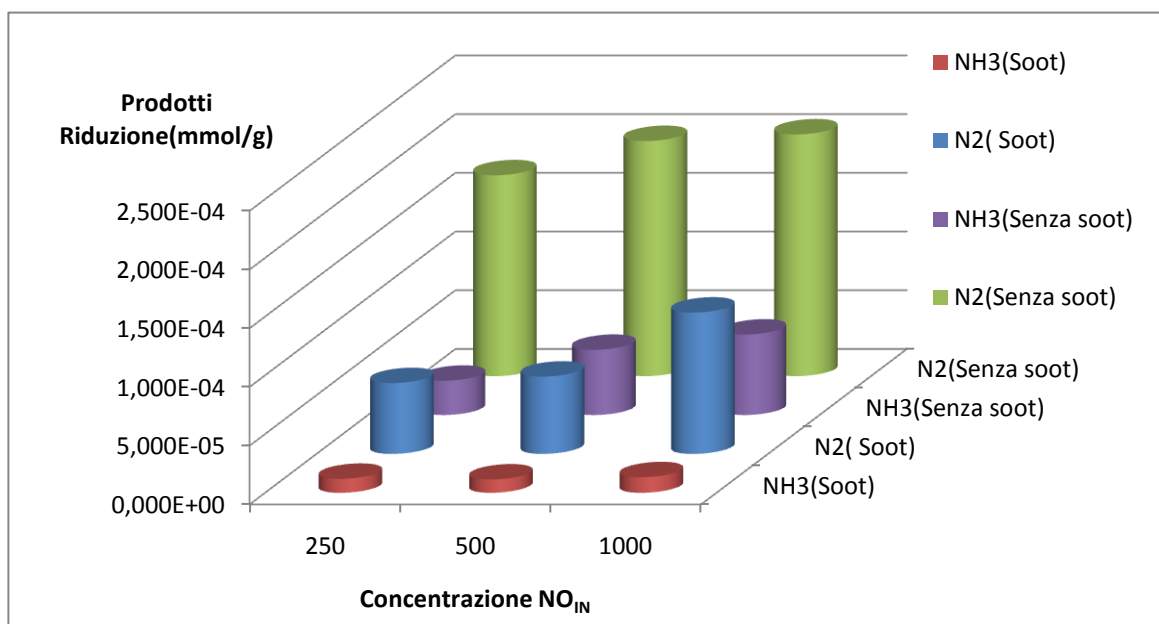


Fig.3.19 Distribuzione dei prodotti di riduzione per le diverse concentrazioni di NO in alimentazione in assenza e in presenza di soot.

Anche in presenza di soot è stato osservato un incremento dei prodotti di riduzione al crescere della concentrazione di NO in alimentazione. Infatti il N_2 e NH_3 prodotti a 1000 ppm di NO in alimentazione sono pari a $0.12 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$ e $0.013 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$ rispettivamente, a 500 ppm di NO in ingresso corrispondono $0.07 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$ di N_2 e $0.012 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$ di NH_3 , mentre a 250 ppm risultano $0.06 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$ di N_2 e $0.011 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$ di NH_3 .

La minore quantità nei prodotti di riduzione in *presenza di soot*, è collegata alla ridotta capacità di storage del sistema catalitico in questa condizione, discusso nei paragrafi precedenti.

In Figura 3.20 è infine riportata la selettività ad N_2 nella riduzione, alle varie concentrazioni di NO_{IN} in presenza e assenza di particolato.

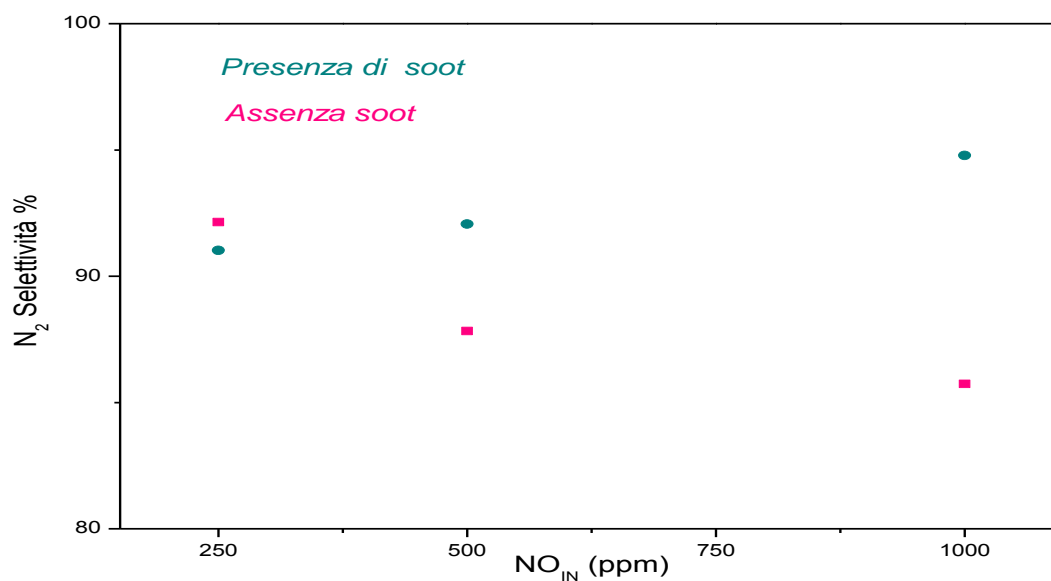


Fig.3.20 Selettività a N_2 in funzione dei diversi valori di concentrazione di NO in ingresso : in presenza e in assenza di soot.

Contrariamente a quanto visto per il sistema catalitico tal quale, il valore della selettività a N_2 cresce all'aumentare dei valori di NO in alimentazione per sistema in presenza di soot.

3.4 Prove a diverse Temperature

Allo scopo di analizzare l'effetto della temperatura sulle prestazioni del catalizzatore sono state effettuate prove a diverse temperature nell'intervallo 200 – 350°C mantenendo inalterate le altre condizioni sperimentali. Le prove sono state effettuate dopo alcuni cicli di adsorbimento e riduzione in modo che il catalizzatore fosse in una condizione di regime. I dati sono stati raccolti sia in assenza che in presenza di particolato (rapporto catalizzatore soot 8:1). Il confronto tra le varie temperature per i pulsanti con il soot è stato effettuato a pari percentuale di soot residuo.

Fase di Adsorbimento

La Figura 3.21 mostra l'andamento dei segnali di NO, NO₂ e CO₂ al variare della temperatura durante la fase di adsorbimento di NO e O₂ in assenza di particolato.

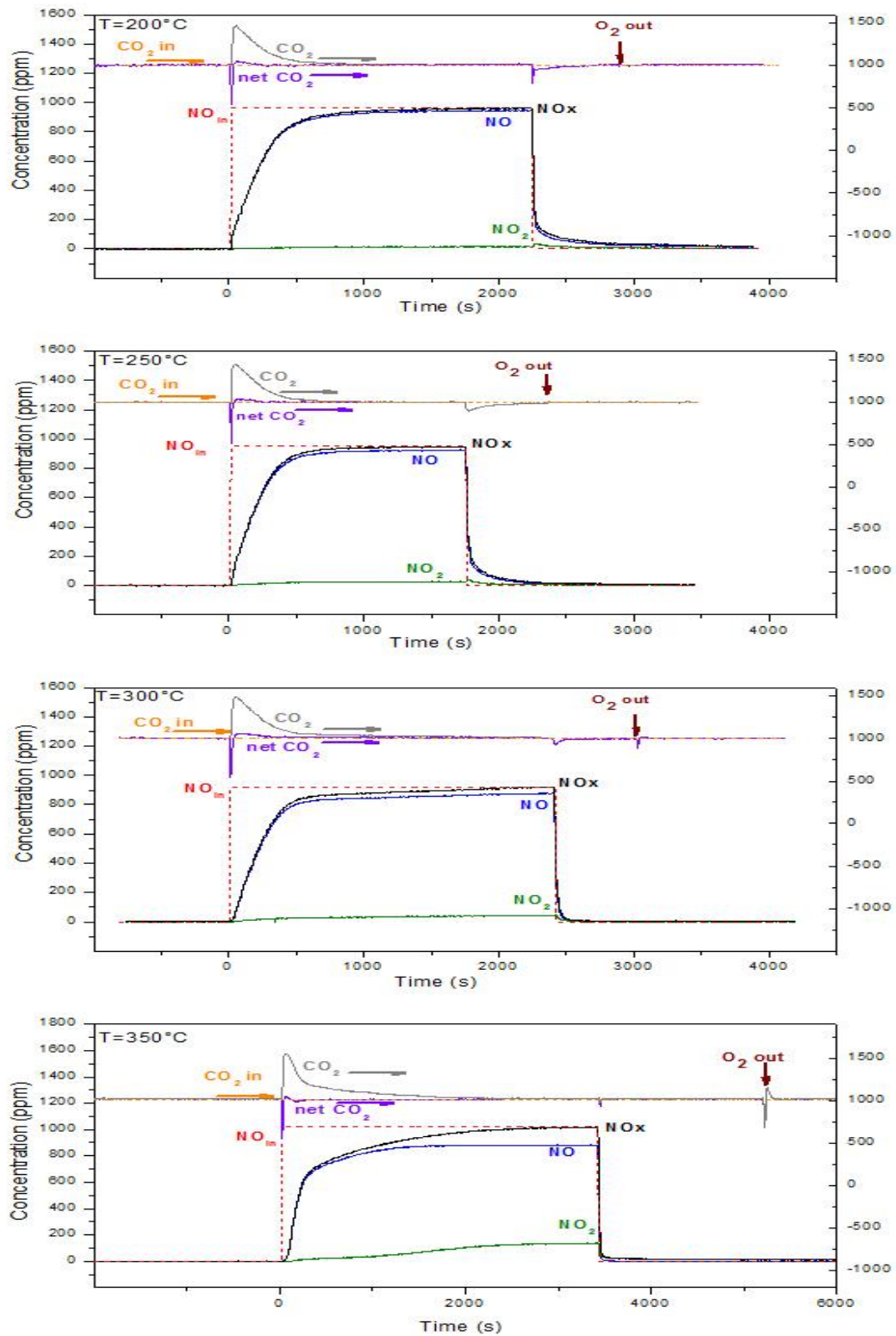


Fig 3.21 Confronto tra le fasi di adsorbimento degli NO_x relative alle differenti temperature sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in assenza di soot, alle diverse temperature (200°C, 250°C, 300°C, 350°C)

I segnali degli NO_x mostrano un aumento del tempo di sfondamento con la temperatura (da 15 s a 200 °C fino a 25 s a 300°C e circa 40 s a 350 °C).

Anche la concentrazione in uscita di NO_2 con la temperatura. In particolare la concentrazione a cui si attesta il NO_2 passa da 16,25,42,e 135 ppm in corrispondenza di 200°C, 250°C, 300°C e 350°C. L'incremento della concentrazione di NO_2 con la temperatura mostra come risultato un decremento nel rapporto NO/NO_2 ,come risulta evidente dalla Figura 3.22.

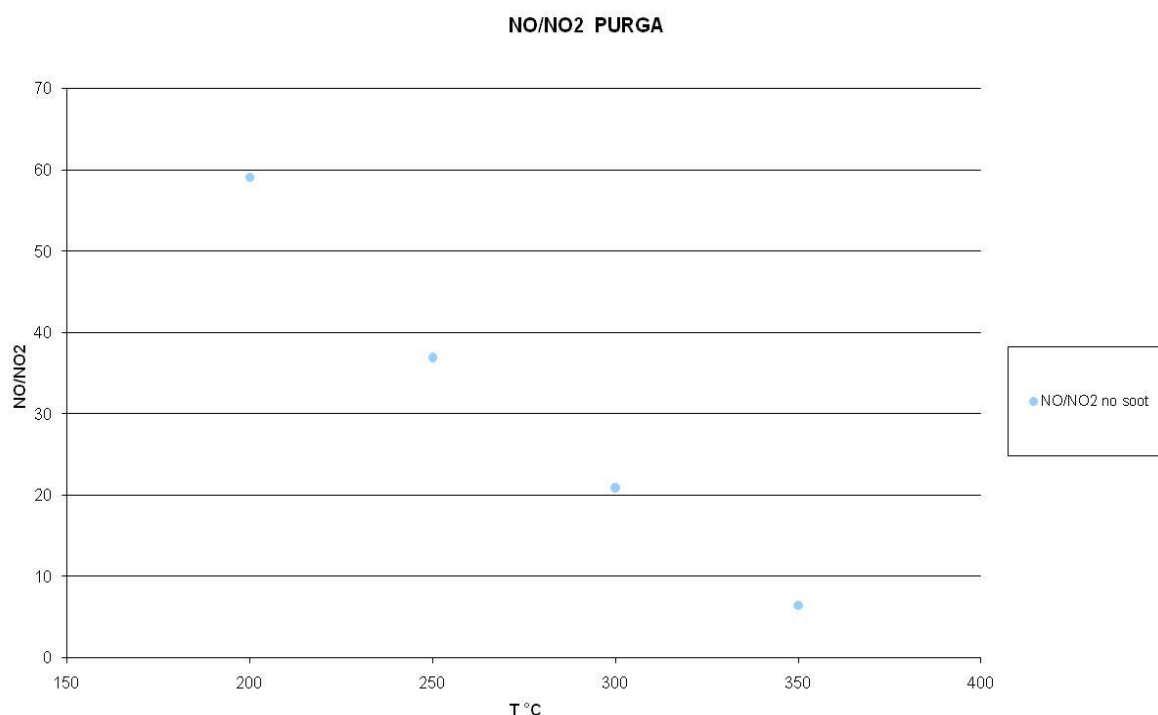


Figura 3. 22 Rapporto NO/NO_2 ottenuto a saturazione durante la fase di adsorbimento degli NO_x in seguito a un pulso di NO sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in assenza di soot, alle diverse temperature (200 ppm, 250°C, 300°C, 350°C)

L'effetto della temperatura sulla capacità di adsorbimento risulta più evidente dalla Figura 3.23 .

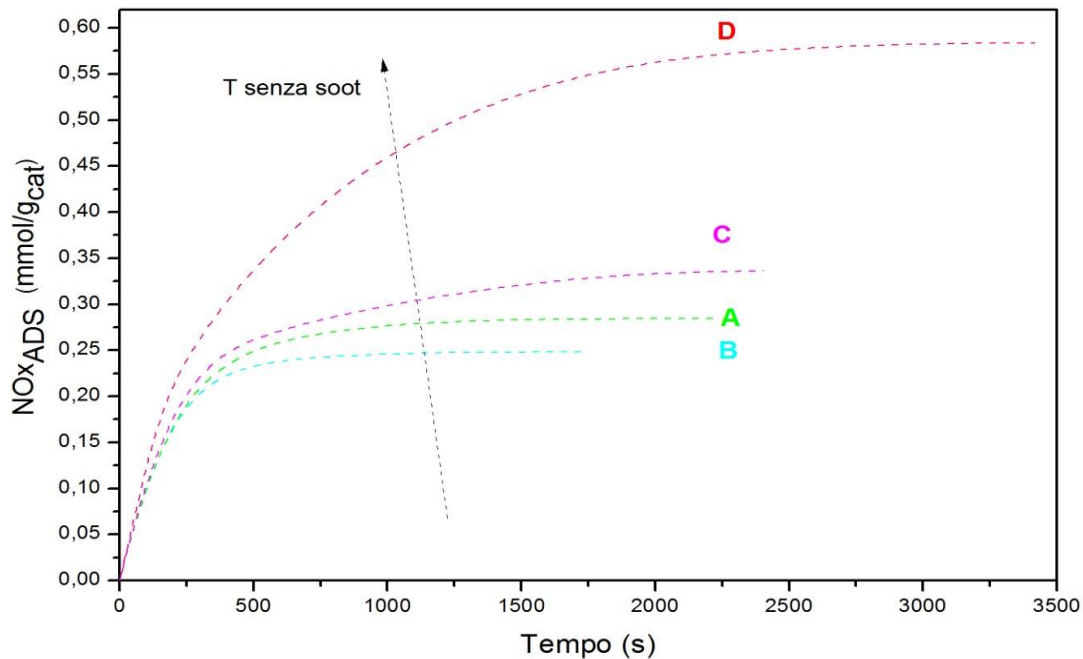


Figura 3. 23 Andamento delle curve integrali degli NO_x adsorbiti sul sistema catalitico $\text{Pt-Ba}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in assenza di soot, alle diverse temperature (A 200°C, B 250°C, C 300°C, D 350°C)

Nei primi istanti le curve sono sovrapposti, ma in seguito si osserva che aumentando la temperatura, gli integrali di NO_x adsorbiti raggiungono valori asintotici superiori, indice di una maggiore capacità di storage del catalizzatore all'aumentare della temperatura. In particolare, vengono adsorbiti $0.29 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$ a 200°C , $0.25 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$ a 250°C , $0.34 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$ a 300°C e in maniera più significativa a 350°C ($0.59 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$).

Per tutte le temperature indagate, i picchi della CO_2 aumentano con la temperatura: 1470 ppm a 200°C , 1448 ppm a 250°C , 1492 ppm a 300°C e 1550 ppm a 350°C . Si può notare come la curva della CO_2 netta si approssima alla concentrazione di alimentazione (1000 ppm), questo indica che la produzione di CO_2 deriva solo dall'adsorbimento a formare carbonati di bario sulla superficie catalitica (rimasta libera dai nitrati desorbiti) in accordo con la reazione (3.3).

Per quanto riguarda la quantità degli ossidi di azoto desorbiti in seguito alla chiusura del pulso di NO e dell'ossigeno, in Figura 3.24 si riportano le curve degli NO_x desorbiti.

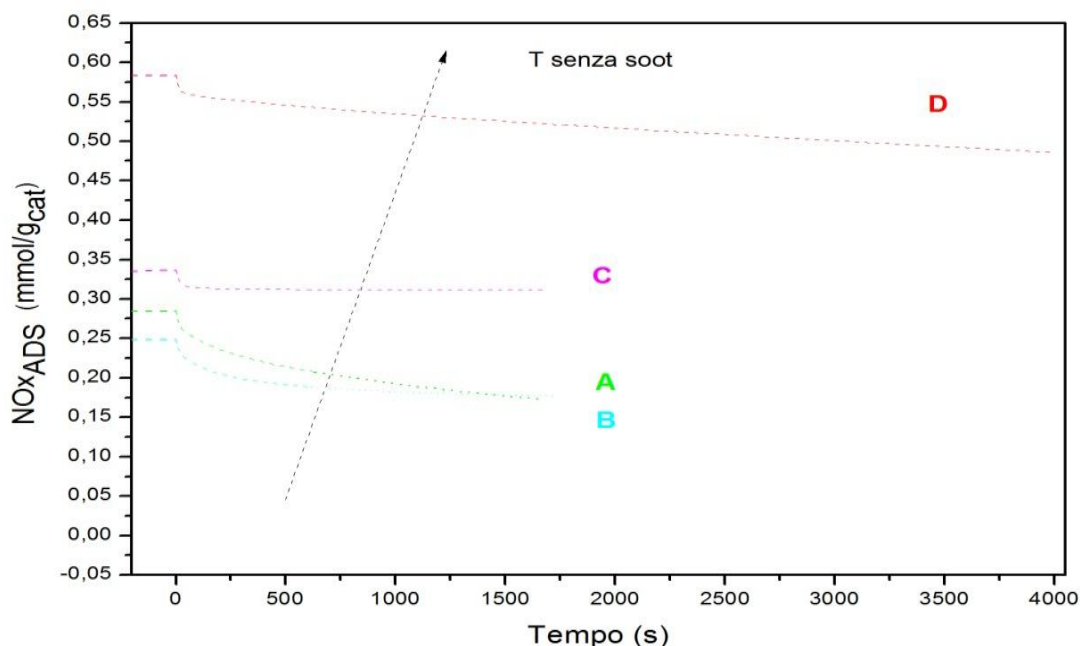


Figura 3. 24 Andamento delle curve integrali degli NO_x desorbiti sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in assenza di soot, alle diverse temperature (A 200°C, B 250°C, C 300°C, D 350°C)

Si osserva che alle basse temperature (200 e 250 °C) la curva integrale raggiunge il valore finale in un tempo maggiore rispetto ai casi ad alta temperatura. Quantificando le percentuali di desorbiti, questi risultano 36,1%, 27,8%, 7,2%, e 10,4% aumentando la temperatura da 200 a 350 °C. Dunque risulta evidente che all'aumentare della temperatura, la quantità di NO_x desorbiti risulti minore.

I risultati ottenuti quando gli stessi esperimenti sono eseguiti in presenza di soot sono mostrati in Figura 3.25.

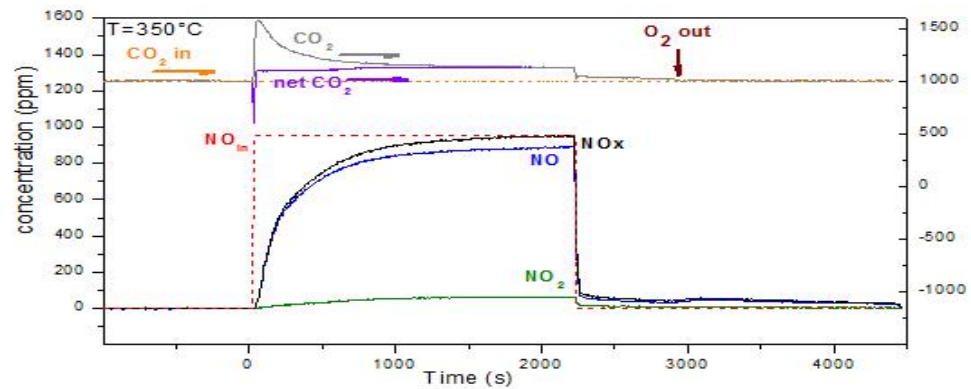
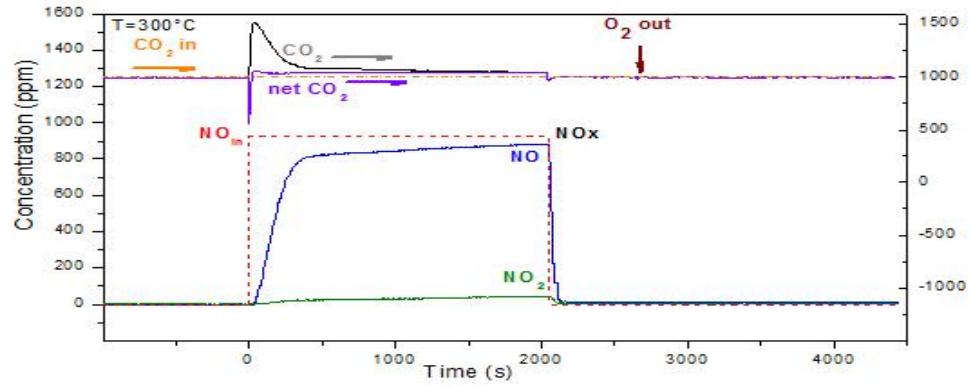
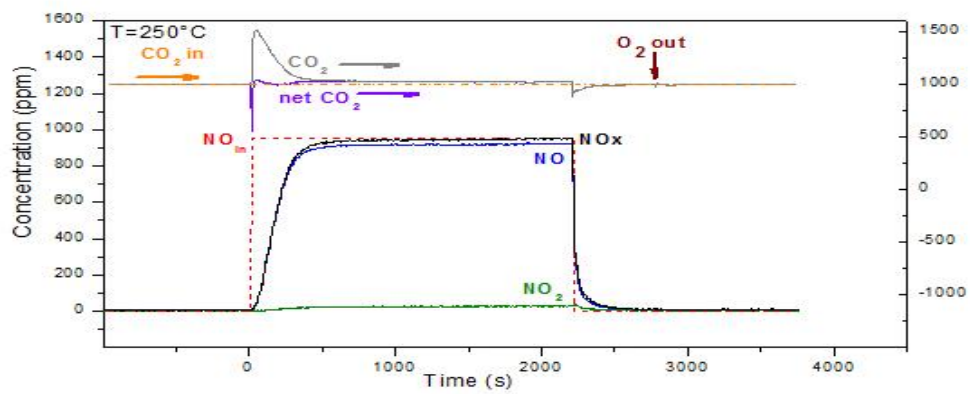
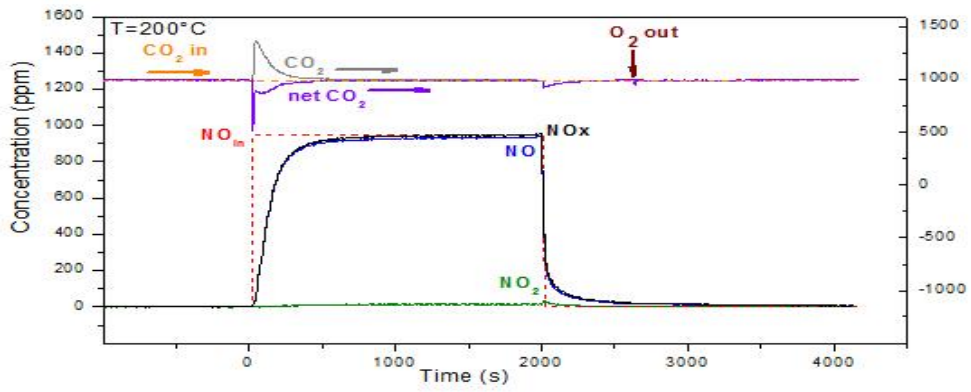


Fig 3.25 Confronto tra le fasi di adsorbimento degli NO_x relative alle differenti temperature sul sistema catalitico Pt-Ba/γAl₂O₃ **miscolato con soot**, alle diverse temperature (200°C, 250°C, 300°C, 350°C)

L'andamento dei segnali di NO e NO₂ non presenta differenze rispetto al caso precedente.

Anche in presenza di soot, i tempi di sfondamenti crescono con la temperatura. La presenza del particolato però, porta a una riduzione del tempo di sfondamento per tutte le temperature studiate.

Nonostante la concentrazione di NO₂ misurata all'uscita del reattore aumenti con la temperatura, essa risulta minore rispetto alle prove eseguite in assenza di soot (60 ppm e 140 ppm a 350°C in presenza di soot e assenza di soot rispettivamente).

La figura 3.26 presenta il confronto dei rapporti NO/NO₂ in presenza e assenza di soot per le varie temperature.

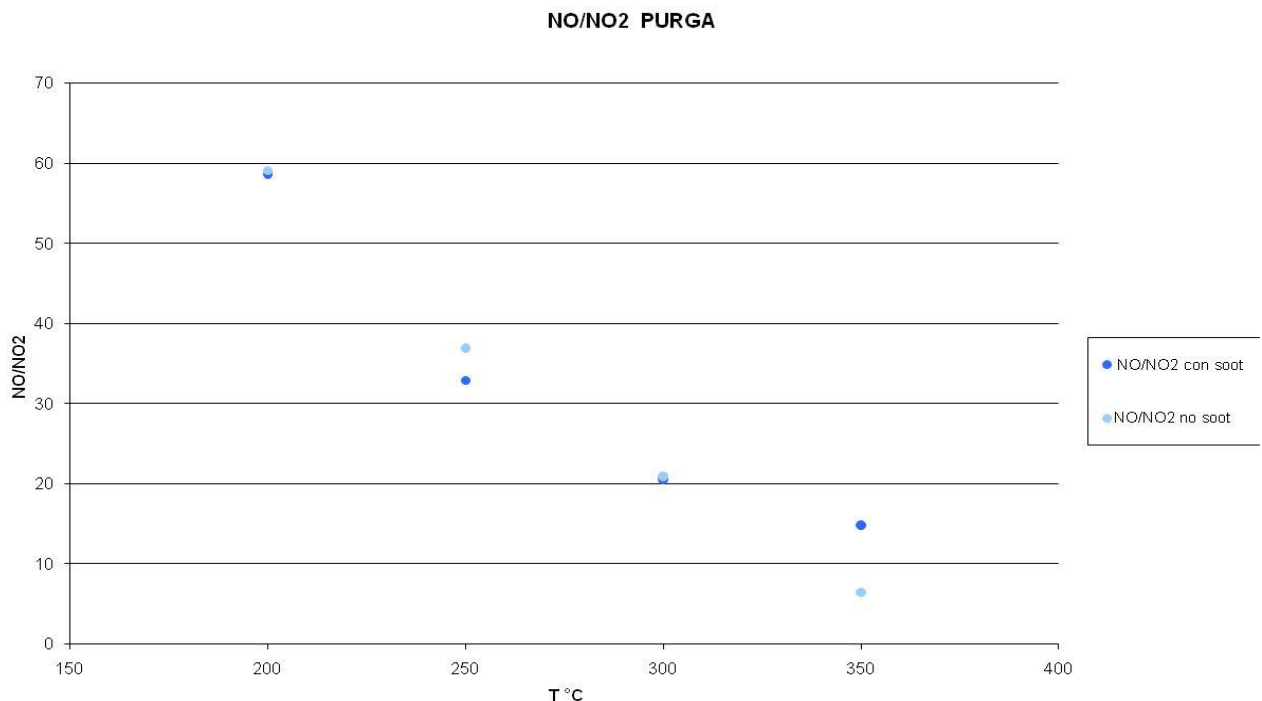


Figura 3. 26 Rapporto NO/NO₂ ottenuto a saturazione durante la fase di adsorbimento degli NO_x in seguito a un pulso di NO sul sistema catalitico Pt-Ba/γAl₂O₃ in assenza e **presenza di soot**, alle diverse temperature (200 ppm, 250°C, 300°C, 350°C)

In accordo con quanto visto in assenza di soot, si osserva un decremento nel rapporto NO/NO₂ con la temperatura. L'effetto del soot è particolarmente evidente a 350°C, temperatura a cui la combustione del soot è apprezzabile. A questa temperatura di

conseguenza si osserva un valore elevato del rapporto NO/NO₂ sul sistema catalitico miscelato con soot, a causa della partecipazione del NO₂ nella combustione del soot.

L'analisi quantitativa dei nitrati adsorbiti è riportata in Figura 3.27 in termini di curve integrali in cui per confronto sono presenti anche i dati ottenuti in assenza di soot.

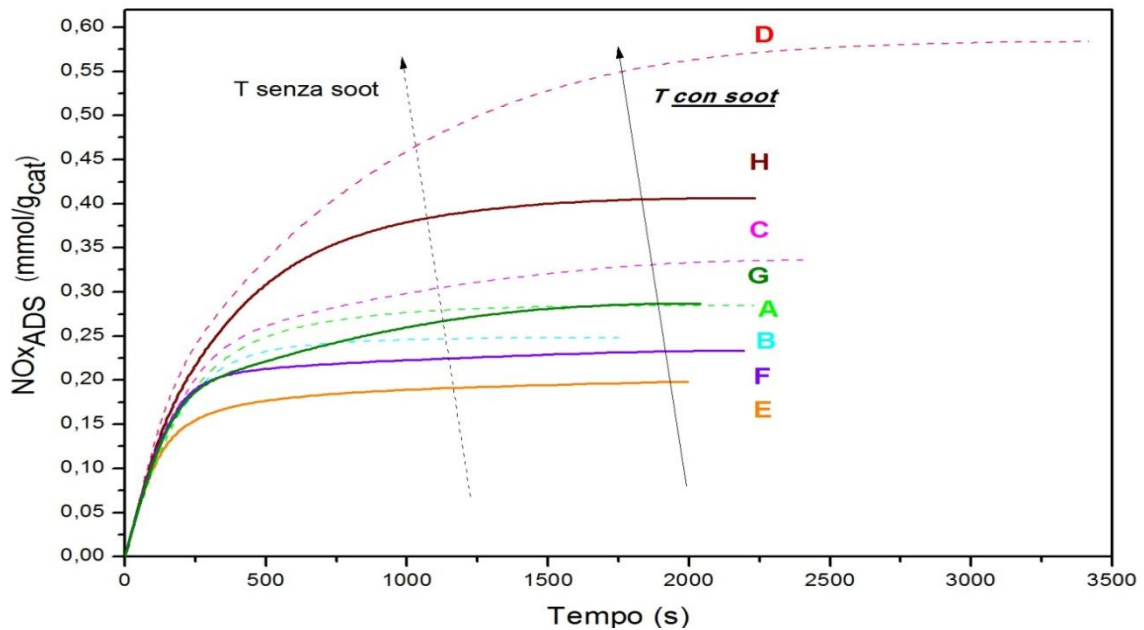


Fig 3.27 Confronto delle curve integrali degli NO_x adsorbiti in funzione del tempo, dopo la chiusura del pulso di adsorbimento (1000 ppm di NO) sul sistema catalitico Pt(1)-Ba(16)/γAl₂O₃ alle differenti temperature: A 200°C, B 250°C, C 300°C, D 350°C in assenza di soot (linee tratteggiate), e E 200°C, F 250°C, G 300°C, H 350°C e in presenza di soot (linee continue).

Per il sistema in presenza di particolato, si osserva che gli NO_x a saturazione aumentano con la temperatura, si adsorbono 0,20, 0,23, 0,29 e 0,40 mmol/g_{cat} a 200, 250, 300 e 350°C. Inoltre, risulta evidente come, ad ogni temperatura, la presenza del soot determini una minore attività di storage.

Per quanto riguarda la combustione del soot, temperature prossime ai 200°C non sono sufficientemente alte perché il sistema risulti attivo; questo è dimostrato dall'andamento della CO₂ netta che rimane pari al valore di alimentazione di CO₂ (1000 ppm). Il picco iniziale di quasi 1370 ppm è quindi dovuto alla decomposizione dei carbonati.

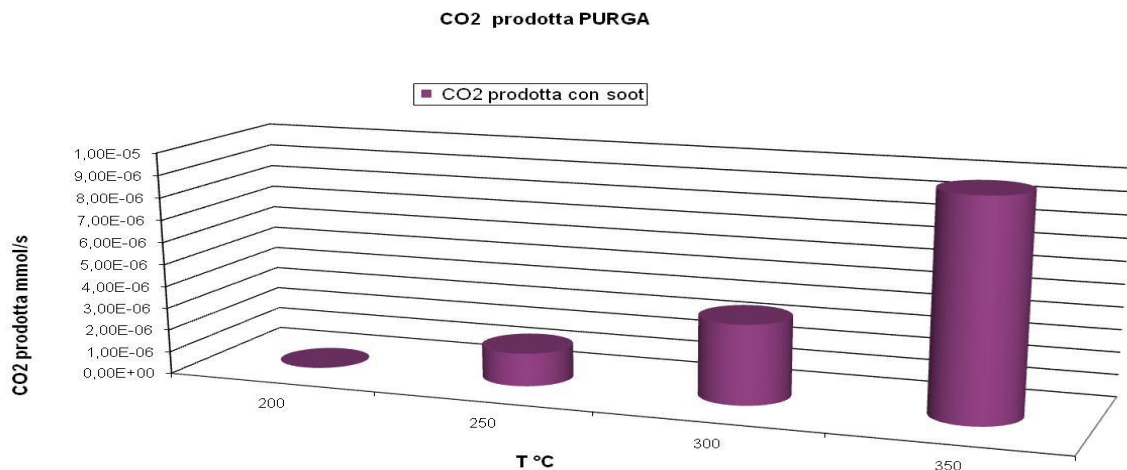


Fig 3.28 CO₂ prodotta durante la fase di adsorbimento degli NO_x in seguito a un pulso di NO (1000 ppm) sul sistema catalitico Pt-Ba/γAl₂O₃ in presenza di soot alle differenti Temperature (200°C, 250°C , 300°C, 350°C)

Dalla Figura 3.28 si osserva che la combustione del soot diventa apprezzabile a 350°C: con un livello di CO₂ netta pari a 130 ppm .

Subito dopo la chiusura del pulso di NO , si osserva un desorbimento degli NO_x debolmente adsorbiti ,la Figura 3.29 mostra un confronto degli integrali degli ossidi di azoto desorbiti in seguito alla chiusura del pulso di NO e dell'ossigeno in alimentazione.

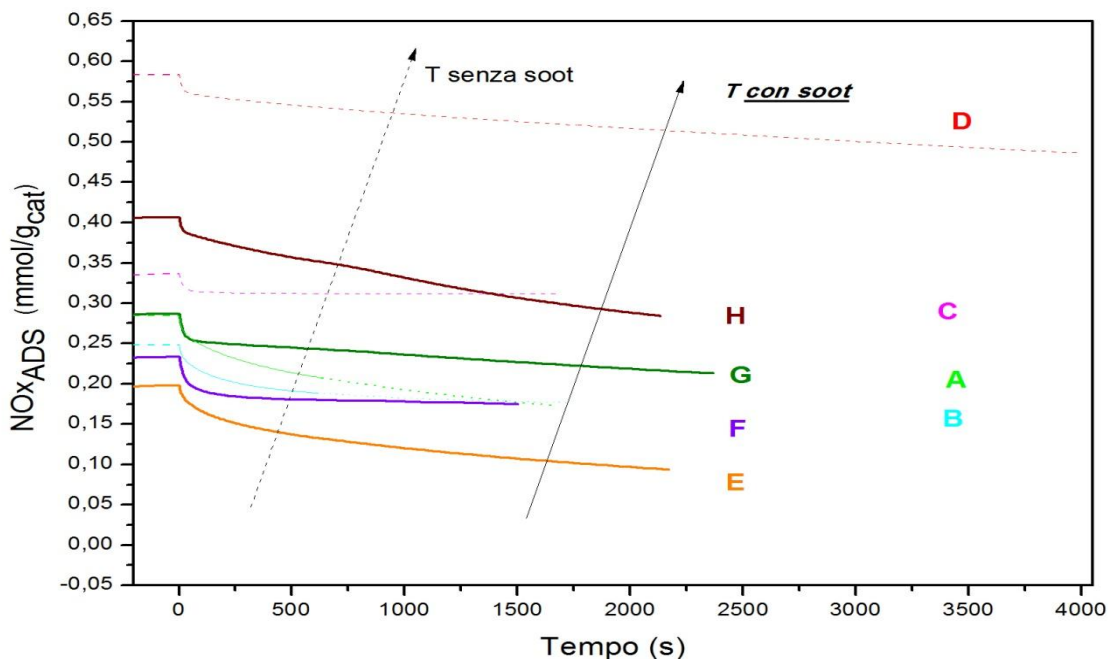


Fig 3.29 Confronto delle curve integrali degli NO_x desorbiti in funzione del tempo ,dopo la chiusura del pulso di adsorbimento (1000 ppm di NO) sul sistema catalitico Pt-Ba/γAl₂O₃ alle differenti temperature :A 200°C, B 250°C, C 300°C, D 350°C in assenza di soot (linee tratteggiate) ,e E 200°C, F 250°C, G 300°C, H 350°C e in presenza di soot (linee continue).

In presenza di soot, l'influenza della temperatura sul desorbimento è meno marcata rispetto al caso in assenza di soot.

È possibile notare, invece differenze nel desorbimento dovute alla presenza o all'assenza di soot; ad alta temperatura (350°C), infatti, gli NO_x desorbiti sono pari a circa $0.12 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$ in presenza di soot, mentre sul catalizzatore tale quale il valore degli NO_x desorbiti è nettamente inferiore e pari a $0.003 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$.

In Fig 3.30 si riportano la percentuale dei NO_x desorbiti alla fine di evidenziare l'influenza del soot.

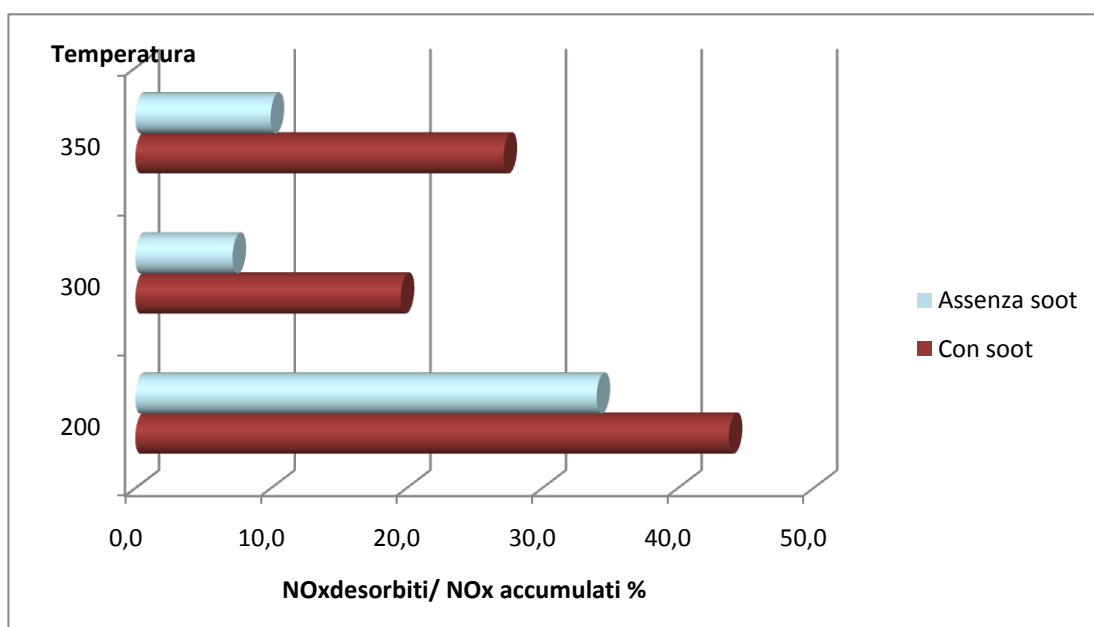


Fig 3.30 Percentuale di NO_x desorbiti sui NO_x adsorbiti nella fase di accumulo sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ per le diverse temperature: 200°C , 250°C , 300°C , 350°C in assenza di soot, e 200°C , 250°C , 300°C , 350°C in **presenza di soot**.

In particolare, si osserva che in assenza di soot circa il 34%, 7.2% e 10% dei NO_x inizialmente accumulati sono desorbiti a 200°C , 300°C e 350°C , mentre in presenza di soot la quantità desorbita corrisponde al 44%, 19.6% e 27.2% alle rispettive temperature.

Riassumendo l'aggiunta del soot riduce la capacità di storage del catalizzatore e destabilizza gli NO_x adsorbiti.

Fase di Riduzione

La Figura 3.31 riporta la fase di riduzione degli NO_x adsorbiti, in assenza di particolato al variare della temperatura.

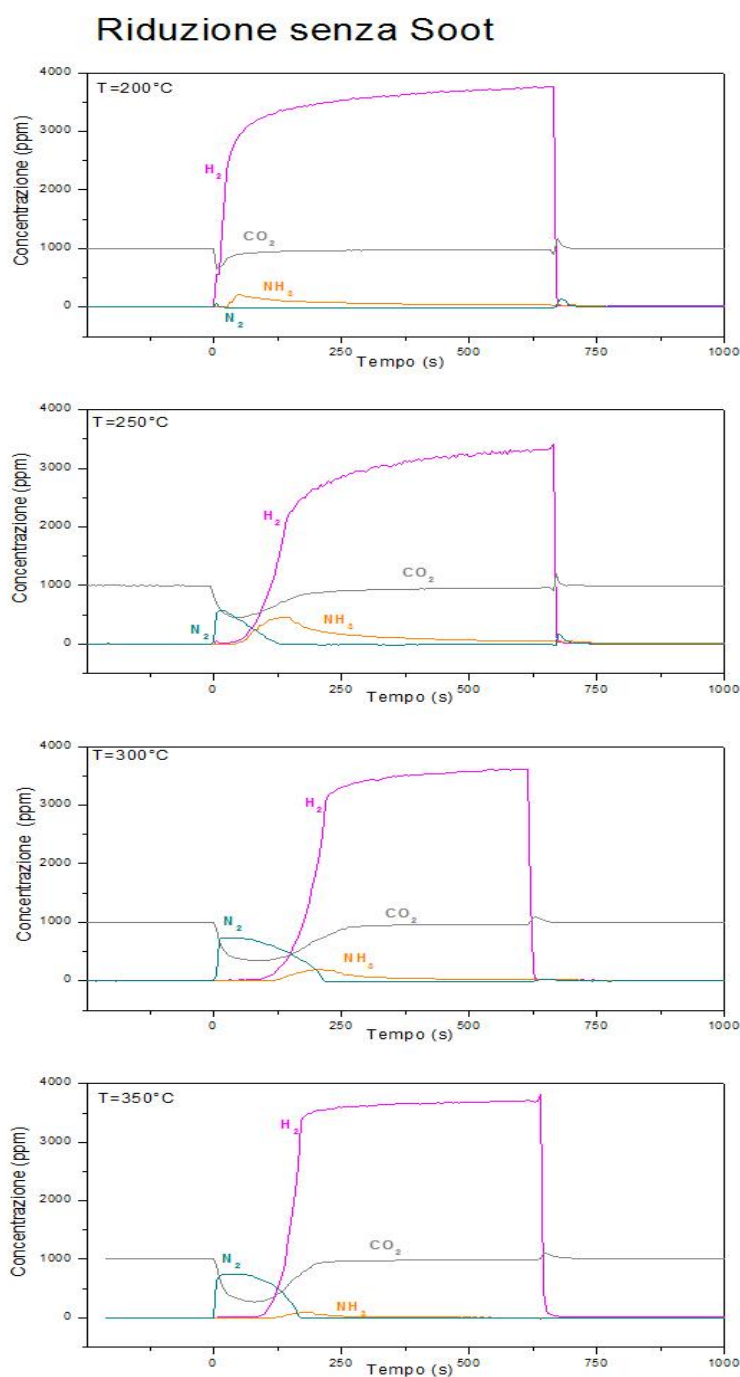


Fig 3.31 Confronto tra le fasi di riduzione degli NO_x con H₂(4000 ppm) relative ai pulsdi NO_x sul sistema catalitico Pt-Ba/γAl₂O₃ in assenza di soot, alle diverse Temperature (200°C, 250°C, 300 °C e 350°C).

L'evoluzione dei prodotti di riduzione è in linea con i diversi casi visti precedentemente, cioè appena viene dato il pulso di H_2 , l'azoto comincia a salire istantaneamente e successivamente NH_3 in corrispondenza della discesa del segnale del N_2 . Alla fine della riduzione, il segnale del H_2 si riporta istantaneamente alla sua concentrazione di alimentazione.

Confrontando i diversi casi, si riscontra un aumento dell'adsorbimento della CO_2 con la temperatura (proporzionalmente con la CO_2 prodotta dalla combustione nella fase di accumulo). La CO_2 , infatti, si adsorbe in modo più significativo sui siti attivi rimasti liberi dopo la decomposizione dei nitrati nei casi ad alte temperature poiché la quantità degli NO_x adsorbiti è maggiore.

Ad una maggiore quantità di NO_x adsorbiti durante la fase di accumulo corrisponde, quindi, una maggiore quantità di N_2 che deriva dalla loro riduzione. Ciò risulta ben evidenziato dalla Figura 3.32.

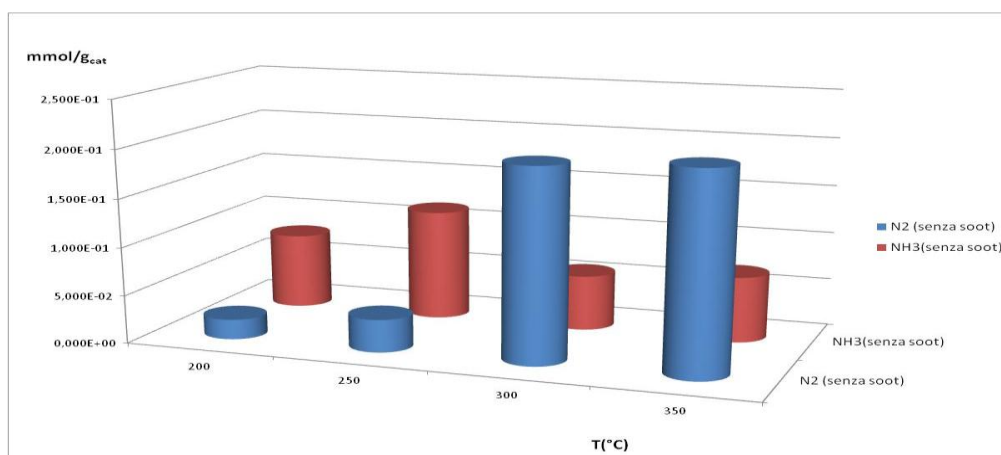


Fig.3.32 Distribuzione dei prodotti di riduzione per le diverse temperature (200°C, 250°C, 300°C, 350°C) in assenza di soot.

Il N_2 prodotto a 200 °C è 0.02 mmol/g_{cat} e sale fino a 0.21 mmol/g_{cat} a 350°C. La quantità di NH_3 prodotta è piccola per tutte le temperature indagate: il suo valore oscilla fra 0.06 e 0.1 mmol/g_{cat}.

Infine un altro parametro che è importante valutare è la selettività, evidenziato nella Figura 3.33.

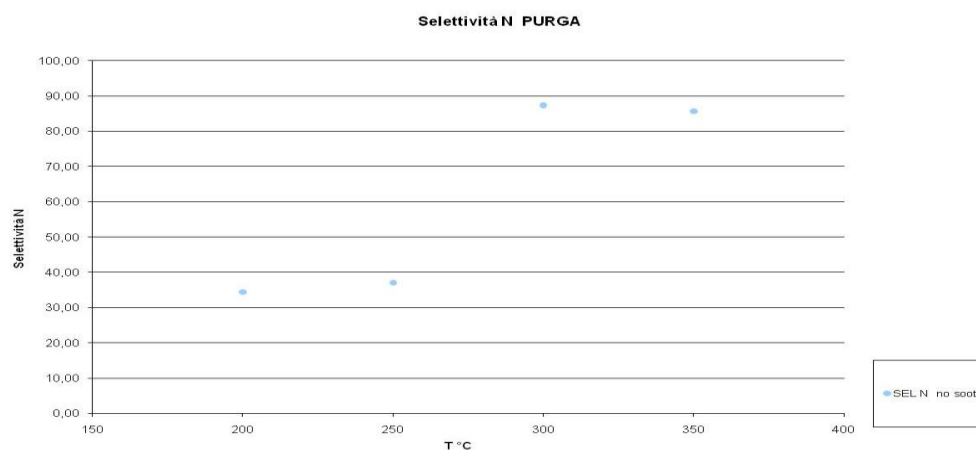


Fig.3.33 Selettività a N_2 in funzione dei diversi valori di temperatura (200°C, 250°C, 300°C e 350°C): in assenza di soot.

Si osserva che incrementando la temperatura, si ha cambiamento della selettività: l'azoto prodotto è maggiore alle alte temperature, a scapito della formazione di ammoniaca. La selettività ad azoto infatti passa da 34,5% calcolato a 200°C a 85,5% a 350°C.

La Figura 3.34 mostra la fase di riduzione con H_2 (4000 ppm) al variare della temperatura in presenza di particolato.

In presenza di soot non si riscontrano particolari differenze. Dall'andamento delle curve sembra che il meccanismo di riduzione rimanga il medesimo descritto nel paragrafo 3.1.2.

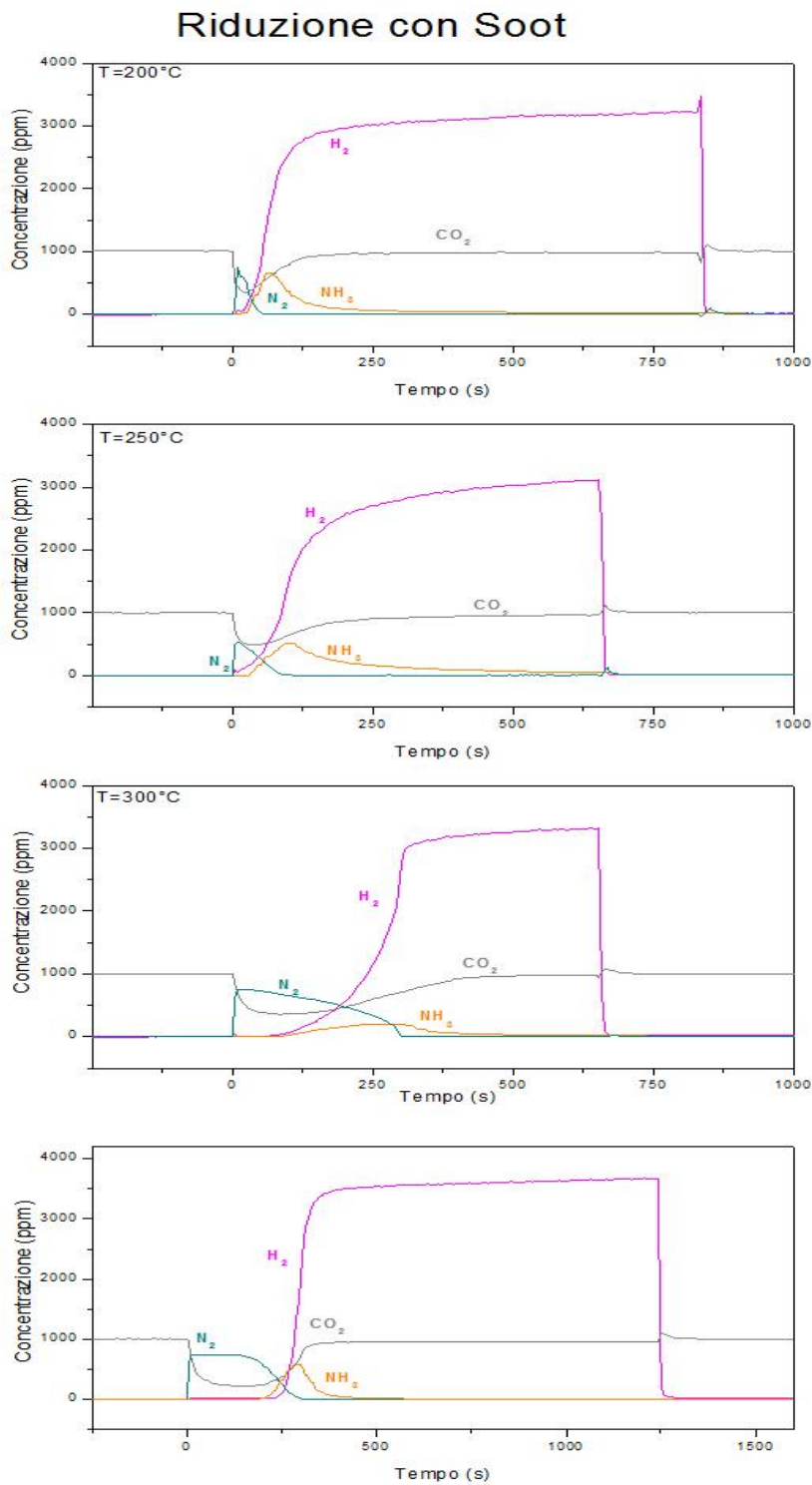


Fig 3.34 Confronto tra le fasi di riduzione degli NO_x con H_2 (4000 ppm) relative ai pulsdi NO ,sul sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in presenza di soot ,alle diverse Temperature (200°C,250°C, 300 °C e 350°C)

In Figura 3.35 si confrontano la distribuzione dei prodotti di riduzione in entrambi i casi: in assenza e presenza di particolato alle diverse temperature.

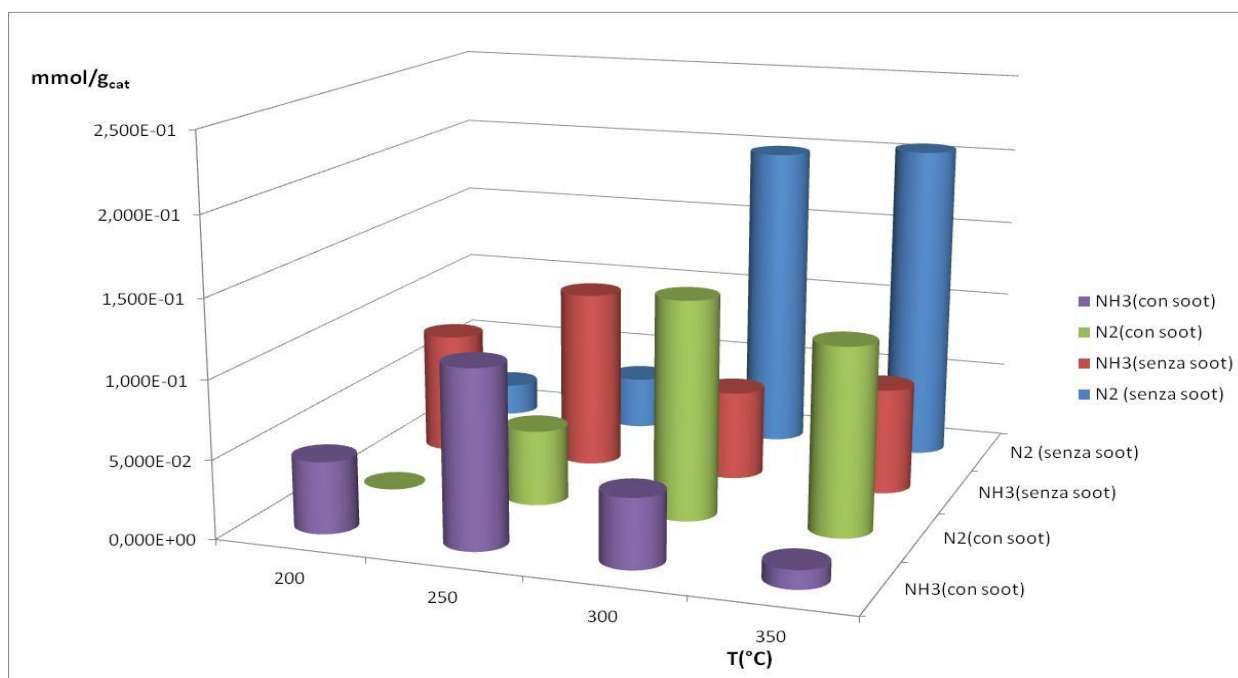


Fig.3.35 Distribuzione dei prodotti di riduzione per le diverse temperature (200°C, 250°C, 300°C, 350°C) in assenza e in presenza di soot.

Per il sistema catalitico con soot, a 200°C la concentrazione di N_2 in uscita è quasi nulla, il suo valore cresce fino a 0.12 mmol/g_{cat} a 350 °C. Nei quattro casi di temperature considerati si osserva una piccola quantità di ammoniaca. La maggiore quantità nei prodotti di riduzione osservata ad alte temperature è imputabile alla maggiore quantità di NO_x accumulati nella fase di adsorbimento, come visto in precedenza.

In corrispondenza di una stessa temperatura di adsorbimento, la quantità dei prodotti di riduzione osservata con soot è minore rispetto a quella ottenuta in assenza di soot: a causa della minore capacità di accumulo del catalizzatore in presenza di soot.

Un aspetto piuttosto interessante si trova nell'aumento della selettività a N_2 con la temperatura per entrambi i casi (Figura 3.36).

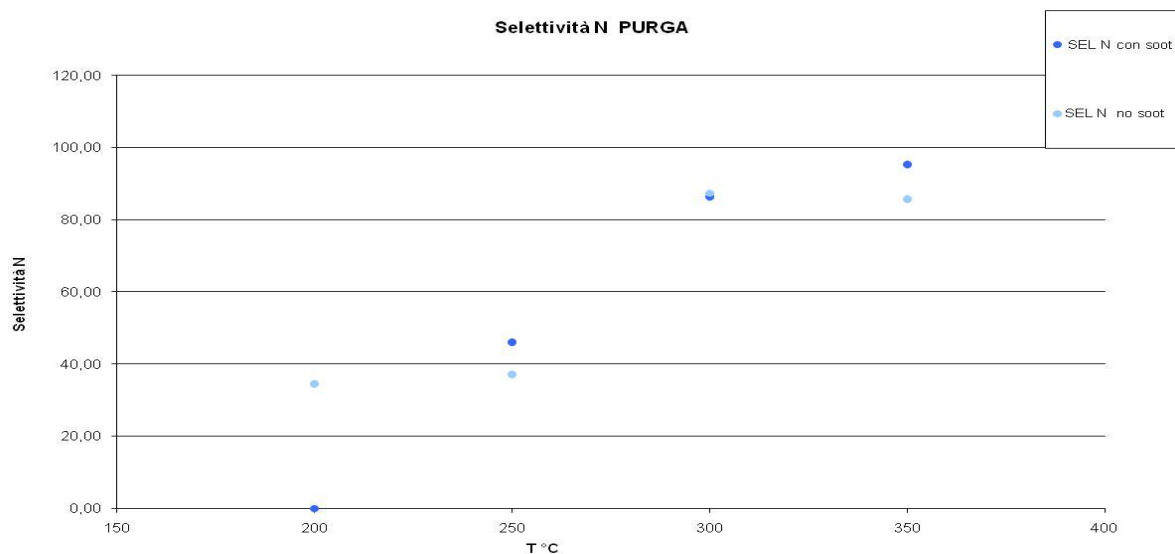


Fig.3.36 Selettività a N_2 in fusione dei diversi valori di temperature (200°C, 250°C, 300°C e 350°C): in assenza e in presenza di soot.

In presenza di particolato la selettività si attesta all' 86% a 300°C e al 95% a 350°C mentre risulta 46% a 250°C .Anche in questo caso ,la selettività cresce all'aumentare della temperatura.

Tuttavia le differenze di selettività a N_2 in presenza e assenza di soot non mostrano differenze sostanziali tra di loro ,e non possono essere indici dell'effetto del soot nella distribuzione dei prodotti di riduzione.

Ulteriori ricerche sono necessarie per isolare il contributo del soot alla selettività a N.

Bibliografia

- [1] N. Artioli, R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, "Effect of soot on the storage-reduction performances of PtBa/ Al_2O_3 LNT catalyst".
- [2] Lietti, Nova, Forzatti, Journal of Catalysis 257 (2008) 270–282.
- [3] L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti, J.Catal, 222 (2004), 377-388.
- [4] Forzatti, Lietti, Nova, En. Environ. Sc., 1 (2008), 236-247

Capitolo 4

Effetto del soot sulla stabilità degli NO_x adsorbiti

Nel capitolo precedente è stata discussa l'attività catalitica del sistema Pt-Ba / $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ nella rimozione simultanea di NO_x e particolato.

In particolare si è analizzato l'effetto del soot sulle prestazioni catalitiche del sistema osservando :

- Una diminuzione della capacità di storage del catalizzatore in presenza di particolato
- Una minore stabilità delle specie NO_x adsorbite in presenza di particolato .

Allo scopo di ottenere ulteriori informazioni sulla stabilità degli NO_x adsorbiti e sull'interazione fra il soot e gli NO_x adsorbiti sono state effettuate prove TPD (*Temperature Programmed Desorption*) e prove TPO (*Temperature Programmed Oxidation*).

Prove TPD

Le prove TPD sono state eseguite sui sistemi Pt-Ba / $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e Pt-Ba / $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -soot precedentemente nitrati con un pulso di 1000 ppm di NO , in presenza di CO_2 al 0,1% v/v, H_2O all'1% v/v, O_2 al 3% v/v) a 350°C,effettuando una sclata termica da 25°C a 500°C ,ad una velocità di 10°C/min.

La Figura 4.1 mostra gli andamenti delle concentrazioni di NO , NO_2 , O_2 , CO_2 ,registrati durante una TPD in assenza di soot .

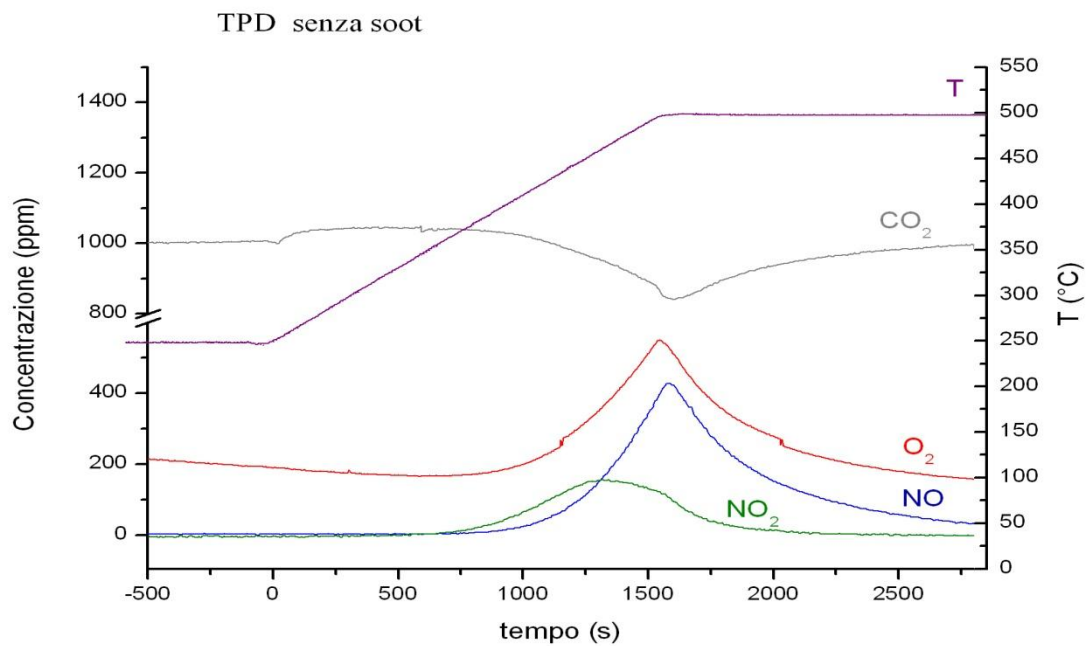
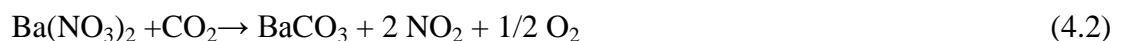
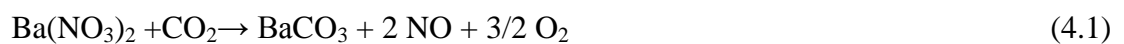


Figura 4. 1 Concentrazioni di NO, NO₂, O₂e CO₂ in funzione del tempo e della temperatura nel corso della TPD sul sistema catalitico Pt-Ba/γAl₂O₃, in assenza di soot.

Analizzando il grafico si osserva lo sviluppo di NO, NO₂ e O₂ a temperature prossime ai 350°C. Questi risultati sono in accordo con studi precedenti, nei quali la stabilità termica dei nitrati adsorbiti è stata correlata alla temperatura di adsorbimento, che in questo caso è di 350 °C. Dai 350°C si osserva la decomposizione dei nitrati attraverso lo sviluppo iniziale di NO₂, seguito da quello di NO e O₂, in accordo con le seguenti reazioni:



In accordo con le reazioni 4.1 e 4.2 durante la decomposizione dei nitrati si osserva un consumo di CO₂ dovuto alla formazione dei BaCO₃, a causa dell'adsorbimento della CO₂ sui siti Ba.

Il picco di NO₂ (157 ppm) si osserva a circa 460°C mentre quello dell'NO (427 ppm) e dell'ossigeno (550 ppm) a 500°C ossia alla fine della scalata termica. Ciò è indice dal fatto che la decomposizione termica non si è ancora conclusa.

Dopo l'esperimento di TPD si effettua un pulso riducente con H₂ (4000ppm) in fondo He, H₂O e CO₂ a 350 °C al fine di poter ridurre i nitrati residui. Durante questo trattamento si è osservata la produzione di ammoniaca stimabile in $4.91 \cdot 10^{-3}$ mmol/gcat.

In Figura 4.2 viene riportato gli andamenti dei segnali del NO, NO₂, O₂, CO₂ durante una TPD in presenza di soot.

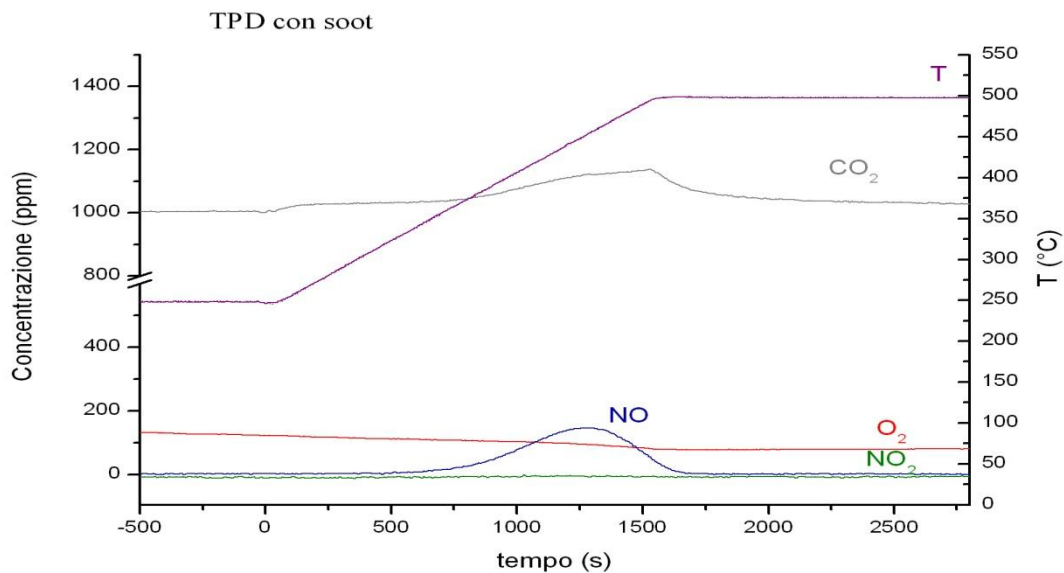


Figura 4. 2 Concentrazioni di NO, NO₂, O₂ e CO₂ in funzione del tempo e della temperatura nel corso della TPD sul sistema catalitico Pt-Ba/γAl₂O₃, in **presenza di soot**.

Anche in questo caso la decomposizione dei nitrati comincia in prossimità della temperatura di adsorbimento (350°C). La quantità di NO_x desorbiti è minore rispetto al caso precedente (0.11 mmol/g_{cat} in assenza di soot, 0.48 mmol/g_{cat} in presenza di soot). Questo è conseguenza della minore quantità di nitrati adsorbiti sulla superficie catalitica in presenza di soot, come già discusso nel capitolo precedente.

Sostanziali differenze si osservano nella distribuzione dei prodotti di desorbimento. In presenza di particolato, l'NO risulta il maggiore prodotto di decomposizione, mentre non si riscontra la presenza di O₂ o NO₂. È verosimile che in presenza di soot l'NO₂ e O₂ provenienti dalla decomposizione dei nitrati siano rapidamente consumati nella combustione del soot secondo le seguenti reazioni:



In questo caso la combustione del soot è evidenziata dalla produzione di CO_2 con un massimo di circa 1140 ppm in prossimità del picco di NO . In Figura 4.3 è riportata la sovrapposizione dei grafici precedenti permettendo un confronto immediato. Si può osservare come la decomposizione dei nitrati in presenza di soot abbia luogo a temperature più basse. In presenza di soot infatti la decomposizione degli NO_x si esaurisce a temperature inferiori ciò indica che il soot favorisce la decomposizione degli NO_x adsorbiti, in accordo con i risultati ottenuti nel capitolo precedente.

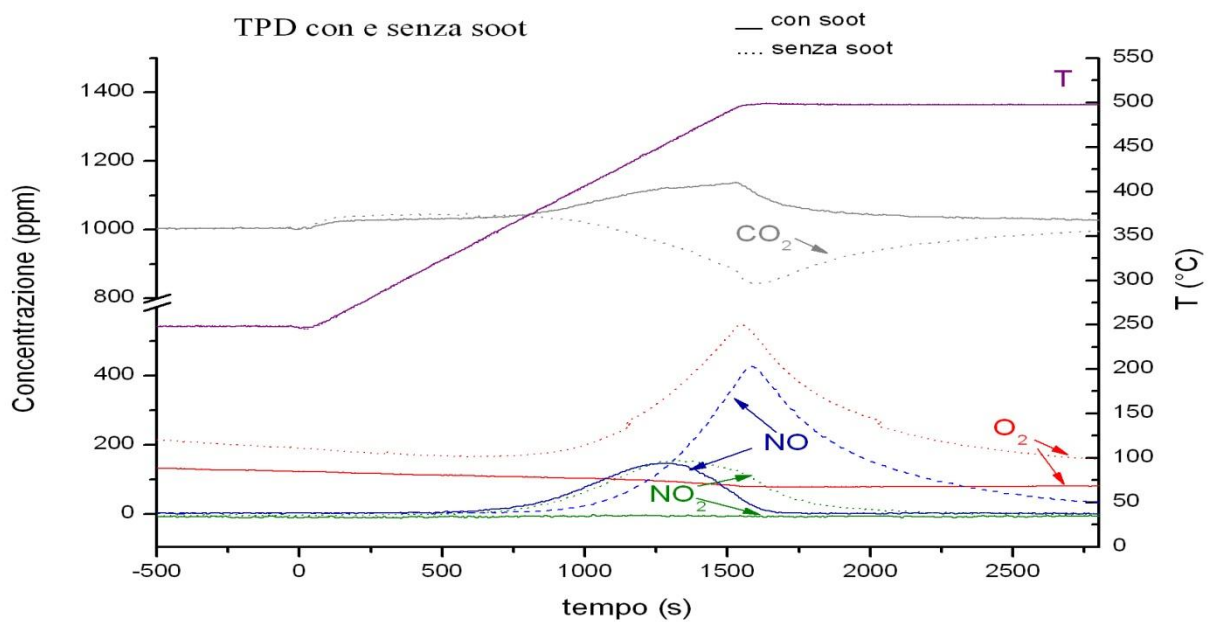


Figura 4.3 Confronto delle prove TPD degli NO_x previamente adsorbiti in presenza e assenza di soot concentrazioni di NO , NO_2 , O_2 e CO_2 in funzione del tempo e della temperatura nel corso della TPD sul sistema catalitico $\text{Pt-Ba}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, in **presenza di soot**.

Prove TPO

La stabilità termica degli NO_x e la loro interazione con il soot è stata studiata anche in ambiente ossidante tramite prove TPO.

È stata eseguita la seguente procedura: in un primo tempo, è stato effettuato un pulso di adsorbimento (1000 ppm di NO , in presenza di O_2 al 3% v/v, CO_2 al 0,1% v/v, H_2O all'1% v/v, in He), a 350°C in presenza e assenza di soot, a cui è seguito un raffreddamento fino a temperatura ambiente.

Successivamente il sistema è stato sottoposto ad una scalata termica ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) da temperatura ambiente fino a 500°C in presenza O_2 (3% v/v), e in presenza di CO_2 (0,1% v/v) e H_2O (1% v/v).

Oltre alle TPO condotte sul sistema prenitratato in assenza e in presenza di particolato è stata effettuata una TPO sul sistema mescolato con il soot in assenza di nitrati preadsorbiti.

In Figura 4.4 viene riportato l'andamento dei segnali della CO_2 , NO_2 , NO e O_2 durante le TPO condotte nei diversi casi.

La Figura A presenta il catalizzatore previamente nitrato in assenza di soot. Come per le prove TPD precedentemente descritte la decomposizione dei nitrati è evidente al di sopra dei 350°C e cioè dalla temperatura di adsorbimento, con la formazione di NO e NO_2 .

Anche in questo caso il picco di NO è raggiunto alla temperatura di 500°C . Ciò è indice dal fatto che la decomposizione dei nitrati non è ancora completa.

Contemporaneamente alla decomposizione dei nitrati si osserva un consumo di CO_2 che raggiunge un valore minimo (915 ppm) in corrispondenza del massimo di NO : questo consumo è imputabile alla formazione dei carbonati sulla superficie catalitica in accordo con la reazione (3.3). Non si rivelano particolari variazioni nel segnale dell' O_2 , a causa dell'elevata concentrazione in alimentazione (30 000 ppm).

Successivamente alla TPO i nitrati residui (circa il 18% dei NO_x previamente accumulati) sono stati rimossi attraverso un ciclo di riduzione con 4000 ppm di H_2 a 350°C .

La Figura B presenta una TPO condotta sul sistema catalitico mescolato con il soot previamente nitrato.

In questo caso, la decomposizione dei nitrati avviene a una temperatura inferiore.

Il picco di NO si registra infatti a circa 430°C ciò è indice dal fatto che il soot come già osservato in precedenza, influenza la stabilità termica dei nitrati adsorbiti.

Non si assiste inoltre alla formazione di NO_2 in quanto impegnato nella reazione di combustione cosiccome l'ossigeno.

Durante la TPO si registra infatti una produzione di CO_2 (con un massimo di 2130 ppm) a circa 500°C e un contemporaneo e simmetrico consumo di O_2 .

Confrontando le TPO dei sistemi previamente nitrati (Figura A e B), nel caso in presenza di soot non si osserva la evoluzione di NO_2 , che indica la partecipazione del NO_2 in accordo con la reazione (4.3), tuttavia l'incremento della CO_2 è superiore rispetto a quello atteso dalla

stechiometria: si attiva infatti un meccanismo, che prende il nome di “riciclo di NO”, tale per cui il Pt catalizza nuovamente l’ossidazione di NO a formare NO₂. Inoltre la presenza di NO₂ favorisce il processo di combustione alle temperature alte, in quanto con l’ossigeno partecipa alla combustione del particolato, determinando l’aumento della velocità di combustione. Dunque si può concludere che la presenza dei nitrati adsorbiti contribuisce a un incremento nella combustione del soot.

La Figura C mostra una TPO condotta sul sistema Pt-Ba / γ -Al₂O₃ mescolato con il soot senza NO_x adsorbiti. In questo caso si mostra una minore produzione di CO₂ e un minor consumo di ossigeno. A partire da 250 °C, il segnale della CO₂ inizia a crescere ed arriva a un massimo di 1580ppm, in corrispondenza del valore più basso osservato nel segnale dell’O₂ alla temperatura di circa 500°C.

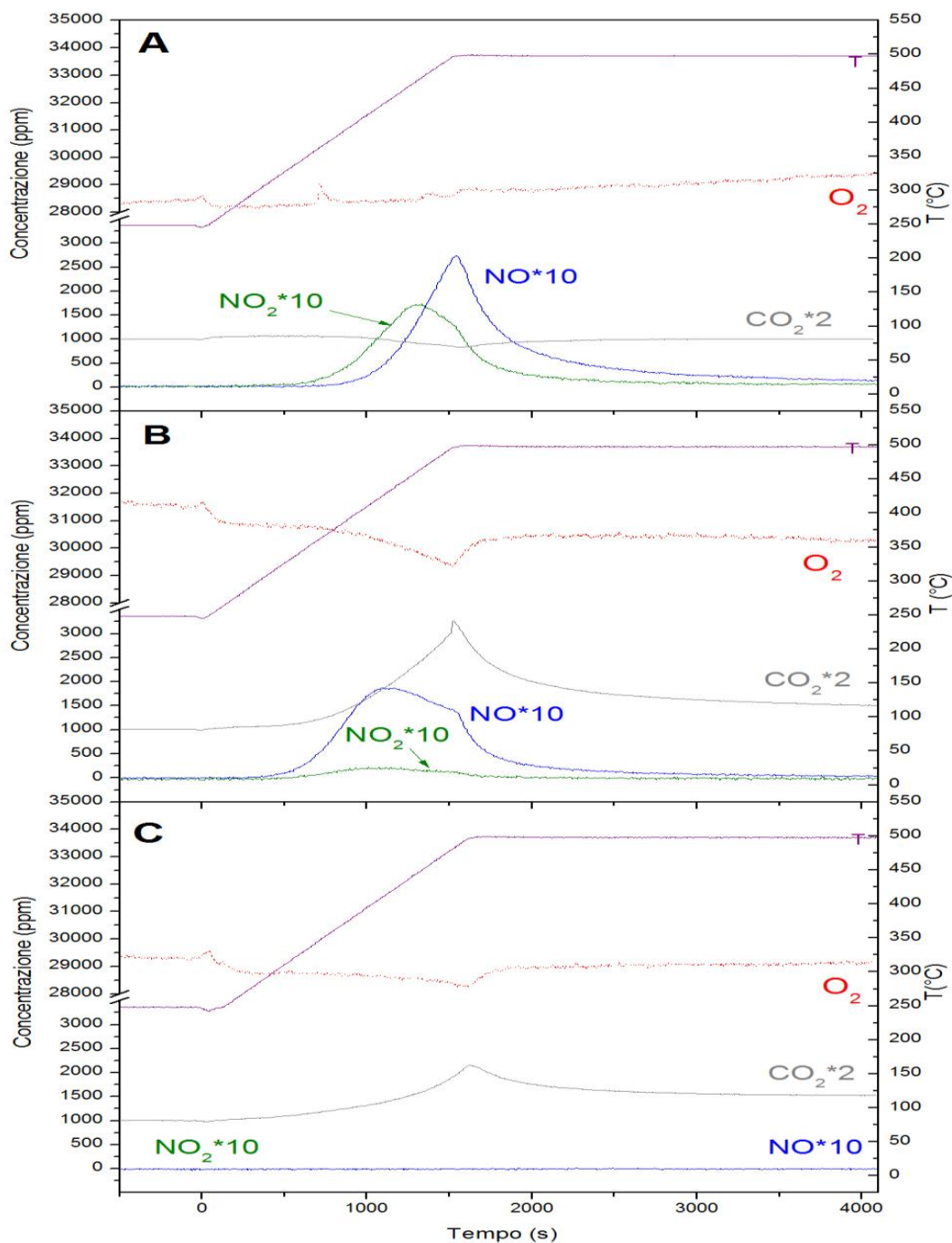


Figura 4.7 : Concentrazioni di NO , NO_2 , O_2 , CO_2 in funzione del tempo e della temperatura nel corso di una TPO sul sistema catalitico Pt- Ba / $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, in assenza di soot su catalizzatore precedentemente nitrato(A), in presenza di soot su catalizzatore precedentemente nitrato(B), in presenza di soot su catalizzatore non nitrato(C).

Se si mettono a confronto i sistemi con soot (Figura B e C) ,è immediato osservare una maggiore evoluzione della CO₂ in presenza di nitrati , che evidenzia l'effetto positivo degli NO_x adsorbiti nella combustione del particolato .

Anche il consumo totale di O₂ risulta inferiore rispetto al caso precedente. In accordo con informazioni di letteratura, la combustione con O₂ (reazione 4.4) risulta favorita in presenza di NO₂.

Dunque si può concludere che la presenza dei nitrati adsorbiti contribuisce a un incremento nella combustione del soot in quanto i prodotti di decomposizione delle specie NO_x adsorbite possono reagire con il particolato. Non si può tuttavia escludere che gli NO_x adsorbiti possano reagire direttamente con il particolato e proprio su questo aspetto si sta concentrando l'attuale ricerca.

Bibliografia

- [1] Lidia Castoldi, Nancy Artioli, Roberto Matarrese, Luca Lietti, Pio Forzatti, “Study of DPNR catalysts for combined soot oxidation and NO_x reduction”, *Catalysis Today* 157 (2010) 384–389

Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi è stata sviluppata un'attività di ricerca avente come obiettivo lo studio del sistema catalitico Pt-Ba/ γ -Al₂O₃ per la rimozione simultanea di NO_x e particolato dai gas esausti da combustione in motori Diesel, secondo la tecnologia DPNR (*Diesel Particulate-NO_x Reduction*) recentemente proposta dalla Toyota.

Nel capitolo 3 è stata studiata la reattività del sistema catalitico al variare della condizioni operative (temperatura e concentrazione di NO in alimentazione). A tale scopo sono state eseguite a questo scopo sono state eseguite prove TRM (Transient Response Method) con aggiunta di CO₂ (3%) e H₂O (1%) in alimentazione, in modo tale di rendere condizioni di reazione più simili a quelle dei gas di scarico di un motore. La fase di accumulo è stata realizzata a diverse concentrazioni di NO in ingresso (250, 500 e 1000 ppm), mentre la fase di rigenerazione è caratterizzata da un'alimentazione di H₂ (4000 ppm).

Tutte le prove hanno messo in evidenza come la presenza del particolato diminuisca l'attività di NO_x-storage del sistema catalitico. I risultati hanno inoltre mostrato come l'effetto del particolato non sia evidente solo per quanto riguarda la quantità di NO_x assorbiti ma anche in relazione alla loro stabilità. Il particolato infatti sembra destabilizzare i nitrati adsorbiti come è evidente del maggiore desorbimento di NO_x osservato al termine delle fasi di *storage* in presenza di soot.

Analizzando l'effetto della temperatura, si è osservata una notevole influenza sia sull'abbattimento degli NO_x che del particolato:

- Sia in presenza che in assenza di particolato all'aumentare della temperatura il catalizzatore diventa più attivo nell'adsorbimento degli NO_x.
- Per quanto riguarda l'ossidazione del soot, risulta apprezzabile a temperature prossime ai 300°C in virtù della maggiore presenza di NO₂, la cui produzione è per l'appunto cineticamente favorita alle alte temperature. Considerando il rapporto NO/NO₂ si è peraltro osservato come alle alte temperature risulti significativamente più alto in presenza del soot. Ciò mostra la partecipazione di NO₂ nell'ossidazione del soot.

Anche la variazione della concentrazione dell'ossido di azoto in alimentazione, ha mostrato un'apprezzabile influenza sia sull'assorbimento degli NO_x che sull'ossidazione del particolato:

- Sia in presenza che in assenza di soot, all'aumentare della concentrazione di NO in ingresso il catalizzatore diventa più attivo nell'adsorbimento degli NO_x
- L'ossidazione del soot risulta favorita ad alte concentrazioni di NO in alimentazione (1000 ppm) in virtù della maggiore produzione di NO_2 .

Per quanto riguarda la riduzione degli NO_x accumulati la presenza del particolato non sembra influenzare apprezzabilmente le proprietà catalitiche del sistema.

Infine, la stabilità termica dei nitrati e la loro interazioni con il particolato sono state studiate nel capitolo 4 tramite prove TPD e TPO in presenza e assenza di particolato sul sistema catalitico prenitratato. I risultati hanno mostrato che:

- i nitrati adsorbiti partecipano indirettamente alla reazione di combustione del soot tramite il rilascio di NO_2 e O_2 gassosi;
- l'ossidazione del particolato è fortemente favorita dalla presenza dei nitrati, in quanto si osserva una produzione maggiore di anidride carbonica per via della reazione di combustione.

Contemporaneamente alla decomposizione dei nitrati è ipotizzabile una reazione diretta fra gli NO_x inizialmente adsorbiti e il soot. Su quest'ultimo aspetto si sta concentrando la più recente attività sperimentale.

Ringraziamenti

Giunta al termine di questo lavoro desidero ringraziare ed esprimere la mia riconoscenza nei confronti di tutte le persone che, in modi diversi, mi sono state vicine e hanno permesso e incoraggiato sia i miei studi che la realizzazione e stesura di questa tesi. I miei più sentiti ringraziamenti vanno a chi mi ha seguito durante la redazione del lavoro di tesi:

- *Prof. Luca Lietti* per la fiducia fin da subito dimostratami nell'aver accettato questo argomento di tesi e per avermi seguito durante lo svolgimento del lavoro con consigli e confronti che mi hanno aiutato ad intraprendere, ogni volta, le scelte più appropriate.
- *Dott. Roberto Matarrese* per la continua disponibilità e prontezza nei chiarimenti e suggerimenti, per la rilettura critica di tutti i capitoli della tesi e per avermi guidato con i suoi suggerimenti durante la conclusione di questo percorso formativo.
- *Ing. Nancy Artioli* va un ringraziamento speciale per aver contribuito alla mia formazione e crescita nel campo professionale. Non scorderò la continua disponibilità e pazienza che mi ha dedicato durante l'intera tesi, gli incoraggiamenti, i consigli e al tempo stesso gli apprezzamenti per quanto realizzato.
- *Dott.ssa Lidia Castoldi* per la sua chiarezza nell'avermi fornito durante la parte sperimentale della tesi molteplici opinioni e suggerimenti riguardanti i concetti fondamentali e gli aspetti della metodologia proposta.

Come non ringraziare tutti gli "**Amici del quinto piano**" e in modo particolare i miei "*Compagni di tesi, ovvero la curva Soot*" con i quali ho condiviso più da vicino quest'ultimo anno di tesi (ma anche di piacevoli svaghi).

Ringrazio di cuore *Maria Chiara*, con cui ho condiviso la maggior parte degli studi e affrontato gli esami: senza la sua influenza positiva e i suoi "appunti" non avrei fatto assieme così tanti corsi e esami in un unico semestre. E non ho dimenticato di certo *Roberta*

e *Ruddy* con i quali ho concluso assieme l'ultima parte della tesi per le tante risate che abbiamo fatto assieme ma nondimeno esperienze, consigli nella scrittura della tesi.

Un ringraziamento a Enrico che mi hai aiutato con i problemi nell'impianto .

Per ultimi, ma di certo non per importanza, ringrazio la mia **famiglia** e gli **amici** che mi sono stati molto vicini in tutti questi anni "da studente":

- Il mio primo pensiero, ovviamente, va ai mia madre, a cui dedico questo lavoro di tesi: senza il loro aiuto non avrei mai raggiunto questa meta. Sono davvero grata per tutto il sostegno economico, ma più di ogni altra cosa di quell'aiuto tacito o esplicito che è venuto dal suo cuore.
- Al signore Giorgio Olimpo che è stato la persona che mi ha portato in Italia , per avermi fatto capire che potevo farcela, incoraggiandomi a "non mollare mai".

Alla mia seconda famiglia da quando mi sono trasferito a Milano , "Il Collegio Torrescalla", Non elenco tutti uno per uno perché da un lato la lista sarebbe troppo lunga e dall'altro, compiendo eventuali involontarie omissioni rischierei di far torto a qualcuno. . . Una menzione a parte per il direttore Luca Di Rienzo , e a tutti coloro che hanno fatto parte della squadra di calcio l'anno scorso con i quali abbiamo vinto il torneo "TIAS" .

Un pensiero va anche alla mia zia Maritza, poiché lei svolto il ruolo di madre durante la mia adolescenza, non posso scordarmi degli anni vissuti insieme, di quanto abbiamo condiviso e di quanto sono cresciuto grazie a lei.

Così non posso esimermi dall'esprimerle la mia gratitudine per tutte le volte che mi è stata accanto quando ho avuto bisogno della sua presenza, ma soprattutto perché credo che avrebbe desiderato vedere questa tesi terminata quanto nessun altro.

Jhonatan